



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2020

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 15 EWN

Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die alkalische Elektrolyse auf Basis ionenleitender poröser Keramikmembranen

Laufzeit:

01.04.2017 – 30.09.2020

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

Universität zu Köln
Institut für Anorganische Chemie
Lehrstuhl für Anorganische und Materialchemie

Universität Duisburg-Essen
Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik, Fachgebiet Energietechnik

iuta.de

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 15EWN

Thema

Entwicklung von Lithium-Schwefel-Batterien auf Basis polymerummantelter Li₂S-Kathodenmaterialien und innovativer Silizium-Anoden

Berichtszeitraum

01.04.2017-30.09.2020

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

Forschungseinrichtung(en)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)
Universität zu Köln (UzK), Lehrstuhl für Anorganische und Materialchemie
Universität Duisburg-Essen (UDE), Fachgebiet Energietechnik

Duisburg, März 2021

B. Oberschachtsiek

Köln, März 2021

S. Mathur

Duisburg, März 2021

F. Mahlendorf

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

Thema	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
1) Einleitung und Zielsetzung	5
2) Bewertung der erzielten Ergebnisse.....	12
2.1) AP 1 Materialentwicklung für die Kathode (UzK).....	12
2.1.1) AP 1.1 Elektrosponnen von Nanofasern	12
2.1.2) AP 1.2 Herstellung von Nanopartikeln mittels Elektrospray-Verfahren	13
2.1.3) AP 1.3 Voruntersuchungen zu elektrochemischen Eigenschaften sowie ex-situ Analyse zyklisierter Halbzellen	13
2.2) AP 2 Kathodenpräparation und Charakterisierung (ZBT).....	14
2.2.1) AP 2.1 Einfluss verschiedener Binder auf Struktur und Funktion von Kathoden mit unbehandeltem Lithiumsulfid.....	14
2.2.2) AP 2.2 Herstellung von Kathoden mit Materialien aus AP 1 unter Schutzgasatmosphäre.....	14
2.2.3) AP 2.3 Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien aus AP 1.....	15
2.2.4) AP 2.4 Herstellung von Elektroden mit Materialien aus AP 1 und wässrigen Bindersystemen.....	15
2.2.5) AP 2.5 Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit von Polysulfiden an unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (ÜMV).....	15
2.2.6) AP 2.6 Entwicklung von Li ₂ S-Kathoden mit ÜMV zur Shuttle-Reduzierung	16
2.3) AP 3 Entwicklung der Anode (UDE).....	16
2.3.1) AP 3.1 Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolyt-systeme auf die Leistungsfähigkeit Siliziumbasierter Anoden	16
2.3.2) AP 3.2 Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur	17
2.3.3) AP 3.3 Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektroden-struktur von Siliziumbasierten Anoden	17
2.4) AP 4 Aufbau und Test von Vollzellen (ZBT)	18
2.4.1) AP 4.1 Elektrolytvariation in Vollzellen	18
2.4.2) AP 4.2 Variation von Anoden und Kathoden in Vollzellen.....	18

3)	Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT)	19
3.1.)	Einfluss des Binders auf das Elektroden-Design und die elektrochemischen Eigenschaften	19
3.2)	Einfluss des Stromabnehmers auf die Kapazität und Hochstromfähigkeit	22
3.3)	Einfluss der Pastenherstellung auf die Elektrodenstruktur und die Zyklisierungsergebnisse.....	26
3.4)	Einfluss der Verdichtung auf die elektrochemischen Eigenschaften	28
3.5)	Evaluierung unterschiedlicher Materialien bezüglich ihrer Fähigkeit, Polysulfide zu adsorbieren	30
3.6)	Untersuchung des Effekts von Übergangsmetalloxiden auf die Zyklisierungseigenschaften von LSB-Halbzellen	32
3.7)	Elektrochemische Charakterisierung der synthetisierten Li ₂ S/C-Komposite	34
3.7.1)	Freistehende Li ₂ S/C-Fasermatten	34
3.7.2)	Li ₂ S/C-Fasermatten mit ÜMV	36
3.7.3)	Inert Elektrogenesponnene Li ₂ S/C-Fasermatten	37
3.7.4)	Kern-Schale Li ₂ S/C-Fasermatten aus coaxialem Elektrosinning	38
3.7.5)	Kern-Schale Li ₂ S/C-Nanopartikel	39
3.8)	Vollzellenentwicklung	42
4)	Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (UzK)	45
4.1)	Zufällige Verteilung von Li₂S-Kristallen in der Kohlenstoff-fasermatrix durch die Verwendung des uniaxiales Elektrosinn-systems	45
4.2)	Inertes Elektrosinn-system zur Synthese von uniaxial-elektrogenesponnenen Li ₂ S/C-Komposit Kathodenmaterialien	48
4.3)	Einarbeitung von Metalloxiden in die Faserstruktur der Li ₂ S/C-Komposite zur Verminderung des Polysulfid-Shuttles	50
4.4)	Kern/Schale Li ₂ S/C-Faserstrukturen durch die Verwendung eines coaxialen Elektrosinn-systems	53
4.5)	Synthese von Li ₂ S/C-Partikeln mit Hilfe eines Plasma-unterstützten Wirbelschichtreaktors.....	54
5)	Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE)	58
5.1)	Experimenteller Teil	58
5.1.1)	Elektrodenherstellung.....	58
5.2)	Ergebnisse.....	60
5.2.1)	Kompatibilität der Si/C-Anoden mit verschiedenen Elektrolyt-systeme	60
5.2.1.1)	Elektrolyt-system DOL / DME	60
5.2.1.2)	Elektrolytlösungsmittel TEGDME	66

5.2.1.3) Elektrolytlösungsmittel TTE	67
5.2.1.4) Kapazitätslimitierte Si/C-Anoden	71
5.2.2) Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur	72
5.2.3) Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Silizium- basierten Anoden	78
6) Verwendung der Zuwendungen	85
6.1 Forschungseinrichtung 1 (ZBT).....	85
6.1.1 Personaleinsatz.....	85
6.1.2 Geräte	85
6.2 Forschungseinrichtung 2 (UzK).....	85
6.1.1 Personaleinsatz.....	85
6.1.2 Geräte	85
6.3 Forschungseinrichtung 3 (UDE).....	86
6.3.1 Personaleinsatz.....	86
6.3.2) Geräte	86
7) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	87
8) Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	87
9) Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	88
10) Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts.....	90
11) Publikation	90
12) Förderhinweis und Danksagung	90
13) Literaturverzeichnis.....	90

1) Einleitung und Zielsetzung

Der Vergleich der Energiedichte für verschiedene Paarungen von Kathoden- und Anodenmaterialien (Abbildung 1) verdeutlicht das große Potenzial, das Lithium-Schwefel-Batterien (LSB) gegenüber Lithium-Ionen-Batterien (LIB) aufweisen.

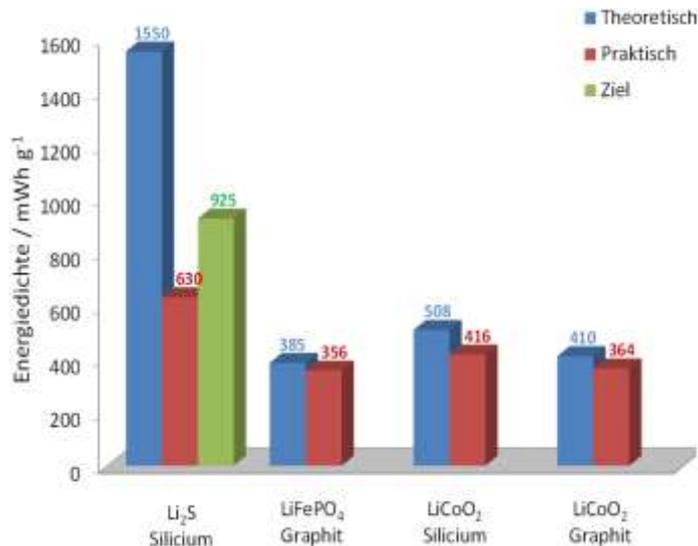


Abbildung 1: Vergleich der erreichbaren Energiedichte bezogen auf die elektrochemisch aktiven Materialien unterschiedlicher Kathoden-Anoden-Paarungen

Dabei wird die Energiedichte (ED) einer Batterie wie folgt ermittelt:

$$ED = \left(\frac{1}{C_{Kathode}} + \frac{1}{C_{Anode}} \right)^{-1} \cdot \Delta U \quad \text{Gleichung 1}$$

$C_{Kathode}$ ist die theoretische Kapazität der Kathode, C_{Anode} die theoretische Kapazität der Anode und ΔU die Zellspannung. Die Bestimmung der realen Zellspannung ist nur schwer auf Basis theoretischer Werte möglich. Daher wird in der wissenschaftlichen Literatur zur Bewertung der Materialien in der Regel lediglich die gemessene Kapazität betrachtet und auf die Berechnung der Energiedichte verzichtet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten wird im Folgenden diese Vorgehensweise übernommen.

Im Folgenden werden die **Funktion und Schädigungsmechanismen** von LSB genauer betrachtet. Eine LSB besteht generell aus einer Anode, einer Kathode und einem mit Elektrolyt getränkten Separator. Der grundlegende Aufbau einer LSB ist hierbei in Abbildung 2 gezeigt. Die elektrochemischen Reaktionen einer LSB, bestehend aus dem Anodenmaterial Silizium (Si) und dem Kathodenmaterial Lithiumsulfid (Li₂S), werden am Beispiel des Entladevorgangs erklärt. An der Anode wird gemäß Gleichung 2 Silizium unter Freisetzung von Li⁺ und Elektronen (e⁻) oxidiert.



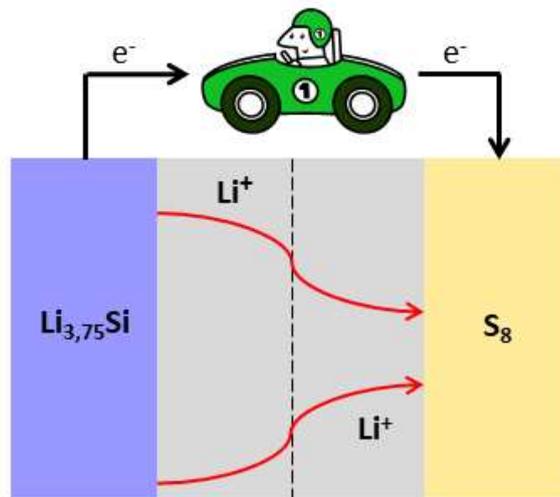


Abbildung 2: Funktionsweise einer Lithiumsulfid-Silizium-Batterie am Beispiel des Entladevorgangs[1]

Die Li^+ wandern durch den Elektrolyten zur Kathode und reagieren dort mit Schwefel. Zunächst werden hierbei in einem organischen Elektrolyten lösliche Polysulfide gebildet. Diese haben generell die vereinfachte Summenformel von Li_2S_x ($3 \leq x \leq 8$). Die Polysulfide reagieren mit Li^+ zum Endprodukt Lithiumsulfid Li_2S weiter. Somit ergibt sich für die Kathode folgende, vereinfachte Reaktionsgleichung (Gleichung 3).



Anstelle des Schwefels kann als Kathodenmaterial auch Li_2S mit folgenden Vorteilen verwendet werden: (I) Es kann auf den Einsatz von Li-Metall als Anodenmaterial verzichtet werden, da das Kathodenmaterial bereits vollständig lithiiert vorliegt und somit als Lithiumquelle fungiert. Dadurch können die mit metallischem Lithium einhergehenden Sicherheitsrisiken vermieden werden [2, 3]. (II) Li_2S -Kathoden verlieren bei der Delithierung an Volumen, wohingegen Schwefel bei der Lithierung expandiert und so mechanischen Stress in der Kathode erzeugt. (III) Der hohe Schmelzpunkt von Li_2S (938 °C) im Gegensatz zu Schwefel (115 °C) vereinfacht die Synthese von kohlenstoffbasierten Komposit-Kathodenmaterialien, da das Karbonisieren bei hohen Temperaturen möglich ist [4, 5].

Aktuelle Probleme bei der Realisierung von LSB sind die Ausnutzung des Kathodenaktivmaterials sowie die Degradation, z. B. wird eine Anfangskapazität von 760 mAh g^{-1} bei einer Degradation von 31 % (Restkapazität 524 mAh g^{-1}) nach 500 Zyklen berichtet [6]. Brückner et al. zeigen ca. 1400 Zyklen einer Vollzelle mit einer Schwefel-Kathode und einer Silizium-Anode mit einer Kapazität nach dem 5. Zyklus von 765 mAh g^{-1} , die mit einer kontinuierlichen Degradation auf ca. 400 mAh g^{-1} abfällt [7].

Die Gründe dafür liegen in der limitierten elektrischen Leitfähigkeit von Schwefel und Lithium-Schwefel-Verbindungen [1, 3] sowie im so genannten „Shuttle“-Mechanismus. Dabei werden die an der Kathode als Zwischenprodukte gebildeten Lithiumpolysulfide im Elektrolyten gelöst [8, 9] und diffundieren zur Anode anstatt an der Kathode bis zum Li_2S

umgesetzt zu werden. An der Anode reagieren diese Polysulfide mit dem vorhandenen Lithium, werden reduziert und diffundieren anschließend aufgrund des entgegengesetzten Konzentrationsgradienten zurück zur Kathode, wo sie erneut oxidiert werden. Anodenseitig kommt es dadurch zusätzlich zur Bildung von Lithiumdisulfid (Li_2S_2) und Li_2S . Diese im Elektrolyten unlöslichen Lithiumsulfide bilden auf der Anodenoberfläche eine Deckschicht, wodurch die Diffusion von Li^+ behindert wird. Damit führt der Shuttle-Mechanismus zur stetigen Abnahme der Kapazität.

Zusätzlich tritt bei der Lithiierung des Schwefels eine Volumenänderung von 80 % auf, die zu einer Zerstörung der Elektrodenstruktur und zur Ablösung der Beschichtung vom Stromabnehmer führen kann [6]. Dadurch wird der elektrische Kontakt zwischen Stromabnehmer und Beschichtung verschlechtert, was wiederum zu einer erheblichen Degradation führt [1, 6].

Wie bereits oben dargestellt, weist **Li_2S als Kathodenmaterial** gegenüber Schwefel signifikante Vorteile auf. Allerdings müssen auch für Li_2S -Kathoden einige Herausforderungen bewältigt werden. So besitzt Li_2S ebenso eine geringe elektrische Leitfähigkeit und auch die Bildung von Lithium-Polysulfiden tritt auf [4]. Zusätzlich erschwert die Hydrolyseempfindlichkeit des Li_2S die kommerzielle Anwendung dieses Materials in LSB.

Es gibt in der Literatur einige vielversprechende Ansätze, um diese Probleme zu lösen. Bezogen auf Modifikationen des Kathodenmaterials wird Li_2S in (poröse) Kohlenstoffmatrizen eingebracht, mit Kohlenstoff ummantelt oder als Li_2S -Kohlenstoff-Kompositmaterialien hergestellt [4, 5, 10–12]. Die Ummantelung oder Einbettung des Li_2S in Kohlenstoffstrukturen soll zum einen vor der Diffusion der Polysulfide in den Elektrolyten schützen und zum anderen die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Die erreichten Entladekapazitäten liegen bislang jedoch noch deutlich unter den theoretischen Werten. Auch beim Einsatz von leitfähigen Polymeren zur Herstellung von Li_2S -Polymer-Kompositen, wie sie von Cui et al. verwendet wurden, beträgt die gemessene Kapazität weniger als 70 % der theoretisch möglichen Kapazität [13]. Auf den Schutz der Kathode vor Feuchtigkeit und die damit verbundene Umwandlung von Li_2S in $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ wird jedoch in keiner Publikation eingegangen, obwohl dies einen wichtigen Ansatzpunkt für die industrielle Anwendung von Li_2S als Kathodenmaterial darstellt. Allerdings beschreiben Wu et al. ein neuartiges Konzept, um die Li_2S -Partikel vor dem Elektrolyten zu schützen. Ausgehend von Li_2S , dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) sowie Ethin wird eine Mehrfach-Kohlenstoffummantelung der Li_2S -Partikel realisiert [14]. Dadurch wird eine ausgezeichnete Zyklenstabilität von 600 Zyklen bei 60 % der theoretischen Kapazität ohne nennenswerte Degradation erreicht. Eine ähnliche Herangehensweise sollte auch die Hydrolyseempfindlichkeit des Li_2S herabsetzen können ohne gleichzeitig einen Leistungsabfall zu erzeugen.

Nanostrukturierte Elektrodenmaterialien gelten als Schlüssel zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Batterien [15]. Sie werden aufgrund der kurzen Elektronendiffusionswege als aussichtsreiche Zielstrukturen angesehen. Zurzeit gibt es keine bevorzugte Syntheseroute für Li_2S -Nanopartikel. Vielfach werden Kugelmöhlen zur Zerkleinerung kommerziell erhältlichen Li_2S verwendet, woraus jedoch eine

inhomogene Partikelgrößenverteilung resultiert [11, 12, 16, 17]. Weiterhin gibt es aussichtsreiche Ansätze, Partikel über lösungsbasierte Methoden herzustellen [9, 18, 19].

Neben dem Aktivmaterial hat der **Binder** einen entscheidenden Einfluss auf den oben erläuterten Shuttle-Mechanismus der Polysulfide sowie die Struktur und elektrochemischen Eigenschaften der Kathode [20]. Neben der Gewährleistung der Haftfestigkeit sollte der Binder die Volumenänderung auf der Kathode abfangen können und das Aktivmaterial derart umhüllen, dass die Polysulfide nicht in den Elektrolyten diffundieren können [8, 21]. Aufgrund der ausgezeichneten Adhäsionseigenschaften und der hohen elektrochemischen Stabilität wird üblicherweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder eingesetzt [3, 22]. Allerdings quillt PVDF in Verbindung mit dem in LSB üblicherweise auf organischen Ethern basierenden Elektrolyten. Dabei wird eine dichte Struktur gebildet, die eine ausreichende Elektrolytpenetration verhindert. Zudem wird keine ausreichende Barriere für die Polysulfid-Ausschwemmung ausgebildet [23–25]. Das führt zu einer schnellen Degradation und einem geringen Coulomb-Wirkungsgrad.

Für Schwefel-Kathoden kann durch die Verwendung von in Wasser löslichen Polymeren, wie z. B. Polyacrylsäure (PAA) [24] oder Carbonyl- β -cyclodextrin [26], dem Kapazitätsabfall entgegengewirkt werden. Darüber hinaus wird über eine Erhöhung der Kapazität und der Zyklenstabilität durch die Verwendung des elektrisch leitfähigen Polymers Poly-3,4-ethylendioxythiophen berichtet [27]. Cui et al. schlagen für eine Li_2S -Kathode PVP, gelöst in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), als Binder vor. Im Vergleich zu PVDF wird eine höhere Zyklenstabilität erzielt [25].

Ein vielversprechendes **Anodenmaterial** in LSB ist **Silizium**. Silizium bildet mit Lithium elektrochemisch eine Legierung. So wird eine theoretische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} erreicht. Somit wird eine ähnliche Kapazität wie bei Lithium erreicht, wobei eine weitaus höhere Sicherheit im Vergleich zur Nutzung metallischen Lithiums gewährleistet werden kann [28]. Die Legierungsbildung ist mit einer Volumenausdehnung von bis zu 280 % verbunden [29]. Dies kann zur Zerstörung des Leitfähigkeitsnetzwerkes und zur Delamination der Beschichtung vom Stromabnehmer führen, resultierend in einem signifikanten Kapazitätsverlust. Außerdem wird aufgrund des niedrigen Arbeitspotenzials von Silizium der Elektrolyt reduktiv zersetzt. Allerdings bildet sich eine Passivschicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) auf den Siliziumpartikeln aus, die eine weitere Elektrolytzersetzung verhindert [30]. Durch die permanente Volumenänderung des Siliziums während der Zyklierung wird jedoch die SEI partiell zerstört. Dies führt zu einem Kapazitätsverlust pro Zyklus [31]. Um dem entgegenzuwirken, können die Siliziumpartikel in eine flexible, elektrisch leitfähige Kohlenstoffmatrix eingebettet und nanoskalige Materialien synthetisiert werden [30, 32].

Dem Lehrstuhl für Energietechnik steht ein innovatives Si/Graphen-Kompositmaterial zur Verfügung, bei dem Silizium an Graphenschichten gebunden ist, um die Volumenänderung beim Laden und Entladen zu kompensieren. Abbildung 3 zeigt die Kapazität einer solchen Si/Graphen-Elektrode in Abhängigkeit des Zyklus. Diese Elektrode besitzt eine hohe Zyklenstabilität und weist nach 500 Zyklen noch eine Kapazität von über 2000 mAh g^{-1} auf.

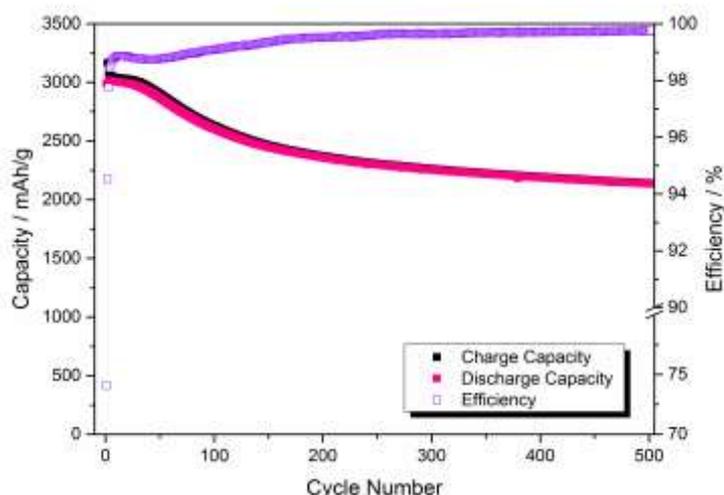


Abbildung 3: Demonstration der Zyklenstabilität einer Silizium-Anode (Quelle: UDE)

Silizium-Anoden finden außerdem Anwendung in LSB, um das herkömmlicherweise verwendete, metallische Lithium zu ersetzen, welches ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. An der Oberfläche des Lithiums werden während der Zyklierung kontinuierlich Dendriten gebildet, die in Richtung der Kathode wachsen, den Separator durchdringen und somit einen elektrischen Kurzschluss hervorrufen können. Aufgrund der höheren Sicherheit sowie der hohen theoretischen Kapazität wird die Verwendung von Silizium als Anodenaktivmaterial vorgeschlagen. Yang et al. berichten allerdings über eine erhebliche Kapazitätsabnahme einer Li_2S -Silizium-Zelle [33]. Der Kapazitätsabfall wird mit einem irreversiblen Lithiumverlust, beispielsweise bedingt durch die SEI-Bildung, erklärt.

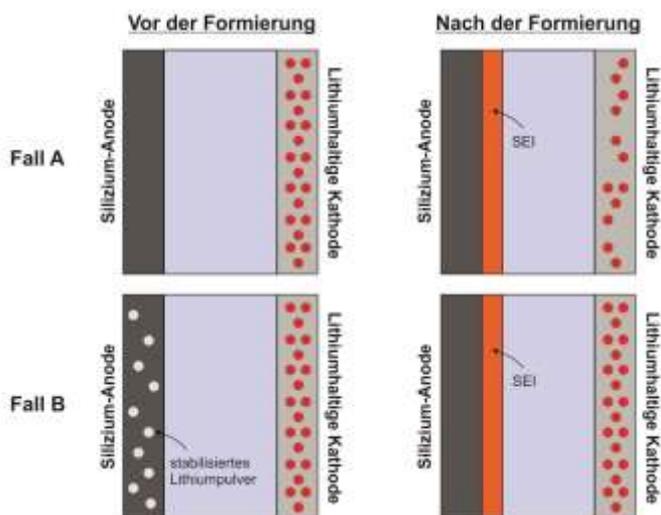


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von SLMP beim Aufbau der SEI einer Silizium-Anode

Um diesen Lithiumverlust zu kompensieren, wird für LIB stabilisiertes Lithiumpulver (SLMP, mit Lithiumcarbonat beschichtetes Lithium) vorgeschlagen, das als zusätzliche Lithiumquelle in die Anode implementiert werden kann [34, 35]. Abbildung 4 stellt schematisch den Vorteil des Einsatzes von SLMP bei Silizium-Anoden in Lithium-Batterien dar. Während des ersten Ladevorgangs wird an der Anode neben der Bildung der Lithium-Silizium-Legierung der Elektrolyt unter Lithiumverbrauch reaktiv zersetzt und die

SEI ausgebildet. Infolge dieses Lithiumverbrauchs wird die Kathode beim Entladen nicht mehr vollständig lithiiert (Fall A). Um diesen Lithiumverlust zu kompensieren, wird nun in die Anode in Form des SLMP eine zusätzliche Lithiumquelle implementiert (Fall B). Beim Entladen kann somit die Kathode wieder vollständig lithiiert werden, resultierend in einem höheren Coulomb-Wirkungsgrad und einer besseren Zyklenstabilität. Forney et al. haben durch die Verwendung des SLMP den Coulomb-Wirkungsgrad einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer Silizium-Anode und einer Metalloxid-Kathode um mehr als 20 % erhöht [36].

Ziel des Vorhabens bestand darin, Li_2S -Silizium-Zellen mit hoher Kapazität und hoher Zyklenstabilität zu designen und herzustellen. Hierfür sollten Kathoden auf Basis innovativer, nanoskaliger $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositmaterialien mit hoher Zyklenstabilität und hohem Coulomb-Wirkungsgrad entwickelt werden. An der Anode sollten Silizium-Elektroden mit implementierter Lithiumquelle zum Einsatz kommen. Nachfolgend werden die einzelnen innovativen Ansätze genauer erläutert:

- Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit des Kathodenmaterials durch eine elektrisch leitfähige Polymerummantelung zur Erhöhung der Anfangskapazität um mehr als 5 %,
- zwei sich ergänzende Maßnahmen zur Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus zur Steigerung der Zyklenfestigkeit (angestrebt: < 0,05 % Verlust pro Zyklus)
 - Ummantelung des Li_2S mit einer elektrisch leitfähigen Polymerschicht, die gezielt entstehende Polysulfide adsorbiert und damit deren Austrag aus der Kathode reduziert,
 - Einsatz eines geeigneten Binders in der Kathode zur weiteren Adsorption von Polysulfiden,
- Reduzierung der Wassersensitivität von Li_2S durch die beschriebene Ummantelung der Partikel, mit dem Ziel der Elektrodenherstellung unter Umgebungsatmosphäre,
- Erhöhung der Sicherheit durch die Substitution des Lithiums durch eine Silizium-Anode
- Vorlithiierung der Silizium-Anode mit einem SLMP, um den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren und die Zyklenfestigkeit der Vollzelle zu gewährleisten.

Durch die Ummantelung von Li_2S mit einem elektrisch leitfähigen Polymer sollte die Polysulfid-Diffusion unterbunden werden, die elektrische Anbindung der Partikel untereinander verbessert werden und gleichzeitig eine Desensibilisierung des Aktivmaterials gegenüber Wasser erfolgen.

Alternativ dazu sollten Core-Shell-Shell-Materialien (2-fache Umhüllung), bestehend aus einem Li_2S -Kern und einer Kohlenstoff- sowie einer Polymerhülle, synthetisiert werden. Die Doppelummantelung sollte ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit erhöhen und den Li_2S -Kern schützen.

Zur Herstellung der ummantelten Materialien wurde das in der AG Mathur bereits erfolgreich für die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien angewandte Elektrosponverfahren genutzt. Hierbei lassen sich hochporöse Kompositnanofaser-

Netzwerke herstellen, die als selbsttragende Elektroden ohne Binder verwendet werden können [37, 38]. Neben dem Spinnen von Nanofasern sollte das bestehende System verwendet werden, um Li_2S -Polymer bzw. Li_2S -Kohlenstoff-Polymer-Nanopartikel mit einer homogenen Größenverteilung zu synthetisieren. Hiermit sollten im klassischen Filmziehverfahren Elektroden aus entsprechenden Pasten hergestellt werden, wodurch eine Verringerung der Hohlräume in der Kathode im Vergleich zu den Fasernetzwerken und somit höhere Energie- und Leistungsdichten zu erwarten waren. Der für die Herstellung eingesetzte Binder sollte variiert werden, um die Eigenschaften der Elektrode zu optimieren. Die geplante Struktur des Projekts ist in Abbildung 5 dargestellt.

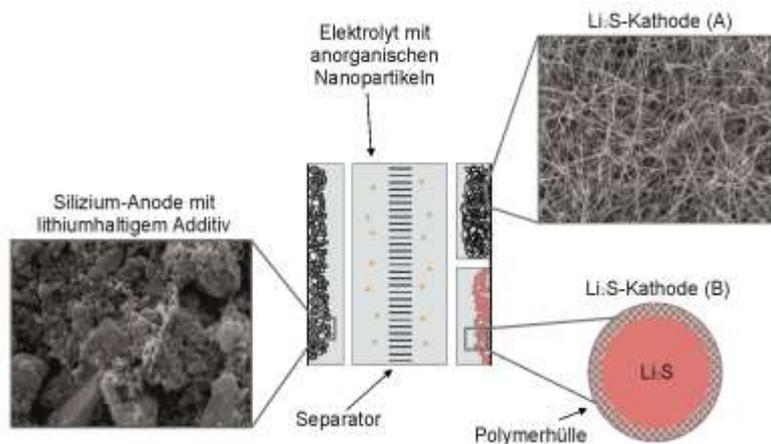


Abbildung 5: Darstellung des Lösungsansatzes, A) mit selbsttragender Kathode, B) mit Elektrodenfilm aus polymerummantelten Li_2S -Partikeln

Das Konzept einer Silizium-Anode mit stabilisiertem Lithiumpulver sollte erstmals auf eine LSB übertragen werden und zu erhöhter Zyklenstabilität der Vollzelle beitragen.

Über die gemeinsame Entwicklung von Kathode und Anode sollte sichergestellt werden, dass sich die erzielten Ergebnisse für die jeweiligen Elektroden in eine Vollzelle übertragen lassen und es keine unerwünschten Wechselwirkungen z. B. durch verwendete Elektrolytzusätze gibt. Demzufolge sollten Vollzellen demonstriert werden, die eine Anfangskapazität von $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (bezogen auf Lithiumsulfid) erreichen und über 1000 Zyklen stabil betrieben werden können.

2) Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1) AP 1 Materialentwicklung für die Kathode (UzK)

Ziel des AP1 war die Herstellung neuer Li_2S -Kathodenmaterialien mit einer elektrisch leitfähigen Ummantelung, um somit die Anfangskapazitäten des isolierenden Aktivmaterials zu erhöhen und ergänzend den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zu minimieren, der zu einer starken Kapazitätsdegradation der Zelle führt. Sowohl der Einschluss des Li_2S in eine Kohlenstoffschale als auch die Verminderung des Shuttles konnte erfolgreich gezeigt werden.

Der gleichzeitige Schutz des Aktivmaterials vor unerwünschten Reaktionen mit Wasser unter atmosphärischen Bedingungen konnte dagegen nur teilweise erhalten werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

2.1.1) AP 1.1 Elektrosponnen von Nanofasern

Die Darstellung von Nanofasern mittels Elektrosponnen wurde in verschiedenen Systemen erfolgreich umgesetzt. So konnten unter inerten Bedingungen uniaxiale und unter atmosphärischen Bedingungen sowohl uniaxiale als auch coaxiale Fasern mit Durchmessern von wenigen bis einige hundert Nanometern synthetisiert werden. Hierbei verläuft die Synthese über einen dreistufigen Prozess. Zunächst wurde eine homogene Spinnlösung hergestellt, die entweder aus einem Gemisch von organischem Polymer zusammen mit Li_2SO_4 als Li_2S -Präkursor oder mit Li_2S direkt besteht. Aus dieser Lösung wurden anorganisch/organische-Hybridfasern versponnen. Mittels anschließender Kalzinierung in inerter Atmosphäre konnte das organische Polymer karbonisieren, so dass Kohlenstoff/ Li_2S -Kompositfasern erhalten wurden. Wurde Li_2SO_4 als Aktivmaterial-Präkursor benutzt, wurde es mit Hilfe der carbothermischen Reduktion während der Kalzinierung zu Li_2S reduziert.

Durch die Verwendung einer speziell angefertigten Spinnöse ließen sich auch Kern-Schale-Nanostrukturen über dieses Verfahren herstellen. Eine direkte Verwendung von Li_2S in der Spinnlösung war durch die Verwendung einer inerten Elektrosponnanlage möglich, die für diesen Zweck konstruiert wurde. Somit konnte untersucht werden, welchen Einfluss das Spinnen unter Normalbedingungen im Vergleich zu inerten Bedingungen auf die hergestellten Materialien hat. Die so hergestellten Fasern wurden optisch mittels REM und TEM-Untersuchungen charakterisiert. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die vollständige Ummantelung der Nanostrukturen gelegt, um sowohl die Diffusion von Polysulfiden herab zu setzen als auch die elektrische Anbindung des Aktivmaterials zu gewährleisten. Simultan sollte eine Li^+ -Diffusion ermöglicht werden, was eine große Herausforderung für die Wahl der zu verwendenden Polymere darstellt. Der Anteil des Aktivmaterials in den Kompositfasern wurde mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen ermittelt. Zusätzlich erfolgte über XRD- und XPS-Messungen die Charakterisierung der Phasenreinheit sowie der Oxidationsstufen der in den Materialien enthaltenen Elemente. Somit konnte die erfolgreiche Synthese elektrosponnener $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositfasern mittels verschiedener Spinn-Prozesse für die Verwendung als Kathodenmaterial in LiS-Batterien umgesetzt und bestätigt werden.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.1.2) AP 1.2 Herstellung von Nanopartikeln mittels Elektrospray-Verfahren

Neben der Synthese von Kern/Schale-Faserstrukturen wurden auch Kern/Schale-Partikel für das $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -System erfolgreich umgesetzt. Dies geschah nicht mittels eines Elektrospray-Verfahrens, sondern auf Basis eines eigens konstruierten Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktors (PECVD-FBR; eng. *plasma enhanced chemical vapor deposition - fluidized bed reactor*). Mit Hilfe dieses Reaktors war die Beschichtung von Li_2S -Partikeln mittels Gasphasenabscheidung möglich. Der Wirbelstromreaktor ist so ausgelegt, dass Argon als Trägergas mit dem für die Abscheidung geeigneten Präkursorgas (Methan) eingeleitet wurde. Durch eine ausreichend groß gewählte Geschwindigkeit (Durchflussrate) des Gases wurden die Partikel beschleunigt, bis sich ein Zustand des kontinuierlichen Wirbelns in Richtung des Stromes einstellte. Die Partikel verhielten sich somit ähnlich wie ein Fluid und eine Wirbelschicht entstand. Während die Partikel durch das eingeleitete Gas in der Schwebe gehalten wurden, wurde das Argon ionisiert. Dies zerstörte die Methanstruktur und es wurde eine dünne Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche der Li_2S -Partikel abgeschieden. Somit konnte die erfolgreiche Synthese von $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Partikelstrukturen aufgezeigt werden, wobei sich je nach Behandlungsdauer die Dicke der Kohlenstoffschicht variieren ließ. Agglomerationen der Partikel während der Plasmabehandlung verhinderten eine homogene Beschichtung einzelner Li_2S -Partikel, was zu einer schlechten elektrischen Anbindung und zu keiner effektiven Reduktion des Polysulfid-Shuttles führte. Somit bedarf es einer Weiterentwicklung des Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktors um homogenere $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Partikelstrukturen zu ermöglichen.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.1.3) AP 1.3 Voruntersuchungen zu elektrochemischen Eigenschaften sowie ex-situ Analyse zyklisierter Halbzellen

Die synthetisierten Fasermatten bzw. Partikelstrukturen wurden auf ihre Eignung als Kathodenmaterialien hin untersucht. Dazu wurden Halbzellen mit Lithium-Folie als Gegenelektrode aufgebaut und mittels Zyklovoltammetrie (CV) sowie galvanostatischer Zyklisierung (GC) analysiert. Somit wurde der Einfluss der Elektrospinnparameter und der Materialzusammensetzung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Materials untersucht. Darüber hinaus wurden einige Elektroden zyklisierter Zellen mittels REM, XRD und XPS Analytik untersucht, um chemische Veränderungen der Elektrodenmaterialien zu ermitteln.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2) AP 2 Kathodenpräparation und Charakterisierung (ZBT)

2.2.1) AP 2.1 Einfluss verschiedener Binder auf Struktur und Funktion von Kathoden mit unbehandeltem Lithiumsulfid

In diesem AP sollten zunächst die infrastrukturellen Möglichkeiten zur Trocknung der Elektroden unter Schutzgasatmosphäre beschafft und eingerichtet werden. Dann sollten unterschiedliche Bindersysteme für Li_2S -Kathoden untersucht werden. Hierfür standen folgende Polymere zur Verfügung: i) PVDF als Standard-Binderpolymer für LIB, ii) PAA, das eine poröse Elektrodenstruktur zugänglich machen sollte und iii) PVP, das als Polysulfid-bindendes Polymer gerade im Bereich der LSB Vorteile verspricht.

Der Schleusenofen für die Glovebox wurde erfolgreich installiert. Der Ofen erlaubte die Trocknung von Elektroden, die auf Pasten mit hochsiedenden Lösungsmitteln basieren.

Es wurden Versuche mit den drei oben genannten Polymeren durchgeführt. Hierbei fiel auf, dass PVDF mit Li_2S reagiert, was eine Nutzung in LSB ausschließt. Pasten mit PAA waren inhomogen und neigten zur Agglomeratbildung, daher wurde auch PAA für den weiteren Projektverlauf ausgeschlossen. Mit PVP konnten homogene Pasten erhalten werden. Daher wurde PVP als Standard für dieses Projekt ausgewählt. Darüber hinaus wurden Kautschuke als mögliche Alternative evaluiert.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2.2) AP 2.2 Herstellung von Kathoden mit Materialien aus AP 1 unter Schutzgasatmosphäre

Im Rahmen dieses AP sollten Elektroden mit Materialien aus AP 1 gefertigt werden. Hierbei sollten die Erkenntnisse aus AP 2.1 genutzt werden, um möglichst homogene Elektrodenstrukturen zu erhalten. Die Materialien sollten zum einen in Pasten verarbeitet, zum anderen aber auch als freistehende Elektroden untersucht werden.

Der Projektpartner UzK entwickelte $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Faser-Matten. Diese Matten konnten als freistehende Elektrode in Zellen untersucht werden. Hierbei wurde teilweise eine deutliche Reduzierung der Aktivierungsbarriere von Li_2S festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass auf diesem Syntheseweg eine gute elektrische Anbindung des Aktivmaterials erreicht werden kann.

Zudem wurden Faser-Materialien, Core-Shell-Partikel und plasmamodifizierte Materialien untersucht. Diese wurden in Pasten verarbeitet und getestet. Auch hier konnten sehr vielversprechende Ergebnisse erzielt werden.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2.3) AP 2.3 Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien aus AP 1

In diesem AP sollten die Materialien aus AP 1, die durch eine Polymerhülle vor Wasser geschützt sein sollten, an Umgebungsatmosphäre verarbeitet werden. Hierbei sollte zunächst die Pastenzusammensetzung wie in AP 2.2 belassen werden.

Es konnten in AP 1 keine Materialien entwickelt werden, die an Umgebungsatmosphäre ausreichend stabil waren, um sie in diesem AP außerhalb einer Glovebox zu Elektrodenpasten verarbeiten zu können. Eine detaillierte Untersuchung hinsichtlich der Sensitivität gegenüber Luftfeuchtigkeit ließ sich daher nicht durchführen.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.2.4) AP 2.4 Herstellung von Elektroden mit Materialien aus AP 1 und wässrigen Bindersystemen

In diesem AP sollten Materialien, die in AP 2.3 hohe Stabilität unter Umgebungsatmosphäre gezeigt haben, mit wasserlöslichen Bindersystemen wie PAA, Na-CMC, Alginate oder PVP verarbeitet werden.

Da die Materialien aus AP 1 nicht an Umgebungsatmosphäre stabil waren, war eine Elektrodenherstellung in Kombination mit wässrigen Binderlösungen nicht möglich.

Die Ziele dieses AP wurden nicht erreicht.

2.2.5) AP 2.5 Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit von Polysulfiden an unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (ÜMV)

In Ergänzung zum ursprünglichen Arbeitsplan wurden in Absprache mit den Mitgliedern des PA zwei zusätzliche Arbeitspakete in das Projekt aufgenommen.

Im Rahmen dieser zusätzlichen AP wurden Übergangsmetallverbindungen (ÜMV) auf ihre Fähigkeit, Polysulfide zu binden, hin untersucht. ÜMV sind vielversprechende Additive, zur Senkung des Polysulfid-Shuttle-Mechanismus. Die Adsorptionsfähigkeit wurde untersucht, indem ÜMV in Polysulfid-Lösungen eingebracht wurden und die Polysulfid-Konzentration der jeweiligen Lösungen mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelt wurde.

Es wurden drei potenziell interessante Verbindungen ausgewählt: MnO_2 , TiO_2 und MoS_2 .

Die Adsorptionsfähigkeit konnte ermittelt werden, wobei MnO_2 die höchste Adsorptionskapazität für Polysulfide aufweist.

Dieses ergänzende AP konnte erfolgreich abgeschlossen werden.

2.2.6) AP 2.6 Entwicklung von Li₂S-Kathoden mit ÜMV zur Shuttle-Reduzierung

In diesem zusätzlichen AP wurden Li₂S-Kathoden entwickelt, die polysulfid-adsorbierende ÜMV enthalten. Hierbei wurden die Prozessparameter für die Pastenherstellung (z. B. Vorbehandlung des Aktivmaterials, Zugabepunkte, Mischmethoden) gezielt variiert. Die Struktur der hergestellten Elektroden wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (durch die UzK) untersucht und die Proben wurden elektrochemisch charakterisiert.

Die Elektroden mit ÜMV zeigten eine deutlich höhere Zyklenstabilität und deutlich höheren Coulomb-Wirkungsgrad als korrespondierende Proben ohne ÜMV.

Dieses ergänzende AP konnte ebenfalls erfolgreich abgeschlossen werden.

2.3) AP 3 Entwicklung der Anode (UDE)

2.3.1) AP 3.1 Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolyt-systeme auf die Leistungsfähigkeit Siliziumbasierter Anoden

In diesem AP sollten Anoden mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositen hergestellt und die Kompatibilität dieser mit verschiedenen Elektrolytsystemen untersucht werden. Im Fokus dieses AP standen zunächst die Elektrolytlösungsmittel Ethylenglycol-dimethylether (1,2-Dimethoxyethan, DME) und 1,3-Dioxolan (DOL) mit dem Leitsalz Lithium-bis(trifluormethan)sulfonimid (LiTFSI).

Die Verwendung dieses Elektrolyten führte allerdings zu einer schnellen Degradation der Anode. Daher wurden als Additiv verschiedene Konzentrationen an Lithiumnitrat (LiNO₃) zugegeben. Die Zugabe dieses Additives führte zu einer deutlichen Verbesserung der Zyklenstabilität.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden noch weitere Elektrolyte hinsichtlich ihrer Kompatibilität zu Silizium-Anoden untersucht. Das zunächst vielversprechende Elektrolytlösungsmittel Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME) konnte leider keine positiven Resultate erzielen. Auch die Verwendung von Fluoroethylencarbonat (FEC) führte nur zu einer leichten Verbesserung. Die Verwendung von 1,1,2,2-Tetrafluorethyl-2,2,3,3-tetrafluorpropylether (TTE) als Lösungsmittel verbesserte dagegen die Zyklenstabilität deutlich, vor allem in den folgenden zwei Zusammensetzungen:

- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME / TTE (2/2/1, V/V/V)
- 1 M LiTFSI in DOL / TTE (1/2, V/V)

Die Zielstellung des AP 3.1 wurde erreicht. Es konnten Si/C-Anoden in verschiedenen Elektrolytsystemen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht werden, wobei in zwei Elektrolytsystemen gute Resultate erzielt wurden. Von einer kompletten Reduzierung der Degradation kann aufgrund der enormen Volumenausdehnung und der SEI-Bildung nicht ausgegangen werden.

2.3.2) AP 3.2 Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur

In diesem Arbeitspaket sollte mit Hilfe eines Mahlprozesses und der Variation der Mahlparameter gezielt die Partikelgrößenverteilung eingestellt werden. Das in diesem Projekt verwendete Si/C-Kompositmaterial ist kommerziell verfügbar, weist jedoch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (100 nm – 100 µm) auf. Die breite Partikelgrößenverteilung führt während der Elektrodenherstellung zu einer inhomogenen Struktur, die sich wiederum negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode auswirkt. Aus diesem Anlass wurde eine Kugelmühle der Firma Fritsch angeschafft.

Zunächst wurde beim Si/C-Kompositausgangsmaterial eine Trockenmahlung durchgeführt. Des Weiteren wurden alle Komponenten nach der herkömmlichen Aufbereitungsmethode zusammen mit den Mahlkugeln in den Mahlbecher gegeben und eine Nassmahlung durchgeführt. Nach der elektrochemischen Untersuchung und einer Diskussion mit dem PA kamen wir zu dem Schluss, dass sich ein Mahlprozess negativ auf das eingesetzte Material auswirkt, was auch zu keiner Verbesserung der Zyklenstabilität führte.

Die Zielstellung des AP 3.2 wurde nicht erreicht. Aufgrund der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials wirkte sich der Mahlprozess negativ auf das Material aus.

2.3.3) AP 3.3 Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Siliziumbasierten Anoden

Eine Elektrolytzersetzung mit der damit verbundenen irreversiblen Kapazität ist auch nach Anpassung der Elektrolytzusammensetzung sichtbar. Um speziell den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren, wurden in diesem AP Silizium-Anoden unter Zugabe von stabilisiertem Lithiumpulver (SLMP) hergestellt.

Zunächst wurde SLMP als zusätzliche Schicht auf die Elektrodenoberfläche aufgebracht. Dafür wurde das SLMP mit Cyclohexan vermischt und mittels einer Pipette aufgetragen. Es konnten positive Ergebnisse erzielt werden, obwohl bei dieser Methode auch Probleme auftraten. Vor allem die Entmischung von SLMP und Cyclohexan erschwerte den Prozess der Auftragung.

Daher wurde Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Binderpolymer hinzugegeben. Dadurch konnte die Entmischung verlangsamt werden, jedoch klebten die Elektroden am Pressaggregat fest und wurden durch das Ablösen beschädigt. Hier konnten Platten mit einer Antihafschicht Abhilfe schaffen. Es konnten so Elektroden mit SLMP beschichtet werden, die eine konstante Kapazität über 200 Zyklen aufweisen. Dabei kompensiert das SLMP die irreversiblen Lithiumverluste während der Zyklierung.

Die Zielstellung des AP 3.3 wurde erreicht. Es wurde ein Beschichtungsprozess für SLMP entwickelt. Die so hergestellten Elektroden konnten über 200 Zyklen ohne Abnahme der Kapazität in Halbzellen zyklisiert werden.

2.4) AP 4 Aufbau und Test von Vollzellen (ZBT)

2.4.1) AP 4.1 Elektrolytvariation in Vollzellen

Im Rahmen dieses AP sollten Elektrolytvariationen durchgeführt werden, die durch gezielte Zugabe von Additiven die SEI-Bildung auf der Anode unterstützen sollten. Somit sollte die Stabilität einer Vollzelle mit Si/C-Anode und einer Li₂S-Kathode verbessert werden.

Die erste Erkenntnis war, dass die in Anoden-Halbzellen optimierten Elektrolyte (UDE) für die Kathode nicht geeignet waren und vice versa. Zum Beispiel erwies sich die Verwendung von TTE als vorteilhaft für die Anode, führte aber zu einer schnellen Degradation der Kathode.

Es wurden verschiedene Modelluntersuchungen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit von Graphit- oder Silizium-Anoden in Anwesenheit von Polysulfiden zu demonstrieren. Hierbei zeigte sich, dass Polysulfide offensichtlich eine Blockierung der Anodenoberfläche hervorrufen, sodass Lithium-Ionen nicht mehr die Anode verlassen können.

Ein ähnlicher Trend zeigte sich in Li₂S-Si-Vollzellen. Diese Vollzellen konnten zwar geladen, aber nicht mehr entladen werden.

Die Ziele dieses AP wurden somit nur teilweise erreicht.

2.4.2) AP 4.2 Variation von Anoden und Kathoden in Vollzellen

Ziel dieses AP war die optimale Abstimmung von Kathode und Anode in einer Vollzelle. Hierzu sollten Pouch-Zellen gefertigt werden.

Es wurden Pouchzellen mit einer Li₂S-Kathode und einer Silizium-Anode aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert. Allerdings konnten auch diese Zellen nur ge- und nicht entladen werden.

Die Ziele dieses AP wurde ebenso nur teilweise erreicht.

3) Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT)

3.1.) Einfluss des Binders auf das Elektroden-Design und die elektrochemischen Eigenschaften

Für Batterieelektroden erfüllt der Binder zwei wichtige Aufgaben. Zum einen dient er als Bestandteil der Paste zur Erhöhung der Viskosität und zur Ausbildung einer Matrix, die das Aktivmaterial und die Additive stabilisiert [39]. Eine gut eingestellte Viskosität der Paste ist von Bedeutung, um eine homogene Beschichtung zu erreichen. Zu niederviskosen Pasten neigen zum Verlaufen und bilden keinen homogenen, geschlossenen Film. Bei hochviskosen Pasten kann es vermehrt zur Bildung von Agglomeraten kommen, die beim Aufrakeln des Films über das Substrat gezogen werden, und einen Riss in dem Film verursachen.

Die zweite Bedeutung des Binders wird beim Betrieb der Zelle ersichtlich. Er dient als Klebstoff, der die einzelnen Bestandteile der Elektrode miteinander verbindet [40]. Dies ist von entscheidender Bedeutung, wenn das Aktivmaterial, wie im Fall der LSB, während des Batteriebetriebs eine Volumenänderung von 80 % eingeht. Bei dieser Beanspruchung ist die Elastizität des Binderpolymers in der Elektrode das entscheidende Kriterium für eine hohe Lebensdauer der Elektrode und somit der gesamten Zelle.

Neben den unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die Polymere tragen können, ist die Kettenlänge von entscheidender Bedeutung für die chemischen Eigenschaften, die die Verbindung aufweist. Für die Anwendung in Batterien ist es notwendig, dass die Polymere keine Gruppen tragen, die mit anderen Bestandteilen der Zelle reagieren können und dass sie im Potenzialbereich der Batterie elektrochemisch stabil sind. Im Bereich der Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien ist PVDF (Abbildung 6) ein häufig genutztes Polymer, das durch die doppelte Fluorierung nahezu keine chemischen Reaktionen eingeht [39].

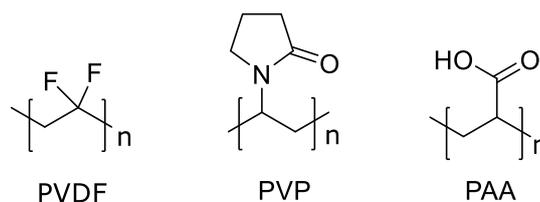


Abbildung 6: Schematische Darstellung der drei untersuchten Binderpolymere PVDF, PVP, PAA.

PAA ist ebenso ein häufig verwendetes Polymer. Die Vorteile bei der Verwendung von PAA liegen hauptsächlich in der porösen Struktur, die sich nach dem Trocknungsvorgang bildet. Diese gewährleistet eine gute Elektrolytpenetration und sorgt somit für eine gute ionische Anbindung des Aktivmaterials. Auf dem Gebiet der LSB wird zudem PVP häufig diskutiert. Da es durch die Lactam-Gruppe polar ist, können sich gelöste Polysulfide anlagern. Dies hat eine Reduktion des Shuttle-Mechanismus zur Folge [25].

Die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass Pasten mit PAA grundsätzlich zur Agglomeration neigten. Dies kann mit der hohen Polarität der

Säurefunktion erklärt werden, die gut mit dem sehr polaren Aktivmaterial wechselwirken kann. Es konnten keine homogenen Filme produziert werden.

Sowohl mit PVP als auch mit PVDF konnten homogene Filme hergestellt werden. Hierbei musste jeweils der Polymeranteil der Paste variiert werden, da die Verwendung von PVDF zu einer deutlich höheren Viskosität führte als mit PVP. Um eine vergleichbare Elektrode zu erhalten, wurde das Verhältnis von Li_2S zu Ruß konstant gehalten (Tabelle 1) und zur Anpassung der Viskosität der Polymeranteil und der Feststoffanteil der Pasten verändert.

Tabelle 1: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen für Kathoden mit PVDF und PVP.

Zusammensetzung der Pasten		Mit PVDF	Mit PVP
Binder		7 %	15 %
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	16 %	15 %
Aktivmaterial	Li_2S	77 %	70 %

Mit diesen Elektroden wurden Knopfzellen gefertigt. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse sind wie im restlichen Bericht, wenn nicht anders beschrieben, das arithmetische Mittel aus drei Werten. In den Zellen wurde als Elektrolyt eine Lösung von 1,0 M LiTFSI und 0,2 M Lithiumnitrat (LiNO_3) in einer 1:1 Mischung von DOL und DME verwendet. In Abbildung 7 ist die Gegenüberstellung der Zyklierungsergebnisse der Elektroden mit PVDF bzw. PVP als Binderpolymer dargestellt.

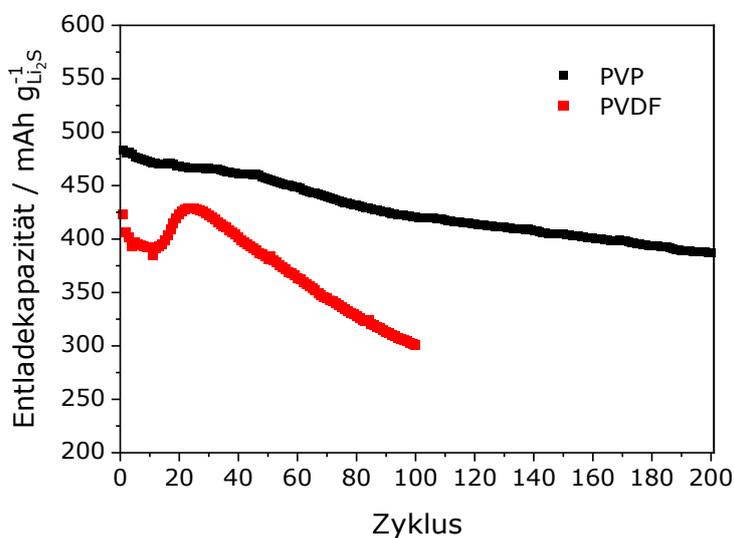


Abbildung 7: Darstellung der Entladekapazität von Li_2S -Kathoden mit PVDF (rot) bzw. PVP (schwarz) in $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ -Halbzellen über die Zyklenzahl. Es wurde ein Strom von 1 C angelegt.

Mit PVDF als Binderpolymer wurde eine Anfangskapazität von 423 mAh g^{-1} erreicht. Der Kapazitätsverlust über die ersten 100 Zyklen war 29 %. Die Elektroden mit PVP zeigten eine deutlich höhere Anfangskapazität von 483 mAh g^{-1} und eine deutlich höhere Stabilität. Es wurden nur 20 % der Anfangskapazität über 200 Zyklen verloren. Dieses Ergebnis lässt sich zunächst damit erklären, dass PVDF im verwendeten Elektrolyten

quillt. Dies kann zu einer Ablösung eines Teils der Beschichtung führen und somit zu einem signifikanten Kapazitätsverlust.

Des Weiteren wurde in einem Modellversuch (Abbildung 8) Li_2S in einer PVDF/NMP-Lösung dispergiert.



Abbildung 8: Gezeigt ist eine Dispersion von Li_2S in einer NMP/PVDF-Lösung. Das Bild links zeigt die Dispersion nach Zugabe des Li_2S , das Bild rechts nach 48 h unter stetigem Rühren.

Hierbei zeigte sich bei Zugabe des Li_2S zur Polymerlösung eine blas-rötliche Färbung. Diese kann durch solvatochrome Effekte erklärt werden. So ist eine Li_2S -Lösung in Ethanol blau. Die Dispersion wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend war die Lösung schwarz gefärbt. Dies deutet auf eine Reaktion von PVDF mit Li_2S hin. Die geringe Zyklenstabilität der Zellen mit PVDF haltigen Kathoden kann also auch mit Nebenreaktionen von Polymer und Aktivmaterial in Verbindung stehen.

Darüber hinaus wurden Elastomere als mögliche Binderpolymere untersucht. Es wurden Pasten mit hydriertem Acrylnitril-butadien-Kautschuk (HNBR) bzw. Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVAC) hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Kautschuke in Aceton, Ethanol und NMP und der sehr unterschiedlichen Einflüsse auf die Viskosität mussten die Zusammensetzungen der Pasten angepasst werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen für Kathoden mit HNBR und EVAC

Zusammensetzung der Pasten		HNBR	EVAC
Binder		8 %	13,5 %
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	4 %	6,5 %
Additiv	TiO_2	2 %	2 %
Aktivmaterial	Li_2S	86 %	78 %

Es zeigte sich gerade im Fall des HNBR, dass die Binderlösungen sehr hochviskos waren bzw. bei Energieeintrag durch Mischprozesse sich kugelartige elastische Gebilde formten, die nicht weiter verarbeitet werden konnten. Daher musste im Vergleich zu PVP der Polymeranteil deutlich reduziert werden. Es wurde ein Hochstromtest mit den Elektroden durchgeführt (Abbildung 9).

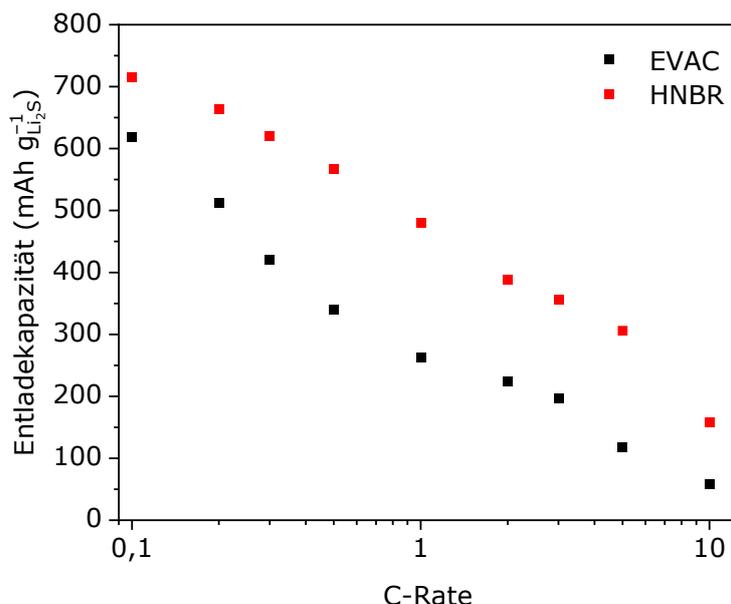


Abbildung 9: Auftragung der Ergebnisse der Li₂S-Kathoden mit Kautschuk-Binder.

Es zeigte sich, dass die Elektroden mit HNBR deutlich höhere Kapazitäten erreichten. So lag die Anfangskapazität mit HNBR bei 715 mAh g⁻¹, während mit EVAC nur 619 mAh g⁻¹ erreicht wurden. Zudem erreichten die Zellen mit HNBR bei der Erhöhung des Stroms von 0,1 C auf 1 C noch 67,2 % der Anfangskapazität, im Vergleich zu 42,5 % bei Elektroden mit EVAC. Eine Ursache für die verbesserte Kapazität könnten Wechselwirkungen zwischen den Nitril-Funktionen des Polymers und Polysulfiden sein, die eine Ausschwemmung aus der Elektrode verhindern. Zudem sind Kautschuke sehr elastisch, was die Volumenänderung des Aktivmaterials kompensieren kann.

3.2) Einfluss des Stromabnehmers auf die Kapazität und Hochstromfähigkeit

Um eine gute elektrische Anbindung der Aktivmaterial-Beschichtung mit dem äußeren Stromkreis der Zelle zu erreichen, wird ein elektrisch gut leitfähiges Substrat für die Beschichtung benötigt. In LIB und LSB wird häufig Aluminium-Folie (Al-Folie) als Stromabnehmer verwendet, da diese leicht ist und deshalb eine hohe Energiedichte erreicht werden kann. Al-Folie hat aber den Nachteil, dass sich auf der Oberfläche des Al eine Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid bildet. Diese Passivierungsschicht ist deutlich schlechter elektrisch leitfähig, was bei ebenfalls sehr schlecht leitfähigen Aktivmaterialien wie Li₂S und Schwefel problematisch sein kann.

So führte im Fall der in diesem Projekt hergestellten Li₂S-Elektroden die Verwendung von unbehandelter Al-Folie zu keiner ausreichenden elektrischen Anbindung und zu nicht funktionsfähigen Zellen. Deshalb wurde auf der Al-Folie eine Kohlenstoffbeschichtung bestehend aus PAA und Leitruß aufgebracht. Der saure Charakter von PAA führt zu einem teilweisen Ablösen der Passivierungsschicht der Al-Folie und verbessert so die elektrische Anbindung deutlich [41]. Der Ruß ist sehr gut elektrisch leitfähig und sorgt so

für den elektrischen Kontakt des Aktivmaterials. Eine Seitenansicht einer so hergestellten Elektrode ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 10 gezeigt.

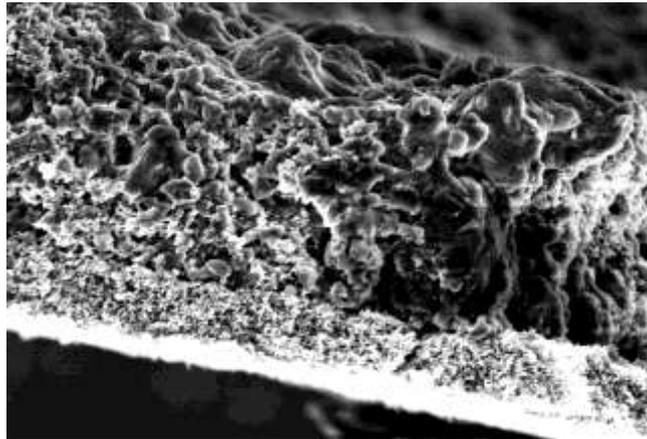


Abbildung 10: Das REM-Bild zeigt die Seitenansicht einer Li_2S -Elektrode.

Die Al-Folie erscheint in dem Bild an der unteren Seite als helle Linie. Über dieser ist eine sehr kompakte Schicht zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die Kohlenstoffbeschichtung. Auf dieser befindet sich die deutlich dickere und offenerporigere Aktivmaterialbeschichtung. Die Aufnahme zeigt die wesentlichen Nachteile dieser Struktur. Zum einen ist jede der Schichten klar abgegrenzt. Daher können Spannungen zwischen den Schichten auftreten, die zu einer Ablösung der Beschichtung führen können. Zudem handelt es sich um eine zweidimensionale Struktur. Diese ist nicht gut in der Lage, die Volumenänderung des Li_2S bei der elektrochemischen Umwandlung zu Schwefel zu kompensieren. Es kann daher leicht zu mechanischen Spannungen in der Beschichtung kommen, die zu einer Ablösung der Beschichtung und somit zu einem Aktivmaterialverlust führen können. Dies macht sich im Zyklisierungsverhalten durch eine deutliche Kapazitätsabnahme bemerkbar. Ebenso wäre im schlimmsten Fall ein kompletter Ausfall der Zelle möglich.

Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf des Projekts Stromabnehmer, die aus dreidimensional, chaotisch angeordneten Kohlenstofffasern bestehen, verwendet. Diese nehmen zwar ein größeres Volumen in der Zelle ein und wirken daher limitierend in Bezug auf die volumetrische Energiedichte, sind aber sehr leicht. Die dreidimensionale Struktur dieser Stromabnehmer kann die Volumenänderung kompensieren, wodurch eine Delamination vermieden werden sollte. Ebenso sind Kohlenstofffasern sehr gut elektrisch leitfähig. Dies sollte zu einer guten elektrischen Anbindung des Aktivmaterials und somit zu einer hohen Kapazität der Zellen führen [42]. In Abbildung 11 sind die Ober- und Unterseite einer mit diesem Stromabnehmer hergestellten Elektrode zu sehen.

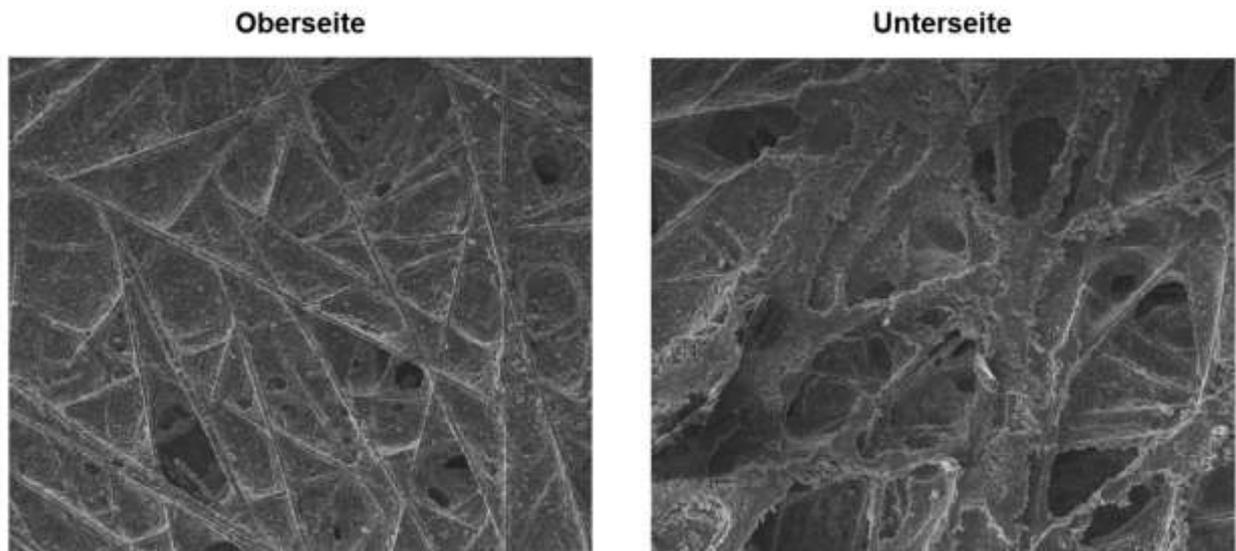


Abbildung 11: REM-Bilder der Ober- und Unterseite einer Li_2S -Elektrode mit Kohlenstoffaser-Stromabnehmer.

In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Aktivmaterialpaste den Stromabnehmer komplett durchdringt. Die Aktivmaterialpartikel sollten also einen deutlich direkteren und daher verbesserten Kontakt zum Stromabnehmer aufweisen als im Fall der Al-Folie.

Mit den hergestellten Elektroden wurden Zyklisierungsexperimente durchgeführt. Die Zusammensetzung der Pasten ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Aktivmaterialpaste

Li_2S	PVP	Ruß	TiO_2
78 %	15 %	5 %	2 %

Die elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 12 gezeigt.

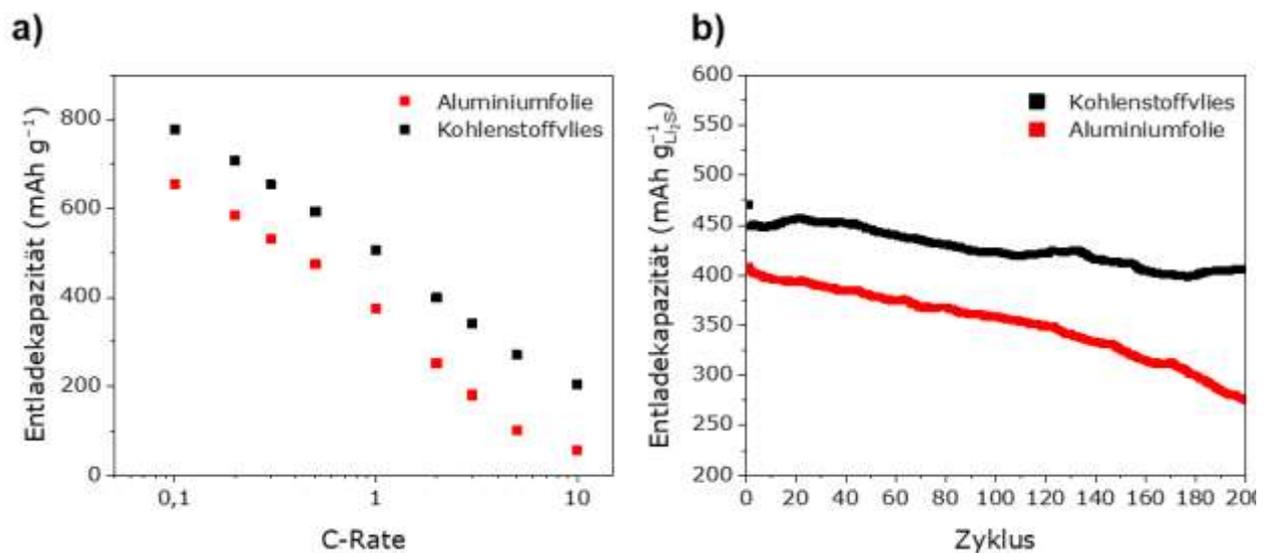


Abbildung 12: Ergebnisse der GC-Experimente von Elektroden mit Alu-Stromabnehmer (rot) und Kohlenstoff-Stromabnehmer (schwarz): a) Auftragung der Entladekapazität über die C-Rate; b) Auftragung der Entladekapazität über die Zyklenzahl. Der Stabilitätstest wurde bei einer C-Rate von 1 C durchgeführt.

Bei höheren Strombelastungen zeigen LSB eine Abnahme der Kapazität. Dies kann mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit und der Kinetik der elektrochemischen Reaktion erklärt werden [9]. So weisen auch die in diesem Projekt hergestellten Elektroden dieses Verhalten auf (Abbildung 12a). Dennoch ist ein deutlicher Kapazitätsunterschied zwischen den Elektroden bezüglich des verwendeten Stromabnehmers erkennbar. Elektroden mit Kohlenstoff-Stromabnehmer zeigten eine konstant höhere Kapazität. Dies stützt die Theorie, dass ein dreidimensionales Leitfähigkeitsnetzwerk die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials deutlich verbessert. Die generelle Kapazitätsabnahme mit steigender Strombelastung wird hierdurch aber nicht verbessert. Da diese Eigenschaft aber vermutlich auch stark mit den Diffusionswegen der Li^+ -Ionen zusammenhängt, ist dieses Verhalten auch eher durch die Partikelgröße des Li_2S zu beeinflussen. Da diese aber bei diesen Experimenten konstant gehalten wurde, war eine Veränderung hier auch nicht zu erwarten.

Zusätzlich wurde ein Langzeittest über 200 Batteriezyklen bei einer C-Rate von 1 C vorgenommen (Abbildung 12b). Auch hier viel zunächst die deutlich höhere Kapazität der Elektroden mit Kohlenstoffstromabnehmer auf. Des Weiteren wurde auch ein verbesserter Kapazitätserhalt von 86 % gegenüber 68 % mit Al-Stromabnehmer festgestellt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die mechanische Belastung von der dreidimensionalen, porösen Struktur der Kohlenstoffstromabnehmer deutlich besser kompensiert werden kann und so die Langzeitstabilität der Elektrode erhöht wird.

Aufgrund der Verbesserung der elektrischen Anbindung durch den Kohlenstoffstromabnehmer war eine Anpassung des Rußanteils der Pasten möglich. So wurden Elektroden mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen mit unterschiedlichen Rußanteilen

Bezeichnung	Li_2S	Ruß	PVP
15 % Ruß	70 %	15 %	15 %
5 % Ruß	80 %	5 %	15 %
0 % Ruß	85 %	0 %	15 %

Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Zyklisierungsexperimente.

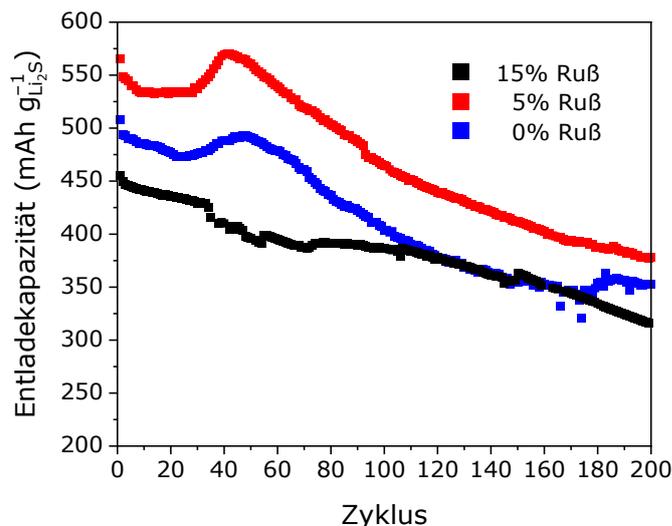


Abbildung 13: Gezeigt ist die Auftragung der Entladekapazitäten von Elektroden mit 15 % Ruß (schwarz), 5 % Ruß (rot) und 0 % Ruß (blau) über die Zyklenzahl. Es wurde eine Strombelastung von 1 C angelegt.

Die Proben mit einem Rußanteil von 15 %, der zur Gewährleistung eines stabilen Batteriebetriebs mit einem Al-Stromabnehmer nötig war, zeigte bei der Verwendung eines Kohlenstoffstromabnehmers die niedrigste Anfangskapazität (450 mAh g^{-1}) bei 1 C. Dies kann mit der aus dem hohen Rußanteil hervorgehenden dichten Elektrodenstruktur erklärt werden. Diese erschwert die Elektrolytpenetration, was zu einer geringen Aktivmaterialausnutzung führen kann. Ein Anteil von 5 % Ruß zeigte eine bedeutend höhere Kapazität von über 550 mAh g^{-1} . Dies lässt den Schluss zu, dass die Elektrolytdurchdringung und somit die Aktivmaterialausnutzung deutlich verbessert wurde. Die Probe ohne zusätzliche Zugabe von Ruß zeigte eine mittlere Kapazität von 500 mAh g^{-1} . Daraus lässt sich ableiten, dass es ein Optimum des Rußanteils im einstelligen Prozentbereich gibt, der eine ausreichende elektrische Anbindung garantiert und gleichzeitig die Poren, die zur Elektrolytdurchdringung benötigt werden, nicht zusetzt. Für die weiteren in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen wurde ein Rußanteil von 5 % eingestellt. Ein genereller Vorteil bei der Verwendung von weniger Additiven ist die Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte der Zelle.

3.3) Einfluss der Pastenherstellung auf die Elektrodenstruktur und die Zyklisierungsergebnisse

Ein weiterer Gesichtspunkt, der die Stabilität und Kapazität von LSB entscheidend beeinflusst, ist die Art der Herstellung. Im Rahmen dieses Projekts wurden unterschiedliche Vorbehandlungen des Aktivmaterials und unterschiedliche Methoden der Dispergierung der Aktivmaterialpasten evaluiert. In Abbildung 14 sind die durchgeführten Arbeiten übersichtlich dargestellt.

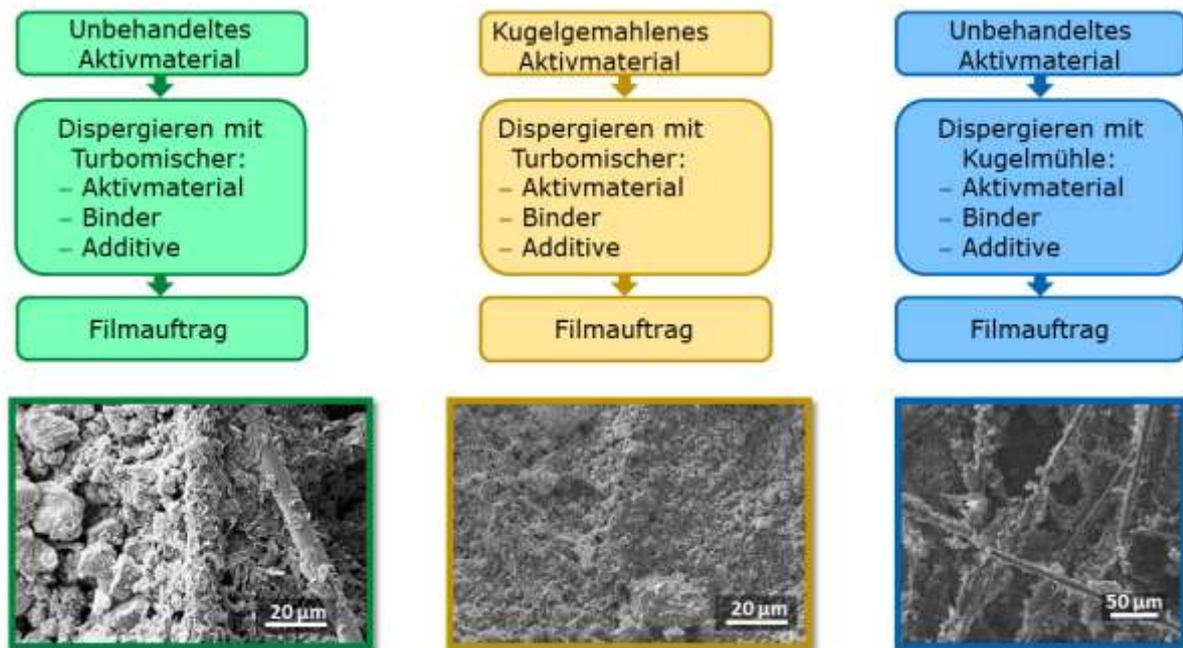


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Herstellungsverfahren und REM-Bilder der Elektroden.

Zunächst wurden Elektroden hergestellt, indem kommerziell erhältliches Li_2S , Ruß und TiO_2 zu einer Lösung aus PVP in NMP gegeben und mit einem Rotor-Stator-Mischer (Turbomischer) dispergiert wurden. Diese Methode führte, wie in der REM-Aufnahme (Abbildung 14 grün) zu erkennen ist, zu einer lockeren Struktur von Partikeln, die teilweise größer als 20 µm waren.

Die in Abbildung 14 gelb gezeigte Methode ähnelt der ersten, nur dass hier das Aktivmaterial vor der Dispergierung mit einer Kugelmühle vorbehandelt wurde. Auf der REM-Aufnahme ist eine homogene Struktur aus Partikeln zu sehen, die deutlich kleiner als 20 µm waren.

Bei der letzten Methode wurde wieder unbehandeltes Li_2S verwendet. Hier wurden die Additive und das Aktivmaterial mit der Binderlösung zusammen in der Kugelmühle gemahlen. Die Zerkleinerung des Materials erfolgte also im gleichen Schritt wie die Dispergierung (Abbildung 14 blau). In der REM Aufnahme konnte eine sehr lockere, offenporige Struktur ohne die Anwesenheit großer Partikel identifiziert werden.

Mit diesen Elektroden wurden Zyklisierungsexperimenten durchgeführt, die in Abbildung 15 dargestellt sind.

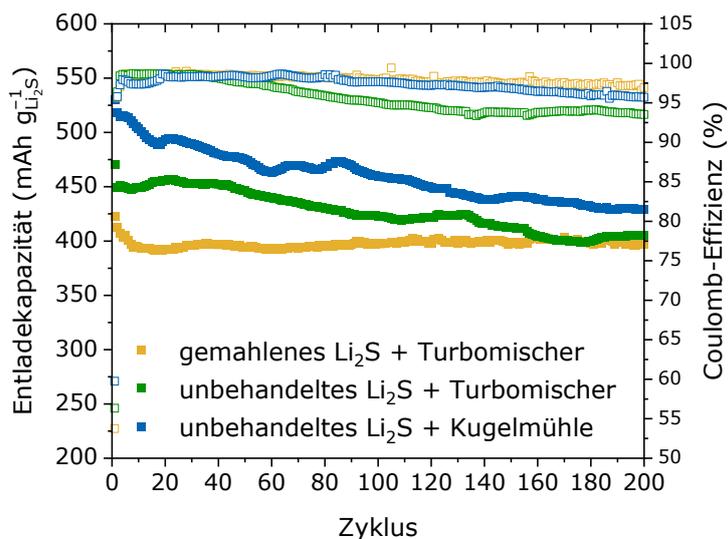


Abbildung 15: Darstellung der Entladekapazität und der Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl von Elektroden, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden.

Die höchste Anfangskapazität von 529 mAh g^{-1} bei 1 C wurde mit der Probe erreicht, die in der Kugelmühle dispergiert wurde. Dies kann mit der offenporigen Elektrode erklärt werden. In diese kann der Elektrolyt leicht eindringen und so den ionischen Kontakt herstellen. Ebenso zeigte das REM-Bild keine großen Partikel auf, was auf eine effektive Zerkleinerung der Aktivmaterialpartikel während der Dispergierung hindeutet. Diese Elektroden zeigten jedoch den geringsten Kapazitätserhalt von nur 81% . Hier kann auch die gute Zugänglichkeit für den Elektrolyt die Ursache sein, denn so wird auch die Ausschwemmung von Polysulfiden erleichtert. Elektroden mit unbehandeltem Li_2S , welches mittels Turbomischer dispergiert wurde, zeigten eine geringere Entladekapazität von 470 mAh g^{-1} und einen Kapazitätserhalt von 86% . Die immer noch recht hohe Kapazität lässt sich auch mit der porösen Struktur erklären, sodass auch hier eine gute Elektrolytpenetration erreicht wird. Die deutlich größeren Partikel erschweren aber die Li^+ -Diffusion, was limitierend auf die Kapazität wirken kann. Ebenso wirkt sich die Volumenausdehnung bei großen Partikeln stärker aus. Dies kann eine Erklärung für die mäßige Zyklens stabilität sein. Die geringste Anfangskapazität wurde bei der Probe mit gemahlenem Li_2S und einer Dispergierung mit einem Turbomischer erreicht. Die Kapazität lag bei 422 mAh g^{-1} . Dies passt zu dem Ergebnis der REM-Aufnahme. Diese zeigt eine sehr dichte Struktur aus Partikeln in der Größenordnung von $1\text{--}5 \mu\text{m}$. Diese dichte Struktur kann das Eindringen des Elektrolyten in die Elektrodenstruktur erschweren und somit wird nicht das komplette Aktivmaterial erreicht. Die kleinen Partikel scheinen aber in der Lage zu sein die Volumenausdehnung deutlich besser zu kompensieren. So konnte ein Kapazitätserhalt von 94% erreicht werden.

3.4 Einfluss der Verdichtung auf die elektrochemischen Eigenschaften

Die meisten Elektroden für Li-Batterien werden vor der Verwendung in Zellen verdichtet. Hauptsächlich dient dies zur Steigerung der volumetrischen Energiedichte [43]. Zudem

werden durch die dichtere Struktur die Wege zwischen den Partikeln verkürzt. Dies kann zu einer Verbesserung der Kapazität und der Potenziallagen führen. Es wurden zunächst Elektroden mit Al-Stromabnehmer mit 500 kN bei Raumtemperatur verdichtet. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung dieser Elektroden sind in Abbildung 16 gezeigt.

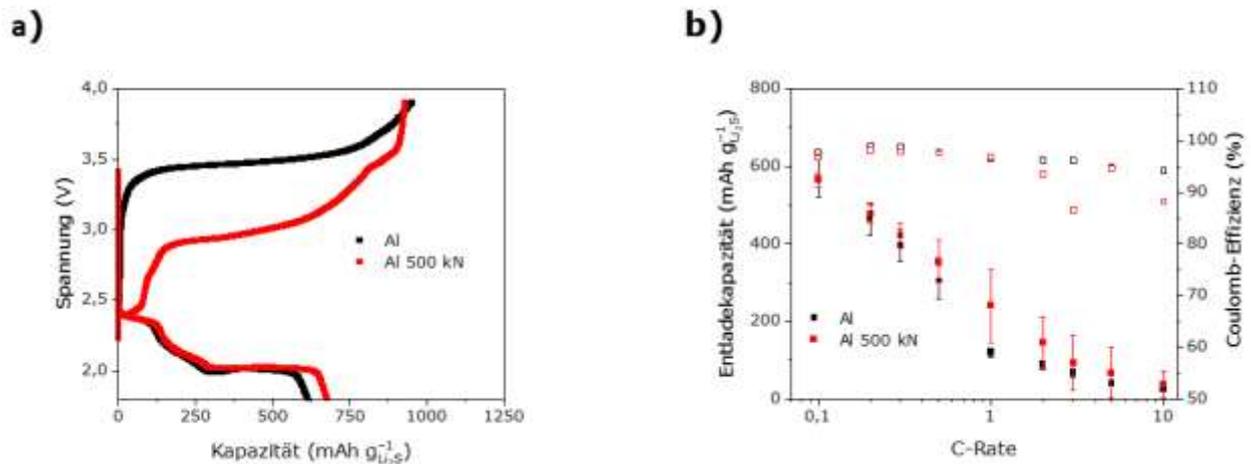


Abbildung 16: In a) sind die Spannungsprofile des ersten Zyklus von verdichteten (rot) und nicht verdichteten (schwarz) Zellen bei 0,05 C gezeigt. In b) sind die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen der Zellen über die angelegte C-Rate aufgetragen.

Im ersten Zyklus lagen die Ladespannungen deutlich höher als in den Folgezyklen, da zunächst eine Keimbildung der Polysulfide erfolgen muss, die eine hohe Aktivierungsenergie aufweist. Sobald Polysulfide gebildet sind unterstützen diese die weitere Reaktion [44]. Es ist literaturbekannt, dass durch die Reduktion der Partikelgröße, eine gute elektrische Anbindung durch Kohlenstoffmaterialien und durch langsame Laderaten das Ladepotential auf das Niveau der Folgezyklen herabgesenkt werden kann [45]. Ebenso ist es für LSB mit Li_2S -Kathode ein bekanntes Verhalten, dass die Ladespannung nach dem Verbrauch des gesamten vorhandenen Aktivmaterials nicht sprunghaft ansteigt, sondern auf einem konstanten Niveau bleibt. Dies ist auf den Polysulfid-Shuttle zurückzuführen.

Die verdichteten Elektroden zeigten im ersten Zyklus eine durchschnittliche Ladespannung von 3,05 V. Diese liegt um 0,41 V unter der der nicht verdichteten Elektroden. Zudem konnte eine Erhöhung der Entladekapazität von 62 mAh g^{-1} auf 677 mAh g^{-1} festgestellt werden. Dies ist ein deutliches Indiz für eine Verbesserung der elektrischen Anbindung des Aktivmaterials. Im Hochstromtest zeigte sich, dass die verdichteten Elektroden generell höhere Entladekapazitäten erreichten. Dieser Effekt war bei C-Raten zwischen 0,3 C und 2 C deutlicher ausgeprägt. Je höher der angelegte Strom, desto größer wurde aber auch der Fehler der Entladekapazität der verdichteten Zellen. Dies könnte ein Zeichen dafür sein, dass sich in einigen Zellen Teile der Aktivmaterial-Beschichtung abgelöst haben. Durch die erhebliche Volumenänderung des Aktivmaterials, die bei verdichteten Elektroden eine noch stärkere mechanische Belastung darstellt, ist dies erklärlich.

Es wurden auch Elektroden mit einem Kohlenstoffvlies als Stromabnehmer verdichtet. Eine Verdichtung mit einer höheren Kraft als 75 kN führten jedoch zur Zerstörung der Elektroden. Daher wurden Verdichtungen mit 50 kN und 75 kN durchgeführt. Die verdichteten waren deutlich fragiler als die ursprünglichen Elektroden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung sind in Abbildung 17 zusammengefasst.

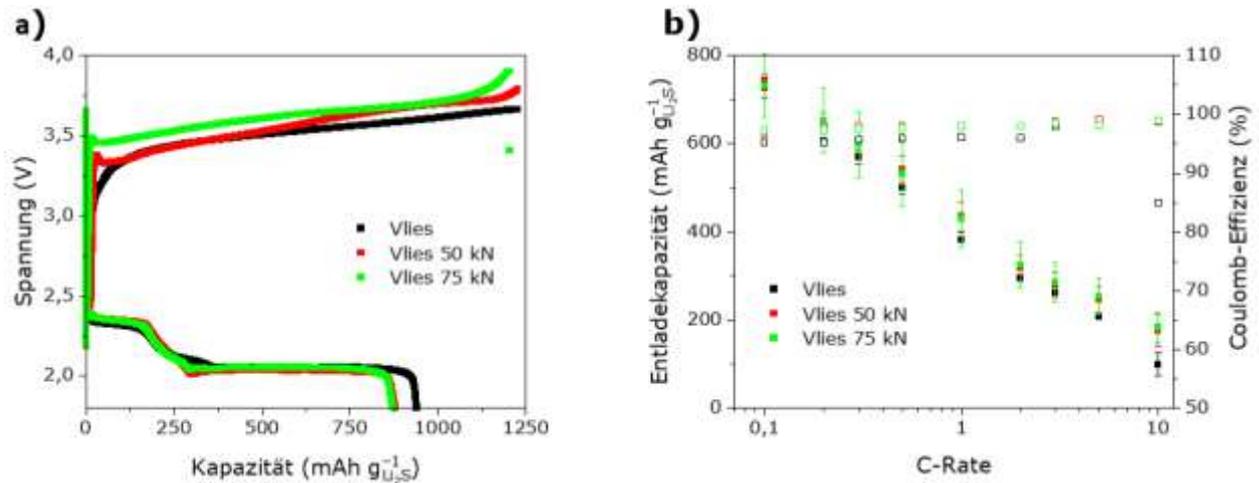


Abbildung 17: Gezeigt sind a) die Spannungsprofile der Lade- und Entladevorgänge von verdichteten und unverdichteten Zellen bei 0,05 C und b) die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen entsprechender Zellen über die C-Rate.

Zunächst zeigten sich zwei Unterschiede zu den Zellen mit Al-Stromabnehmer. Die Entladekapazität war bei der unverdichteten Zelle mit 940 mAh g^{-1} am höchsten. Zusätzlich war auch die Ladespannung am niedrigsten (3,50 V). Eine Erklärung hierfür kann in möglichen Brüchen in den Leitfähigkeitspfaden durch die Verdichtung liegen. Generell zeigen die verdichteten Elektroden aber eine verbesserte Coulomb-Effizienz, und bei höheren C-Raten zeigte sich auch eine verbesserte Kapazität. Die Ursache hierfür könnte sein, dass zwar durch die Verdichtung Brüche in der Elektrode entstehen, aber die Teile die unbeschädigt bleiben eine verbesserte elektrische Anbindung aufweisen. Dies ist besonders bei höheren Strombelastungen erkennbar, da dort eine gute elektrische Kontaktierung durch kleine interpartikuläre Abstände zum Tragen kommt.

3.5 Evaluierung unterschiedlicher Materialien bezüglich ihrer Fähigkeit, Polysulfide zu adsorbieren

In den vergangenen Jahren wurden diverse Möglichkeiten diskutiert, die Ausschwemmung der Polysulfide durch den Shuttle-Mechanismus zu unterbinden. Zunächst wurden Kohlenstoffummantelungen für das Aktivmaterial diskutiert, sowie spezielle Funktionalisierungen des Kohlenstoffs zur Bindung von Polysulfiden [46]. Kohlenstoff ist jedoch unpolar und geht nur begrenzt Wechselwirkungen mit polaren Molekülen wie Polysulfiden ein. Diese Materialien zeigen daher über einige Zyklen gute Resultate, verlieren aber ihre Wirkung mit steigender Zyklenzahl. Von mehreren Gruppen wurde die Verwendung von ÜMV vorgeschlagen, die im Potentialbereich von LSB elektrochemisch weitgehend stabil sind und als polare Anker für die Polysulfide wirken

[47]. Diese verlieren ihre Wirkung auch nach mehreren hundert Zyklen nicht, da sie von der chemischen Umgebung nicht verändert werden. Um die Adsorptionskapazität einzelner Materialien quantifizieren zu können, hat die Gruppe um Yi Cui eine einfache Methode entwickelt [48]. Diese wurde leicht abgewandelt folgendermaßen in diesem Projekt verwandt. In eine Polysulfid-Maßlösung wurde eine auf deren Oberfläche bezogene Menge ÜMV in die Lösung gegeben und 2 h gerührt. Anschließend erfolgte die Analyse der Polysulfid-Konzentration mit UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes. Mit Hilfe dieser Methode wurden für unterschiedliche Polysulfid-Kettenlängen die Adsorptionskapazitäten von TiO_2 , MnO_2 und MoS_2 bestimmt (Abbildung 18).

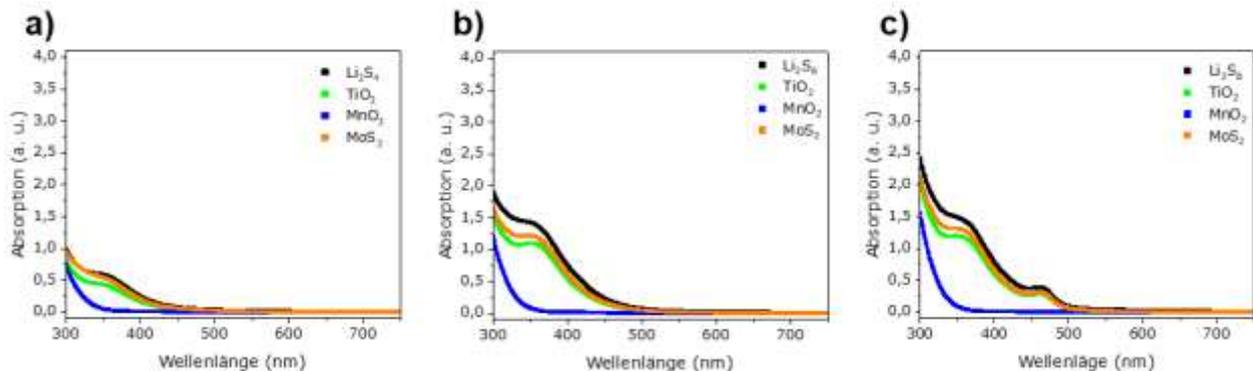


Abbildung 18: Gezeigt sind die UV-VIS-Spektren der Polysulfid-Lösungen und der Proben mit unterschiedlichen ÜMV im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 750 nm. In a) sind die Spektren mit Li_2S_4 , in b) die Spektren mit Li_2S_6 und in c) die Spektren mit Li_2S_8 -Polysulfid-Maßlösungen gezeigt.

Zunächst zeigte sich, dass die unterschiedlichen Polysulfide unterschiedliche Absorptionsbereiche aufweisen. Ebenso war die Intensität der Absorptionspeaks mit zunehmender Kettenlänge deutlich erhöht. So zeigte sich bei Li_2S_4 eine Schulter bei 350 nm und eine generelle Absorption bis zu einer Wellenlänge von ca. 450 nm. Bei Li_2S_6 war die Schulter etwas zu längeren Wellenlängen verschoben, was aber auch durch die deutlich höhere Intensität des Peaks verursacht worden sein kann. Die gemessene Absorption fällt hier aber langsamer ab und es war ein Absorptionsbereich bis ca. 500 nm zu identifizieren. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich hier um einen optischen Übergang, der mit Schwefel-Schwefel-Bindungen korreliert, handelt. Bei Li_2S_8 zeigte sich zwar der gleiche Absorptionsbereich wie bei Li_2S_6 , aber es konnte eine neue Schulter bei 475 nm beobachtet werden.

Die Zugabe von ÜMV verursachte eine drastische Reduzierung der Absorptionsintensitäten in den Spektren. Im Fall des MnO_2 war dieser Effekt so stark, dass er mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnte, da es hier zu einer vollständigen Entfärbung der gelblich-braunen Lösungen kam. Dies ist auch in den Spektren zu beobachten. Während bei der Zugabe von TiO_2 und MoS_2 die Absorption bei den entsprechenden Wellenlängen lediglich etwas verkleinert war, veränderte sich das Spektrum bei der Zugabe von MnO_2 grundlegend. In diesem Fall verschwanden die Schultern zwischen 300 nm und 500 nm gänzlich.

Aus den mittels des Lambert-Beer'schen-Gesetzes bestimmten Polysulfid-Konzentrationen lässt sich nun die Menge des adsorbierten Polysulfids bestimmen. Bei einer Referenzierung auf die Oberfläche der zugegebenen Verbindungen ergaben sich die Adsorptionskapazitäten, die in Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 5: Auflistung der errechneten Adsorptionskapazitäten von TiO_2 , MnO_2 und MoS_2 für die Polysulfide der Kettenlänge Li_2S_x ($x=4, 6, 8$).

Verbindung	TiO_2	MnO_2	MoS_2
Adsorptionskapazität Li_2S_4 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	4,6	28,0	2,4
Adsorptionskapazität Li_2S_6 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	4,7	29,1	3,0
Adsorptionskapazität Li_2S_8 ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	4,8	29,7	2,6

Aus diesen Werten geht hervor, dass MnO_2 die höchste und MoS_2 die niedrigste Adsorptionskapazität der getesteten Verbindungen aufweisen. Auch TiO_2 in der Anatas-Modifikation scheint nur in geringem Maße mit den Polysulfiden zu interagieren.

3.6 Untersuchung des Effekts von Übergangsmetalloxiden auf die Zyklisierungseigenschaften von LSB-Halbzellen

Es finden sich in der Literatur einige Hinweise darauf, dass durch die Einbindung von ÜMV die Ausschwemmung der Polysulfide aus der Kathode reduziert werden kann. Diese beziehen sich aber zum größten Teil auf Schwefel-basierte Elektroden und es wird meistens eine aufwändige Synthese betrieben, um das Aktivmaterial und die ÜMV möglichst als Komposit oder sogar als Kern-Schale Struktur zusammen herzustellen [47]. Im hier verfolgten Ansatz wurden nur kommerziell erhältliche Materialien verwendet. Es wurden Pasten der in Tabelle 6 aufgelisteten Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der hier verwendeten Pasten. Die verwendeten ÜMV waren TiO_2 , MnO_2 und MoS_2 .

Li_2S	PVP	Ruß	ÜMV
78 %	15 %	5 %	2 %

Die hergestellten Elektroden wurden in Halbzellen bei 1 C zyklisiert. Abbildung 19 zeigt den ermittelten Kapazitätserhalt über 200 Zyklen.

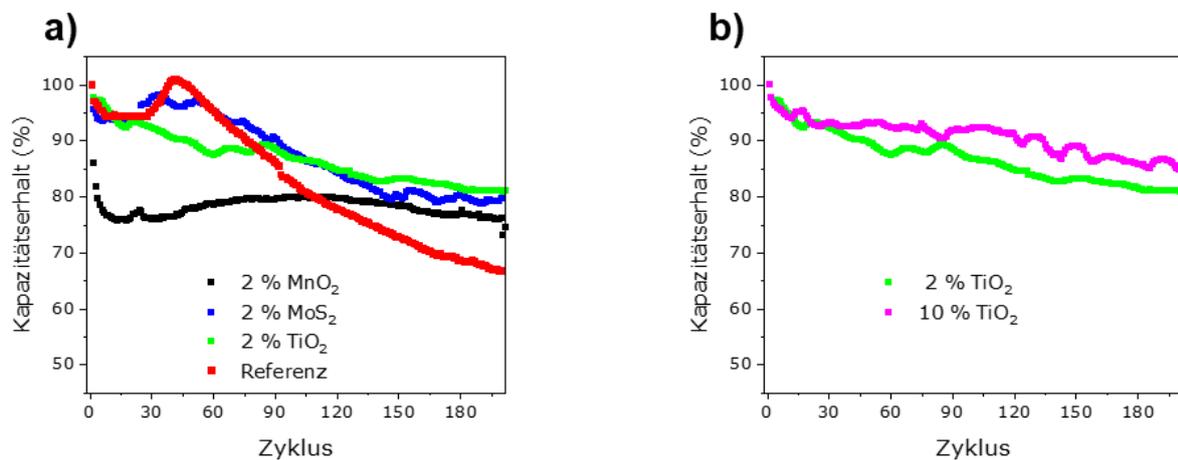


Abbildung 19: Die Grafiken zeigen den Kapazitätserhalt in % über der Zyklenzahl. Die Experimente wurden bei einer Strombelastung von 1 C durchgeführt. Grafik a) vergleicht die Zyklenstabilität von Elektroden, bei denen die verwendete ÜMV variiert wurde und b) zeigt den Vergleich von Elektroden mit unterschiedlicher TiO₂-Beladung.

Wie Abbildung 19a zeigt, wiesen Elektroden ohne ÜMV einen deutlich stärkeren Kapazitätsverlust (33 %) über 200 Zyklen auf. Die Verwendung von 2 % MoS₂ führte zu einer verbesserten Stabilität. Die Kapazität nahm über 200 Zyklen um 21 % ab. Durch die Verwendung von 2 % TiO₂ konnte der Kapazitätserhalt sogar auf 81 % verbessert werden. Das Verhalten der Elektroden mit MnO₂ muss an dieser Stelle genauer betrachtet werden. Trotz der oben gezeigten hohen Adsorptionskapazität für Polysulfide scheint die Stabilität nicht so stark verbessert zu werden, wie bei den anderen ÜMV. Es wurde lediglich ein Kapazitätserhalt von 76 % erreicht. Hierbei fiel auf, dass in den ersten 10 Zyklen 21 % der Kapazität verloren wurden. Dies kann mit der Reaktion des Additivs mit dem Aktivmaterial begründet werden [49]. In den darauffolgenden 190 Zyklen bleibt die Kapazität stabil. Es scheint also trotzdem eine Verbesserung erreicht zu werden.

Eine Erhöhung des TiO₂-Anteils (Abbildung 19b) verbesserte den Kapazitätserhalt um 3 % auf 84 % im Vergleich zur anderen TiO₂-Probe. Da keine entscheidende Verbesserung der Kapazität erreicht wurde, scheint die Reduktion an Aktivmaterial und so an Kapazität nicht vorteilhaft.

Der positive Effekt der ÜMV wurde zudem anhand des Hochstromtests gezeigt, deren Ergebnis in Abbildung 20 dargestellt ist.

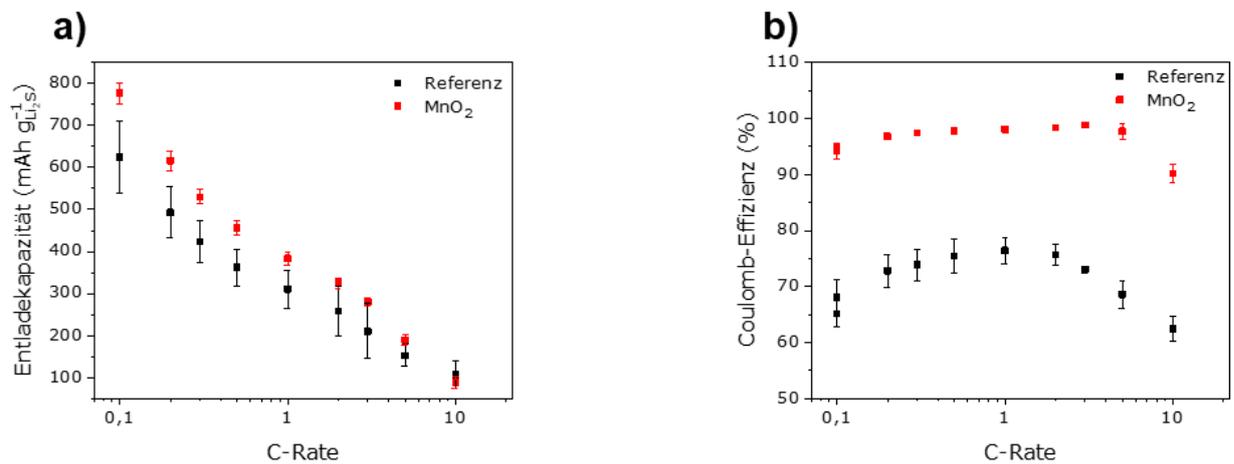


Abbildung 20: In Grafik a) ist die Entladekapazität von Elektroden mit MnO₂ und ohne über die verwendete C-Rate aufgetragen. Grafik b) zeigt die entsprechend erzielten Coulomb-Effizienzen bei den C-Raten.

Die Elektroden mit MnO₂ zeigten bei 0,1 C eine um 99 mAh g⁻¹ höhere Entladekapazität von 777 mAh g⁻¹. Diese deutlich höhere Kapazität kann einerseits mit der Adsorption der Polysulfide erklärt werden, die so in der Kathode gehalten werden. Andererseits konnte von der Gruppe um Linda Nazar die Wirkung von MnO₂ als Redox-Vermittler nachgewiesen werden [49]. Durch diesen Effekt könnte die Aktivmaterialausnutzung verbessert und so die Kapazität erhöht werden.

Der reversible Kapazitätsrückgang bei Erhöhung des Stroms hatte auf Elektroden mit und ohne MnO₂ denselben Effekt. Bei 1 C zeigten Elektroden mit MnO₂ noch 49 % der Ausgangskapazität, Elektroden ohne MnO₂ verloren 54 % der Kapazität.

Ein großer Unterschied zeigte sich in der Coulomb-Effizienz der unterschiedlichen Proben. Die Zugabe von MnO₂ führte zu einer Verbesserung der Effizienz von unter 70 % bei 0,1 C auf 95 %. Diese Verbesserung ist konstant über alle angelegten Stromstärken zu beobachten. Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich die effektive Unterdrückung des Polysulfid-Shuttles.

3.7 Elektrochemische Charakterisierung der synthetisierten Li₂S/C-Komposite

3.7.1 Freistehende Li₂S/C-Fasermatten

Vom Projektpartner UzK wurden Li₂S/C-Fasermatten mit unterschiedlichem Li₂S-Gehalt bereitgestellt (Abschnitt 4.1.). Diese Matten wurden auf einen Durchmesser von 12 mm gestanzt und als freistehende Elektrode in Knopfzellen verbaut. Hierbei zeigten sich die Materialien als sehr spröde, sodass beim Stanzen Teile der Ränder abplatzten. Die Matten waren zudem sehr leicht (0,5 – 3 mg). Bei diesen äußerst kleinen Gewichten muss der Wägefehler im Vergleich zu den anderen Elektroden deutlich größer angenommen werden, sodass die auf die Masse bezogenen Werte einem deutlichen Fehler unterliegen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sind in Abbildung 21 dargestellt.

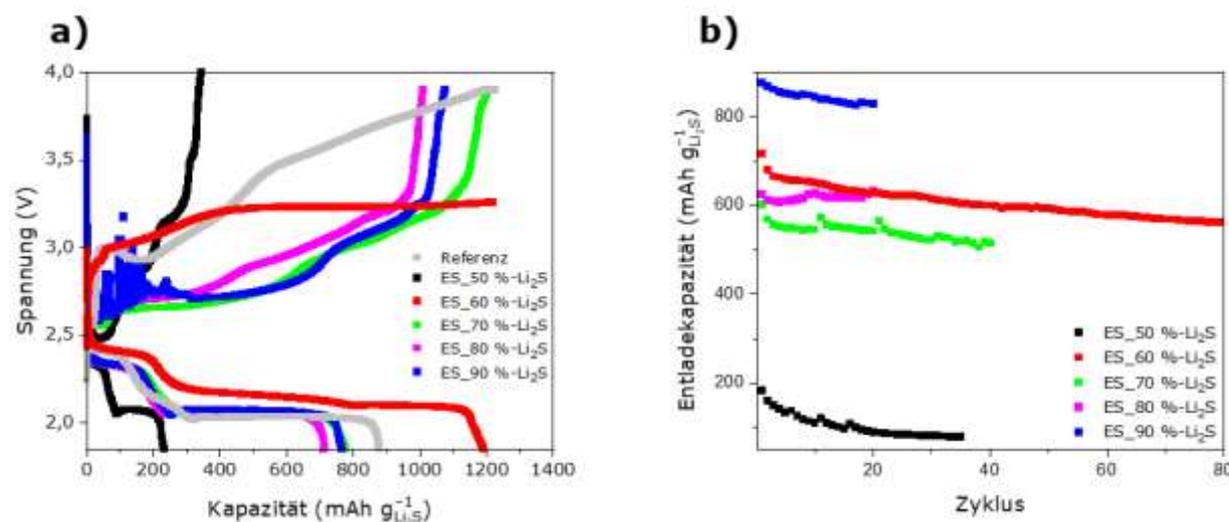


Abbildung 21: Die Grafiken zeigen a) das Spannungsprofil über die Kapazität des ersten Zyklus (0,05 C) und b) Entladekapazität bei 0,1 C über die Zyklenzahl. Es sind die Zyklen bis zum Ausfall der Zellen dargestellt. Als Kathoden wurden hier die freistehenden Matten direkt in Knopfzellen verbaut.

Die Abbildung 21a zeigt die Spannungsprofile des Lade- und Entladevorgangs der einzelnen Zellen im ersten Zyklus aufgetragen über die Kapazität. Die in grau dargestellte Referenzelektrode mit kommerziellem Li₂S zeigte eine durchschnittliche Ladespannung von 3,42 V bei 0,05 C. Das Material mit 50 % Li₂S wies mit 235 mAh g⁻¹ die niedrigste Kapazität auf. Dies war aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts nicht zu erwarten. Eine Erklärung könnte die mechanische Instabilität sein, die zu einer Beschädigung der Elektrode schon während des Zellbaus geführt haben könnte. Unter diesen Umständen könnte der Druck, der auf die Elektrode in der Knopfzelle einwirkt, zu einem Bruch der Fasern geführt haben. Ein vergleichbares Verhalten zeigten die Elektroden mit 70 %, 80% und 90 % Li₂S-Anteil. Sie erreichten Entladekapazitäten zwischen 714 mAh g⁻¹ und 782 mAh g⁻¹ und zeigten Ladespannungen von deutlich unter 3 V (siehe Tabelle 7). Die Elektroden mit einer Beladung von 60 % zeigten hingegen ein besonderes Verhalten. Sie wiesen zwar eine verhältnismäßig hohe Ladespannung von 3,38 V auf, erreichten aber eine Entladekapazität von 1196 mAh g⁻¹. Diese liegt über der theoretisch möglichen Kapazität. Eine mögliche Erklärung ist hier der oben genannte Wägefehler, der bei besonders leichten Elektroden besonders großen Einfluss hat. Es wurde zudem die Zyklenfestigkeit bei 0,1 C untersucht (Abbildung 21b). Es wurden unterschiedliche Zyklenzahlen erreicht, da die Zellen teilweise sehr früh ausfielen. Die beste Zyklenstabilität wurde mit dem Material mit 60 % Li₂S erreicht (78 % über 100 Zyklen). Eine mögliche Ursache könnte eine höhere mechanische Belastbarkeit dieses Materials spielen. Tabelle 7 liefert eine Zusammenfassung der mit den freistehenden Matten erzielten Ergebnisse.

Tabelle 7: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der unterschiedlichen freistehenden Elektroden

Anteil Li ₂ S	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
50 %	235 mAh g ⁻¹	40 % ₃₅	2,96 V	2,05 V
60 %	1196 mAh g ⁻¹	78 % ₁₀₀	3,38 V	2,17 V

Anteil Li ₂ S	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
70 %	782 mAh g ⁻¹	86 % ₄₀	2,19 V	2,14 V
80 %	714 mAh g ⁻¹	99% ₂₀	2,82 V	2,12 V
90 %	769 mAh g ⁻¹	93 % ₂₀	2,77 V	2,13 V

3.7.2 Li₂S/C-Fasermatten mit ÜMV

Auf Basis der guten Lebensdauer der Probe mit 60 % wurde beschlossen, weiterführende Fasermaterialien mit 60 % Li₂S-Anteil herzustellen. Aufgrund der hohen Instabilität der Materialien wurde weiterhin beschlossen, die Fasermatten zu zerkleinern und in einem pastenbasierten Prozess zu Elektroden zu verarbeiten.

Um dem Polysulfid-Shuttle entgegenzuwirken, wurden von der UzK Fasermaterialien hergestellt, die zusätzlich zum Li₂S mit geringen Mengen Titan- bzw. Vanadiumverbindungen beaufschlagt wurden (Abschnitt 4.3.). Die Verwendung von Vanadiumverbindungen erschien hier sinnvoll, da VO₂ auch als Redox-Vermittler aktiv ist [50]. Bei der Kalzinierung des Titan-Präkursors entstand eine Lithium-Titan-Oxid-Phase, während der Vanadium-Präkursor zu einem Vanadylsulfat reagierte. Da nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, welchen Massenanteil die Übergangsmetallverbindungen in den Fasern einnehmen, beziehen sich die Probenamen in diesem Bericht auf den Anteil der Präkursoren in der Spinnlösung. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der GC graphisch dargestellt.

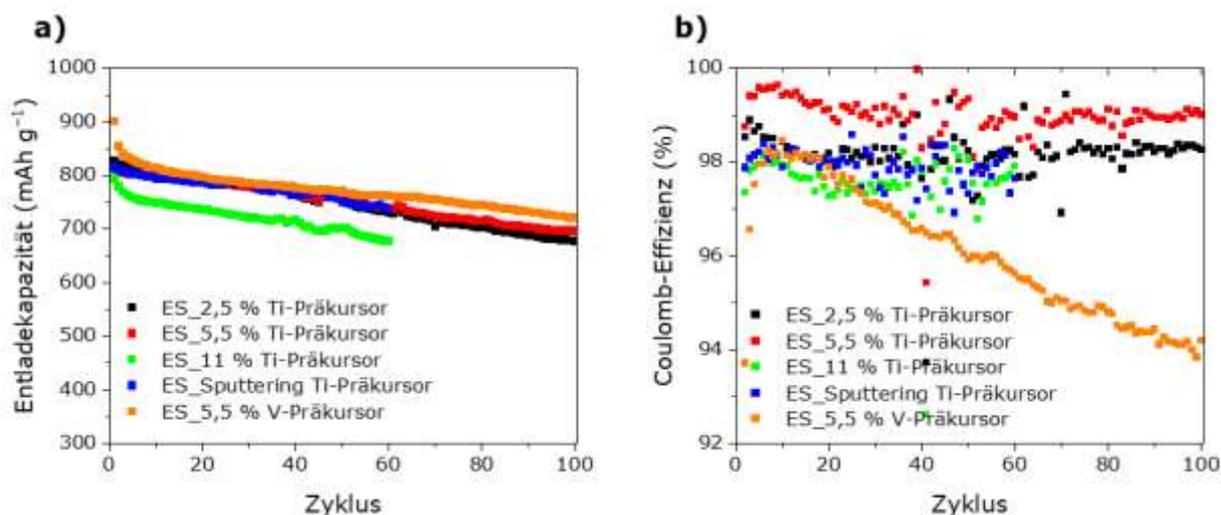


Abbildung 22: Die Grafiken zeigen a) die Entladekapazität über die Zyklenzahl und b) die Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl bei 0,1 C.

Die Materialien mit Titan-Präkursoren zeigten Anfangskapazitäten zwischen 795 mAh g⁻¹ und 830 mAh g⁻¹. Bei der anschließenden Zyklisierung (Abbildung 22a) wiesen die Proben mit 2,5 % und 5,5 % Titan-Präkursor sowie die Probe, auf der der Präkursor mittels eines Sputter-Verfahrens aufgebracht wurde, ein ähnliches, lineares

Degradationsverhalten auf. Es konnte eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität als bei den freistehenden Matten erzielt werden. So erreichte die Probe mit 5,5 % Titan-Präkursor einen Kapazitätserhalt von 86 % über 100 Zyklen und eine Coulomb-Effizienz von über 99 %, was ein Zeichen für eine effektive Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus ist. Die mit 11 % Titan-Präkursor beladene Probe zeigte in den ersten fünf Zyklen einen deutlichen Kapazitätsverlust und ging dann in einen den anderen Proben ähnlichen, linearen Kapazitätsverlust pro Zyklus über.

Die mit Vanadium beaufschlagte Probe erreichte die höchste Anfangskapazität von 900 mAh g^{-1} . Im Durchschnitt lag diese somit 100 mAh g^{-1} höher als bei den vergleichbaren Proben mit Titan, aber in den ersten drei Zyklen verloren die Zellen schon ca. 70 mAh g^{-1} , wodurch diese Verbesserung gegenüber den anderen Proben hinfällig wurde. Dieses Verhalten ist vermutlich mit chemischen Reaktionen der Vanadium-Spezies mit dem Aktivmaterial zu erklären. Dieser Befund wurde durch die über die ersten zehn Zyklen ansteigende Coulomb-Effizienz unterstützt. Dies deutet auf Nebenreaktionen während des Ladevorgangs hin. Nach Erreichen der für dieses Material maximalen Coulomb-Effizienz von 98,5 % fiel diese in den folgenden Zyklen linear ab. Dies könnte ein Hinweis auf einen nicht effizient unterdrückten Shuttle-Mechanismus oder für konstante Nebenreaktionen an der Oberfläche der Vanadium-Verbindungen sein.

Eine tabellarische Übersicht über die diskutierten Materialien ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie die Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der Elektroden mit unterschiedlichem ÜMV-Anteil

Probe	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
ES_2,5 % Ti-Präkursor	830 mAh g^{-1}	81 % ₁₀₀	3,23 V	2,15 V
ES_5,5 % Ti-Präkursor %	814 mAh g^{-1}	86 % ₁₀₀	3,22 V	2,15 V
ES_11 % Ti-Präkursor	795 mAh g^{-1}	85 % ₆₀	3,34 V	2,15 V
ES_Sput. Ti-Präkursor	816 mAh g^{-1}	90 % ₆₀	3,27 V	2,14 V
ES_5,5 % V-Präkursor	900 mAh g^{-1}	80 % ₁₀₀	3,40 V	2,18 V

Bei den hergestellten Elektroden war die höhere Ladespannung bei allen Proben im Vergleich zu den freistehenden Matten auffällig. Verursacht wurde diese vermutlich durch die Verwendung von PVP als Binder-Polymer. PVP stabilisiert Li_2S im ersten Zyklus durch polare Wechselwirkungen.

3.7.3 Inert Elektrogenespinnene $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatten

Zudem wurden Pasten aus Fasermatten hergestellt, die unter inerten Bedingungen gesponnen wurden (Abschnitt 4.2.). Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 gezeigt.

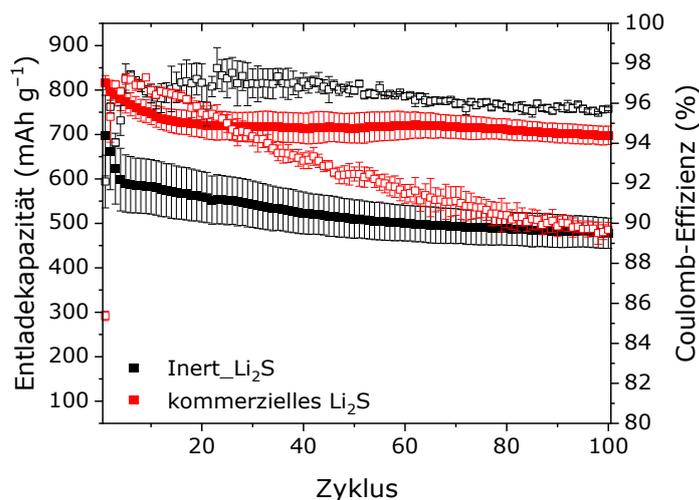


Abbildung 23: Die Grafik zeigt die Entlade Kapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zykluszahl bei 0,1 C der inert gesponnenen Faser-Probe.

Die Elektroden mit den inert hergestellten Fasern zeigten eine deutlich niedrigere Kapazität als Elektroden mit kommerziell erhältlichem Li_2S . Dies könnte zum einen mit einem Wägefehler der sehr leichten Materialien zusammenhängen, aber auch durch eine nicht vollständige Umsetzung zu Li_2S bei der Synthese. Zudem deutete der starke Kapazitätsabfall in den ersten Zyklen auf Nebenreaktionen an der Elektrode hin. Im Vergleich zu kommerziellem Li_2S war die Coulomb-Effizienz deutlich verbessert. Dies könnte auf einen reduzierten Polysulfid-Shuttle hindeuten, was auf eine gute Einbettung der Li_2 -Partikel in die Kohlenstoffmatrix hindeutet.

3.7.4 Kern-Schale $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatten aus coaxialem Elektrosinning

Der Projektpartner konnte darüber hinaus noch Fasern herstellen bei denen Li_2S und Kohlenstoff nicht nur nebeneinander vorlagen, sondern die aus einem Li_2S -Kern und einer Kohlenstoff-Hülle bestanden (Abschnitt 4.4.). Durch die Einkapselung des Li_2S sollte zum einen die elektrische Anbindung verbessert und zudem der Shuttle unterdrückt werden. Die erhaltenen elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt.

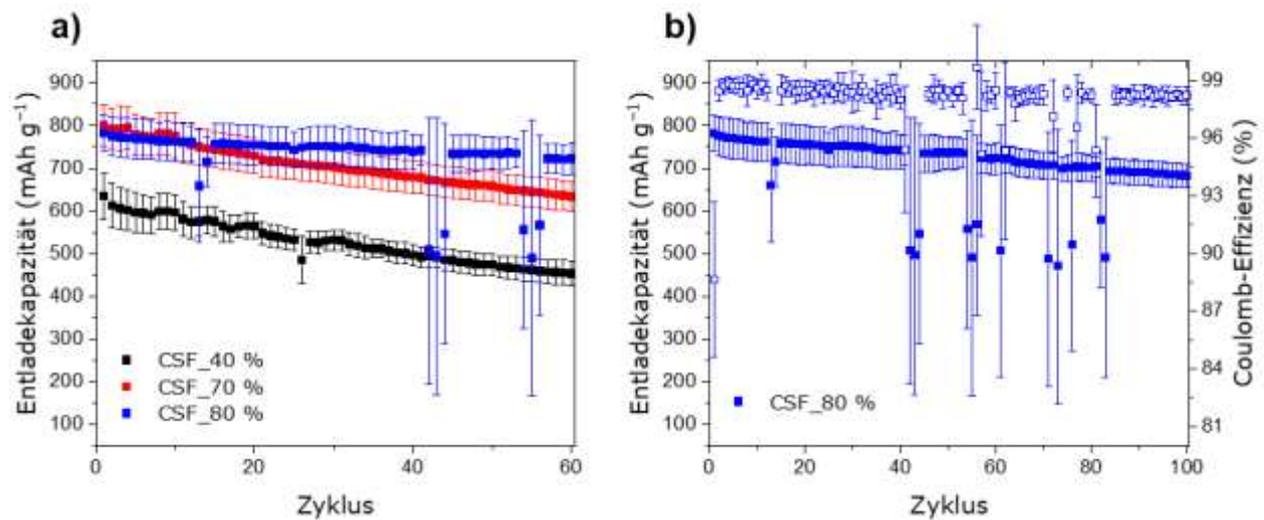


Abbildung 24: Die Grafiken zeigen a) den Vergleich der Entladekapazitäten der Elektroden mit unterschiedlicher Li_2S -Beladung über die Zyklenzahl und b) die Darstellung der Entladekapazität und Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl der Probe mit Fasern, die zu 80 % mit Li_2S beladen waren.

Die Entladekapazität der Materialien mit 70 % bzw. 80 % Li_2S -Anteil lag deutlich höher als die der Probe mit 40 %. Ein Grund könnte hier sein, dass bei einem geringen Li_2S -Anteil die Li_2S -Partikel sehr fein verteilt sind und so leicht aus der Elektrode geschwemmt werden können. Daraus resultiert eine Anfangskapazität von 634 mAh g^{-1} und eine geringer Kapazitätserhalt von 71 % über 60 Zyklen. Bei einem Li_2S -Anteil von 80 % sind die Ankerplätze vermutlich besser erreichbar, was in einer Anfangskapazität von 801 mAh g^{-1} und einem Kapazitätserhalt von 87 % über 100 Zyklen (Abbildung 24b) resultiert. Es konnte eine relativ konstante Coulomb-Effizienz $>98 \%$ erreicht werden.

3.7.5 Kern-Schale $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Nanopartikel

Durch einen hoch-Energie Mahlprozess gelang es dem Projektpartner UzK, Kern-Schale-Partikel herzustellen. Hierbei wurde zunächst kommerzielles Li_2S mit PVP gemahlen und anschließend kalziniert, sodass das PVP zu Kohlenstoff umgesetzt wurde. Diese Probe ist in Abbildung 25 mit $\text{CSP}_{\text{Li}_2\text{S}/\text{PVP}}_{86 \%}$ benannt. Zusätzlich wurden zwei Proben hergestellt, bei denen Li_2SO_4 mit PVP gemahlen und anschließend zu $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ kalziniert wurden. Diese Proben sind mit $\text{CSP}_{\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PVP}}_{72 \%}$ bzw. 84% bezeichnet.

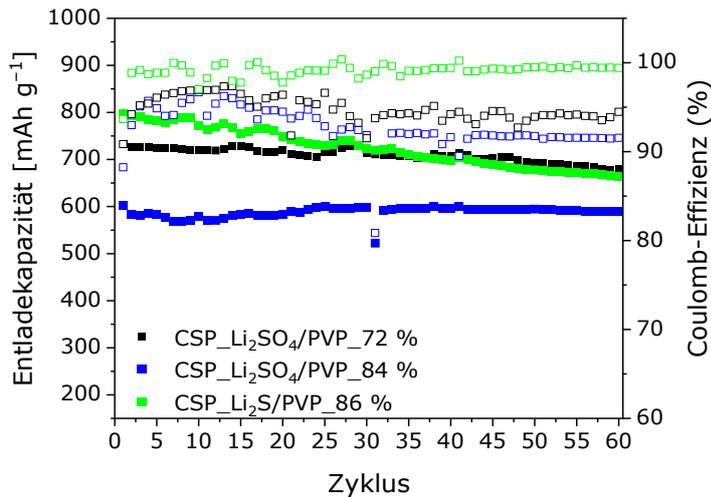


Abbildung 25: Die Grafik zeigt die Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zykluszahl bei 0,1 C der unterschiedlichen Elektroden mit Kern-Schale-Partikeln.

Die Proben, die aus Li_2SO_4 gewonnen wurden, zeigten einen sehr guten Kapazitätserhalt von 92 % bzw. 98 % bei Anfangskapazitäten von 736 mAh g^{-1} bei der Probe mit 72 % und 599 mAh g^{-1} bei der Probe mit 84 % Li_2S -Gehalt. Da die Coulomb-Effizienz jedoch zwischen 92 % und 96 % lag, scheinen während der Zellreaktion Nebenreaktionen stattzufinden. Die Probe mit 86 % kommerziellem Li_2S zeigte eine hohe Anfangskapazität von 800 mAh g^{-1} , erreichte aber nur einen Kapazitätserhalt von 83 % über 60 Zyklen. Dies kann mit sehr kleinen und gut elektrisch angebundenen Partikeln, die aber nicht vollständig umhüllt sind und daher leicht ausgeschwemmt werden können, erklärt werden.

Abschließend wird noch das $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Material, das im Wirbelstromreaktor hergestellt wurde (Abschnitt 4.5.), diskutiert. Die Probe wurde mit Plasma_ $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ bezeichnet und die GC-Ergebnisse sind in Abbildung 26 gezeigt.

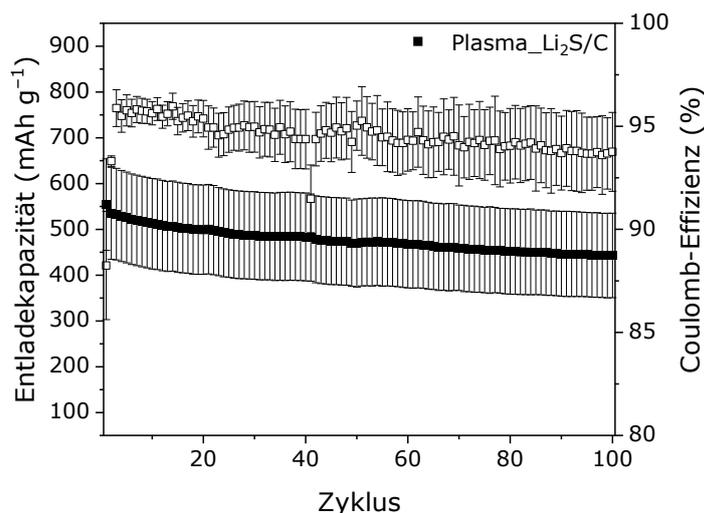


Abbildung 26: Die Grafik zeigt die Enladekapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl bei 0,1 C, der Elektroden mit im Wirbelschichtreaktor hergestellten Partikeln.

Die Werte für die Enladekapazität und Coulomb-Effizienz streuten sehr stark, was mit der sehr geringen Menge an Aktivmaterial begründet werden kann. Es ist fraglich, ob bei der geringen Ansatzgröße eine vollständig homogene Paste und daraus folgend homogen beladene Beschichtung erreicht werden konnte. Zudem ist der Wägefehler unter diesen Voraussetzungen nochmals höher einzuschätzen. Es konnte nur eine niedrige Anfangskapazität von 554 mAh g^{-1} erreicht werden. Zusätzlich zu den angesprochenen Inhomogenitäten der Beschichtung könnte auch das bei der Synthese gebildete Nebenprodukt Li_2CO_3 , das den Aktivmassenanteil nochmals senkt und dessen Einfluss auf die Zellreaktion nicht geklärt ist, eine Ursache für die niedrige Kapazität sein. Die ermittelte Coulomb-Effizienz lag unter 95 %. Dies könnte auf einen stark ausgeprägten Shuttle oder auf anhaltende Nebenreaktionen mit Nebenprodukten der Synthese zurückzuführen sein. Abschließend ist in Tabelle 9 eine Zusammenfassung der erhaltenen elektrochemischen Daten der Kern-Schale-Materialien aufgeführt.

Tabelle 9: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der unterschiedlichen Elektroden mit Kern-Schale-Materialien

Probe	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
CSF-40 %	634 mAh g^{-1}	71 % ₆₀	3,39 V	2,15 V
CSF-70 %	801 mAh g^{-1}	79 % ₆₀	3,29 V	2,15 V
CSF-80 %	781 mAh g^{-1}	87 % ₁₀₀	3,41 V	2,14 V
CSP-Li ₂ SO ₄ -72 %	736 mAh g^{-1}	92 % ₆₀	3,65 V	2,15 V
CSP-Li ₂ SO ₄ -84 %	599 mAh g^{-1}	98 % ₆₀	3,64 V	2,15 V
CSP-Li ₂ S	800 mAh g^{-1}	83 % ₆₀	2,94 V	2,15 V
Plasma-Li ₂ S	554 mAh g^{-1}	85 % ₆₀	3,63 V	2,16 V

3.8 Vollzellenentwicklung

Der Vorteil von Elektroden mit Li_2S als Aktivmaterial gegenüber Schwefel besteht darin, dass die Lithiumquelle der Zelle bereits in der Kathode enthalten ist und somit auf eine Lithium-Metall-Anode verzichtet werden kann. Mögliche Anoden-Materialien sind Graphit, Silizium oder Metalle, die nicht chemisch mit dem sich an der Oberfläche abscheidenden Lithium reagieren.

Voruntersuchungen mit Graphit-Anoden zeigten jedoch, dass im Elektrolyten gelöste Polysulfide eine reversible Ein- und Auslagerung von Li^+ -Ionen verhindern. Die Legierungsbildung von Silizium mit Lithium scheint von dieser Nebenreaktion nicht in gleichem Maße betroffen zu sein. Daher wurden zunächst Li_2S -Si/C-Zellen untersucht. Hier zeigte sich im ersten Zyklus, dass die Aktivierung der Kathoden-Reaktion nicht analog zu der in Halbzellen durchgeführt werden kann. Die Auftragung der Zellspannung über der Kapazität des ersten Zyklus ist in Abbildung 27 gezeigt:

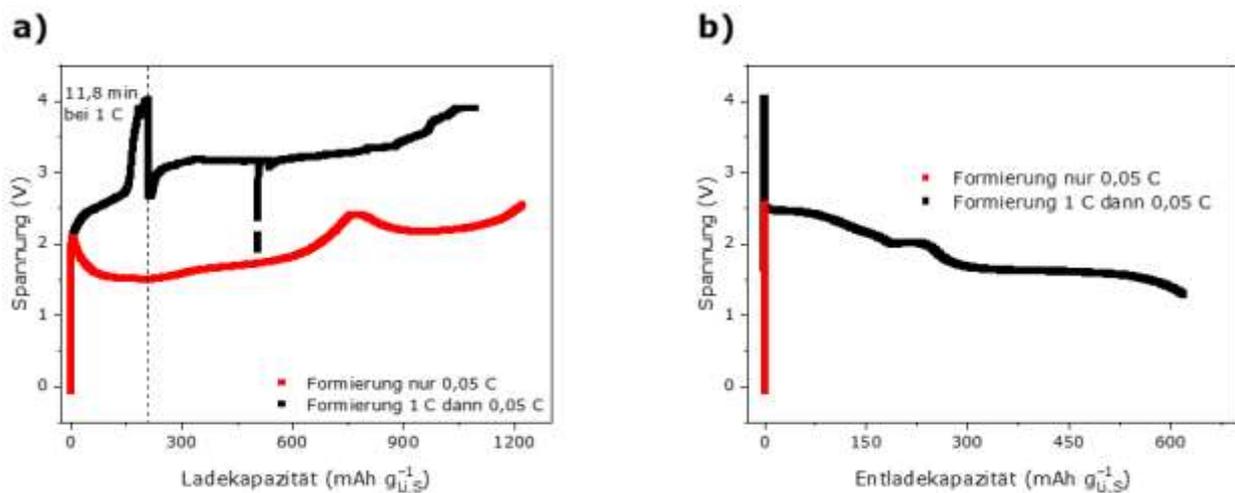


Abbildung 27: Darstellungen der Spannung über die Kapazität des a) Ladevorgangs und b) Entladevorgangs des ersten Zyklus. Hierbei wurde eine Zelle zunächst für 11,8 min mit 1 C geladen und dann bis zum Ende des Vorgangs mit 0,05 C (schwarz) und eine Zelle komplett mit 0,05 C (rot).

Der erste Zyklus wurde in Halbzellen mit 0,05 C durchgeführt. In den hergestellten Vollzellen zeigte sich, dass bei der niedrigen C-Rate keine Aktivierung des Li_2S erfolgte. Die Spannung der Zelle blieb zwischen 2 V und 2,6 V (Abbildung 27a). Bei dieser Spannung wurde vermutlich nur der Elektrolyt zersetzt. Zumindest konnte keine Entladereaktion beobachtet werden (Abbildung 27b). Eine mögliche Erklärung ist, dass die Elektrolytzersetzung an der Si/C-Anode energetisch günstiger ist als die Umsetzung von Li_2S zu Polysulfiden. Die Zellreaktion konnte bei einigen Zellen dadurch aktiviert werden, dass für mindestens 10 min ein Strom von 1 C angelegt wurde. Beim Anlegen dieses höheren Stroms könnte die Nebenreaktion z. B. durch die schnelle Bildung einer Passivierungsschicht auf der Anode zum Erliegen kommen, was die eigentliche Zellreaktion begünstigt. Anschließend wurde der Ladevorgang bei 0,05 C fortgeführt. Das Ergebnis der darauf folgenden Zyklisierung bei 0,1 C ist in Abbildung 28 gezeigt.

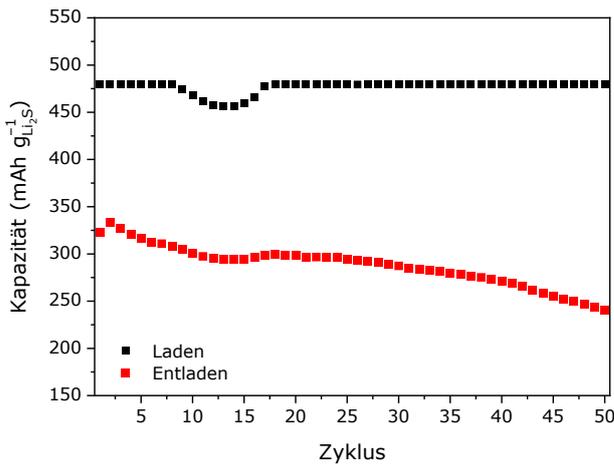


Abbildung 28: Gezeigt sind die Lade- (schwarz) und die Entladekapazität (rot) einer $\text{Li}_2\text{S-Si/C}$ -Vollzelle.

Eine sinnvolle Bildung eines Mittelwerts aus mehreren Zellen war nicht möglich, da zunächst unterschiedliche Zyklenzahlen bis zum Ausfall der Zelle erreicht wurden. Zudem zeigten sich nicht reproduzierbar hohe Kapazitäten. Daher wurde für diesen Bericht exemplarisch eine Zelle ausgewählt. Bei diesen Messungen wurde die maximale Ladekapazität zum Schutz vor Kurzschlüssen limitiert. Dieses Limit wurde bis auf wenige Zyklen auch erreicht, obwohl die Entladekapazität abfiel. Eine Ursache für die konstante Degradation kann in einem stetigen Lithiumverlust bei der Bildung der SEI auf der Anode liegen.

Aufgrund der unzuverlässigen Zellaktivierung im ersten Zyklus und der schlechten Coulomb-Effizienz, wurde Cu-Folie als mögliches Anodenmaterial ausgewählt. An der Oberfläche können Li^+ -Ionen beim Laden der Zelle galvanisch abgeschieden werden, somit ähnelt die Zellreaktion an der Anode dem der Halbzellen. In Abbildung 29 sind die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen und das Spannungsprofil des ersten Zyklus von $\text{Li}_2\text{S-Cu}$ -Vollzellen gezeigt.

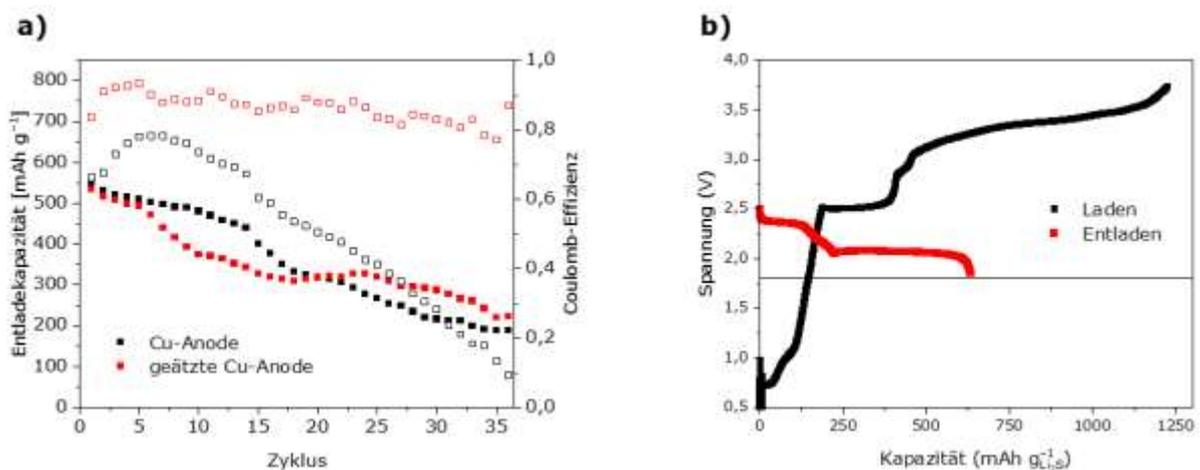


Abbildung 29: Gezeigt sind in a) die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen von zwei $\text{Li}_2\text{S-Cu}$ -Vollzellen. Es wurde eine unbehandelte Cu-Folie (schwarz) und eine zuvor geätzte Cu-Folie (rot) verwendet. In Graphik b) ist das Spannungsprofil des ersten Zyklus dargestellt.

Der erste Zyklus konnte mit Cu-Anoden wieder vergleichbar zu Halbzellen durchgeführt werden. Es wurde kein erhöhter Strom zur Aktivierung benötigt. Die Leerlaufspannung der Li₂S-Cu-Zellen lag bei 0,5 V, was ca. 1,7 V niedriger als bei vergleichbaren Halbzellen ist. Zunächst stieg die Spannung auf 2,5 V an, wo sich ein Plateau ausbildete. Danach stieg die Spannung, wie auch bei Halbzellen auf deutlich über 3,0 V an. Auch diese Zellen zeigten stark abweichende Kapazitäten, daher wurden auch hier keine Mittelwerte für die Graphik verwendet. Es konnte eine Anfangskapazität von 552 mAh g⁻¹ erreicht werden und der Kapazitätserhalt über 36 Zyklen lag lediglich bei 34 %. Das ist ein Zeichen für einen stetigen Lithiumverlust an der Anode. Dies kann durch Nebenreaktionen an der Anoden-Oberfläche verursacht werden. Die Coulomb-Effizienz der Zelle erreichte maximal 78 % nach 6 Zyklen und sinkt dann stark ab auf unter 10 %. Auch dieses Verhalten deutet auf anhaltende Nebenreaktionen hin. Durch die Verwendung einer mit KOH behandelten Cu-Anode zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Coulomb-Effizienz, die nun zwischen 78 % und 93 % lag. Der konstante Kapazitätsverlust ließ sich auf diese Weise jedoch nicht verhindern.

4) Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (UzK)

Die Synthese der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositfasern wurde über zwei verschiedene Elektrosplein-Prozesse realisiert (Abbildung 30). Neben dem uniaxialen Spinnsystem, bei dem das Aktivmaterial zufällig in der Kohlenstoffmatrix eingebracht wurde, konnte auch ein koaxiales System eingeführt werden, das die Synthese von Kern-Schale-Faserstrukturen ermöglichte.

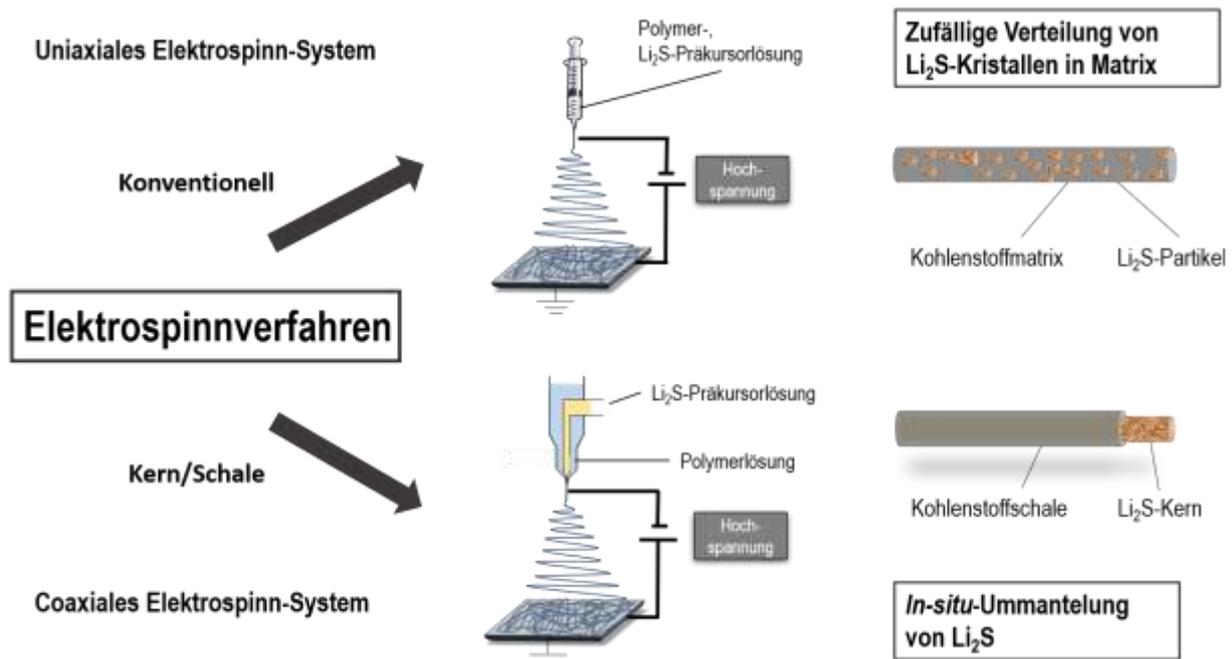


Abbildung 30: Schematische Darstellung der verwendeten uniaxialen und coaxialen Elektrosplein-Systeme.

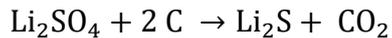
4.1) Zufällige Verteilung von Li_2S -Kristallen in der Kohlenstofffasermatrix durch die Verwendung des uniaxialen Elektrosplein-systems

Das Elektrosplein der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Elektroden erfolgte mit Hilfe einer Spinn-Lösung, die aus dem Präkursor-Salz Li_2SO_4 , PVP als Polymer und einer Wasser/Ethanol-Mischung als Lösungsmittel bestand.

Li_2SO_4 wurde als Vorstufe für das letztendliche Aktivmaterial Li_2S gewählt, da es die Durchführung des Elektrospleinprozesses in Umgebungsbedingungen ermöglichte. Eine inerte Behandlung des Materials war erst nach dem Kalzinierungsschritt nötig, da in diesem das hydrolyseempfindliche Li_2S gebildet wird.

Zusätzlich liegt der Einkaufspreis von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (> 99,0 %; Preis: <0.5 €/g (Merck KGaA, Darmstadt)) deutlich unter dem des kommerziell erhältlichen Li_2S (99,9 %, Preis: ca. 13 €/g (Merck KGaA, Darmstadt)).

Die Umwandlung der elektrogespleinnten $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PVP}$ -Fasern in $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasern erfolgte mit Hilfe der carbothermischen Reduktion in Stickstoff-Atmosphäre. Dabei wurde Kohlenstoff als Reduktionsmittel eingesetzt, wobei CO_2 als Produkt entstand:



(Gleichung 4)

Der benötigte Kohlenstoff wurde durch das formgebende Polymer zur Verfügung gestellt. So konnten durch den uniaxialen Elektrosplein-Prozess freistehende, homogene Faserstrukturen erhalten werden, in denen die Li_2S -Kristalle zufällig in der Kohlenstoffmatrix verteilt waren. Eine kalzinierte Fasermatte der uniaxial-versponnenen freistehenden Fasermatte ist in Abbildung 31a dargestellt. Die Faserstruktur kann anhand der REM-Aufnahme in Abbildung 31b bestätigt werden. Das eingelassene TEM-Bild bestätigt einen Faserdurchmesser von ca. 30 nm.

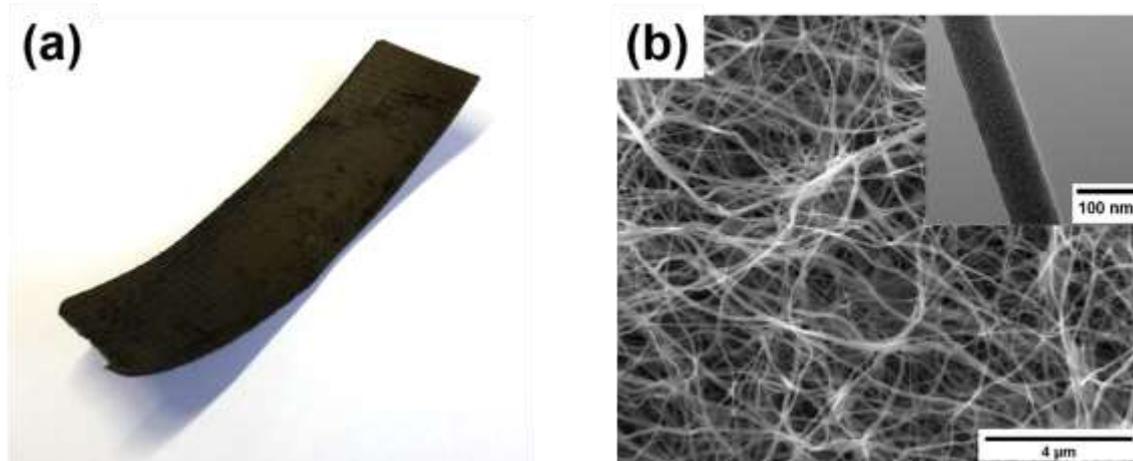


Abbildung 31: (a) Photographie einer kalzinierten elektrosponnenen Fasermatte, sowie; (b) REM-Aufnahme und TEM-Aufnahme (eingesetztes Bild) der elektrosponnenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatte.

Eine erfolgreiche Reduktion des Li_2SO_4 zu einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Struktur konnte mit Hilfe der XRD-Messungen in Abbildung 32a bestätigt werden. Die Reflexlagen der kalzinierten Fasermatte stimmten mit Referenzen für Li_2S (PDF 26-1188) aus der Literatur überein. Zusätzlich wurde die Beladung der Fasermattenkathoden mit Aktivmaterial untersucht. Insbesondere die Auswirkungen einer zunehmenden Li_2S -Beladung auf die Faserstruktur und elektrochemischen Eigenschaften stand im Mittelpunkt dieser Untersuchung. Durch eine stetige Steigerung der Li_2SO_4 -Konzentration in der Spinnlösung konnte der Gewichtsanteil des Li_2S auf 50 %, 60 %, 70 %, 80 % und 90 % gesteigert werden. Die Bestimmung des Aktivmaterial-Anteils erfolgte durch eine thermogravimetrische Analyse, wobei die Gewichtsveränderungen während einer kontrollierten Verbrennung aufgezeichnet werden. In Abbildung 32b ist dies für eine Fasermatte mit der Aktivmaterialbeladung von ca. 80 Gew.-% aufgezeigt.

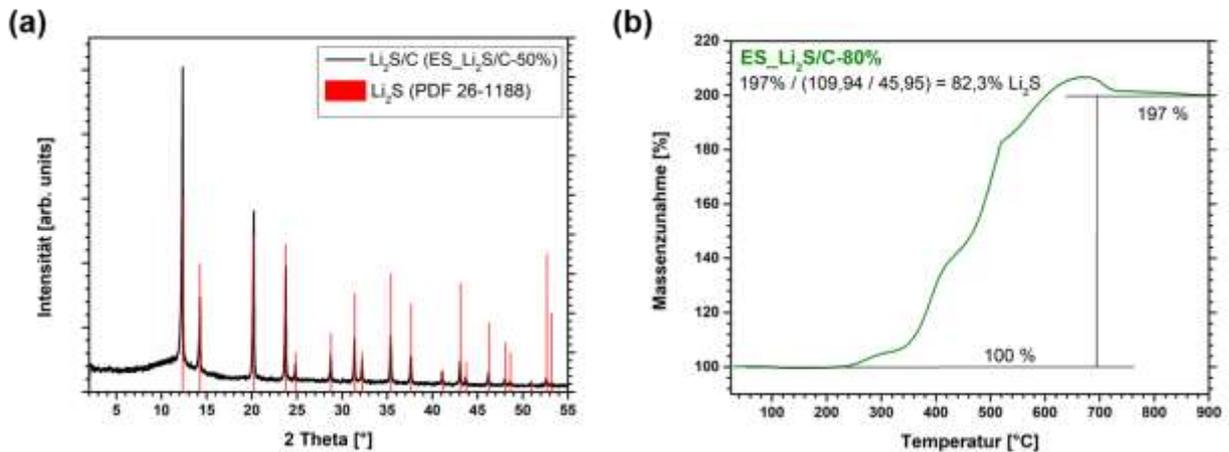


Abbildung 32: (a) XRD-Messung der elektrogesponnenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatte, sowie (b) Thermogravimetrische Messung einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Faserstruktur, wobei ein Massenanteil von 82 % Li_2S ermittelt wurde.

Durch die Verbrennung der kalzinierten Fasern in synthetischer Luft wird Li_2S zu Li_2SO_4 oxidiert, bevor anschließend der Kohlenstoff in Form von CO_2 entweicht und einzig Li_2SO_4 zurückbleibt.



Mit Hilfe der Molaren Massen von Li_2S und Li_2SO_4 wurde anschließend der Gehalt des Li_2S in der Faserstruktur berechnet (Abbildung 32b).

Eine Steigerung des Li_2S -Anteils über 90 Gew.-% hinaus führte zum Verlust der Faserstruktur. Dies ist auf einen zu geringen Anteil des Polymers im Vergleich zum Li_2SO_4 zurückzuführen, wodurch der vollständige Ablauf der carbothermischen Reduktion nicht möglich war. Der gesamte Kohlenstoff des Polymers wurde verbraucht, sodass die Faserstruktur nicht aufrechterhalten werden konnte. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 33a bestätigen die intakte Faserstruktur der elektrogesponnenen Probe mit einem Massenanteil von 90 % Li_2S , sowie den Verlust der Faserstruktur bei weiter gesteigerter Aktivmaterialkonzentration.

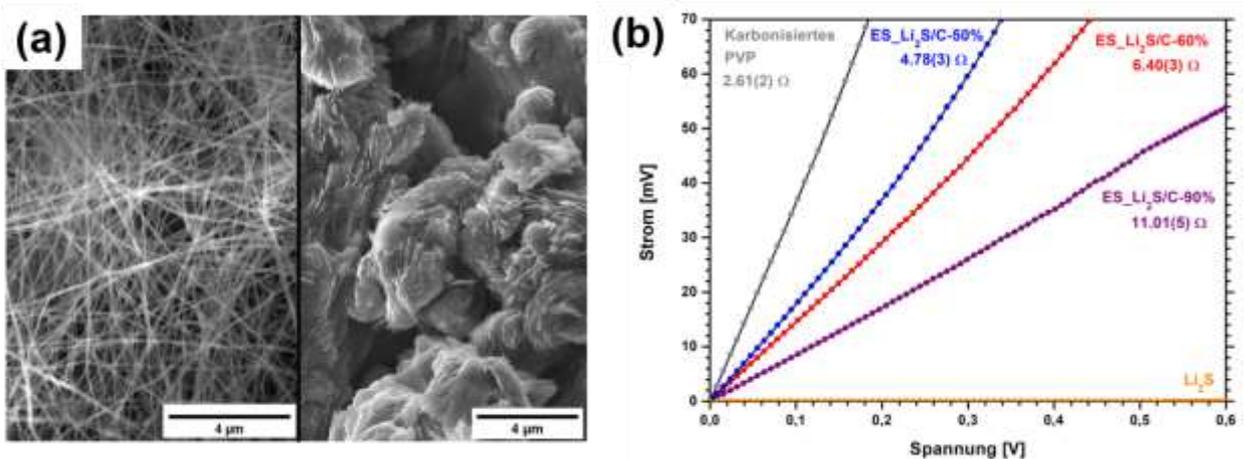


Abbildung 33: (a) REM-Aufnahmen der kalzinierten Proben mit einem Massenanteil von 90 % (links) und > 90 % (rechts), (b) Strom-Spannungs-Kennlinien von Faserstrukturen mit verschiedenen Li_2S -Massenanteilen.

Zusätzlich wurde die Auswirkung der Verringerung des Kohlenstoffgehalts auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Dabei nahm mit Zunahme des Li_2S -Anteils der Widerstand in den freistehenden Matten zu (Abbildung 33b). Dennoch konnte im Vergleich zum reinen, isolierenden Li_2S selbst bei einem geringen Anteil von 10 Gew.-% der Kohlenstoffmatrix immer noch eine stabile Leitfähigkeit aufrechterhalten werden. Dies unterstreicht die Bedeutung des umgebenden Kohlenstoffs, nicht nur als strukturgebende Matrix, sondern auch als essentieller Stromableiter, der einen schnellen und effizienten Ladungsträgertransport ermöglicht.

Eine post-Test Analyse nach 25 Lade- und Entladevorgängen einer elektrogewebenen Fasermatte mit einer Aktivmaterialbeladung von 60 Gew.-% ($\text{ES_Li}_2\text{S/C-60\%}$) wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen vollzogen, um die Auswirkung der zyklisch ablaufenden Lade- und Entladevorgänge auf die Struktur der Fasermatte zu untersuchen. Dabei ist in Abbildung 34 eine im Vergleich zu unzyklisierten Fasermatten gequollt wirkende Morphologie der Fasern zu erkennen. Diese Volumenveränderung kann auf die Zyklisierung und den ständigen Kontakt zum flüssigen Elektrolyten zurückgeführt werden. Strukturelle Defekte oder Bruchstellen der Fasern waren aber nicht auszumachen, womit die erfolgreiche Verwendung als mechanisch und elektrochemisch stabiles, selbsttragendes Kathodenmaterial in LSB bestätigt werden konnte.

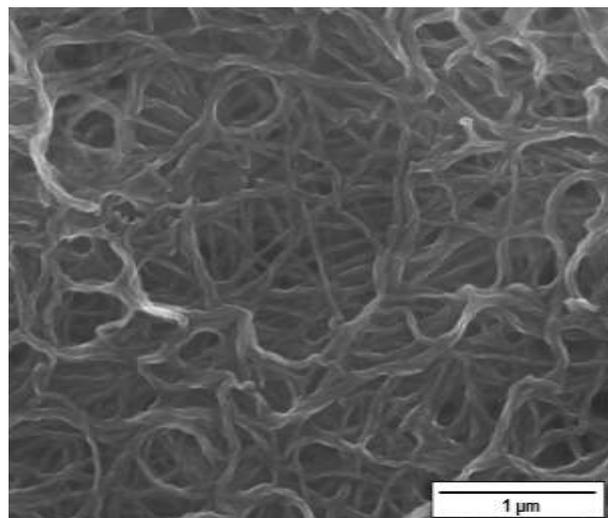


Abbildung 34: Post-Test REM-Analyse einer elektrogewebenen Fasermatte mit einem Aktivmaterialanteil von 60 % ($\text{ES_Li}_2\text{S/C-60\%}$) nach 25 Zyklen.

4.2) Inertes Elektrospinnsystem zur Synthese von uniaxial-elektrogewebenen $\text{Li}_2\text{S/C}$ -Komposit Kathodenmaterialien

Im Vergleich zur Verwendung von Li_2SO_4 als Präkursor-Salz wurden $\text{Li}_2\text{S/C}$ -Komposit-Fasermatten mit Hilfe von kommerziellem Li_2S versponnen. Dafür mussten sowohl die Herstellung der Spinnlösung als auch die Durchführung des Elektrospin-Processes unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Eine entsprechende Anlage wurde konstruiert und,

wie in Abbildung 35 dargestellt, verwendet, wobei wahlweise eine Argon- oder Stickstoffatmosphäre eingestellt werden konnte. Nach dem Spinnprozess konnte der Kollektor samt Shuttle-Kammer in eine Argon-Handschuhbox überführt werden, wo die elektrogesponnene Matte weiterverarbeitet wurde.

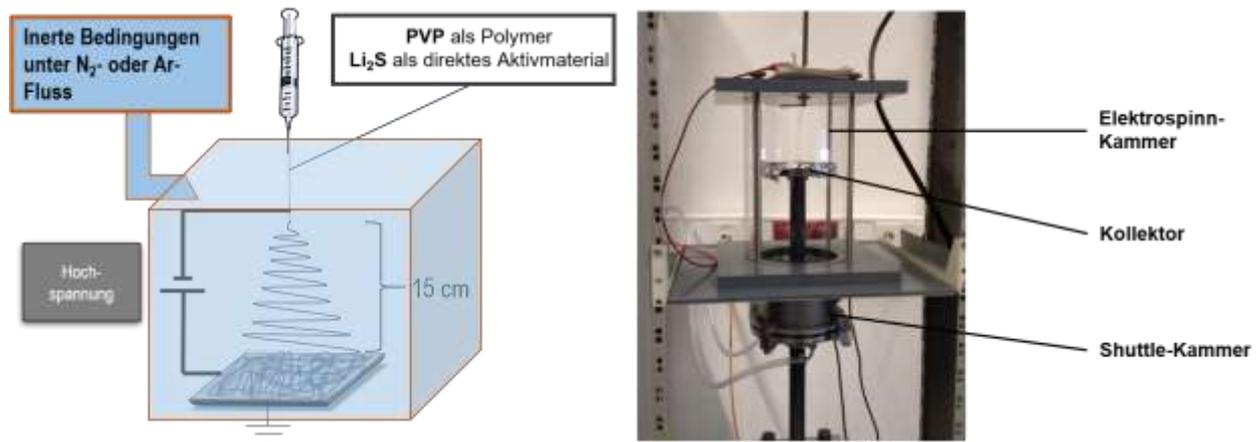


Abbildung 35: Schematische Darstellung und Fotografie einer inerten Elektrospeinn-Anlage.

Die SEM-Aufnahmen der inert gesponnenen und kalzinierten Fasern in Abbildung 36a zeigt kurze Fasern mit stark variierendem Durchmesser von 0,9 - 3,8 μm und einer eher Band-artigen Struktur. Zusätzlich sind deutlich brüchige Strukturen zu erkennen, die einen Einsatz als flexibles Kathodenmaterial einschränken.

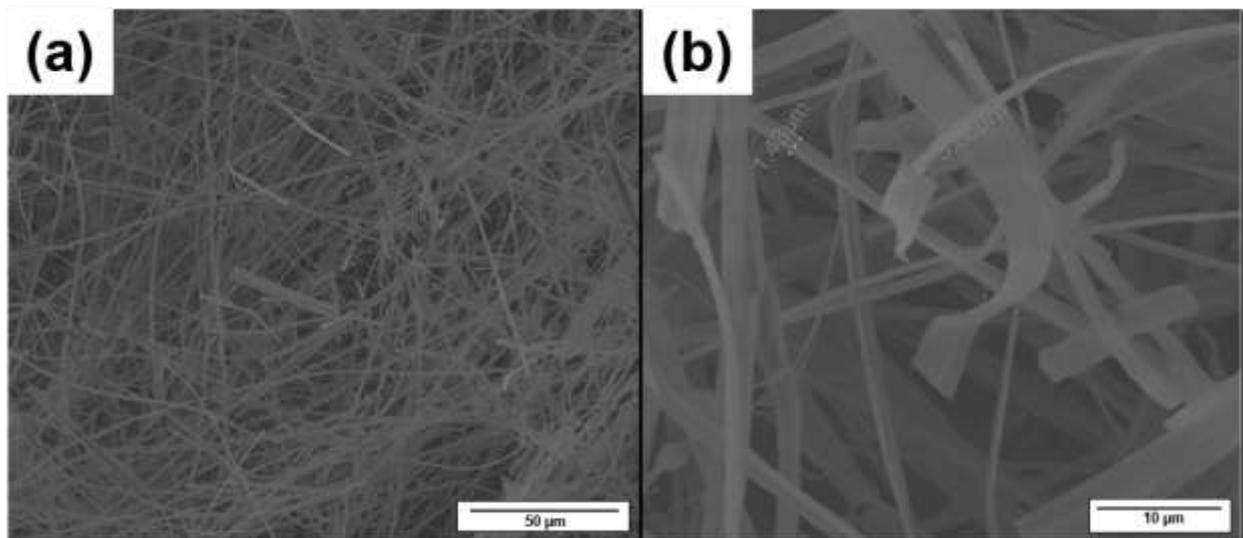


Abbildung 36: (a) und (b) REM-Aufnahmen einer inert versponnenen Fasermatte (Inert-ES_{Li₂S/C-60%})

Die hohe Brüchigkeit der Fasern kann durch das Auslassen des ersten Kalzinierungsschritts bei 280 °C an Luft erklärt werden. Durch die direkte Verwendung von Li₂S in der Elektrospeinnlösung war dies nicht möglich. Daher konnte eine physikalische Verknüpfung des Polymers (engl. *cross-linking*), die während der Kalzinierung unter Umgebungsbedingungen stattfindet und die mechanische Festigkeit und Flexibilität verbessert, nicht eintreten.

Die XRD-Messung in Abbildung 37 zeigt zusätzlich zur Hauptphase des Li_2S weitere Reflexe, die mit den Referenzwerten für Li_2CO_3 (PDF 22-1141) übereinstimmen. Somit scheint der direkte Li_2S -Spinning-Prozess Nebenreaktionen zu begünstigen, die eine Ausbildung dieser zusätzlichen Phase fördern. In weiteren Versuchen konnte der Anteil der Li_2CO_3 -Phase durch zusätzliches Einleiten von Argon an der Oberseite der Kammer und durch die Verringerung der Prozessdauer vom Ansetzen der Lösung bis zum letztendlichen Kalzinierungsprozess verringert werden. Vollständig konnte die Kontamination aber nicht beseitigt werden.

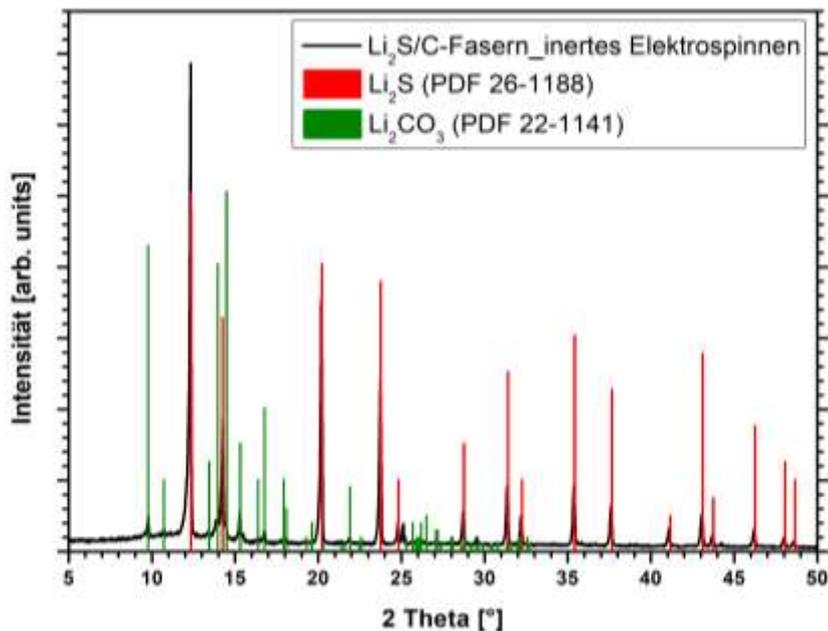


Abbildung 37: XRD-Messung der inert elektrogesponnene $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasern mit zusätzlicher Li_2CO_3 -Phase.

4.3) Einarbeitung von Metalloxiden in die Faserstruktur der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposite zur Verminderung des Polysulfid-Shuttles

Die stetige Verminderung der Kapazität über die Zyklen ist ein typisches Verhalten von LSB und u. a. auf den Polysulfid-Shuttle zurückzuführen. Verschiedene Studien konnten bereits demonstrieren, dass Übergangsmetalloxide, wie TiO_2 und VO_2 durch die Einarbeitung in Batteriepasten die Zyklenstabilität verbessern können [51, 52]. Dabei wird eine starke elektrostatische Anziehungskraft zwischen Schwefel und dem Metall ausgebildet, die Polysulfide abfangen und eine Abwanderung zur Anode verhindert [53].

Für eine verbesserte Anbindung der Metalloxide an das Aktivmaterial wurden Metalloxid-Präkursoren mit PVP und Li_2SO_4 in die Elektrospinnlösung gegeben, bevor diese wie oben beschrieben versponnen wurde. Das direkte Einbringen von Metalloxiden in die Spinnlösung ist nicht möglich, da sich diese absetzen und das Verstopfen einer Elektrospinnnadel verursachen können. Metall-Alkoxide sind die klassischen Metalloxid-

Vorstufen für das Elektrosplennen, aufgrund der schnellen Hydrolyse in wässrigen Systemen aber ungünstig.

Eine synthetische Modifizierung kann die klassischen Alkoxide gegen eine schnelle Hydrolyse schützen (Abbildung 38a), sodass sie für mehrere Tage in wässrigen Lösungen stabilisiert sind.

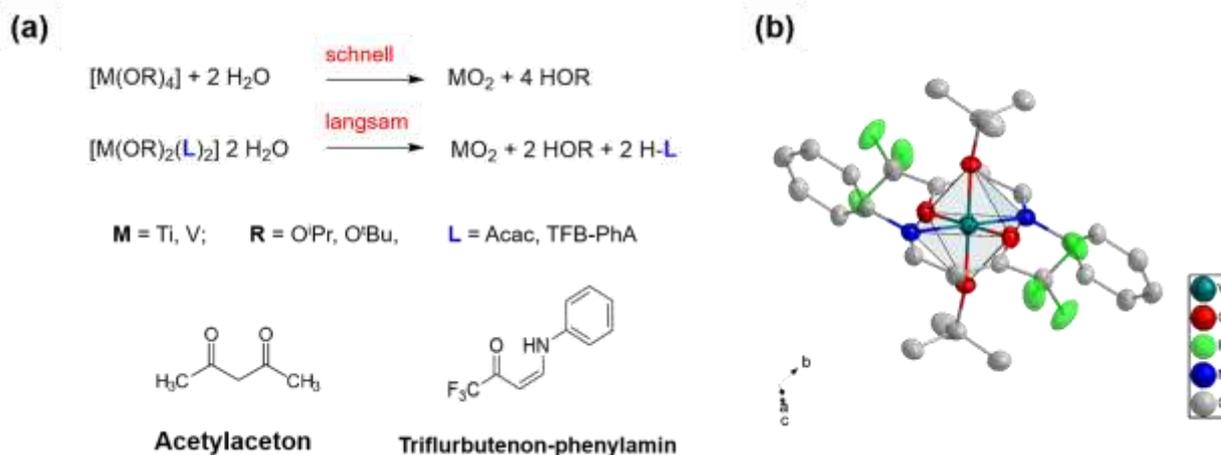


Abbildung 38: (a) Vergleich Hydrolyse homoleptische und heteroleptische Alkoxide, wobei Acetylaceton und Triflurbutenon-phenylamin die Liganden der heteroleptischen Ti- und V- Präkursoren darstellen; (b) Molekülstruktur von V(TFB-Ph)₂(OⁱPr)₂.

So konnten durch den Austausch zweier Isopropoxid-Liganden mit Acetylaceton (Acac) für den Titan-Komplex und Triflurbutenon-Phenylamin (TFB-PhA) für den Vanadium-Komplex aus den homoleptischen Vorstufen Vanadium (IV)-isopropoxid (V(OⁱPr)₄) und Titan(IV)-isopropoxid (Ti(OⁱPr)₄) heteroleptische Metallkomplexe hergestellt werden (Abbildung 38b). Die sterisch anspruchsvolleren Liganden stabilisierten den Komplex und schützten ihn gegen Oxidation und ungewollte Nebenreaktionen. Nach dem Elektrosplennen der Lösung erfolgte die Umsetzung der molekularen Vorstufen zu Metalloxiden im Kalzinierungsprozess. Die Bezeichnung der Proben bezieht sich dabei auf das Mengenverhältnis von Li₂SO₄ als Li₂S-Präkursor zu der entsprechenden Metalloxid-Vorstufe (Tabelle 10).

Tabelle 10: Probenbezeichnung und entsprechendes Gewichtsverhältnis von Li₂SO₄ und Ti(acac)₂(OⁱPr)₂ in einer 4 ml umfassenden Elektrosplennlösung.

Probenbezeichnung	Zugabe Li ₂ SO ₄	Zugabe Ti(acac) ₂ (O ⁱ Pr) ₂	Gewichtsverhältnis
ES_Li ₂ S/C-60%	180 mg	-	-
ES_Li ₂ S/C-60%_9:0,25	180 mg	5 mg	9 zu 0,25
ES_Li ₂ S/C-60%_9:0,5	180 mg	10 mg	9 zu 0,5
ES_Li ₂ S/C-60%_9:1	180 mg	20 mg	9 zu 1

In Abbildung 39 sind die XRD-Messungen der kalzinierten Fasermatten aufgetragen, in die zum einen der $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ - und zum anderen der $\text{V}(\text{TFB-Ph})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ -Präkursor eingebracht wurde. Neben der Li_2S -Phase, ist in Abbildung 39a) $\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,66}\text{O}_4$ (PDF 26-1198) und in Abbildung 39b) VOSO_4 (PDF 85-0505) als zusätzliche Phase auszumachen, die sich durch den Eintrag der verschiedenen Präkursoren bildeten.

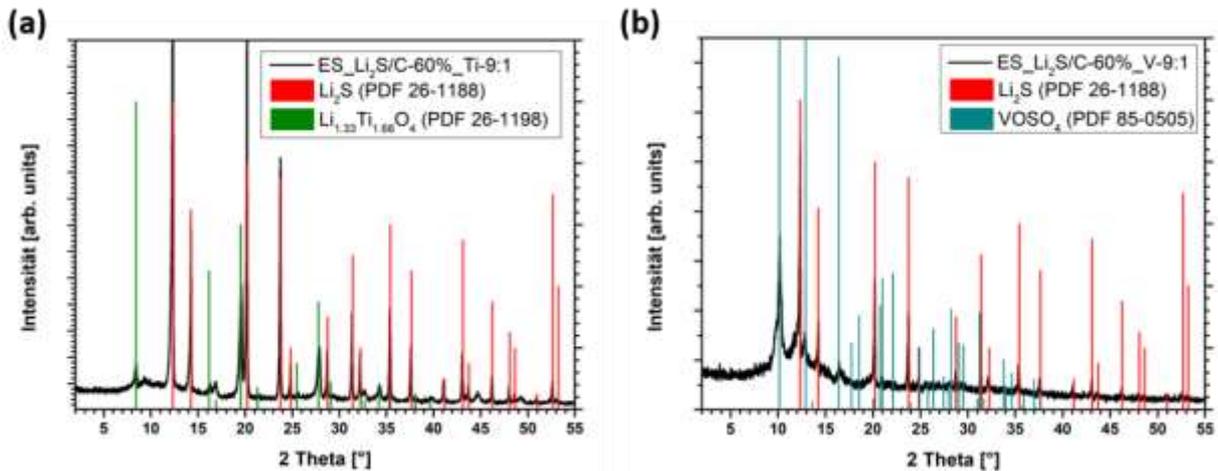


Abbildung 39: XRD-Messungen der kalzinierten, elektrogesponnenen Fasermatte mit eingebrachtem Metalloxid-Präkursor (a) $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ und (b) $\text{V}(\text{TFB-Ph})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$.

Um die Auswirkungen der zusätzlichen Phase auf die Faserstruktur zu untersuchen, wurden REM-Messungen durchgeführt. So ist in Abbildung 40a) die kalzinierte Fasermatte mit einem Verhältnis des Li_2SO_4 zur $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ -Vorstufe von 9:1 aufgezeigt. Es sind poröse Fasern mit einem Durchmesser von 20-30 nm auszumachen, an deren Oberfläche kleine, rundliche Partikel zu erkennen sind, die mit einer Erhöhung der Präkursor-Konzentration in ihrer Anzahl zunahmten. Zusätzliche TEM-Aufnahmen in Abbildung 40b) bestätigen einen Durchmesser der Partikel von 10-20 nm und eine Integration in die Struktur der Fasern. Somit konnte mittels der Einarbeitung von heteroleptischen Metall-Alkoxid-Präkursoren in die Spinnlösung und das anschließende Verspinnen und Kalzinieren eine erfolgreiche Anbindung der Metalloxide an bzw. in die Kohlenstoffmatrix erfolgen. Dies ermöglicht ein effizientes Abfangen der Polysulfide während der Zyklisierung der Kathodenmaterialien. Die Zyklisierungsergebnisse von Elektroden mit diesen Materialien finden sich in Abschnitt 3.7.2.

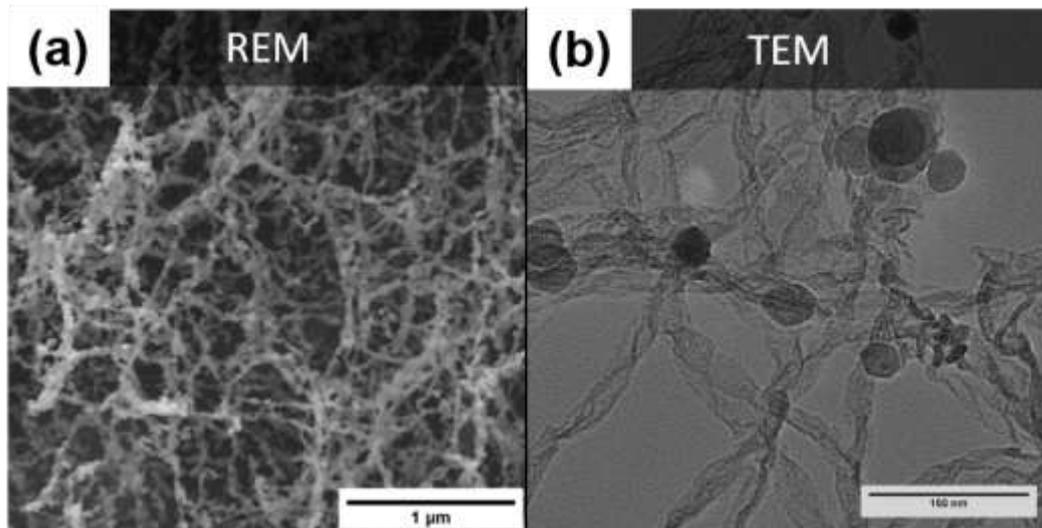


Abbildung 40: (a) REM-Aufnahmen von ES_Li₂S/C-60%-Fasermatten mit Ti(acac)₂(O'Pr)₂-Vorstufe im Verhältnis von 9:1 von Li₂SO₄ zu Ti(acac)₂(O'Pr)₂-Präkursor; (b) TEM-Aufnahmen der ES_Li₂S/C-60%-Ti-9:0,5 Fasermatte.

4.4) Kern/Schale Li₂S/C-Faserstrukturen durch die Verwendung eines coaxialen Elektrospinnsystems

Ein großer Vorteil bei der Verwendung des coaxialen Elektrospinnsystems ist die vollständige Ummantelung des Aktivmaterials mit Kohlenstoff. Diese wird durch die Verwendung einer coaxialen Elektrospinn-Nadel realisiert, wobei durch den äußeren Kanal eine reine Polymerlösung und durch die innere Nadel eine Lithiumsulfid-Präkursor-Lösung gepumpt wird. Nach der Kalzinierung wird der Li₂S-Kern nahezu vollständig von Kohlenstoff umgeben. Dies sorgt für eine gute elektrische Anbindung des Li₂S und schirmt es gleichzeitig von dem Elektrolyten ab. Die Kohlenstoffhülle ist durchlässig für Li⁺-Ionen stellt aber eine Barriere für die Ausschwemmung von Polysulfiden dar. So sollte der Shuttle-Effekt deutlich reduziert werden.

Es konnten ausgedehnte Faserstrukturen erhalten werden, wobei die Fasern einen Durchmesser von ca. 120-160 nm aufwiesen. Die Reduktion des Li₂SO₄ zu Li₂S erfolgte kongruent zum coaxialen Elektrospinnsystem und konnte erfolgreich umgesetzt werden.

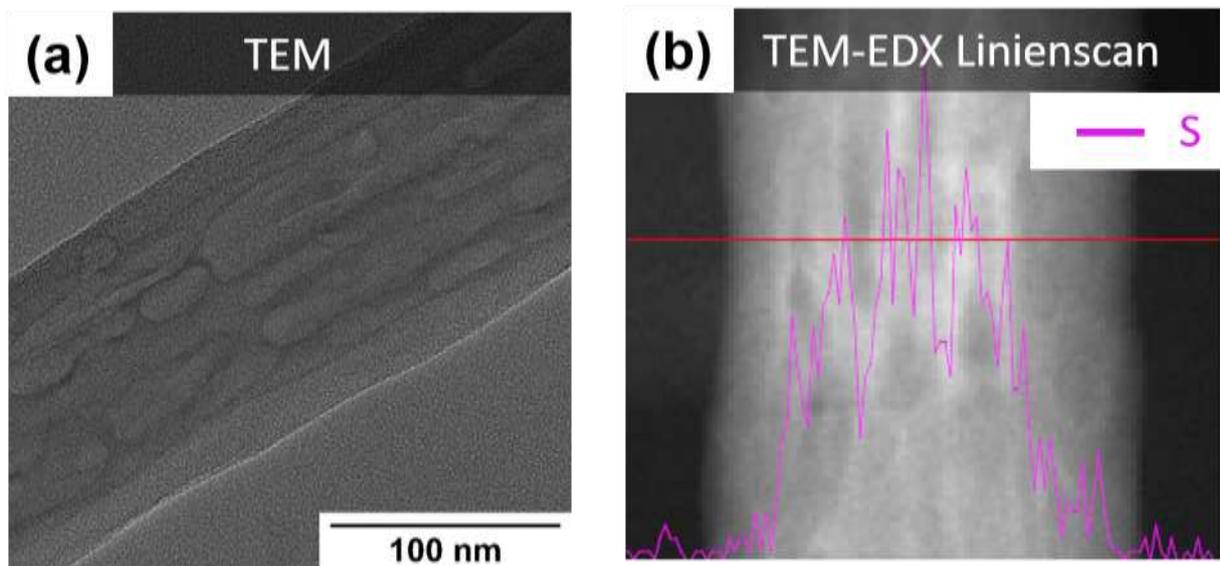


Abbildung 41: TEM- und TEM-EDX Linienscan-Messungen der Kern/Schale-Komposit-Fasern (CSF_Li₂S/C-80%).

Kern/Schale-Strukturen sind nur anhand von TEM-Messungen nachweisbar, da mit Hilfe der Transmissionselektronenspektroskopie bereits kleine Unterschiede in der Elektronendichte und somit in der Zusammensetzung innerhalb einer Faser aufgezeigt werden können. In Abbildung 41a ist eine TEM-Aufnahme der coaxial-elektrogesponnenen Fasern aufgezeigt. Die veränderten, dunkleren Strukturen in den mittleren Bereichen der Faser deuten auf eine dichtere Struktur hin, wodurch auf die Anwesenheit des Aktivmaterials im inneren Kern geschlossen werden kann. Ein weiterer Nachweis konnte mit Hilfe eines EDX-Linienscans (energiedispersive Röntgenanalyse) in Abbildung 41b erbracht werden, wobei die Faser entlang der roten Linie auf die Zusammensetzung analysiert wurde. Der violette Kurvenverlauf zeigt, in welchem Bereich der Faser wieviel Schwefel enthalten ist. Da Schwefel nur in den mittleren Bereichen der Fasern detektiert werden konnte, bestätigt dies die erfolgreiche Synthese einer Kern/Schale-Struktur.

4.5) Synthese von Li₂S/C-Partikeln mit Hilfe eines Plasma-unterstützten Wirbelschichtreaktors

Die Ummantelung von Li₂S-Partikeln mit im Plasma synthetisiertem Kohlenstoff ist eine weitere Möglichkeit, das Aktivmaterial von LSB vor dem Auswaschen von Polysulfiden zu schützen, die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und somit das System effizienter zu machen. Die Ummantelung der Li₂S-Partikeln erfolgte dabei mit Hilfe einer Gasphasenabscheidung in einem Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktor (PECVD-FBR; eng. *plasma enhanced chemical vapor deposition - fluidized bed reactor*).

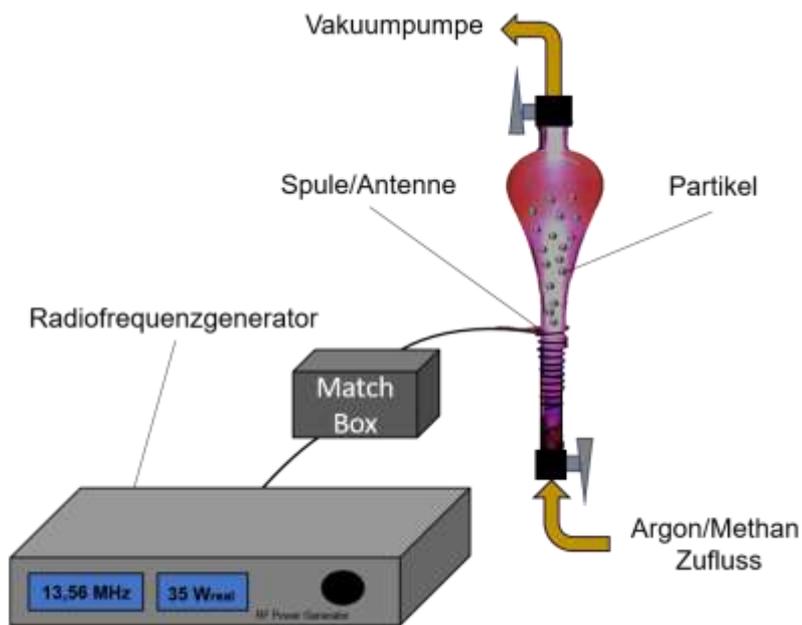


Abbildung 42: Fotografie sowie schematische Darstellung des Wirbelstromreaktors.

Der Wirbelstromreaktor ist so ausgelegt, dass Argon als Trägergas mit dem für die Abscheidung geeigneten Präkursorgas (Methan) eingeleitet wird. Das Gas hält die eingebrachten Partikel in Schwebe. Durch das Zünden des Plasmas wird das Argon ionisiert und Methan zu Kohlenstoff umgesetzt, der sich dann in Form einer dünnen Beschichtung auf der Oberfläche der Li_2S -Partikel abscheidet. Die Ionisierung des Gases und somit die Zündung des Plasmas erfolgt mit Hilfe eines Radiofrequenzgenerators und einer Spule (Antenne), die um die Reaktorkammer gelegt wird und ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Dies wird als ICP (engl. *inductively coupled plasma*) bezeichnet. Abbildung 42 zeigt eine schematische Darstellung des Reaktoraufbaus sowie eine Fotografie des Aufbaus bei gezündetem Plasma. Als Ausgangsprodukt diente kommerzielles Li_2S , dessen Partikel mit Hilfe einer Kugelmühle auf durchschnittlich 40 nm verkleinert wurden, bevor sie in den Reaktor eingebracht wurden.

Abbildung 43 (a) und (b) zeigt die Partikel vor und nach der Behandlung im Wirbelstromreaktor. Bei gezündetem Plasma konnte innerhalb weniger Minuten eine Farbveränderung der weißen Li_2S -Partikel in ein dunkles Grau beobachtet werden.

Dabei war es entscheidend, dass die Zusammensetzung des Li_2S durch die Plasmabehandlung nicht verändert wurde. Anhand von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass nach der Plasmabehandlung die Lage der Reflexe den Referenzwerten des Li_2S (PDF 26-1188) entsprachen und keine zusätzlichen Reflexe auftraten.

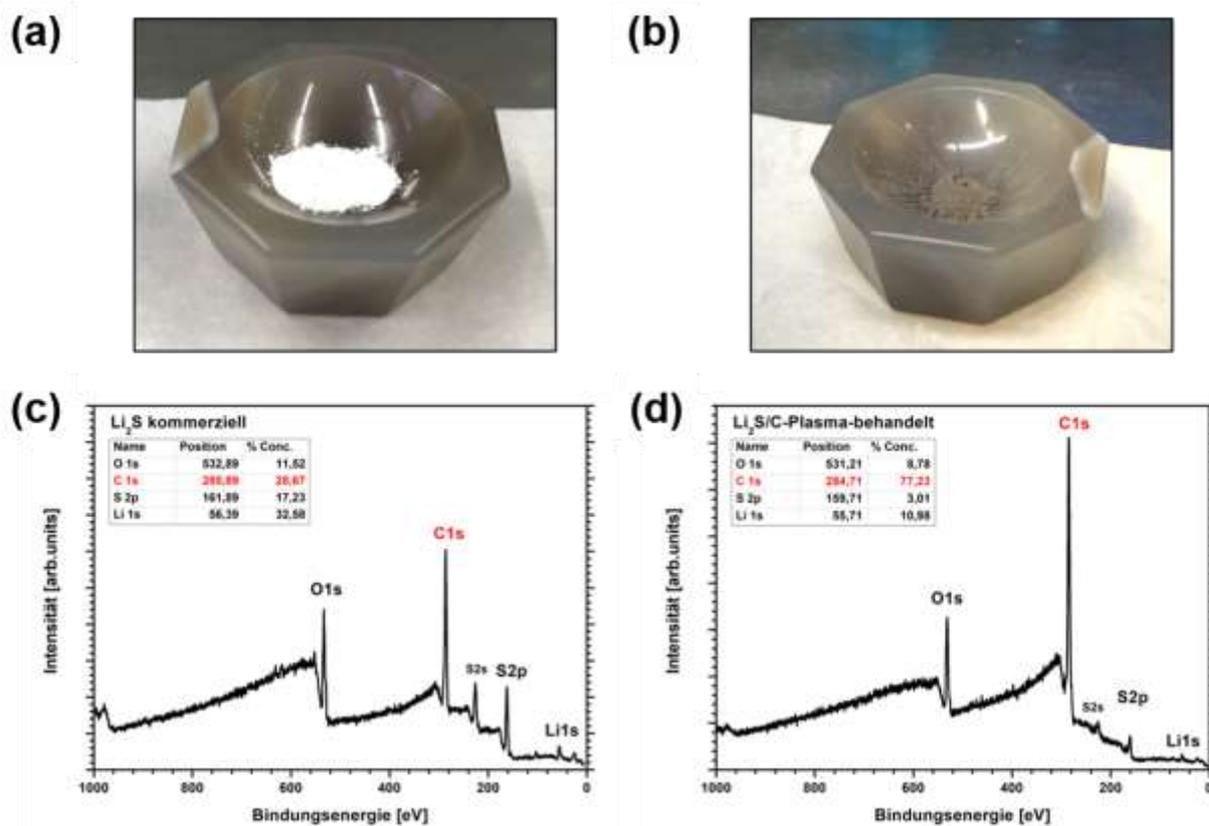


Abbildung 43: Vergleich der Li₂S-Partikel anhand von photographischen Aufnahmen und XPS-Messungen vor (a) und (c) sowie nach (b) und (d) der Plasma-Behandlung.

XPS-Messungen zur Untersuchung der Zusammensetzung an der Oberfläche der Partikel zeigten eine Zunahme des Kohlenstoff-Anteils nach der Plasma-Behandlung von 38,7 At.% auf 77,2 At.% (Abbildung 43 (c) und (d)). Dies bestätigt eine erfolgreiche Beschichtung der Partikel mit Kohlenstoff. Anhand der thermogravimetrischen Analyse konnte dabei ein Li₂S-Anteil von 82 Gew.-% ermittelt werden, womit der aufgetragene Kohlenstoff-Anteil ca. 18 Gew.-% der Li₂S/C-Partikel ausmachte.

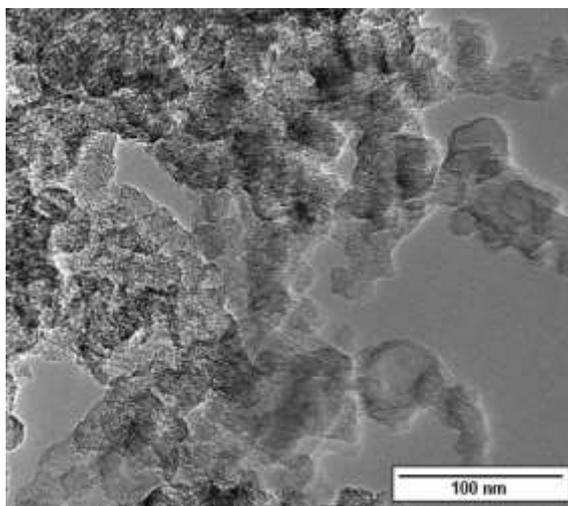


Abbildung 44: TEM-Aufnahme der Plasma-behandelten Li₂S-Partikel.

Zusätzlich wurden TEM-Messungen durchgeführt, um einen genaueren Einblick in die Struktur der beschichteten Li_2S -Partikel zu erhalten. Die Partikel in Abbildung 44 weisen eine Größe von ca. 30-50 nm auf und liegen teilweise agglomeriert vor. Die dunkleren Verfärbungen in den Randbereichen deuten auf eine veränderte Struktur im Vergleich zu den mittleren Bereichen der Partikel hin und lassen auf eine Beschichtung von nur wenigen Nanometern schließen. Allerdings scheint es keine homogene Ummantelung zu sein, sodass in manchen Bereichen keine Beschichtung vorliegt.

Unter Berücksichtigung aller Analysemethoden kann ein Auftrag des Kohlenstoffs auf die Li_2S -Partikel bestätigt werden. Allerdings scheint eine Modifikation des Plasma-Prozesses notwendig zu sein, um eine homogene Beschichtung der Partikel zu gewährleisten.

5) Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE)

5.1) Experimenteller Teil

5.1.1) Elektrodenherstellung

Als Aktivmaterial auf der Anode kommt ein kommerziell verfügbares Si/C-Komposit zum Einsatz. Bei diesem Material sind Silizium-Nanopartikel mit Graphen-Nanoplättchen ummantelt und mit diesen verbunden. Der Siliziumgehalt kann zwischen 25-67 Gew.-% liegen. Für dieses Projekt wurden Komposite mit 25 Gew.-% und 67 Gew.-% verwendet und gegebenenfalls Graphit beigegeben.

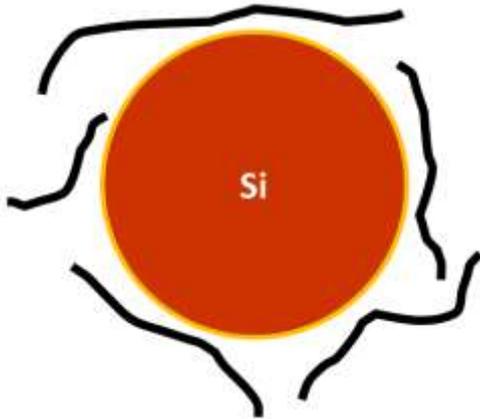


Abbildung 45: Prinzipielle Struktur des kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits

Die Elektrodenpräparation ist schematisch in Abbildung 46 dargestellt. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Als Lösungsmittel wird in der Regel eine Mischung aus 96 Gew.-% Wasser und 4 Gew.-% Ethanol verwendet und als Binder wird Polyacrylsäure eingesetzt. Die Lösungsmittelmasse beträgt ca. 6 g. Im Anschluss wird der Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren, wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von ca. 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial beigegeben. Zunächst erfolgt die Zugabe des Si/C-Komposit und eine weitere Ultraschallbehandlung bei ca. 30 W für 2 x 1,5 min. Danach erfolgt die Zugabe des Graphits und die Vermischung der Komponenten mittels Turbomischer über die Dauer von 3 h bei einer Drehzahl von 5000 min⁻¹. Während der gesamten Prozessdauer wird das Probengefäß mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt.

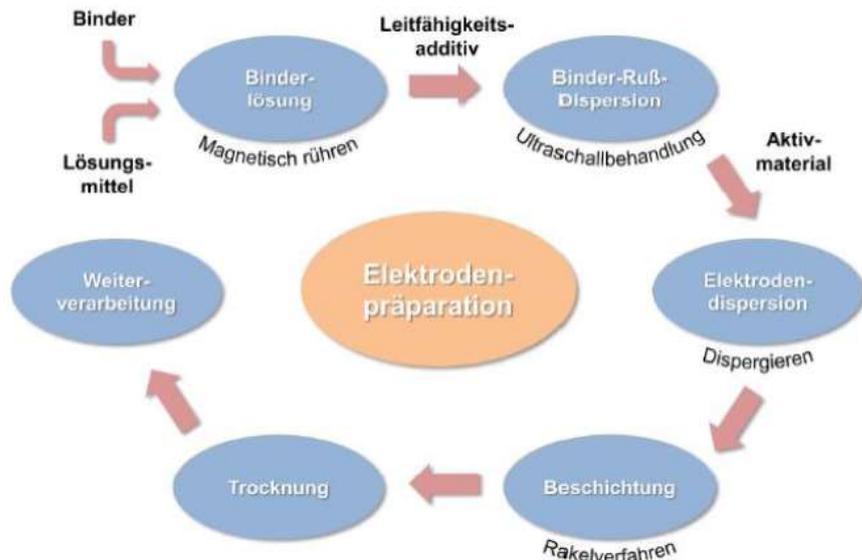


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation

Die hergestellte Elektroden dispersion wird mit Hilfe einer justierbaren Rakel auf einem automatischen Filmaufzieher mit einer Geschwindigkeit von 50 mm s^{-1} auf die Stromabnehmer appliziert. Die Nassfilmdicke beträgt in der Regel $60 \mu\text{m}$. Nach der Beschichtung werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für 8 h unter Vakuum getrocknet. Mittels Laserschneidverfahren werden die Elektroden kreisrund auf einen gewünschten Probendurchmesser von 12 oder 15 mm zugeschnitten. Abschließend werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h im Vakuum getrocknet und unmittelbar danach in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert und dort gelagert. Für die elektrochemischen Untersuchungen werden in der Regel immer drei Elektroden verbaut und daraus der Mittelwert genommen.

Während der Lithierung und Delithierung von Silizium kommt es zu einer erheblichen Volumenveränderung von bis zu 370 % [54]. Diese Volumenänderung wirkt sich auf die Stabilität der Solid Electrolyte Interface (SEI) aus. Die SEI wird aufgrund des niedrigen Potentials von Silizium während der Lithierung gebildet. Während der Lithierung nimmt die Dicke der SEI zu und es kommt aufgrund der Volumenänderung des Materials und der damit verbundenen mechanischen Belastung zur Schädigung der SEI-Schicht. Diese Rissbildung schreitet im Zyklisierungsverlauf weiter voran. Daraus resultierend muss die SEI an dem wieder frei zugänglichen Teil der Partikeloberfläche während der nächsten Lithierung erneuert werden. Dies führt zu einem Aufzehren der Elektrolytkomponenten und zum irreversiblen Verlust von Lithium. Außerdem kann es zur Isolation von elektrochemisch aktiven Elektrodenkomponenten führen, was schlussendlich zur Elektroden degradation und einem signifikanten Kapazitätsverlust während der Zyklisierung führt [55]. Dieser Zyklus der SEI-Bildung, Schädigung der SEI und deren Rekonstruktion ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt.

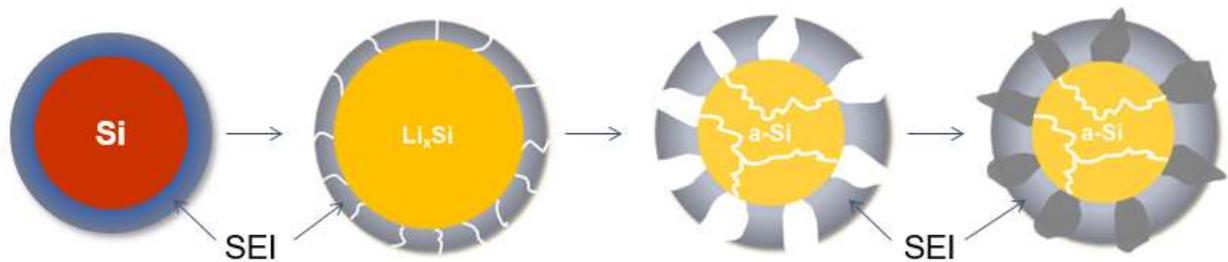


Abbildung 47: Auswirkungen der Volumenänderung auf die Solid Electrolyte Interface (SEI) bei Silizium-Anoden

5.2) Ergebnisse

5.2.1) Kompatibilität der Si/C-Anoden mit verschiedenen Elektrolyt-systeme

5.2.1.1) Elektrolytssystem DOL / DME

Derzeit wird ein Elektrolyt auf Etherbasis am häufigsten in Li-S Batterien eingesetzt, da dieser eine gute Stabilität in Gegenwart von Polysulfiden und eine gute ionische Leitfähigkeit aufweist [56]. Im Rahmen des Vorhabens wurde daher zunächst die Kompatibilität des kommerziell erhältlichen Si/C-Komposits mit etherbasierten Elektrolyten untersucht. Die Zusammensetzung der Anode kann aus Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Elektrodenzusammensetzung der hergestellten Elektroden mit PAA als Binder. Alle Prozentangaben sind in Gew.-%.

Aktivmaterial	Ruß	Binder
80 %	35 % Si/C, 65 % Graphit	5 %
		15 %

Als Leitsalz wird 1 M LiTFSI in einem binären Lösungsmittel aus DME und DOL verwendet. Abbildung 48 zeigt die Strukturformeln der in diesem Kapitel eingesetzten Elektrolytkomponenten.

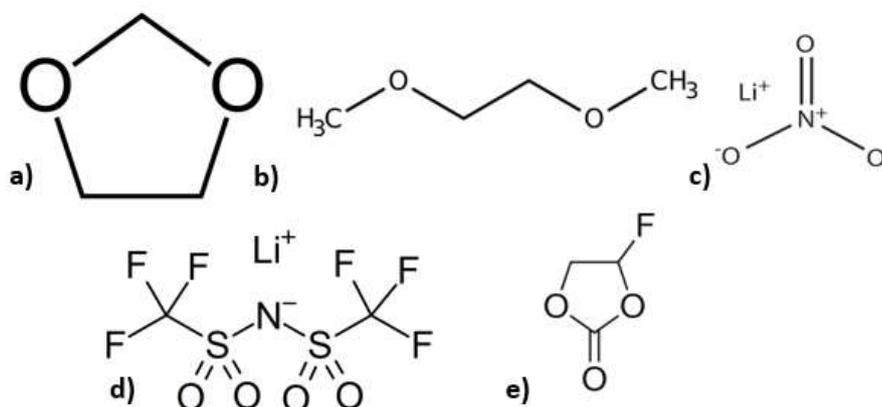


Abbildung 48: Strukturformeln von a) DOL, b) DME, c) LiNO₃, d) LiTFSI und d) FEC

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt. Die experimentellen Untersuchungen zeigen eine erhebliche Degradation der Elektroden während der ersten 100 Zyklen. In diesem Intervall verlieren die Elektroden knapp 60 % ihrer ursprünglichen Kapazität. Die Coulomb-Effizienz liegt im ersten Zyklus bei 42 %. Diese erhöht sich zwar im Laufe der Zyklisierung, liegt aber mit Werten zwischen 95 – 98 % immer noch sehr niedrig. Dieser Umstand deutet auf Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche hin. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine instabile SEI auf der Partikeloberfläche, die durch die Volumenexpansion und Kontraktion kontinuierlich aufgebrochen und anschließend rekonstruiert wird.

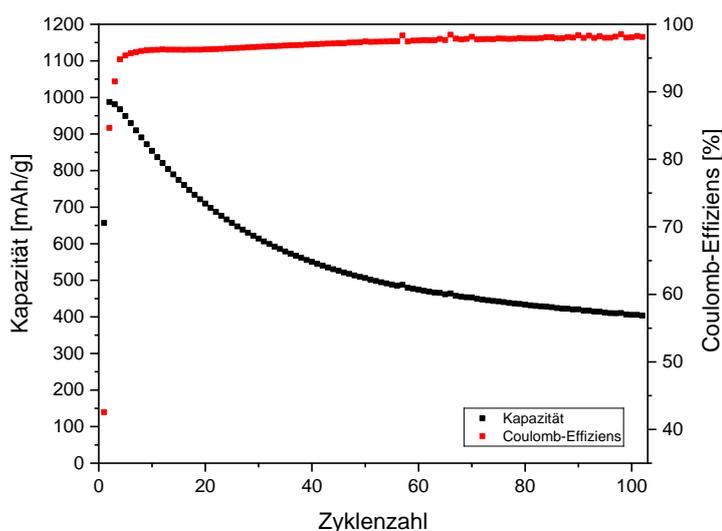


Abbildung 49: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 11 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Bei Anoden aus metallischem Lithium in LSB wird häufig LiNO₃ als Additiv dem Elektrolyten beigegeben [57]. Dieses stabilisiert die SEI auf der Lithiumfolie und unterdrückt die Selbstentladung von Polysulfiden und damit den Shuttle-Effekt [58]. Aufgrund dieser Eigenschaften sollte der Einfluss von LiNO₃ auf die elektrochemische Leistung nun auch bei siliziumhaltigen Anoden untersucht werden. Die Zusammensetzung der untersuchten Elektrolyten ist in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Elektrolytzusammensetzung mit unterschiedlichem Anteil an LiNO₃

	LiTFSI	LiNO ₃	Verhältnis DOL / DME
Elektrolyt 1	1 M	0,1 M	1/1 (V/V)
Elektrolyt 2	1 M	0,2 M	1/1 (V/V)

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Elektroden mit einem Anteil an Lithiumnitrat von 0,1 M und 0,2 M dargestellt. Bei beiden Elektrolytzusammensetzungen wird eine höhere Zyklenbeständigkeit festgestellt. Allerdings liegt die Kapazität der Elektroden bei 0,1 M LiNO₃ im Elektrolyten zu Beginn

knapp 100 mAh/g niedriger als bei 0,2 M. Dieser Unterschied könnte auf eine unterschiedliche ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte zurückzuführen sein. Auch die Kapazitätsverluste sind bei 0,2 M LiNO₃ im Elektrolyten niedriger.

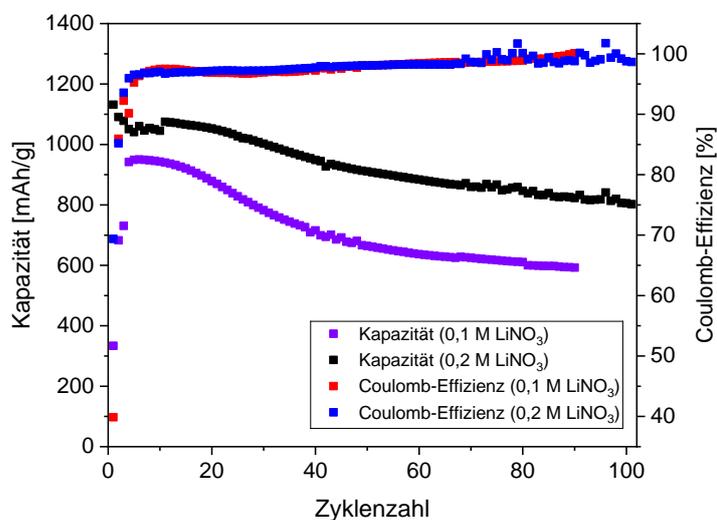


Abbildung 50: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 12 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von LiNO₃ als Elektrolytadditiv auch bei siliziumhaltigen Anoden eine Verbesserung hervorruft. Die Coulomb-Effizienz beträgt in beiden untersuchten Elektrolyten nach der Formierung etwa 98 %. Dieser Wert steigt mit fortschreitender Zyklierung auf 99 %. Die geringere Degradation lässt den Rückschluss zu, dass es zu weniger Nebenreaktionen auf der Partikeloberfläche kommt und die SEI somit stabiler ist.

Durch den Shuttle-Effekt können Polysulfide zur Anode gelangen. Diese können ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften der SEI und somit auf die Zyklenstabilität ausüben. Um diesen Einfluss auf den elektrochemischen Reaktionsmechanismus der Si/C-Anoden zu untersuchen, wurden in Abbildung 51 Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen aufgenommen. Dem Elektrolyten wurden dabei Polysulfide zugegeben. Hierzu wurden dem Elektrolyten Schwefel und Lithiumsulfid zugesetzt. Das Verhältnis von Schwefel und Lithiumsulfid wurde stöchiometrisch so gewählt, dass im Elektrolyten das lösliche Polysulfid Li₂S₆ vorliegt.

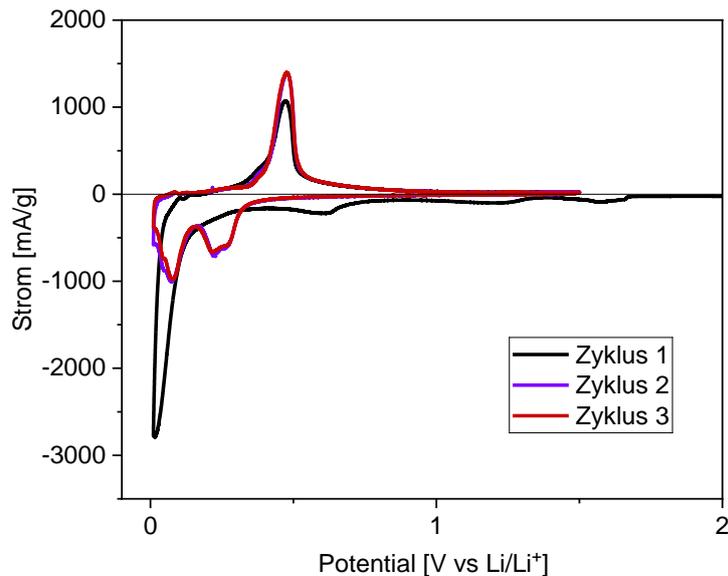


Abbildung 51: Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1/1, V/V) mit beigegebenen Polysulfiden

Im ersten Zyklus wird ein ausgeprägter reduktiver Strom ab einem Potential von 1,7 V vs. Li/Li⁺ beobachtet. Dies deutet auf eine Reduktion von Verunreinigungen an der Anodenoberfläche hin. In Abbildung 52 sind ebenfalls Cyclovoltammogramme der ersten zwei Zyklen ohne Beigabe von Polysulfiden dargestellt. Hier ist im ersten Zyklus kein so stark ausgeprägter reduktiver Strom ab 1,7 V vs. Li/Li⁺ zu beobachten. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich bei den reduzierten Verunreinigungen um die Polysulfide handelt. Ansonsten ist der Kurvenverlauf bei der Lithiierung identisch mit demjenigen ohne Polysulfide. Ein ausgeprägtes Stromsignal zwischen 0,2 und 0,01 V vs. Li/Li⁺ kennzeichnet die Lithiierung des Aktivmaterials. Dabei überlagern sich die Stromsignale in diesem Potentialbereich, die sowohl für die Einlagerung von Li⁺ in die Kohlenstoffmatrix als auch die Lithiierung von Silizium verantwortlich sind. Bei der Delithiierung sind aber Unterschiede im Potentialverlauf erkennbar. Ohne Polysulfide ist in einem Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ ein oxidativer Strom zu beobachten. Hier findet zunächst die Auslagerung von Li⁺ aus der Graphitstruktur statt. Darauf folgt innerhalb eines Potentialbereichs zwischen 0,3 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ die Delithiierung von Silizium. In Anwesenheit der Polysulfide tritt der oxidative Strom im Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ nicht auf. Es ist davon auszugehen, dass durch die Anwesenheit der Polysulfide es zu keiner Delithiierung des Graphits kommt. Auch die Coulomb Effizienz ist mit 33 % sehr gering. Ohne Polysulfide beträgt diese in der Regel 60 – 75 %.

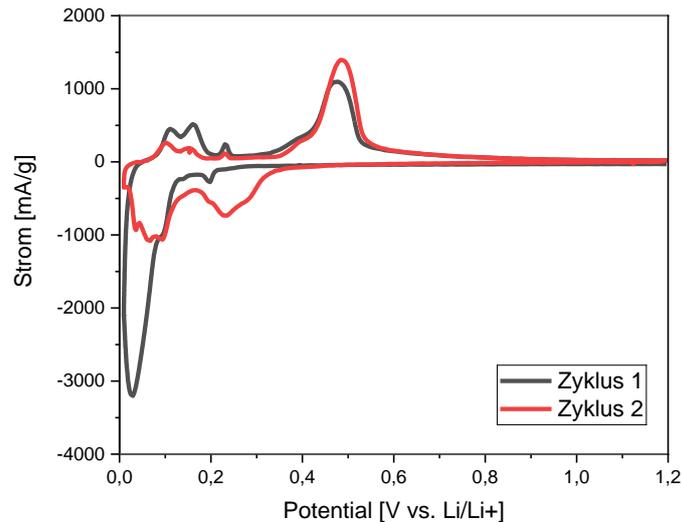


Abbildung 52: Cyclovoltammogramme der ersten zwei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1/1, V/V) ohne Zugabe von Polysulfiden

Die Cyclovoltammogramme des zweiten Zyklus unterscheiden sich demgegenüber deutlich von dem des ersten Zyklus. Zunächst wird beobachtet, dass sich die Reduktion des Aktivmaterials nun auf zwei Potentialbereiche aufteilt. Diese Potentialbereiche sind durch ausgeprägte reduktive Stromsignale bei 0,25 und 0,1 V vs. Li/Li⁺ gekennzeichnet. Der Grund dafür ist die Amorphisierung von Silizium während der initialen Lithiierung/Delithiierung und die damit verbundene Umwandlung des kristallinen Siliziums c-Si in die amorphe Phase α -Li_xSi und die sich anschließend bildende kristalline Phase c-Li₁₅Si₄ [59]. Diese Beobachtung ist sowohl bei Anwesenheit von Polysulfiden als auch ohne Polysulfide ersichtlich. Bei den oxidativen Strömen sind aber auch im zweiten und dritten Zyklus die charakteristischen Graphitpeaks nicht vorhanden (Abbildung 51).

Ein bekanntes Additiv für Silizium-Anoden in Lithium-Ionen-Batterien ist Fluoroethylencarbonat. Dieses Additiv führt zur Ausbildung einer dünneren, homogeneren, flexibleren und chemisch beständigeren SEI, die irreversible Ladungsmengenverluste reduziert und somit die Zyklenstabilität deutlich erhöht [60]. Als Elektrolyt kommt erneut 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) zum Einsatz. Das FEC wird auf zwei unterschiedliche Weisen in die Zelle eingebracht. Zum einem werden 5 Gew.-% dem Elektrolytgemisch beigegeben, zum anderen wird vor dem Zusammenbau der Zelle ein Tropfen FEC auf die Elektrodenoberfläche gegeben, um diese damit zu benetzen. Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklierung beider Varianten sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Zyklenstabilität ist bei beiden Varianten identisch. Allerdings ist die Kapazität der Elektroden, die im Vorfeld mit FEC benetzt wurden, leicht höher. Diese beträgt 1160 mAh/g, wohingegen die Kapazität bei 1090 mAh/g liegt, wenn das FEC dem Elektrolyten beigegeben wird.

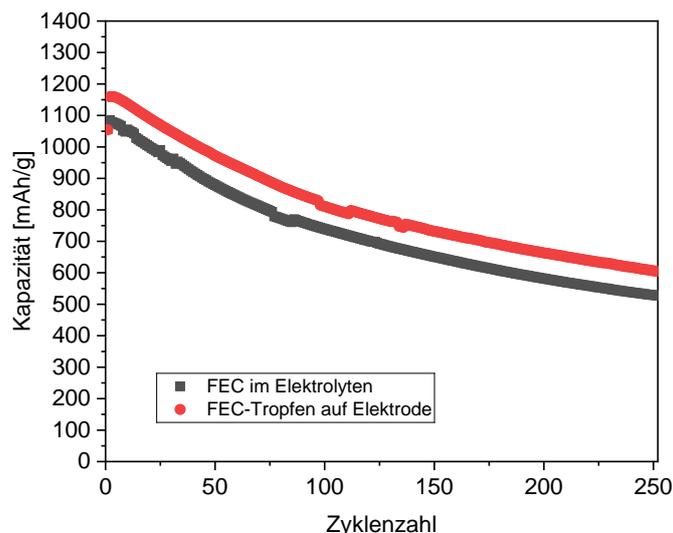


Abbildung 53: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden im Elektrolyt 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ und Zugabe von FEC

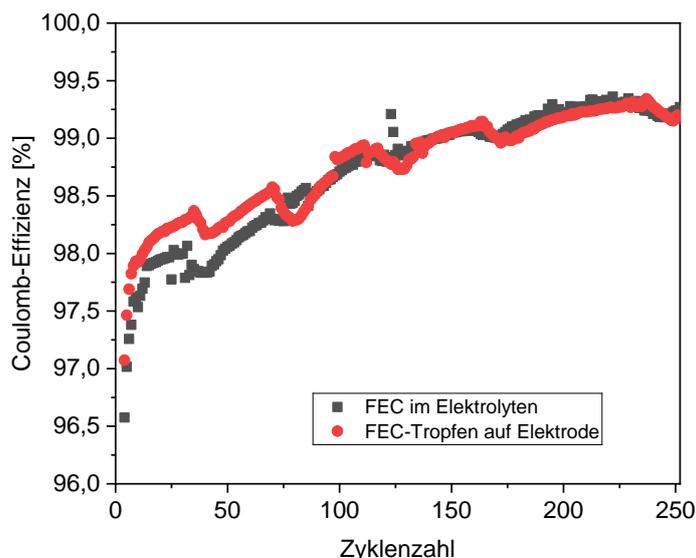


Abbildung 54: Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung im Elektrolyten 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ und Zugabe von FEC

In Abbildung 54 ist die Coulomb-Effizienz der galvanostatische Zyklisierung zu sehen. Der Wirkungsgrad in der Formierung beträgt im ersten Zyklus 68 % und im zweiten Zyklus 91 %. Nach 10 Zyklen beträgt die Coulomb-Effizienz 98 % und steigt im weiteren Zyklisierungsverlauf auf 99 %. Dies deutet darauf hin, dass FEC in diesem Elektrolytsystem nicht einen so großen positiven Einfluss ausübt, wie bei Lithium-Ionen-Batterien. Die zunächst geringe Coulomb-Effizienz deutet auf Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche hin. Die sich ausbildende SEI ist nicht stabil genug und muss kontinuierlich nachgebildet werden. Im Vergleich zu den Zyklisierungen ohne Additive

(Abbildung 49) ist zwar eine Verbesserung zu beobachten, die Kapazität sinkt nur um etwas mehr als 30 % nach 100 Zyklen im Vergleich zu 50 % nach 100 Zyklen. Allerdings fällt diese Verbesserung niedriger aus als bei der Zugabe von Lithiumnitrat als Elektrolytadditiv (Abbildung 50).

5.2.1.2) Elektrolytlösungsmittel TEGDME

Ein weiteres Elektrolytlösungsmittel auf Etherbasis ist TEGDME. TEGDME gilt als vielversprechender Kandidat als Elektrolytlösungsmittel in Lithium-Schwefel Batterien, da es mehr solvatisierende Sauerstoffatome in der Struktur enthält, wie in Abbildung 55 erkennbar ist, und daher Lithiumsalze gut löst [61]. Die Verwendung eines einzigen Lösungsmittels erfüllt aber in der Regel nicht die grundlegenden Anforderungen an einen flüssigen Elektrolyten für Lithium-Schwefel Batterien. Daher ist auch hier die Verwendung eines binären Systems wahrscheinlich besser geeignet.

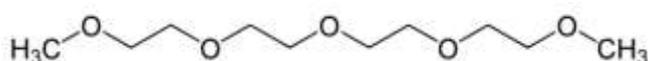


Abbildung 55: Strukturformel von TEGDME

In Tabelle 13 sind die in den Versuchen eingesetzten Elektrolyte aufgelistet. Als Leitsalz wird in allen drei Varianten 1 M LiTFSI eingesetzt. Zunächst wird die Kompatibilität von reinem TEGDME mit Silizium-Anoden untersucht. Außerdem wird das binäre Elektrolytsystem bestehend aus TEGDME und DOL hinsichtlich des Einsatzes bei Silizium-Anoden untersucht. Dazu wird in einem dritten Elektrolyten noch 0,2 M Lithiumnitrat beigegeben.

Tabelle 13: Elektrolyte verschiedener Zusammensetzungen mit TEGDME

Elektrolytname	DOL	TEGDME	LiNO ₃	LiTFSI
TEGDME	-	100 %	-	1 M
DOL/TEGDME	50 %	50 %	-	1 M
DOL/TEGDME + LiNO₃	50 %	50 %	0,2 M	1 M

Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 56 zeigen, dass die Verwendung von TEGDME zu einer schnellen Abnahme der Kapazität führt. Nach 100 Zyklen hat die Silizium-Anode bereits mehr als 50 % ihrer ursprünglichen Kapazität verloren. Allerdings stabilisiert sich die Abnahme der Kapazität im weiteren Verlauf, sodass nur noch eine minimale weitere Abnahme der Kapazität zu beobachten ist. Durch die Zugabe von DOL zum Elektrolyten bestehend aus TEGDME ist zunächst eine höhere Anfangskapazität festzustellen. Dies lässt sich auf eine bessere ionische Leitfähigkeit zurückführen, die mit der Zugabe von DOL einhergeht [62]. Auch hier nimmt die Kapazität in den ersten 100 Zyklen um ca. 50 % ab. Allerdings fällt die Kapazität im weiteren Zyklisierungsverlauf etwas stärker ab als bei reinem TEGDME. Die Zugabe von Lithiumnitrat hat zunächst keinen signifikanten Einfluss auf den Zyklisierungsverlauf. Dieser ist relativ identisch mit

dem von DOL / TEGDME. Allerdings wird zwischen 200 und 300 Zyklen keine weitere Kapazitätsabnahme mehr beobachtet.

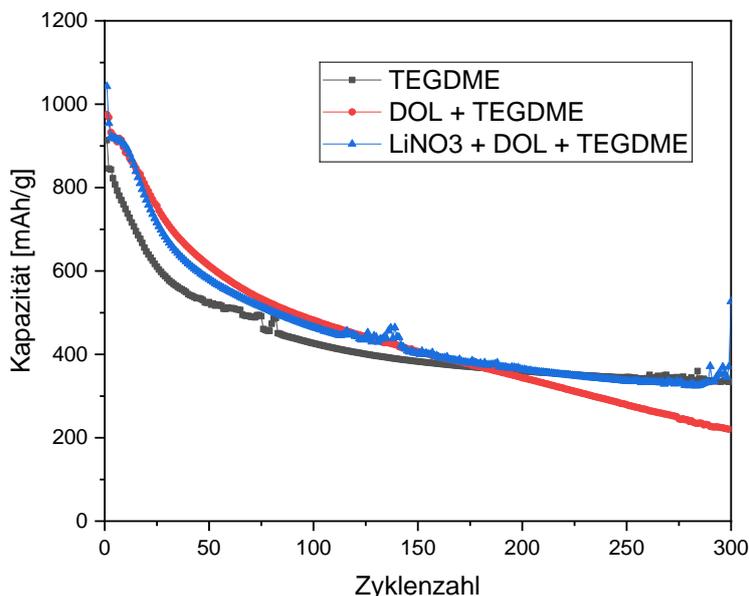


Abbildung 56: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 13 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li+

5.2.1.3) Elektrolytlösungsmittel TTE

Eine Möglichkeit, die Zyklenstabilität der Anoden in Lithium-Schwefel Batterien zu verbessern, ist der Einsatz von fluoriertem Ether. Ein möglicher Ether ist TTE. TTE wurde schon in Lithium-Schwefel Batterien mit einer Lithium-Metall-Anode untersucht [63]. Hier konnten signifikante Vorteile ermittelt werden. Durch die Verwendung von TTE als zusätzliches Lösungsmittel zu DOL sinkt die Löslichkeit von Polysulfiden höherer Ordnung und mildert somit den Shuttle-Effekt. Die Zersetzung des Fluorethers und Bildung der SEI an der Schwefelkathode verhindert die Auflösung der Polysulfide und verbessert die Schwefelausnutzung. Außerdem wird eine Schutzschicht auf der Lithium-Anode gebildet, die diese vor im Elektrolyten gelösten Polysulfiden schützt. Abbildung 57 zeigt die Strukturformel von TTE.



Abbildung 57: Strukturformel von TTE

Um die Auswirkung der Konzentration des fluorierten Elektrolyten auf die Leistungsfähigkeit von Silizium-Anoden systematisch zu untersuchen, wurden fluorierte Elektrolyte mit unterschiedlichen Verhältnissen von DOL und TTE mit 1,0 M LiTFSI untersucht. Die Elektrolytzusammensetzungen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Elektrolytzusammensetzung mit unterschiedlichen Konzentrationen des fluorierten Ethers TTE

	LiTFSI	Verhältnis DOL / TTE
Elektrolyt 1	1 M	1/2 (V/V)
Elektrolyt 2	1 M	1/1 (V/V)
Elektrolyt 3	1 M	2/1 (V/V)

Der Verlauf der Kapazität ist in Abbildung 58 abgebildet. Die Zellen mit einem Verhältnis zwischen DOL / TTE von 1:2 zeigen den besten Kapazitätserhalt. Hier nimmt die Kapazität nur langsam ab, sodass diese nach 400 Zyklen von 1100 mAh g⁻¹ auf ca. 900 mAh g⁻¹ sinkt. Mit steigendem Anteil an DOL nimmt auch die Anfangskapazität zu, was auf eine höhere ionische Leitfähigkeit durch den höheren Gehalt an DOL zurückzuführen ist. Allerdings nimmt die Kapazität dieser Elektroden nach wenigen Zyklen rapide ab.

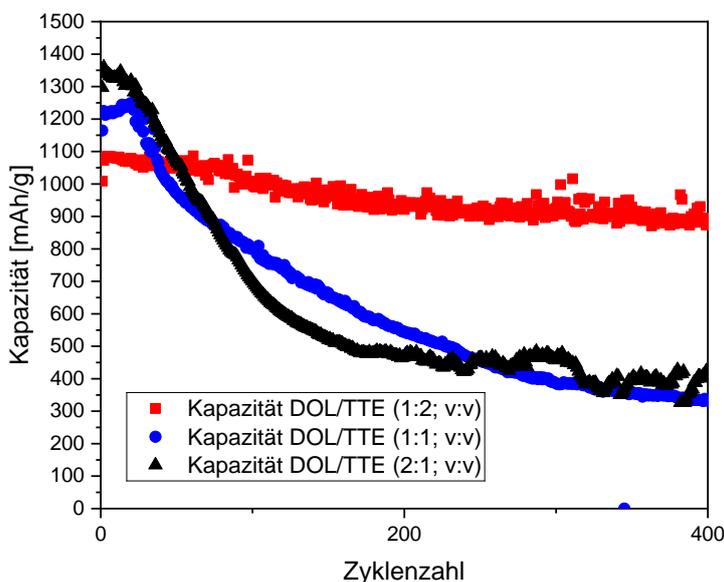


Abbildung 58: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 14 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Es wurde ebenfalls der Einfluss von TTE untersucht, wenn es als weiteres Elektrolytlösungsmittel zum Elektrolytsystem bestehend aus 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME hinzugegeben wird. Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung sind in Abbildung 59 dargestellt. In den ersten 15 Zyklen liegt die Kapazität konstant um die 1142 mAh g⁻¹. Anschließend kommt es jedoch zu einem etwas stärkeren

Kapazitätsabfall. Die Elektroden verlieren in den ersten 50 Zyklen 9,2 % ihrer ursprünglichen Kapazität. Auch die Coulomb-Effizienz nimmt während dieser Zeit leicht ab. Im Anschluss nimmt die Kapazität jedoch wieder deutlich weniger ab. Nach 150 Zyklen hat die Kapazität 15,4 % ihres Ursprünglichen Wertes verloren.

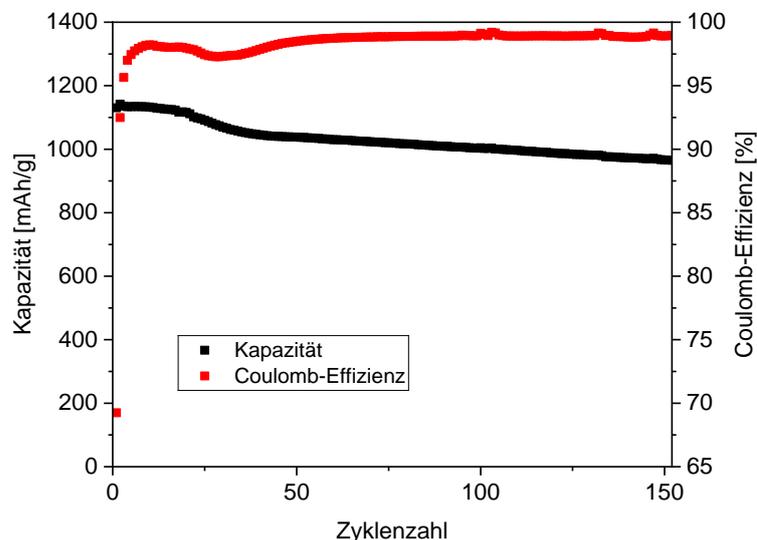


Abbildung 59: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit dem Elektrolyt 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE mit einem Verhältnis von 2/2/1 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von TTE die Zyklenbeständigkeit von Silicium-Anoden wesentlich verbessert. Sowohl als Hauptbestandteil im Elektrolytsystem 1 M LiTFSI in DOL/DME als auch als zusätzliches Elektrolytlösungsmittel im Elektrolytsystem 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE zeigen die Silizium-Anoden eine geringe Degradation. Hier wurden allerdings nur Halbzellen untersucht. In Vollzellen kommt jedoch noch die potentielle Anwesenheit von Polysulfiden hinzu. Auch wenn es das Ziel ist, die Anwesenheit von Polysulfiden an der Anodenoberfläche zu verhindern, soll im nächsten Schritt die Auswirkung des Vorhandenseins von Polysulfiden an der Anodenoberfläche in einem Elektrolyten mit TTE untersucht werden. Um den Einfluss der Polysulfide auf den elektrochemischen Reaktionsmechanismus der Si/C-Anoden zu untersuchen, wurden in Abbildung 60 Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen aufgenommen. Dem Elektrolyten wurden dabei Polysulfide beigegeben.

Im ersten Zyklus wird, wie im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M in DOL/DME, ein ausgeprägter reduktiver Strom ab einem Potential von 1,7 V vs. Li/Li⁺ beobachtet. Dies deutet auf eine Reduktion von Verunreinigungen an der Anodenoberfläche hin. Ohne Polysulfide im Elektrolyten ist im ersten Zyklus kein so stark ausgeprägter reduktiver Strom ab 1,7 V vs. Li/Li⁺ zu beobachten. Dies lässt auch hier den Rückschluss zu, dass es sich bei den reduzierten Verunreinigungen um die Polysulfide handelt. Bei der Delithierung sind aber Unterschiede im Potentialverlauf im Vergleich zum Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M in DOL/DME erkennbar. Der oxidative Strom in einem Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ ist in Anwesenheit von TTE vorhanden. Hier findet

zunächst die Auslagerung von Li^+ aus der Graphitstruktur statt. Darauf folgt innerhalb eines Potentialbereichs zwischen 0,3 und 0,6 V vs. Li/Li^+ die Delithierung von Silizium.

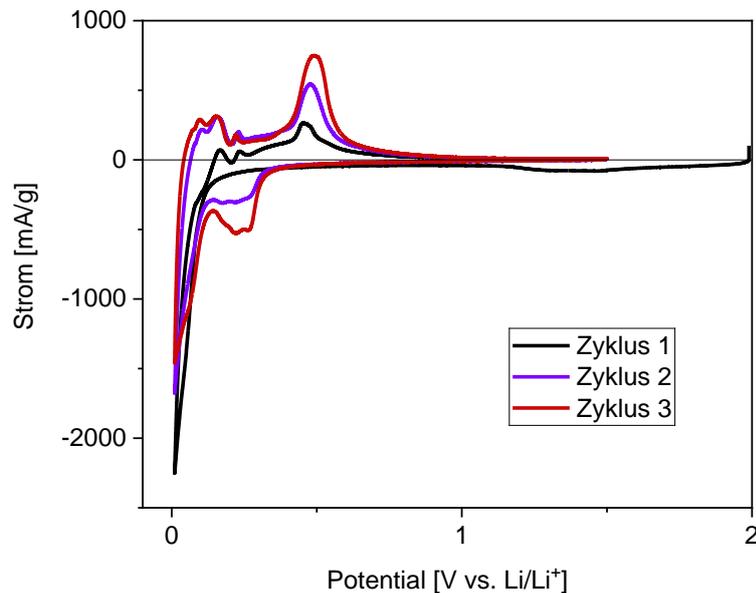


Abbildung 60: Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO_3 in DOL / DME / TTE (2/2/1, V/V/V) mit beigegebenen Polysulfiden

Die Anwesenheit der Polysulfide im Elektrolyten wirkt sich auch erheblich auf die Effizienz der Elektroden aus. Obwohl Graphit bei Versuchen mit TTE anscheinend an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, ist die Effizienz im ersten Zyklus mit 19,5 % deutlich niedriger als im Elektrolyten ohne TTE. In den darauffolgenden Zyklen zwei und drei steigt die Effizienz auf 76,2 %, bzw. 82,8 %. Diese Werte sind wieder relativ identisch mit denen ohne TTE im Elektrolyten. Allerdings zeigen die Resultate auch hier, wie wichtig eine Reduzierung oder Unterbindung des Shuttle-Effektes ist. Die Anwesenheit von Polysulfiden an der Anodenoberfläche führt hier zu gravierenden Problemen und mindert die Effizienz stark. Die geringen Effizienzen zeigen einen hohen Lithiumverbrauch in den ersten Zyklen. Dieses steht in weiteren Zyklen nicht mehr zur Verfügung und würde die Leistung von Vollzellen erheblich verringern.

Im Rahmen der Untersuchungen mit dem Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO_3 in DOL / DME / TTE wurden auch sogenannte C-Ratentests vorgenommen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Elektroden wurden hierbei über mehrere Zyklen bei jeweils anderen Stromraten zyklisiert. Hierbei ist erkennbar, dass die Kapazität der Si/C-Anoden mit steigender Stromrate signifikant abnimmt. Zunächst nimmt die Kapazität bis zu einem Wert von 0,5 C nur relativ gering ab. Ab 1 C nimmt die Abnahme schon deutlich zu. Bei einer Stromrate von 2 C hat sich die Kapazität schon fast halbiert und bei 10 C ist defacto keine Kapazität mehr vorhanden.

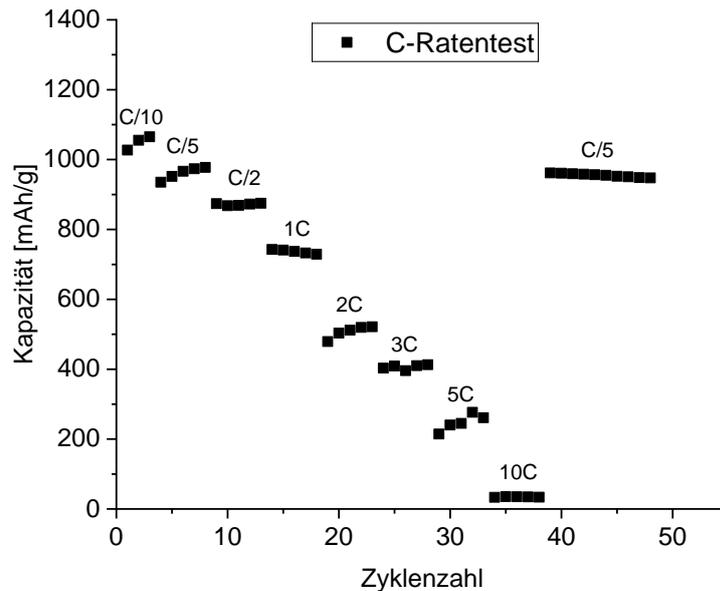


Abbildung 61: C-Ratentests der hergestellten Elektroden mit dem Elektrolyt 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE mit einem Verhältnis von 2:2:1 mit unterschiedlichen C-Raten (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

5.2.1.4) Kapazitätslimitierte Si/C-Anoden

In diesem Kapitel wurde die Kompatibilität verschiedener Elektrolyten mit Si/C-Anoden untersucht. Vielversprechend sind hier die folgenden Elektrolytsysteme:

- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1:1 / v:v)
- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME / TTE (2:2:1 / v:v:v)
- 1 M LiTFSI in DOL / TTE (1:2 / v:v)

Eine vollständige Lithiierung von Silizium-Anoden geht auch immer einher mit einer extrem hohen Volumenausdehnung. Diese führt im Zyklisierungsverlauf immer wieder zu einem Aufbrechen der SEI. Diese muss dementsprechend immer wieder nachgebildet werden, was zu einem kontinuierlichen Lithiumverlust führt. Auch wächst dadurch während der Zyklisierung die SEI-Schicht immer weiter an, wodurch Partikel mit der Zeit abgeschirmt werden und nicht weiter an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dies führt zu einer starken Degradation von siliziumbasierten Anoden. Um den Effekt der Volumenausdehnung zu minimieren, besteht die Möglichkeit die Anoden nur bis zu einer begrenzten Kapazität von z. B. 60 % zu zyklisieren. Dadurch wird nicht so viel Lithium in die Anodenstruktur eingelagert und die Volumenausdehnung wird ebenfalls reduziert. Abbildung 62 zeigt eine kapazitätslimitierte Zyklisierung mit den Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME und 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE. In einer Halbzelle können so 1000 Zyklen bei einer konstanten Kapazität in beiden Elektrolyten erreicht werden.

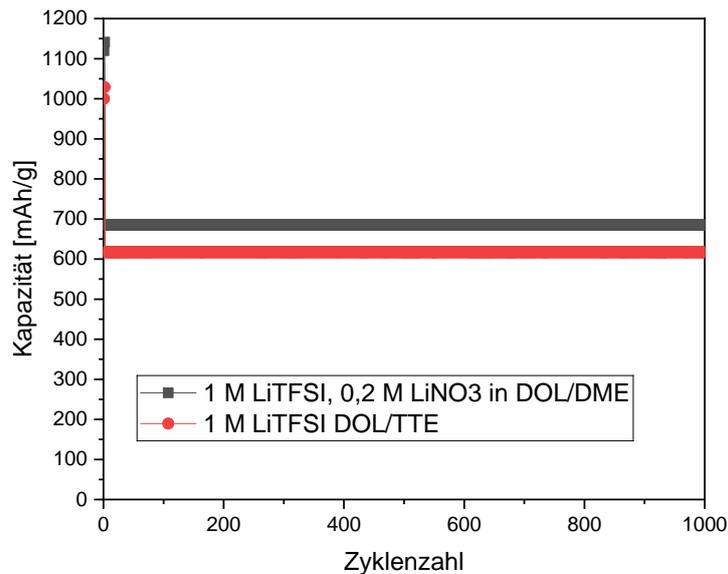


Abbildung 62: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE und 1 M LiTFSI in DOL / TTE mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) bei einer Kapazitätslimitierung von 60 % der während der Formierung gemessenen Kapazität.

5.2.2) Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur

Das in diesem Projekt verwendete Si/C-Kompositmaterial ist kommerziell verfügbar, weist jedoch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (100 nm – 100 µm) auf. Die breite Partikelgrößenverteilung führt während der Elektrodenherstellung zu einer inhomogenen Struktur, die sich wiederum negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode auswirkt. Um die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode zu steigern, ist es erforderlich, die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials anzupassen und die Partikelgröße zu reduzieren. In diesem Arbeitspaket soll daher mit Hilfe eines Mahlprozesses und der Variation der Mahlparameter (z. B. Drehzahl, Mahldauer) gezielt die Partikelgrößenverteilung eingestellt werden. Aus diesem Anlass wurde eine Kugelmühle der Firma Fritsch (siehe Abbildung 63) angeschafft, um den Einfluss verschiedener Mahlparameter auf die Leistungsfähigkeit der Batterieelektroden zu untersuchen.



Abbildung 63: Planeten-Mikromühle Pulverisette 7 premium line der Firma Fritsch

Abbildung 64 zeigt die Aufnahmen einer Rasterelektronenmikroskopie (REM) des Si/C Ausgangsmaterials. Verwendet wird hier das Si/C Material der Firma XG-Science mit einem Siliziumanteil von 25 %. Abbildung 64a zeigt das Material mit einer 600-fachen Vergrößerung. Die Si/C Partikel besitzen unterschiedliche Größen, die allerdings nicht homogen verteilt sind, sondern sich teilweise zu Agglomeraten zusammengeschlossen haben. Abbildung 64b besitzt eine 12.000-fache Vergrößerung und zeigt ein Si/C-Partikel mit einer Größe von 16,2 μm .

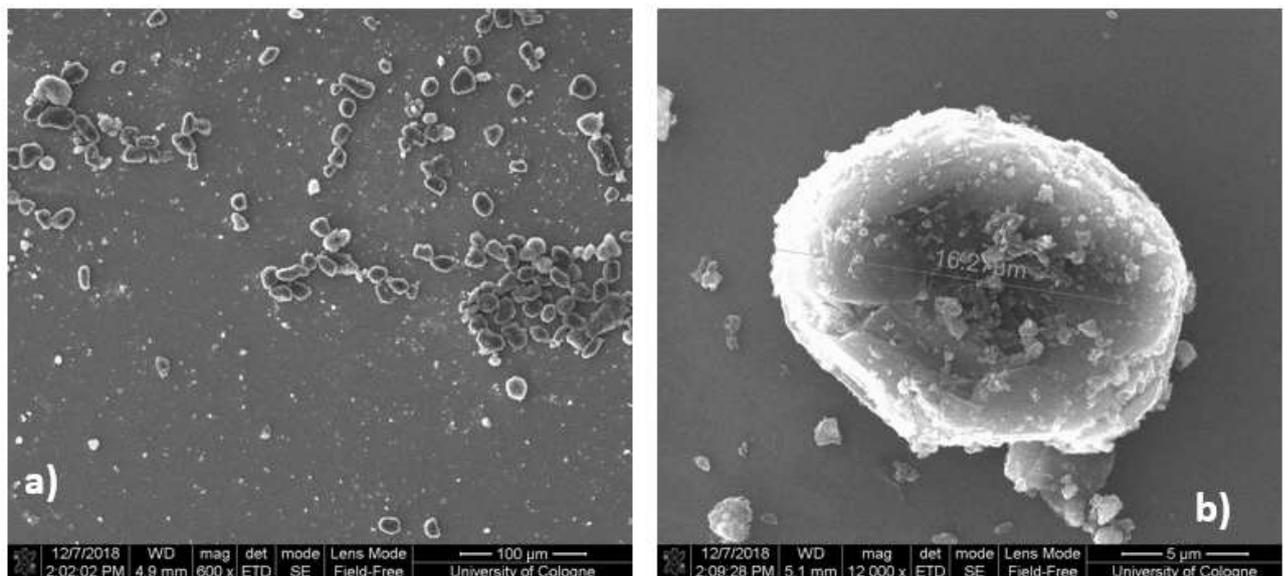


Abbildung 64: Rasterelektronenmikroskopie (REM) – Aufnahmen der Oberflächen-topographie des Silizium-Graphen-Komposit Ausgangsmaterials ohne jegliche Vor-behandlung mit einer Vergrößerung von 600 (a) und 12.000 (b)

Um die vorhin angesprochenen Agglomerate aufzubrechen, soll ein Mahlprozess eingesetzt werden. Dazu wird das Material sowie die Mahlkugeln in die Mahlbescher gegeben. Die Parameter der Mahlung sind die Umdrehungszahl, die Zykluszeit, die Zyklenzahl sowie der Durchmesser der Mahlkugeln.

Tabelle 15: Mahlparameter der durchgeführten Mahlprozesse

Kennzeichnung	Material	Umdrehung (U/min)	Zykluszeit (min)	Zykluszahl	Pause (min)	Kugeldurchmesser
M-Si/C-01	Si/C (67 % Si)	400	5	3	30	3
M-Si/C-02	Si/C (67 % Si)	400	5	6	30	3
M-Si/C-03	Si/C (25 % Si)	400	5	9	30	5
M-Si/C-04	Si/C (67 % Si)	400	5	9	30	5
M-Si/C-05	Si/C (25 % Si)	400	5	1	-	5
M-Si/C-06	Si/C (67 % Si)	400	5	1	-	5
M-Si/C-07	Si/C (25 % Si)	400	5	2	30	5
M-Si/C-08	Si/C (67 % Si)	400	5	2	30	5
M-Si/C-09	Si/C (25 % Si)	300	3	1	-	5

Die Mahlungen mit der Kennzeichnung M-Si/C-03 und M-Si/C-05 wurden zunächst ausgewählt, um den Einfluss des Mahlprozesses auf die Partikelmorphologie mittels REM zu untersuchen. Abbildung 65 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe M-Si/C-03 mit 400facher (a) und 24.000facher (b) Vergrößerung. Bei dieser Probe wurden 9 Zyklen mit je 5 min Laufzeit durchgeführt. In Abbildung 65a ist zu erkennen, dass durch den Mahlprozess die Agglomerate aufgebrochen wurden und die Partikel homogener verteilt vorliegen. Abbildung b zeigt wieder lediglich ein Partikel. Im Unterschied zur Abbildung 64b, wo keine Mahlung erfolgte, erscheint die Oberfläche des Partikels wesentlich rauer.

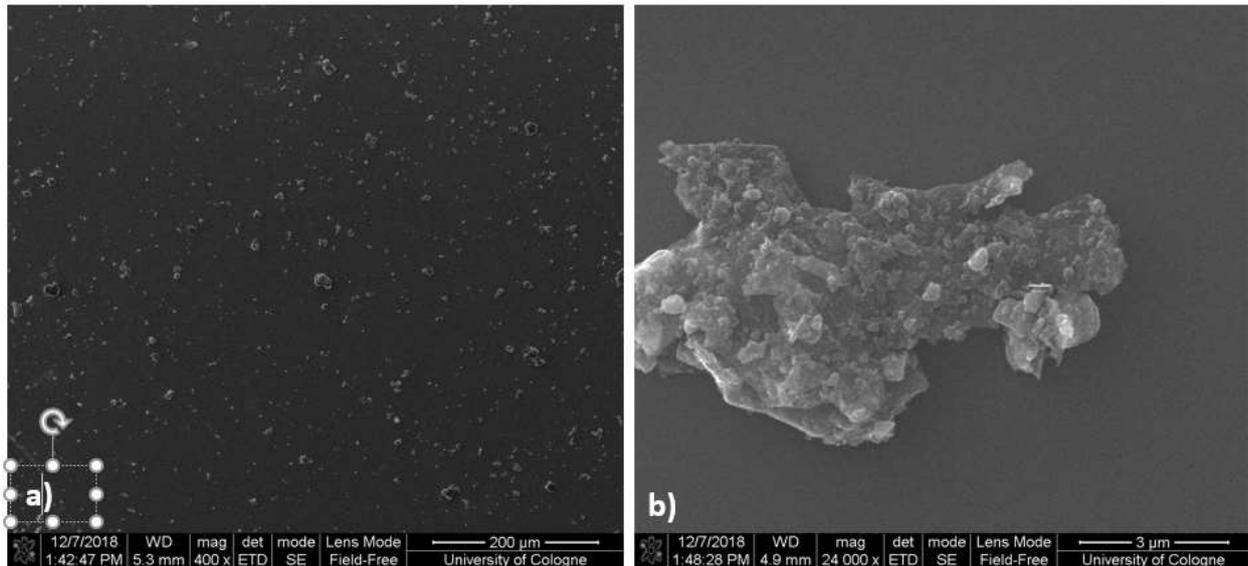


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der Oberflächentopographie der Probe M-Si/C-03 des Silizium-Graphen-Kompositmaterials nach 9 Zyklen Trockenmahlung mit einer Umdrehungszahl von 400 U/min

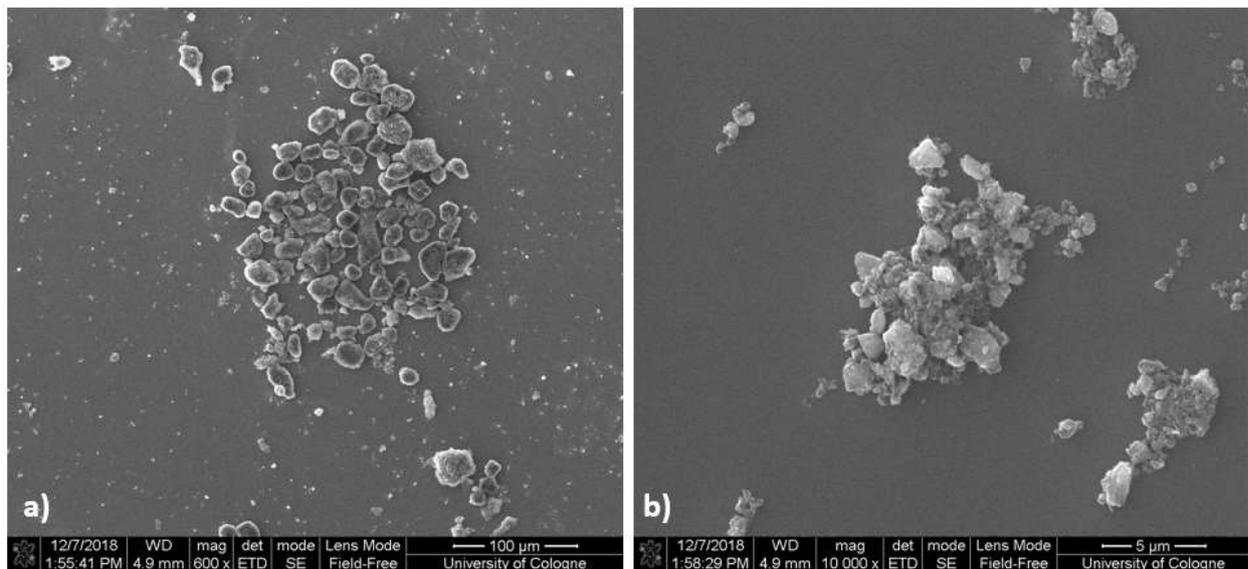


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Oberflächentopographie der Probe M-Si/C-05 des Silizium-Graphen-Kompositmaterials nach Trockenmahlung mit einem Zyklus und einer Umdrehungszahl von 400 U/min

Abbildung 66 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe M-Si/C-05 mit 600facher (a) und 10.000facher (b) Vergrößerung. Bei dieser Probe wurde 1 Zyklus mit 5 min Laufzeit durchgeführt. In Abbildung a ist zu erkennen, dass durch die kürzere Mahldauer die Partikel weiter als Agglomerate vorliegen und keine homogene Verteilung erkennbar ist. Allerdings zeigt Abbildung 66b, dass auch bei einer kurzen Mahldauer die Oberfläche einzelner Partikel rauer ist.

Aufgrund der Ergebnisse der Trockenmahlung wurde entschieden, zunächst den Prozess einer Nassmahlung durchzuführen. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Als Lösungsmittel wird eine Mischung aus 96 Gew.-% Wasser und 4 Gew.-% Ethanol verwendet und als Binder wird Polyacrylsäure eingesetzt. Im Anschluss wird der Binderlösung das

Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren, wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisators dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von ca. 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial beigegeben und es erfolgt eine weitere Ultraschallbehandlung bei ca. 30 W für 2 x 1,5 min. Zum Schluss wird die Paste mit den Mahlkugeln in den Mahlbecher gegeben und über 4 Zyklen mit einer Dauer von je 5 min bei 400 rpm gemahlen. Die Paste wird dann auf die Stromabnehmer aufgetragen und nach der Trocknung in Elektroden mit 12 mm Durchmesser geschnitten.

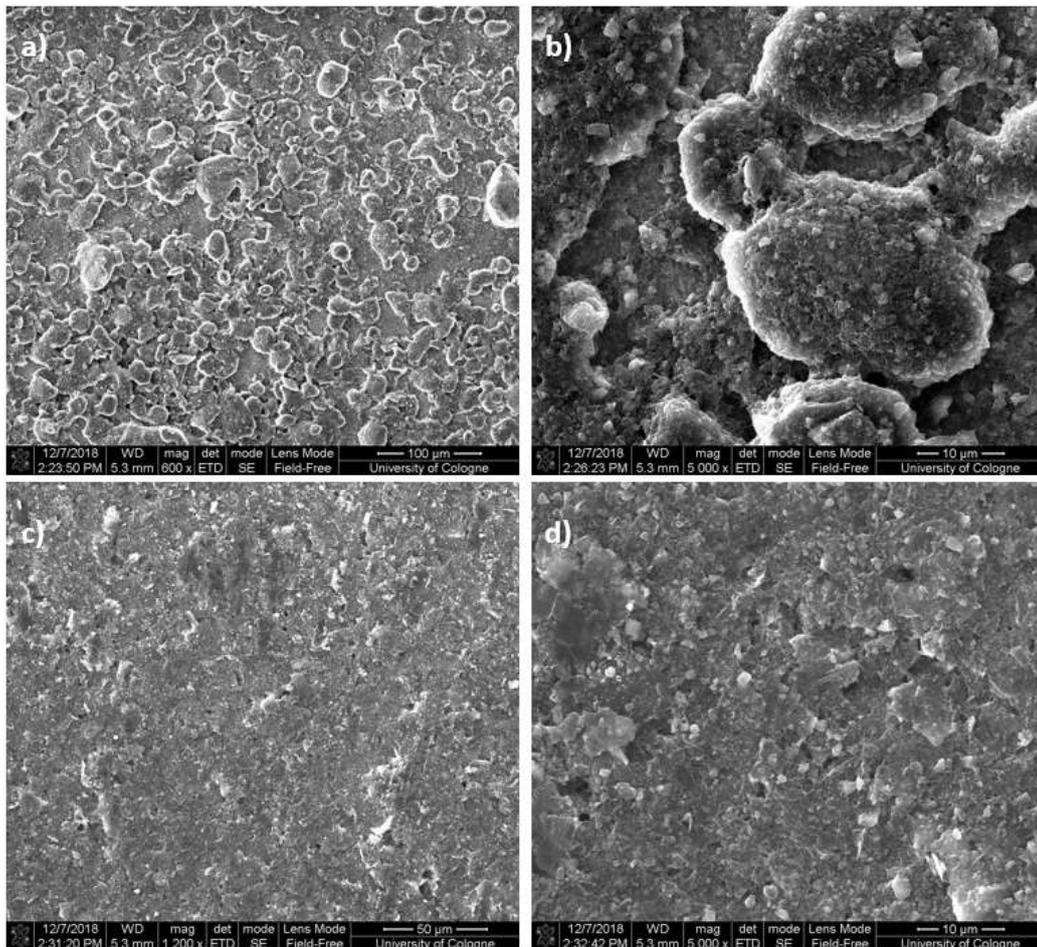


Abbildung 67: REM-Aufnahmen von Elektroden deren Dispergierung mittels Turbomischer (a, b) und mittels Kugelmühle (c, d) erfolgte.

Abbildung 67 zeigt REM-Aufnahmen von Elektroden, die im Vorfeld mittels Turbomischer (a, b) und mittels Kugelmühle (c, d) dispergiert wurden. Die mittels Turbomischer hergestellten Elektroden weisen eine raue Oberflächenmorphologie auf, wo die Si/C-Partikel gut erkennbar sind. Abbildung 67b zeigt eine vergrößerte Aufnahme, die einige unbeschädigte Si/C-Partikel aufweist. Aus diesen Aufnahmen ist ersichtlich, dass durch den Einsatz eines Turbomischer die Partikel in einer Dispersion wenig bis kaum beschädigt werden. Anders sieht das bei Betrachtung der Aufnahmen c und d aus. Durch das Dispergieren der Elektrodenpaste mittels einer Kugelmühle ist eine wesentlich glattere und homogenere Oberflächenmorphologie ersichtlicher.

Dies wird auch durch die Aufnahme der Oberflächentopographie mittels eines Konvokalmikroskops untersucht. Abbildung 68 zeigt die Aufnahmen der Oberflächentopographie einer Elektrode deren Aufbereitung mittels Kugelmühle (a) und mittels Turbomischer erfolgte. Der arithmetische Mittenrauwert beträgt bei vorheriger Aufbereitung mittels Kugelmühle 0,706 μm . Bei der Aufbereitung mittels Turbomischer liegt dieser mit 3,18 erheblich höher. Auch die maximale Höhle liegt hier mit 30,4 μm (b) fast doppelt so wie bei der Kugelmühle mit 16,2 μm (a).

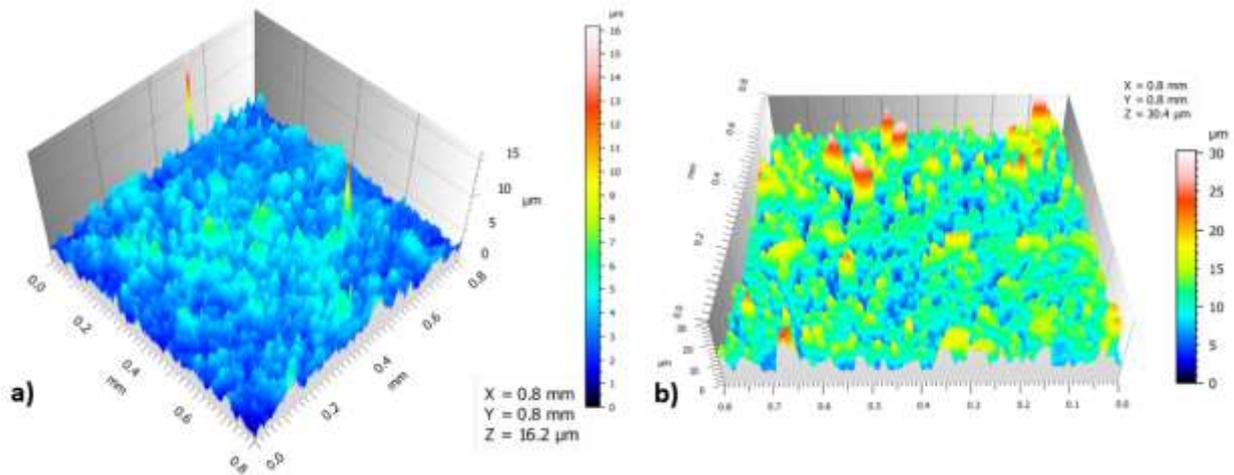


Abbildung 68: Aufnahme der Oberflächentopographie mittels Kovokalmikroskop von Elektroden die im Vorfeld mittels Kugelmühle (a) und Turbomischer (b) dispergiert wurden

Um den Einfluss der Nassmahlung auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden zu untersuchen wurden zwei verschiedene Elektroden mit unterschiedlichen Parametern während der Mahlung hergestellt. Die Parameter können aus Tabelle 16 entnommen werden.

Tabelle 16: Mahlparameter der Mahlung nach Zugabe aller Komponenten: Aktivmaterial, Ruß, Binder und Lösungsmittel

Mahlung	U (1/min)	Zeit (min)	Zyklen	Pause (min)	Kugeldurchmesser (mm)
1	400	5	3	30	3
2	400	5	4	30	5

Abbildung 69 zeigt den Verlauf der Zyklisierung der beiden Elektroden. Die Elektroden mit einer kürzeren Mahldauer und kleineren Kugeln zeigen eine deutlich geringere Abnahme der Kapazität. Die anderen Elektroden besitzen zwar zunächst eine höhere Anfangskapazität, diese fällt aber schnell deutlich ab.

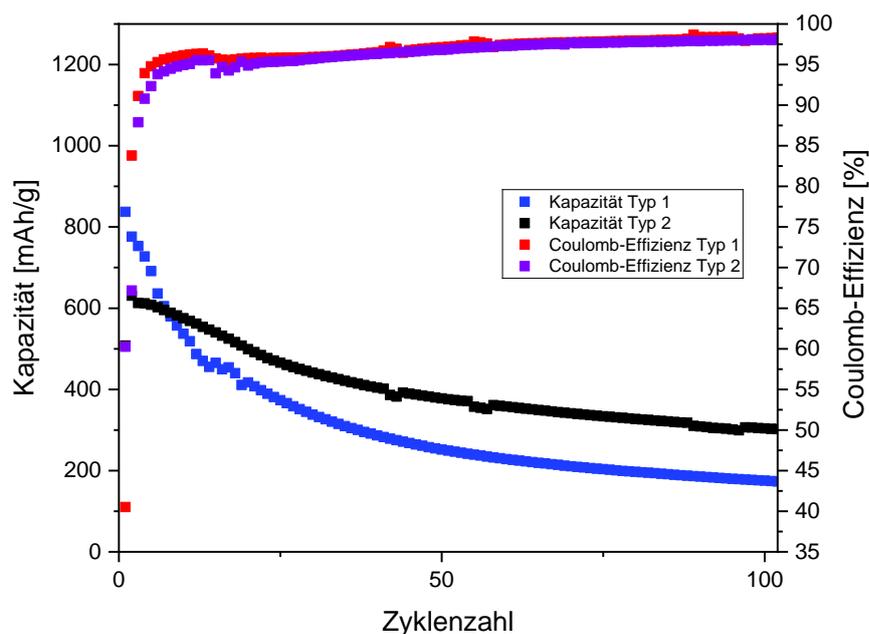


Abbildung 69: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden mit den in Tabelle 16 aufgelisteten Mahlparametern der Kugelmühle. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die Ergebnisse zeigen, dass der Mahlprozess zu keiner Verbesserung der Elektroden führt. Diese Ergebnisse wurden auch mit dem Projektbegleitenden Ausschuss diskutiert. Hier wurde darauf hingewiesen, dass durch die enorme Krafteinwirkung der Mahlkugeln auf die Partikel die Graphenplättchen sehr wahrscheinlich abgerieben oder beschädigt werden. Daher wurde der Ansatz zur Erzeugung einer homogeneren Elektrodenstruktur bei Si/C-Kompositanoden nicht weiterverfolgt.

5.2.3) Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Silizium-basierten Anoden

Eine Elektrolytzersetzung mit der damit verbundenen irreversiblen Kapazität ist auch nach Anpassung der Elektrolytzusammensetzung zu erwarten. Um speziell den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren, werden Silizium-Anoden unter Zugabe von SLMP hergestellt. SLMP stellt eine mögliche unabhängige Lithiumquelle für Lithium-Batterien dar [64]. Es besteht aus Lithiumpartikeln, die mit Li₂CO₃ ummantelt sind und einen Lithiumanteil von 98 % aufweisen. Durch das Aufbringen dieser Partikel auf die Anode muss das benötigte Lithium nicht mehr vollständig von der Kathode geliefert werden. SLMP dient daher als zusätzliche Lithiumquelle, die die irreversiblen Kapazitätsverluste von Silizium kompensieren kann. Abbildung 70 zeigt Aufnahmen der Firma Livent von den SLMP-Partikeln.

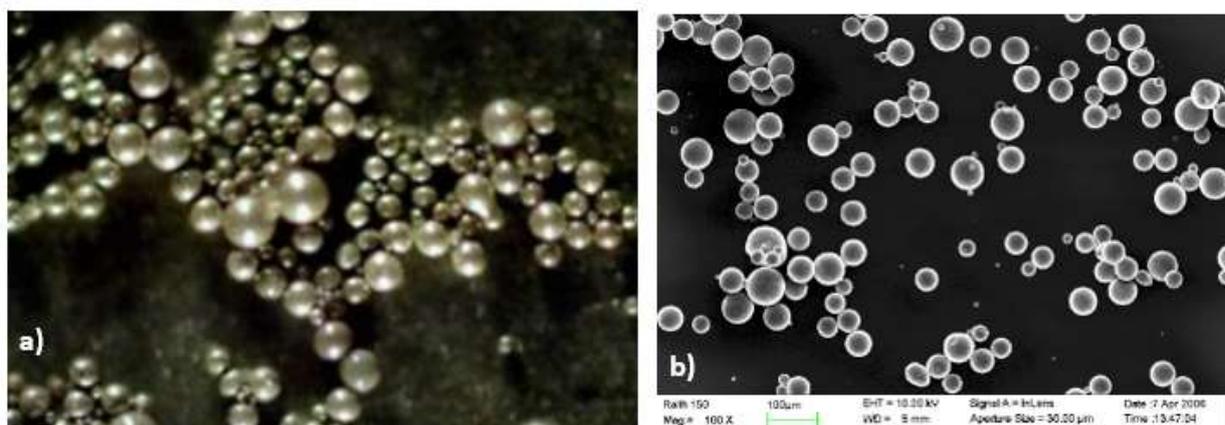


Abbildung 70: Lichtmikroskop- (a) und REM-Aufnahme (b) der SLMP-Partikel (Quelle: Livent)

Um SLMP in die Anodenelektroden einzubringen, können zwei verschiedene Methoden angewandt werden. SLMP kann entweder in die Elektrodenpaste mit eingearbeitet werden, oder direkt auf die getrockneten Anoden geladen werden. Hier haben wir die letztgenannte Methode verwendet, um SLMP in Anoden aus Si/C einzubringen, da dies eine relativ einfache Möglichkeit ist, SLMP zu verwenden. Dazu wird eine Suspension aus SLMP und Cyclohexan hergestellt, die durch magnetische Rührung vermischt wird. Die Suspension wird anschließend mit einer Pipette auf die Elektrode aufgetragen und für 30 min im Vakuum getrocknet. Zum Schluss muss das SLMP noch aktiviert werden. Dafür muss die äußere Li_2CO_3 -Schicht aufgebrochen werden. Dafür wird mit einem Stempel auf die Elektrode gepresst.

Tabelle 17 zeigt den Vergleich zwischen einer mit SLMP beladenen Elektrode und einer ohne SLMP. Die Elektrode ist mit 0,06 mg SLMP beladen, wodurch theoretisch ein Verlust von 226,97 μAh kompensieren werden kann. Die Effizienz ohne SLMP liegt bei 72,13 %. Durch die Verwendung von SLMP konnte diese im ersten Zyklus in einer Halbzelle auf 84,25 % gesteigert werden.

Tabelle 17: Vergleich relevanter Daten von mit SLMP beladener Elektrode mit einer unbeladenen Elektrode im ersten Zyklus der Formierung

	SLMP (mg)	SLMP (μAh)	Ladekapazität der Elektrode (mAh)	Entladekapazität der Elektrode (mAh)	Effizienz (%)
Elektrode mit SLMP	0,06	226,97	1296,63	1092,42	84,25
Elektrode ohne SLMP	-	-	1362,21	982,64	72,13

Abbildung 71 zeigt den Kapazitäts-Spannungs-Verlauf der beiden Elektroden. Es ist zu beobachten, dass die Initialspannung ohne SLMP bei ca. 3 V liegt, wohingegen die Initialspannung bei einer Beladung mit SLMP bei ca. 400 mV liegt. Dies ist darauf

zurückzuführen, dass durch das Aufbringen von Lithium ein Mischpotential gebildet wird, dass in diesem Fall bei 400 mV liegt.

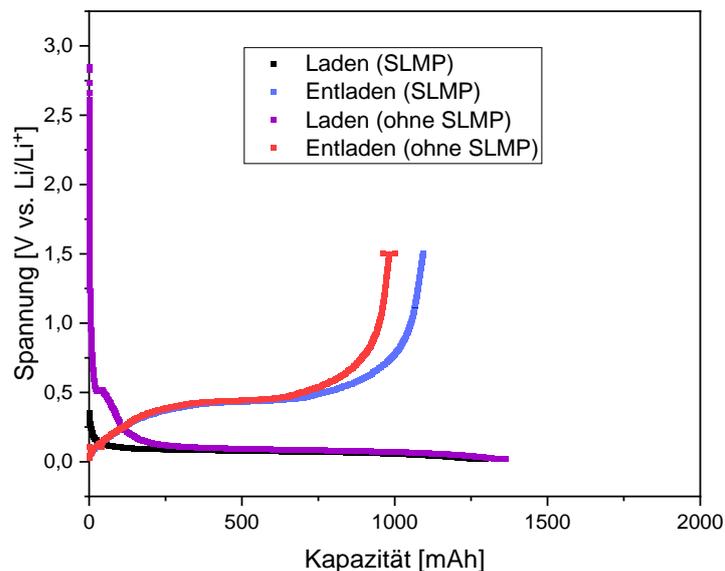


Abbildung 71: Vergleich des Kapazitäts-Spannungs-Verlaufs von mit SLMP beladener Elektrode mit einer unbeladenen Elektrode im ersten Zyklus der Formierung

In Abbildung 72 ist die Zyklierung der mit SLMP beladenen Elektrode dargestellt. Zykliert wird diese in einer Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode. Damit nicht direkt in einem Zyklus das gesamte SLMP verbraucht wird, wurde ein Abbruchkriterium von 115 min verwendet. Dieser Wert wurde gewählt, da dies der durchschnittlichen Zeit für einen Zyklus während der ersten 10 Zyklen bei einer C-Rate von 0,5 C ist. Die Kapazität ist zunächst für 35 Zyklen konstant. Danach fällt diese jedoch leicht ab. Nach 90 Zyklen erholt sich diese jedoch wieder. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die mechanische Belastung aufgrund der Volumenänderung während des Pressvorgangs nicht aufgebrochene Partikel während der Zyklierung erst aufgebrochen wurden und dann zur Kompensation der Lithiumverluste verfügbar waren.

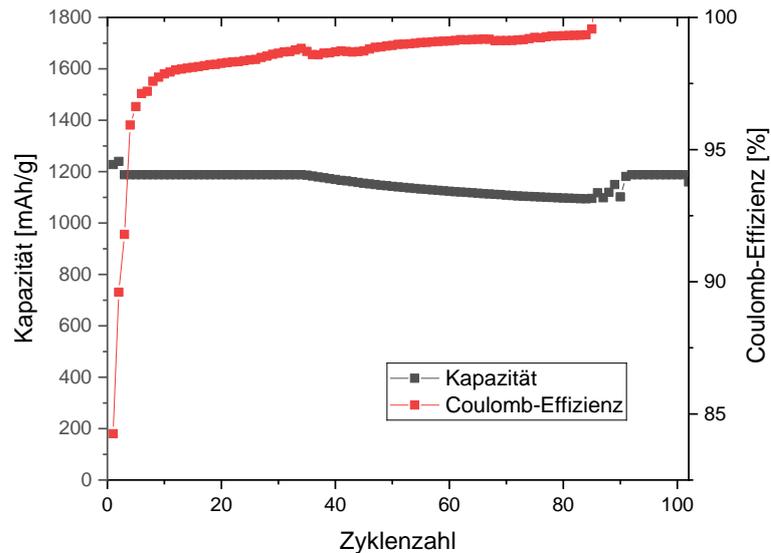


Abbildung 72: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode aus Tabelle 17. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen)

Während des Auftragprozesses der SLMP-Suspension treten allerdings einige Schwierigkeiten auf. Nach der Vermischung mittels Magnetrührer kommt es nach wenigen Sekunden zu einer Entmischung der Suspension. Diese setzt sich auch in der Pipette fort. Dadurch ist eine gleichmäßige Beladung der Elektroden kaum reproduzierbar, da die Menge an SLMP nicht kontrolliert werden kann. Um den Prozess zu verbessern wird ein kompatibles Binderpolymer eingesetzt. Hierfür wird Styrol Butadien Kautschuk (SBR) verwendet, der im Lösungsmittel Cyclohexan gelöst wird. Es kommt zwar weiterhin zu einer Entmischung, diese tritt aber nicht so schnell ein, so dass die Menge an SLMP beim Auftragen besser kontrolliert werden kann. Allerdings tritt nun die Schwierigkeit auf, dass beim Anpressen die Elektrode durch das SBR am Pressaggregat kleben bleibt. Die Elektrode wird beim Ablösen vom Pressaggregat beschädigt. Teile des SLMP und der Elektrodenbeschichtung verbleiben am Pressaggregat.

Abbildung 73 zeigt die Zyklisierung einer mit SBR-SLMP beschichteten Elektrode. Zunächst liegt eine konstante Kapazität vor. Durch die Beschädigung der Elektrode ist das SLMP aber schnell verbraucht und es kommt zu einer signifikanten Abnahme der Kapazität.

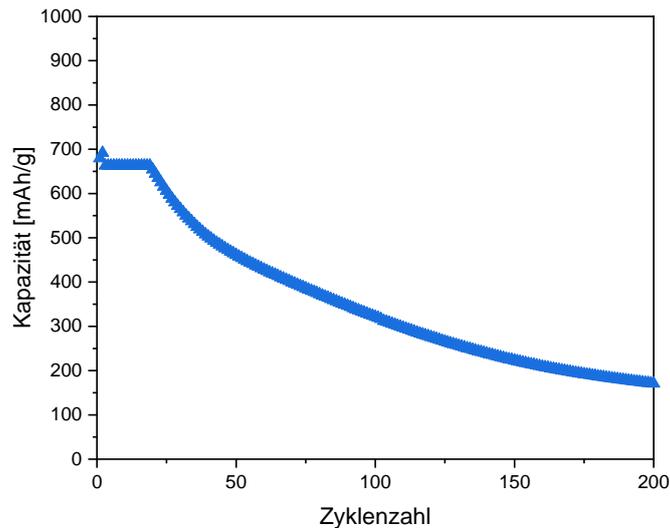


Abbildung 73: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode. SBR wurde als Binderpolymer der SLMP-Suspension im Vorfeld beigegeben. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen)

Um die Schädigung zu minimieren, werden zwischen Anpressstempel und Elektrode Platten mit einer Antihafschicht gelegt. Hierfür wurden von der Firma Rhenotherm vier Platten mit unterschiedlicher Antihafbeschichtung zur Verfügung gestellt. Abbildung 74 zeigt die vier verwendeten Platten und die fertigen, mit SLMP beschichteten und gepressten Elektroden. In Abbildung 74a wurde die Platte mit der Bezeichnung Rhenorelease EC 004 verwendet. Bei dieser Platte kommt es weiterhin zu einer starken Anhaftung der Elektrode nach dem Pressvorgang. Die Elektrode ist schwer von der Platte zu lösen und Teile dieser bleiben an der Platte hängen. Es sind allerdings nur Rückstände der Elektrode sichtbar. Das SLMP bleibt nicht an der Platte anhaften.

Abbildung 74b zeigt die Ergebnisse mit der Platte Rhenorelease MK III-silber. Hier ist nur eine geringe Anhaftung bemerkbar gewesen und die Elektrode war gut lösbar. Es sind kaum Rückstände an der Platte sichtbar. Ein ähnliches Resultat ist bei der Platte Rhenorelease MK IV-schwarz-sp (c) zu beobachten. Auch hier war nur eine geringe Anhaftung bemerkbar und es sind nur minimale Reste der Elektrode auf der Platte verblieben.

Bei der Platte Rhenorelease MK II-SG-5G (Abbildung 74d) kam es wiederum zu einer stärkeren Anhaftung. Vor allem das SLMP bleibt bei hier an der Platte anhaften. Insgesamt konnte mit jeder Platte eine Verbesserung erzielt werden. Vor allem mit der Platte Rhenorelease MK III-silber. Daher werden die mit dieser Platte hergestellten Elektroden auch weiter elektrochemisch untersucht.

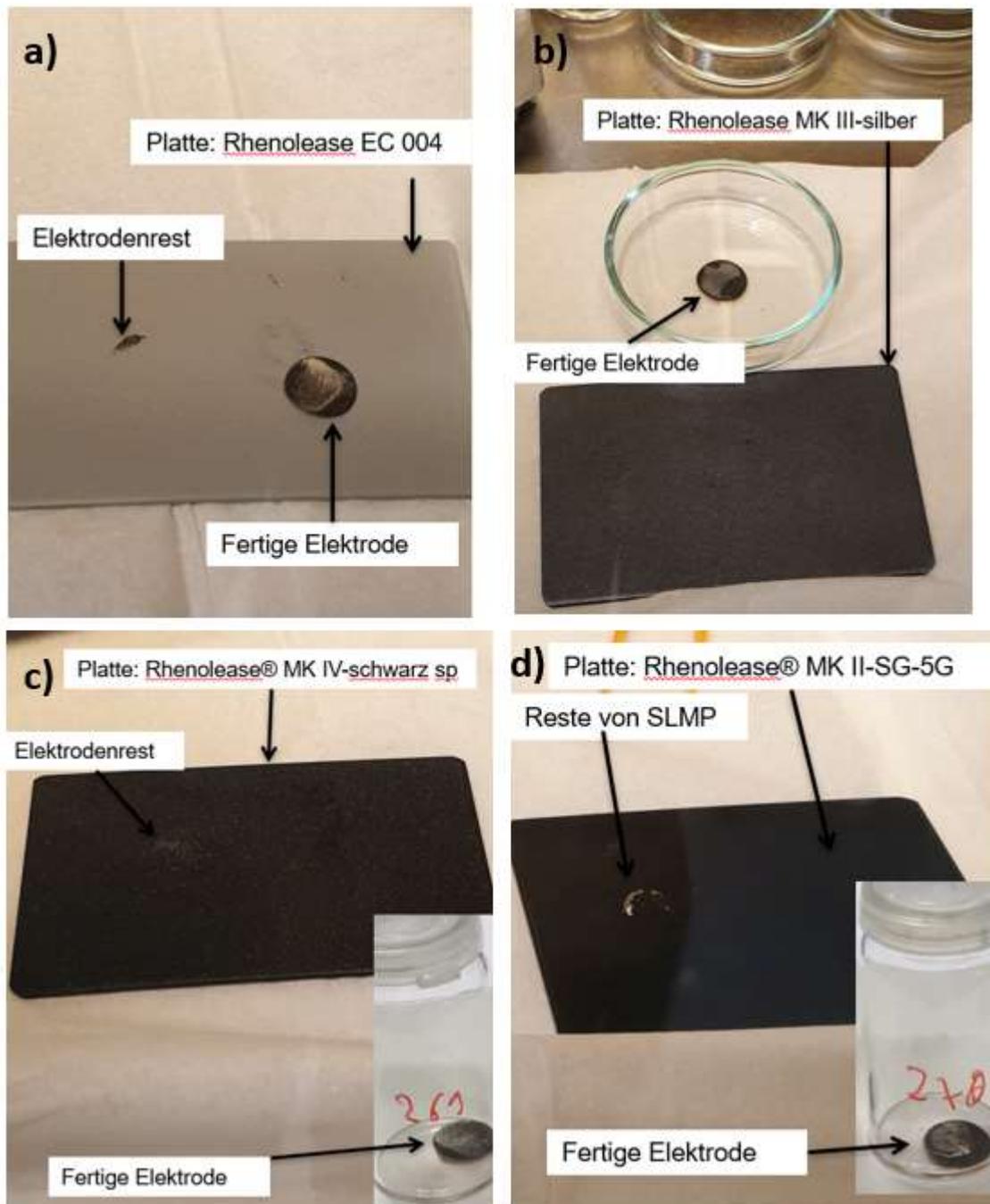


Abbildung 74: Verwendete Platten mit Antihafschicht der Firma Rhenotherm und Elektroden mit SLMP nach dem Pressvorgang: a) mit Rhenolease EC 004, b) mit Rhenolease MK III-silber, c) mit Rhenolease MK IV-schwarz, c) mit Rhenolease MK II-SG-5G

Abbildung 75 zeigt die Zyklisierung der unter zu Hilfenahme der Antihafplatte Rhenolease MK III-silber angepressten SLMP Schicht. Das aufgebrauchte SLMP kann über den gesamten Zyklisierungsverlauf die irreversiblen Kapazitätsverluste kompensieren. Dies resultiert in einer konstanten Kapazität über 200 Zyklen. Dies zeigt, dass mit der hier vorgestellten Methode Silizium-Anoden vorlithiiert werden können, um in Vollzellen später die Lithiumverluste zu kompensieren.

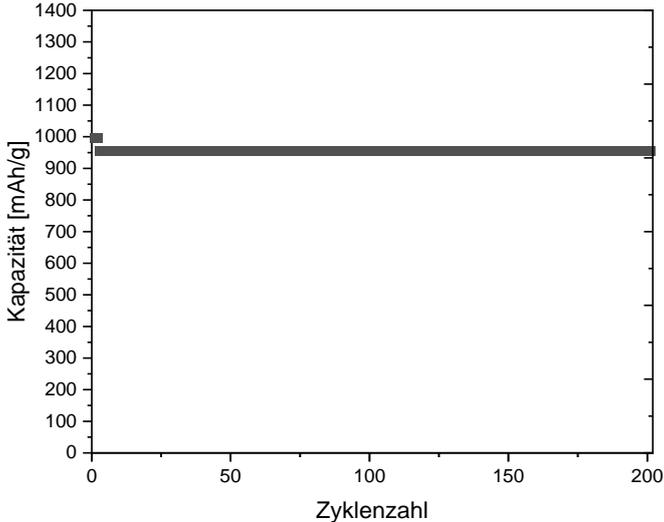


Abbildung 75: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode. Das SLMP wurde mit Hilfe der Antihafplatte Rhenolease MK III-silber angepresst. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen).

6) Verwendung der Zuwendungen

6.1 Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

6.1.1 Personaleinsatz

Der Personaleinsatz ergibt sich aus dem zahlenmäßigen Nachweis zum Vorhaben. Die im Zuwendungsbescheid gemachten Vorgaben zum Einsatz des wiss.-techn. Personals in Höhe von maximal 26 PM wurden eingehalten. Dieses Personal war unter anderem für die Auswahl der einzusetzenden Materialien, die Festlegung der Elektrodenzusammensetzungen, die Realisierung der Elektroden und Zellen, die Erstellung von Prüfplänen, die Aufbereitung der Ergebnisse sowie deren Bewertung verantwortlich. Aufgaben waren darüber hinaus die Erstellung von Berichten und die Präsentation der Ergebnisse im Rahmen der PA-Sitzungen.

6.1.2 Geräte

Dem Projektantrag entsprechend wurden mehrere Geräte beschafft. Dies war zum einen ein Schleusen-Ofen mit Drehschieber-Vakuumpumpe, die an eine am ZBT vorhandene Glovebox angebaut wurden und so erst die Herstellung von Elektroden auf Basis von Lithiumsulfid ermöglichten. Zum anderen wurde ein Potentiostat-System beschafft, mit dem die notwendigen CV-, EIS- und GC-Messungen der Batteriezellen durchgeführt wurden. Alle Geräte waren zur Durchführung des Vorhabens notwendig und werden nach Abschluss des Vorhabens weiterhin in öffentlich geförderten Projekten am ZBT verwendet.

6.2 Forschungseinrichtung 2 (UzK)

6.1.1 Personaleinsatz

Der Personaleinsatz ergibt sich aus dem zahlenmäßigen Nachweis zum Vorhaben und unterschreitet beim wissenschaftlichen Personal mit 26,5 Personenmonaten den beantragten Umfang von 30 PM geringfügig. Dieses Personal war unter anderem für die Materialsynthese mittels Elektrospinverfahren, Herstellung von Kohlenstoff/Li₂S-Kompositmaterialien, Untersuchungen alternativer Reaktionswege zur Darstellung von Li₂S aus Li₂SO₄ bzw. molekularer Vorstufen, sowie umfassende Materialcharakterisierung verantwortlich und unterstützte die Erstellung von Berichten und die Präsentation der Ergebnisse im Rahmen von Konferenzbeiträgen und internen PA-Sitzungen.

6.1.2 Geräte

Dem Projektantrag entsprechend wurden für den Aufbau eines inerten Elektrospinnsystems ein Elektrometer, ein Hochspannungsnetzgerät, ein Kamerasystem und zwei Spritzenpumpen beschafft. Auf die ebenfalls geplante Beschaffung eines 19" Kleinschranks konnte verzichtet werden. Alle Geräte waren zur Durchführung des Vorhabens notwendig und werden nach Abschluss des Vorhabens weiterhin in öffentlich geförderten Projekten an der UzK verwendet.

6.3 Forschungseinrichtung 3 (UDE)

6.3.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) im Gesamtumfang von 32,01 Personalmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 2,01 Personalmonate leicht überschritten.

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2017												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	9
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1,5	2	5,5

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2018												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2019												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	9
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	0,51	2	2	2	2	2	1	0	0	14,51

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2020												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0

6.3.2) Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde im Haushaltsjahr 2018 eine Kugelmühle der Firma Fritsch zur Herstellung von homogenen Elektroden planmäßig erworben und erfolgreich in Betrieb genommen.

7) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die von den Forschungseinrichtungen im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten lassen sich den beantragten Arbeitspaketen direkt zuordnen und waren zum Erreichen des Projektziels notwendig und daher angemessen.

Zudem wurden zusätzliche Arbeiten zur Verwendung von ÜMV in Li₂S-Kathoden hinzugefügt. Dies erschien notwendig, um die Stabilität der Elektroden soweit zu erhöhen, dass Vollzellen Tests sinnvoll erschienen. Diese Arbeiten dienten damit direkt dem Projektziel und waren in Umfang und Aufwand ebenfalls angemessen.

8) Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Erkenntnisse gewonnen, die von wissenschaftlich-technischem Interesse sind. Zunächst zeigen die Ergebnisse des Projekts Zusammenhänge zwischen Dispergiermethoden und der resultierenden Elektrodenstruktur. Ebenso konnte der Effekt auf das elektrochemische Verhalten dargestellt werden. Da es sich ausnahmslos um skalierbare Verfahren handelt, sind diese für die wirtschaftliche Anwendung von Bedeutung. Hierbei spielte auch die Zerkleinerung des Aktivmaterials eine Rolle. Ebenso spielt die Vorbehandlung durch Mahlprozesse eine entscheidende Rolle. Diese Ergebnisse sind für Elektrodenhersteller wichtig, um hohe Lebensdauern garantieren zu können.

Zudem wurde der Effekt von ÜMV auf das Zyklisierungsverhalten der Zellen getestet. Es zeigte sich, dass diese zu einer erheblichen Verbesserung der Kapazität und Stabilität der Zellen beitragen können. Diese Erkenntnisse können Hersteller von Spezialchemikalien nutzen, um speziell angepasste Additive zu produzieren.

Darüber hinaus konnten Li₂S/C-Komposite präsentiert werden, die einen vielversprechenden Weg für zukünftige Li₂S-Kathoden aufzeigen. Auch können Hersteller von Spezialchemikalien profitieren. Die Synthesetechniken sind skalierbar und großtechnisch realisierbar. Hier bietet sich gerade für KMU die Möglichkeit neue Materialien in ihr Portfolio aufzunehmen.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichten die Vorbereitung und Durchführung weiterer Vorhaben auf dem Gebiet der Li-S-Batterietechnologie (IGF 21006 BG sowie 21119 N), an denen sich über den projektbegleitenden Ausschuss erneut viele Industrievertreter beteiligen, die bereits in diesem Vorhaben involviert waren.

9) Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel	Datum/Zeitraum
PA-Sitzungen		
1. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	17.10.2017
2. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	02.05.2018
3. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	27.11.2018
4. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	24.06.2019
5. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	10.12.2019
6. PA-Sitzung	Abschlusspräsentationen	23.10.2020
Konferenzbeiträge		
42 nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	21 - 26.1.2018
Poster bei der 11. Brennstoffallianz	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	26.-27.06.2018
2 Poster bei der „Electrochemistry 2018“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	24.-26.09.2018
Poster bei der „Jahrestagung bei der FG Chemie und Energie“ der GdCh	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	01.-02.10.2018
Vortrag beim „7. Li/S-Workshop“ in Dresden	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	12.-13.11.2018
MRS Fall Meeting 2018, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	25.-30.11.2018
43 rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.1.-1-2.2019
Poster beim Frühjahrssymposium des JCF der GdCh	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	20.-23.03.2019
Vortrag beim „1. French/German Joint Symposium on Materials for Catalysis and Energy Applications“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	10.-11.10.2019
MRS Fall Meeting 2019, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	1.-6.12.2019
Vortrag beim „21st International Symposium on	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	12.-15.01.2020

Eco-Materials Processing and Design“		
44 th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2020), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	26 - 31.1.2020
2 Poster bei „Electrochemistry undercover“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	23.-24.09.2020
Poster beim „7th mobilEM Online Colloquium“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.-28.10.2020
Poster bei „Prime 2020“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.10-09.11.2020
MRS Fall Meeting 2020, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.11.-4.12.2020
Beratung		
Beratung eines PA-Mitglieds	Beratung zu möglichen Polymeren in Li ₂ S-Kathoden	13.03.2019
Fortlaufende Gespräche mit Unternehmen	Im Rahmen von Unternehmensvorstellungen und Gesprächen wurden Ergebnisse regelmäßig präsentiert	Fortlaufend
Fortlaufende Gespräche mit Universitäten und Forschungspartnern	Im Rahmen von Workshops und Vorträgen in Universitäten und Forschungseinrichtungen wurden Ergebnisse regelmäßig präsentiert	Fortlaufend
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projekts mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen	Fortlaufend
Publikation/Berichte		
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2017
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2018
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2019
Veröffentlichung der Projektinformationen in Tätigkeitsberichten der Forschungsvereinigung und der Forschungsstellen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Fortlaufend

Forschungsvereinigung und der Forschungsstellen		
Information von Verbänden (VDI, VDMA, DECHEMA und Energieagentur NRW)	Gezielte Information von Repräsentanten dieser Organisationen als Multiplikatoren im Rahmen ihrer Netzwerktätigkeiten	Fortlaufend
Akademische Lehre von Frau Prof. Heinzel (UDE)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	
Abschlussbericht	Präsentation der Ergebnisse	2021
Gemeinsamer Artikel in Fachzeitschrift	Präsentation der Ergebnisse	in Arbeit; Veröffentlichung 2021 geplant

10) Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer genannten Maßnahmen lassen sich sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

11) Publikation

Zunächst ist dieser Bericht auf den Internetseiten der Forschungseinrichtungen zu finden. Darüber hinaus arbeiten die Projektpartner UzK und ZBT an einer Veröffentlichung der gemeinsam durchgeführten Arbeiten in einem Peer-reviewten Journal.

12) Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 15 EWN. Außerdem danken wir dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung durch Materialproben sowie für die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen.

13) Literaturverzeichnis

1. Chen L, Shaw LL (2014) Recent advances in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 267:770–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.111>
2. Balakrishnan PG, Ramesh R, Prem Kumar T (2006) Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 155:401–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.002>

3. Xu G, Ding B, Pan J et al. (2014) High performance lithium–sulfur batteries: advances and challenges. *J. Mater. Chem. A* 2:12662–12676. <https://doi.org/10.1039/C4TA02097A>
4. Wu F, Magasinski A, Yushin G (2014) Nanoporous Li₂S and MWCNT-linked Li₂S powder cathodes for lithium-sulfur and lithium-ion battery chemistries. *J. Mater. Chem. A* 2:6064–6070. <https://doi.org/10.1039/C3TA14161F>
5. Wu F, Kim H, Magasinski A et al. (2014) Harnessing Steric Separation of Freshly Nucleated Li₂S Nanoparticles for Bottom-Up Assembly of High-Performance Cathodes for Lithium-Sulfur and Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* 4:1400196. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400196>
6. Wei Seh Z, Li W, Cha JJ et al. (2013) Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nat Commun* 4:1331. <https://doi.org/10.1038/ncomms2327>
7. Brückner J, Thieme S, Böttger-Hiller F et al. (2014) Carbon-Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability. *Adv Funct Mater* 24:1284–1289. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302169>
8. Cheon S-E, Choi S-S, Han J-S et al. (2004) Capacity Fading Mechanisms on Cycling a High-Capacity Secondary Sulfur Cathode. *J Electrochem Soc* 151:A2067. <https://doi.org/10.1149/1.1815153>
9. AKRIDGE J (2004) Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics* 175:243–245. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.070>
10. Seh ZW, Wang H, Liu N et al. (2014) High-capacity Li₂S–graphene oxide composite cathodes with stable cycling performance. *Chem Sci* 5:1396. <https://doi.org/10.1039/C3SC52789A>
11. Hassoun J, Sun Y-K, Scrosati B (2011) Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 196:343–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.093>
12. Jeong S, Bresser D, Buchholz D et al. (2013) Carbon coated lithium sulfide particles for lithium battery cathodes. *Journal of Power Sources* 235:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.084>
13. Seh ZW, Wang H, Hsu P-C et al. (2014) Facile synthesis of Li₂S–polypyrrole composite structures for high-performance Li₂S cathodes. *Energy Environ Sci* 7:672. <https://doi.org/10.1039/C3EE43395A>
14. Wu F, Lee JT, Fan F et al. (2015) A Hierarchical Particle-Shell Architecture for Long-Term Cycle Stability of Li₂S Cathodes. *Advanced Materials* 27:5579–5586. <https://doi.org/10.1002/adma.201502289>
15. Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M (2008) Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 47:2930–2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>
16. Chen L, Liu Y, Ashuri M et al. (2014) Li₂S encapsulated by nitrogen-doped carbon for lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 2:18026–18032. <https://doi.org/10.1039/C4TA04103H>

17. Hassoun J, Scrosati B (2010) A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angewandte Chemie International Edition* 49:2371–2374.
<https://doi.org/10.1002/anie.200907324>
18. Nan C, Lin Z, Liao H et al. (2014) Durable carbon-coated Li₂(S) core-shell spheres for high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society* 136:4659–4663. <https://doi.org/10.1021/ja412943h>
19. Yang Z, Guo J, Das SK et al. (2013) In situ synthesis of lithium sulfide–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* 1:1433–1440. <https://doi.org/10.1039/C2TA00779G>
20. Ryou M-H, Kim J, Lee I et al. (2013) Lithium-Ion Batteries: Mussel-Inspired Adhesive Binders for High-Performance Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium-Ion Batteries (*Adv. Mater.* 11/2013). *Adv Mater* 25:1570.
<https://doi.org/10.1002/adma.201370074>
21. Schneider H, Garsuch A, Panchenko A et al. (2012) Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 205:420–425.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.061>
22. Hassoun J, Scrosati B (2010) Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Advanced Materials* 22:5198–5201. <https://doi.org/10.1002/adma.201002584>
23. He M, Yuan L-X, Zhang W-X et al. (2011) Enhanced Cyclability for Sulfur Cathode Achieved by a Water-Soluble Binder. *J Phys Chem C* 115:15703–15709.
<https://doi.org/10.1021/jp2043416>
24. Zhang Z, Bao W, Lu H et al. (2012) Water-Soluble Polyacrylic Acid as a Binder for Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Battery. *ECS Electrochem Lett* 1:A34-A37.
<https://doi.org/10.1149/2.009202eel>
25. Seh ZW, Zhang Q, Li W et al. (2013) Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder. *Chem Sci* 4:3673.
<https://doi.org/10.1039/C3SC51476E>
26. Wang J, Yao Z, Monroe CW et al. (2013) Carbonyl- β -Cyclodextrin as a Novel Binder for Sulfur Composite Cathodes in Rechargeable Lithium Batteries. *Adv Funct Mater* 23:1194–1201. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201847>
27. Wang Z, Chen Y, Battaglia V et al. (2014) Improving the performance of lithium–sulfur batteries using conductive polymer and micrometric sulfur powder. *J Mater Res* 29:1027–1033. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.85>
28. Obrovac MN, Christensen L (2004) Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem Solid-State Lett* 7:A93.
<https://doi.org/10.1149/1.1652421>
29. Obrovac MN, Krause LJ (2007) Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J Electrochem Soc* 154:A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>
30. Chan CK, Peng H, Liu G et al. (2008) High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotech* 3:31–35.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>

31. Kasavajjula U, Wang C, Appleby AJ (2007) Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* 163:1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>
32. Chan CK, Ruffo R, Hong SS et al. (2009) Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *J POWER SOURCES* 189:34–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.047>
33. Yang Y, McDowell MT, Jackson A et al. (2010) New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy. *Nano Letters* 10:1486–1491. <https://doi.org/10.1021/nl100504q>
34. Jarvis CR, Lain MJ, Yakovleva MV et al. (2006) A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications. *J POWER SOURCES* 162:800–802. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.051>
35. Li Y, Fitch B (2011) Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP. *Electrochemistry Communications* 13:664–667. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.04.003>
36. Forney MW, Ganter MJ, Staub JW et al. (2013) Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP). *Nano Letters* 13:4158–4163. <https://doi.org/10.1021/nl401776d>
37. Zou L, Gan L, Kang F et al. (2010) Sn/C non-woven film prepared by electrospinning as anode materials for lithium ion batteries. *J POWER SOURCES* 195:1216–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.052>
38. Cavaliere S, Subianto S, Savych I et al. (2011) Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices. *Energy Environ Sci* 4:4761. <https://doi.org/10.1039/C1EE02201F>
39. Li J-T, Wu Z-Y, Lu Y-Q et al. (2017) Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density. *Adv Energy Mater* 7:1701185. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701185>
40. van Nguyen A, Kuss C (2020) Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond. *J Electrochem Soc* 167:65501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab856b>
41. Wennig S, Langklotz U, Prinz GM et al. (2015) The influence of different pre-treatments of current collectors and variation of the binders on the performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for lithium ion batteries. *J Appl Electrochem* 45:1043–1055. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0878-0>
42. Waluś S, Barchasz C, Bouchet R et al. (2015) Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochimica Acta* 180:178–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.114>
43. Titscher P, Schön P, Horst M et al. (2018) Increasing Energy Densities of Sulfur Cathodes using Dispersing and Calendering Processes for Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Technol* 6:1139–1147. <https://doi.org/10.1002/ente.201700916>
44. Berger A, Freiberg ATS, Siebel A et al. (2018) The Importance of Chemical Reactions in the Charging Process of Lithium-Sulfur Batteries. *J Electrochem Soc* 165:A1288-A1296. <https://doi.org/10.1149/2.0181807jes>

45. Yang Y, Zheng G, Misra S et al. (2012) High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 134:15387–15394. <https://doi.org/10.1021/ja3052206>
46. Zeng Z, Liu X (2018) Sulfur Immobilization by “Chemical Anchor” to Suppress the Diffusion of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv Mater Interfaces* 5:1701274. <https://doi.org/10.1002/admi.201701274>
47. Liu X, Huang J-Q, Zhang Q et al. (2017) Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials* 29. <https://doi.org/10.1002/adma.201601759>
48. Wu DS, Shi F, Zhou G et al. (2018) Quantitative investigation of polysulfide adsorption capability of candidate materials for Li-S batteries. *Energy Storage Materials* 13:241–246. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.01.020>
49. Liang X, Hart C, Pang Q et al. (2015) A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. *Nat Commun* 6:5682. <https://doi.org/10.1038/ncomms6682>
50. Liang X, Kwok CY, Lodi-Marzano F et al. (2016) Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “Goldilocks” Principle. *Adv Energy Mater* 6:1501636. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501636>
51. Wang Y, Zhang R, Chen J et al. (2019) Enhancing Catalytic Activity of Titanium Oxide in Lithium–Sulfur Batteries by Band Engineering. *Adv Energy Mater* 9:1900953. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900953>
52. Li S, Cen Y, Xiang Q et al. (2019) Vanadium dioxide–reduced graphene oxide binary host as an efficient polysulfide plague for high-performance lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 7:1658–1668. <https://doi.org/10.1039/c8ta10422k>
53. Yan Y, Lei T, Jiao Y et al. (2018) TiO₂ nanowire array as a polar absorber for high-performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 264:20–25. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.038>
54. Sethuraman VA, Chon MJ, Shimshak M et al. (2010) In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation. *Journal of Power Sources* 195:5062–5066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.013>
55. Liang B, Liu Y, Xu Y (2014) Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 267:469–490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096>
56. Li G, Li Z, Zhang B et al. (2015) Developments of Electrolyte Systems for Lithium–Sulfur Batteries: A Review. *Front Energy Res* 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00005>
57. Xiong S, Xie K, Diao Y et al. (2014) Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 246:840–845. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.041>
58. Zhang SS (2016) A new finding on the role of LiNO₃ in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 322:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.009>

59. Chang J, Huang X, Zhou G et al. (2014) Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode. *Advanced Materials* 26:758–764. <https://doi.org/10.1002/adma.201302757>
60. Etacheri V, Haik O, Goffer Y et al. (2012) Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes. *Langmuir* 28:965–976. <https://doi.org/10.1021/la203712s>
61. Zhang S, Ueno K, Dokko K et al. (2015) Recent Advances in Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv Energy Mater* 5:1500117. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500117>
62. Kim H-S, Jeong C-S (2011) Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32:3682–3686. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.10.3682>
63. Azimi N, Xue Z, Bloom I et al. (2015) Understanding the effect of a fluorinated ether on the performance of lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:9169–9177. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01412>
64. Wang Z, Fu Y, Zhang Z et al. (2014) Application of Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP®) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 260:57–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.112>

Inhaltsverzeichnis

Thema	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
1) Einleitung und Zielsetzung	5
2) Bewertung der erzielten Ergebnisse.....	12
2.1) AP 1 Materialentwicklung für die Kathode (UzK).....	12
2.1.1) AP 1.1 Elektrosponnen von Nanofasern	12
2.1.2) AP 1.2 Herstellung von Nanopartikeln mittels Elektrospray-Verfahren	13
2.1.3) AP 1.3 Voruntersuchungen zu elektrochemischen Eigenschaften sowie ex- situ Analyse zyklisierter Halbzellen	13
2.2) AP 2 Kathodenpräparation und Charakterisierung (ZBT).....	14
2.2.1) AP 2.1 Einfluss verschiedener Binder auf Struktur und Funktion von Kathoden mit unbehandeltem Lithiumsulfid.....	14
2.2.2) AP 2.2 Herstellung von Kathoden mit Materialien aus AP 1 unter Schutzgasatmosphäre.....	14
2.2.3) AP 2.3 Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien aus AP 1.....	15
2.2.4) AP 2.4 Herstellung von Elektroden mit Materialien aus AP 1 und wässrigen Bindersystemen.....	15
2.2.5) AP 2.5 Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit von Polysulfiden an unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (ÜMV).....	15
2.2.6) AP 2.6 Entwicklung von Li ₂ S-Kathoden mit ÜMV zur Shuttle-Reduzierung 16	
2.3) AP 3 Entwicklung der Anode (UDE).....	16
2.3.1) AP 3.1 Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolyt-systeme auf die Leistungsfähigkeit Siliziumbasierter Anoden	16
2.3.2) AP 3.2 Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur	17
2.3.3) AP 3.3 Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektroden-struktur von Siliziumbasierten Anoden	17
2.4) AP 4 Aufbau und Test von Vollzellen (ZBT)	18
2.4.1) AP 4.1 Elektrolytvariation in Vollzellen	18
2.4.2) AP 4.2 Variation von Anoden und Kathoden in Vollzellen.....	18

3)	Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT)	19
3.1.)	Einfluss des Binders auf das Elektroden-Design und die elektrochemischen Eigenschaften	19
3.2)	Einfluss des Stromabnehmers auf die Kapazität und Hochstromfähigkeit	22
3.3)	Einfluss der Pastenherstellung auf die Elektrodenstruktur und die Zyklisierungsergebnisse.....	26
3.4)	Einfluss der Verdichtung auf die elektrochemischen Eigenschaften	28
3.5)	Evaluierung unterschiedlicher Materialien bezüglich ihrer Fähigkeit, Polysulfide zu adsorbieren	30
3.6)	Untersuchung des Effekts von Übergangsmetalloxiden auf die Zyklisierungseigenschaften von LSB-Halbzellen	32
3.7)	Elektrochemische Charakterisierung der synthetisierten Li ₂ S/C-Komposite	34
3.7.1)	Freistehende Li ₂ S/C-Fasermatten	34
3.7.2)	Li ₂ S/C-Fasermatten mit ÜMV	36
3.7.3)	Inert Elektrogenesponnene Li ₂ S/C-Fasermatten	37
3.7.4)	Kern-Schale Li ₂ S/C-Fasermatten aus coaxialem Elektrosinning	38
3.7.5)	Kern-Schale Li ₂ S/C-Nanopartikel	39
3.8)	Vollzellenentwicklung	42
4)	Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (UzK)	45
4.1)	Zufällige Verteilung von Li₂S-Kristallen in der Kohlenstoff-fasermatrix durch die Verwendung des uniaxiales Elektrosinn-systems	45
4.2)	Inertes Elektrosinn-system zur Synthese von uniaxial-elektrogenesponnenen Li ₂ S/C-Komposit Kathodenmaterialien	48
4.3)	Einarbeitung von Metalloxiden in die Faserstruktur der Li ₂ S/C-Komposite zur Verminderung des Polysulfid-Shuttles	50
4.4)	Kern/Schale Li ₂ S/C-Faserstrukturen durch die Verwendung eines coaxialen Elektrosinn-systems	53
4.5)	Synthese von Li ₂ S/C-Partikeln mit Hilfe eines Plasma-unterstützten Wirbelschichtreaktors.....	54
5)	Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE)	58
5.1)	Experimenteller Teil	58
5.1.1)	Elektrodenherstellung.....	58
5.2)	Ergebnisse.....	60
5.2.1)	Kompatibilität der Si/C-Anoden mit verschiedenen Elektrolyt-systeme	60
5.2.1.1)	Elektrolyt-system DOL / DME	60
5.2.1.2)	Elektrolytlösungsmittel TEGDME	66

5.2.1.3) Elektrolytlösungsmittel TTE	67
5.2.1.4) Kapazitätslimitierte Si/C-Anoden	71
5.2.2) Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur	72
5.2.3) Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Silizium- basierten Anoden	78
6) Verwendung der Zuwendungen	85
6.1 Forschungseinrichtung 1 (ZBT).....	85
6.1.1 Personaleinsatz.....	85
6.1.2 Geräte	85
6.2 Forschungseinrichtung 2 (UzK).....	85
6.1.1 Personaleinsatz.....	85
6.1.2 Geräte	85
6.3 Forschungseinrichtung 3 (UDE).....	86
6.3.1 Personaleinsatz.....	86
6.3.2) Geräte	86
7) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	87
8) Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	87
9) Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	88
10) Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts.....	90
11) Publikation	90
12) Förderhinweis und Danksagung	90
13) Literaturverzeichnis.....	90

1) Einleitung und Zielsetzung

Der Vergleich der Energiedichte für verschiedene Paarungen von Kathoden- und Anodenmaterialien (Abbildung 1) verdeutlicht das große Potenzial, das Lithium-Schwefel-Batterien (LSB) gegenüber Lithium-Ionen-Batterien (LIB) aufweisen.

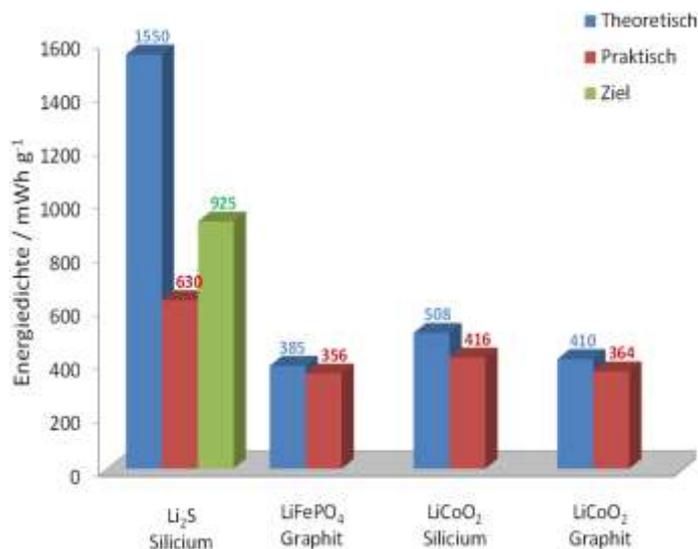


Abbildung 1: Vergleich der erreichbaren Energiedichte bezogen auf die elektrochemisch aktiven Materialien unterschiedlicher Kathoden-Anoden-Paarungen

Dabei wird die Energiedichte (ED) einer Batterie wie folgt ermittelt:

$$ED = \left(\frac{1}{C_{Kathode}} + \frac{1}{C_{Anode}} \right)^{-1} \cdot \Delta U \quad \text{Gleichung 1}$$

$C_{Kathode}$ ist die theoretische Kapazität der Kathode, C_{Anode} die theoretische Kapazität der Anode und ΔU die Zellspannung. Die Bestimmung der realen Zellspannung ist nur schwer auf Basis theoretischer Werte möglich. Daher wird in der wissenschaftlichen Literatur zur Bewertung der Materialien in der Regel lediglich die gemessene Kapazität betrachtet und auf die Berechnung der Energiedichte verzichtet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten wird im Folgenden diese Vorgehensweise übernommen.

Im Folgenden werden die **Funktion und Schädigungsmechanismen** von LSB genauer betrachtet. Eine LSB besteht generell aus einer Anode, einer Kathode und einem mit Elektrolyt getränkten Separator. Der grundlegende Aufbau einer LSB ist hierbei in Abbildung 2 gezeigt. Die elektrochemischen Reaktionen einer LSB, bestehend aus dem Anodenmaterial Silizium (Si) und dem Kathodenmaterial Lithiumsulfid (Li₂S), werden am Beispiel des Entladevorgangs erklärt. An der Anode wird gemäß Gleichung 2 Silizium unter Freisetzung von Li⁺ und Elektronen (e⁻) oxidiert.



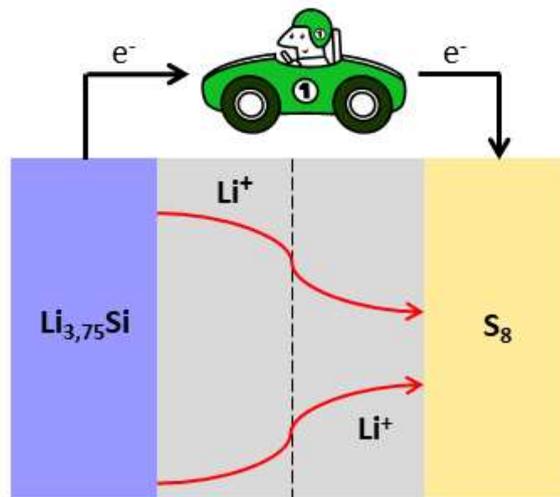


Abbildung 2: Funktionsweise einer Lithiumsulfid-Silizium-Batterie am Beispiel des Entladevorgangs[1]

Die Li^+ wandern durch den Elektrolyten zur Kathode und reagieren dort mit Schwefel. Zunächst werden hierbei in einem organischen Elektrolyten lösliche Polysulfide gebildet. Diese haben generell die vereinfachte Summenformel von Li_2S_x ($3 \leq x \leq 8$). Die Polysulfide reagieren mit Li^+ zum Endprodukt Lithiumsulfid Li_2S weiter. Somit ergibt sich für die Kathode folgende, vereinfachte Reaktionsgleichung (Gleichung 3).



Anstelle des Schwefels kann als Kathodenmaterial auch Li_2S mit folgenden Vorteilen verwendet werden: (I) Es kann auf den Einsatz von Li-Metall als Anodenmaterial verzichtet werden, da das Kathodenmaterial bereits vollständig lithiiert vorliegt und somit als Lithiumquelle fungiert. Dadurch können die mit metallischem Lithium einhergehenden Sicherheitsrisiken vermieden werden [2, 3]. (II) Li_2S -Kathoden verlieren bei der Delithierung an Volumen, wohingegen Schwefel bei der Lithierung expandiert und so mechanischen Stress in der Kathode erzeugt. (III) Der hohe Schmelzpunkt von Li_2S (938 °C) im Gegensatz zu Schwefel (115 °C) vereinfacht die Synthese von kohlenstoffbasierten Komposit-Kathodenmaterialien, da das Karbonisieren bei hohen Temperaturen möglich ist [4, 5].

Aktuelle Probleme bei der Realisierung von LSB sind die Ausnutzung des Kathodenaktivmaterials sowie die Degradation, z. B. wird eine Anfangskapazität von 760 mAh g^{-1} bei einer Degradation von 31 % (Restkapazität 524 mAh g^{-1}) nach 500 Zyklen berichtet [6]. Brückner et al. zeigen ca. 1400 Zyklen einer Vollzelle mit einer Schwefel-Kathode und einer Silizium-Anode mit einer Kapazität nach dem 5. Zyklus von 765 mAh g^{-1} , die mit einer kontinuierlichen Degradation auf ca. 400 mAh g^{-1} abfällt [7].

Die Gründe dafür liegen in der limitierten elektrischen Leitfähigkeit von Schwefel und Lithium-Schwefel-Verbindungen [1, 3] sowie im so genannten „Shuttle“-Mechanismus. Dabei werden die an der Kathode als Zwischenprodukte gebildeten Lithiumpolysulfide im Elektrolyten gelöst [8, 9] und diffundieren zur Anode anstatt an der Kathode bis zum Li_2S

umgesetzt zu werden. An der Anode reagieren diese Polysulfide mit dem vorhandenen Lithium, werden reduziert und diffundieren anschließend aufgrund des entgegengesetzten Konzentrationsgradienten zurück zur Kathode, wo sie erneut oxidiert werden. Anodenseitig kommt es dadurch zusätzlich zur Bildung von Lithiumdisulfid (Li_2S_2) und Li_2S . Diese im Elektrolyten unlöslichen Lithiumsulfide bilden auf der Anodenoberfläche eine Deckschicht, wodurch die Diffusion von Li^+ behindert wird. Damit führt der Shuttle-Mechanismus zur stetigen Abnahme der Kapazität.

Zusätzlich tritt bei der Lithiierung des Schwefels eine Volumenänderung von 80 % auf, die zu einer Zerstörung der Elektrodenstruktur und zur Ablösung der Beschichtung vom Stromabnehmer führen kann [6]. Dadurch wird der elektrische Kontakt zwischen Stromabnehmer und Beschichtung verschlechtert, was wiederum zu einer erheblichen Degradation führt [1, 6].

Wie bereits oben dargestellt, weist **Li_2S als Kathodenmaterial** gegenüber Schwefel signifikante Vorteile auf. Allerdings müssen auch für Li_2S -Kathoden einige Herausforderungen bewältigt werden. So besitzt Li_2S ebenso eine geringe elektrische Leitfähigkeit und auch die Bildung von Lithium-Polysulfiden tritt auf [4]. Zusätzlich erschwert die Hydrolyseempfindlichkeit des Li_2S die kommerzielle Anwendung dieses Materials in LSB.

Es gibt in der Literatur einige vielversprechende Ansätze, um diese Probleme zu lösen. Bezogen auf Modifikationen des Kathodenmaterials wird Li_2S in (poröse) Kohlenstoffmatrizen eingebracht, mit Kohlenstoff ummantelt oder als Li_2S -Kohlenstoff-Kompositmaterialien hergestellt [4, 5, 10–12]. Die Ummantelung oder Einbettung des Li_2S in Kohlenstoffstrukturen soll zum einen vor der Diffusion der Polysulfide in den Elektrolyten schützen und zum anderen die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Die erreichten Entladekapazitäten liegen bislang jedoch noch deutlich unter den theoretischen Werten. Auch beim Einsatz von leitfähigen Polymeren zur Herstellung von Li_2S -Polymer-Kompositen, wie sie von Cui et al. verwendet wurden, beträgt die gemessene Kapazität weniger als 70 % der theoretisch möglichen Kapazität [13]. Auf den Schutz der Kathode vor Feuchtigkeit und die damit verbundene Umwandlung von Li_2S in $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ wird jedoch in keiner Publikation eingegangen, obwohl dies einen wichtigen Ansatzpunkt für die industrielle Anwendung von Li_2S als Kathodenmaterial darstellt. Allerdings beschreiben Wu et al. ein neuartiges Konzept, um die Li_2S -Partikel vor dem Elektrolyten zu schützen. Ausgehend von Li_2S , dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) sowie Ethin wird eine Mehrfach-Kohlenstoffummantelung der Li_2S -Partikel realisiert [14]. Dadurch wird eine ausgezeichnete Zyklenstabilität von 600 Zyklen bei 60 % der theoretischen Kapazität ohne nennenswerte Degradation erreicht. Eine ähnliche Herangehensweise sollte auch die Hydrolyseempfindlichkeit des Li_2S herabsetzen können ohne gleichzeitig einen Leistungsabfall zu erzeugen.

Nanostrukturierte Elektrodenmaterialien gelten als Schlüssel zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Batterien [15]. Sie werden aufgrund der kurzen Elektronendiffusionswege als aussichtsreiche Zielstrukturen angesehen. Zurzeit gibt es keine bevorzugte Syntheseroute für Li_2S -Nanopartikel. Vielfach werden Kugelmöhlen zur Zerkleinerung kommerziell erhältlichen Li_2S verwendet, woraus jedoch eine

inhomogene Partikelgrößenverteilung resultiert [11, 12, 16, 17]. Weiterhin gibt es aussichtsreiche Ansätze, Partikel über lösungsbasierte Methoden herzustellen [9, 18, 19].

Neben dem Aktivmaterial hat der **Binder** einen entscheidenden Einfluss auf den oben erläuterten Shuttle-Mechanismus der Polysulfide sowie die Struktur und elektrochemischen Eigenschaften der Kathode [20]. Neben der Gewährleistung der Haftfestigkeit sollte der Binder die Volumenänderung auf der Kathode abfangen können und das Aktivmaterial derart umhüllen, dass die Polysulfide nicht in den Elektrolyten diffundieren können [8, 21]. Aufgrund der ausgezeichneten Adhäsionseigenschaften und der hohen elektrochemischen Stabilität wird üblicherweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder eingesetzt [3, 22]. Allerdings quillt PVDF in Verbindung mit dem in LSB üblicherweise auf organischen Ethern basierenden Elektrolyten. Dabei wird eine dichte Struktur gebildet, die eine ausreichende Elektrolytpenetration verhindert. Zudem wird keine ausreichende Barriere für die Polysulfid-Ausschwemmung ausgebildet [23–25]. Das führt zu einer schnellen Degradation und einem geringen Coulomb-Wirkungsgrad.

Für Schwefel-Kathoden kann durch die Verwendung von in Wasser löslichen Polymeren, wie z. B. Polyacrylsäure (PAA) [24] oder Carbonyl- β -cyclodextrin [26], dem Kapazitätsabfall entgegengewirkt werden. Darüber hinaus wird über eine Erhöhung der Kapazität und der Zyklenstabilität durch die Verwendung des elektrisch leitfähigen Polymers Poly-3,4-ethylendioxythiophen berichtet [27]. Cui et al. schlagen für eine Li_2S -Kathode PVP, gelöst in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), als Binder vor. Im Vergleich zu PVDF wird eine höhere Zyklenstabilität erzielt [25].

Ein vielversprechendes **Anodenmaterial** in LSB ist **Silizium**. Silizium bildet mit Lithium elektrochemisch eine Legierung. So wird eine theoretische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} erreicht. Somit wird eine ähnliche Kapazität wie bei Lithium erreicht, wobei eine weitaus höhere Sicherheit im Vergleich zur Nutzung metallischen Lithiums gewährleistet werden kann [28]. Die Legierungsbildung ist mit einer Volumenausdehnung von bis zu 280 % verbunden [29]. Dies kann zur Zerstörung des Leitfähigkeitsnetzwerkes und zur Delamination der Beschichtung vom Stromabnehmer führen, resultierend in einem signifikanten Kapazitätsverlust. Außerdem wird aufgrund des niedrigen Arbeitspotenzials von Silizium der Elektrolyt reaktiv zersetzt. Allerdings bildet sich eine Passivschicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) auf den Siliziumpartikeln aus, die eine weitere Elektrolytzersetzung verhindert [30]. Durch die permanente Volumenänderung des Siliziums während der Zyklisierung wird jedoch die SEI partiell zerstört. Dies führt zu einem Kapazitätsverlust pro Zyklus [31]. Um dem entgegenzuwirken, können die Siliziumpartikel in eine flexible, elektrisch leitfähige Kohlenstoffmatrix eingebettet und nanoskalige Materialien synthetisiert werden [30, 32].

Dem Lehrstuhl für Energietechnik steht ein innovatives Si/Graphen-Kompositmaterial zur Verfügung, bei dem Silizium an Graphenschichten gebunden ist, um die Volumenänderung beim Laden und Entladen zu kompensieren. Abbildung 3 zeigt die Kapazität einer solchen Si/Graphen-Elektrode in Abhängigkeit des Zyklus. Diese Elektrode besitzt eine hohe Zyklenstabilität und weist nach 500 Zyklen noch eine Kapazität von über 2000 mAh g^{-1} auf.

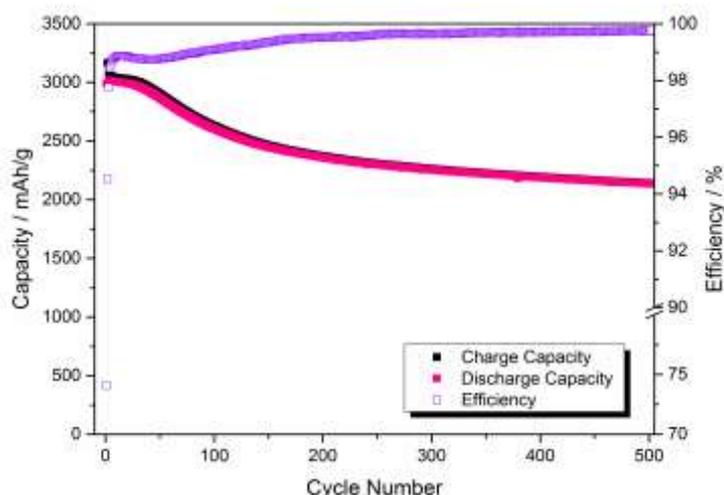


Abbildung 3: Demonstration der Zyklenstabilität einer Silizium-Anode (Quelle: UDE)

Silizium-Anoden finden außerdem Anwendung in LSB, um das herkömmlicherweise verwendete, metallische Lithium zu ersetzen, welches ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. An der Oberfläche des Lithiums werden während der Zyklierung kontinuierlich Dendriten gebildet, die in Richtung der Kathode wachsen, den Separator durchdringen und somit einen elektrischen Kurzschluss hervorrufen können. Aufgrund der höheren Sicherheit sowie der hohen theoretischen Kapazität wird die Verwendung von Silizium als Anodenaktivmaterial vorgeschlagen. Yang et al. berichten allerdings über eine erhebliche Kapazitätsabnahme einer Li_2S -Silizium-Zelle [33]. Der Kapazitätsabfall wird mit einem irreversiblen Lithiumverlust, beispielsweise bedingt durch die SEI-Bildung, erklärt.

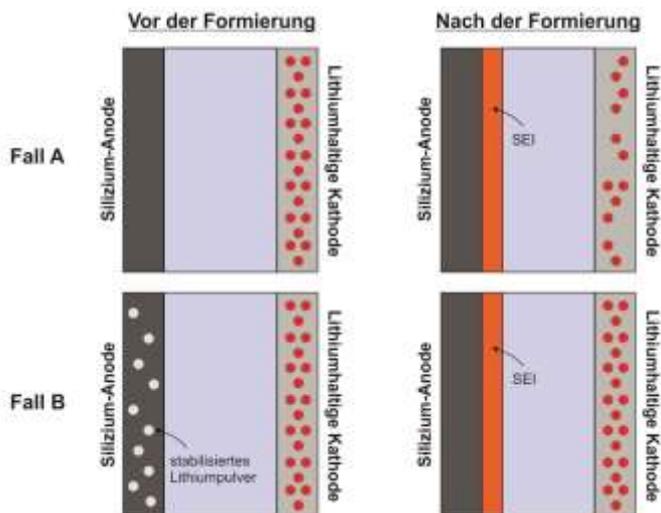


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von SLMP beim Aufbau der SEI einer Silizium-Anode

Um diesen Lithiumverlust zu kompensieren, wird für LIB stabilisiertes Lithiumpulver (SLMP, mit Lithiumcarbonat beschichtetes Lithium) vorgeschlagen, das als zusätzliche Lithiumquelle in die Anode implementiert werden kann [34, 35]. Abbildung 4 stellt schematisch den Vorteil des Einsatzes von SLMP bei Silizium-Anoden in Lithium-Batterien dar. Während des ersten Ladevorgangs wird an der Anode neben der Bildung der Lithium-Silizium-Legierung der Elektrolyt unter Lithiumverbrauch reaktiv zersetzt und die

SEI ausgebildet. Infolge dieses Lithiumverbrauchs wird die Kathode beim Entladen nicht mehr vollständig lithiiert (Fall A). Um diesen Lithiumverlust zu kompensieren, wird nun in die Anode in Form des SLMP eine zusätzliche Lithiumquelle implementiert (Fall B). Beim Entladen kann somit die Kathode wieder vollständig lithiiert werden, resultierend in einem höheren Coulomb-Wirkungsgrad und einer besseren Zyklenstabilität. Forney et al. haben durch die Verwendung des SLMP den Coulomb-Wirkungsgrad einer Lithium-Ionen-Zelle mit einer Silizium-Anode und einer Metalloxid-Kathode um mehr als 20 % erhöht [36].

Ziel des Vorhabens bestand darin, Li_2S -Silizium-Zellen mit hoher Kapazität und hoher Zyklenstabilität zu designen und herzustellen. Hierfür sollten Kathoden auf Basis innovativer, nanoskaliger $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositmaterialien mit hoher Zyklenstabilität und hohem Coulomb-Wirkungsgrad entwickelt werden. An der Anode sollten Silizium-Elektroden mit implementierter Lithiumquelle zum Einsatz kommen. Nachfolgend werden die einzelnen innovativen Ansätze genauer erläutert:

- Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit des Kathodenmaterials durch eine elektrisch leitfähige Polymerummantelung zur Erhöhung der Anfangskapazität um mehr als 5 %,
- zwei sich ergänzende Maßnahmen zur Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus zur Steigerung der Zyklenfestigkeit (angestrebt: < 0,05 % Verlust pro Zyklus)
 - Ummantelung des Li_2S mit einer elektrisch leitfähigen Polymerschicht, die gezielt entstehende Polysulfide adsorbiert und damit deren Austrag aus der Kathode reduziert,
 - Einsatz eines geeigneten Binders in der Kathode zur weiteren Adsorption von Polysulfiden,
- Reduzierung der Wassersensitivität von Li_2S durch die beschriebene Ummantelung der Partikel, mit dem Ziel der Elektrodenherstellung unter Umgebungsatmosphäre,
- Erhöhung der Sicherheit durch die Substitution des Lithiums durch eine Silizium-Anode
- Vorlithiierung der Silizium-Anode mit einem SLMP, um den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren und die Zyklenfestigkeit der Vollzelle zu gewährleisten.

Durch die Ummantelung von Li_2S mit einem elektrisch leitfähigen Polymer sollte die Polysulfid-Diffusion unterbunden werden, die elektrische Anbindung der Partikel untereinander verbessert werden und gleichzeitig eine Desensibilisierung des Aktivmaterials gegenüber Wasser erfolgen.

Alternativ dazu sollten Core-Shell-Shell-Materialien (2-fache Umhüllung), bestehend aus einem Li_2S -Kern und einer Kohlenstoff- sowie einer Polymerhülle, synthetisiert werden. Die Doppelummantelung sollte ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit erhöhen und den Li_2S -Kern schützen.

Zur Herstellung der ummantelten Materialien wurde das in der AG Mathur bereits erfolgreich für die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien angewandte Elektrosponverfahren genutzt. Hierbei lassen sich hochporöse Kompositnanofaser-

Netzwerke herstellen, die als selbsttragende Elektroden ohne Binder verwendet werden können [37, 38]. Neben dem Spinnen von Nanofasern sollte das bestehende System verwendet werden, um Li_2S -Polymer bzw. Li_2S -Kohlenstoff-Polymer-Nanopartikel mit einer homogenen Größenverteilung zu synthetisieren. Hiermit sollten im klassischen Filmziehverfahren Elektroden aus entsprechenden Pasten hergestellt werden, wodurch eine Verringerung der Hohlräume in der Kathode im Vergleich zu den Fasernetzwerken und somit höhere Energie- und Leistungsdichten zu erwarten waren. Der für die Herstellung eingesetzte Binder sollte variiert werden, um die Eigenschaften der Elektrode zu optimieren. Die geplante Struktur des Projekts ist in Abbildung 5 dargestellt.

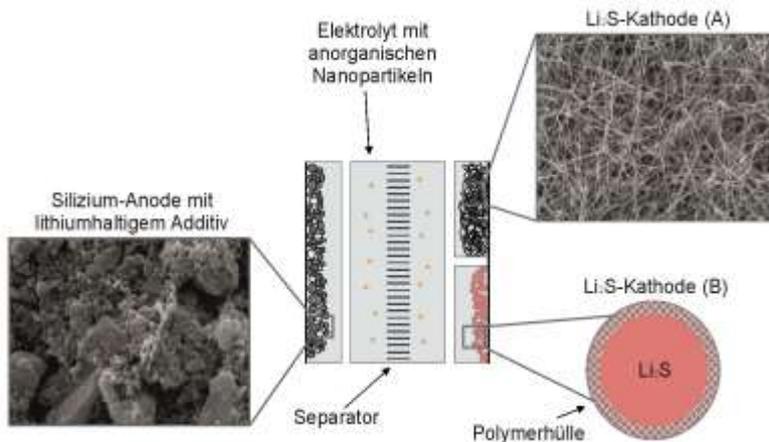


Abbildung 5: Darstellung des Lösungsansatzes, A) mit selbsttragender Kathode, B) mit Elektrodenfilm aus polymerummantelten Li_2S -Partikeln

Das Konzept einer Silizium-Anode mit stabilisiertem Lithiumpulver sollte erstmals auf eine LSB übertragen werden und zu erhöhter Zyklenstabilität der Vollzelle beitragen.

Über die gemeinsame Entwicklung von Kathode und Anode sollte sichergestellt werden, dass sich die erzielten Ergebnisse für die jeweiligen Elektroden in eine Vollzelle übertragen lassen und es keine unerwünschten Wechselwirkungen z. B. durch verwendete Elektrolytzusätze gibt. Demzufolge sollten Vollzellen demonstriert werden, die eine Anfangskapazität von $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (bezogen auf Lithiumsulfid) erreichen und über 1000 Zyklen stabil betrieben werden können.

2) Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1) AP 1 Materialentwicklung für die Kathode (UzK)

Ziel des AP1 war die Herstellung neuer Li_2S -Kathodenmaterialien mit einer elektrisch leitfähigen Ummantelung, um somit die Anfangskapazitäten des isolierenden Aktivmaterials zu erhöhen und ergänzend den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zu minimieren, der zu einer starken Kapazitätsdegradation der Zelle führt. Sowohl der Einschluss des Li_2S in eine Kohlenstoffschale als auch die Verminderung des Shuttles konnte erfolgreich gezeigt werden.

Der gleichzeitige Schutz des Aktivmaterials vor unerwünschten Reaktionen mit Wasser unter atmosphärischen Bedingungen konnte dagegen nur teilweise erhalten werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

2.1.1) AP 1.1 Elektrosponnen von Nanofasern

Die Darstellung von Nanofasern mittels Elektrosponnen wurde in verschiedenen Systemen erfolgreich umgesetzt. So konnten unter inerten Bedingungen uniaxiale und unter atmosphärischen Bedingungen sowohl uniaxiale als auch coaxiale Fasern mit Durchmessern von wenigen bis einige hundert Nanometern synthetisiert werden. Hierbei verläuft die Synthese über einen dreistufigen Prozess. Zunächst wurde eine homogene Spinnlösung hergestellt, die entweder aus einem Gemisch von organischem Polymer zusammen mit Li_2SO_4 als Li_2S -Präkursor oder mit Li_2S direkt besteht. Aus dieser Lösung wurden anorganisch/organische-Hybridfasern versponnen. Mittels anschließender Kalzinierung in inerter Atmosphäre konnte das organische Polymer karbonisieren, so dass Kohlenstoff/ Li_2S -Kompositfasern erhalten wurden. Wurde Li_2SO_4 als Aktivmaterial-Präkursor benutzt, wurde es mit Hilfe der carbothermischen Reduktion während der Kalzinierung zu Li_2S reduziert.

Durch die Verwendung einer speziell angefertigten Spinnöse ließen sich auch Kern-Schale-Nanostrukturen über dieses Verfahren herstellen. Eine direkte Verwendung von Li_2S in der Spinnlösung war durch die Verwendung einer inerten Elektrosponnanlage möglich, die für diesen Zweck konstruiert wurde. Somit konnte untersucht werden, welchen Einfluss das Spinnen unter Normalbedingungen im Vergleich zu inerten Bedingungen auf die hergestellten Materialien hat. Die so hergestellten Fasern wurden optisch mittels REM und TEM-Untersuchungen charakterisiert. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die vollständige Ummantelung der Nanostrukturen gelegt, um sowohl die Diffusion von Polysulfiden herab zu setzen als auch die elektrische Anbindung des Aktivmaterials zu gewährleisten. Simultan sollte eine Li^+ -Diffusion ermöglicht werden, was eine große Herausforderung für die Wahl der zu verwendenden Polymere darstellt. Der Anteil des Aktivmaterials in den Kompositfasern wurde mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen ermittelt. Zusätzlich erfolgte über XRD- und XPS-Messungen die Charakterisierung der Phasenreinheit sowie der Oxidationsstufen der in den Materialien enthaltenen Elemente. Somit konnte die erfolgreiche Synthese elektrosponnener $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositfasern mittels verschiedener Spinn-Prozesse für die Verwendung als Kathodenmaterial in LiS-Batterien umgesetzt und bestätigt werden.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.1.2) AP 1.2 Herstellung von Nanopartikeln mittels Elektrospray-Verfahren

Neben der Synthese von Kern/Schale-Faserstrukturen wurden auch Kern/Schale-Partikel für das $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -System erfolgreich umgesetzt. Dies geschah nicht mittels eines Elektrospray-Verfahrens, sondern auf Basis eines eigens konstruierten Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktors (PECVD-FBR; eng. *plasma enhanced chemical vapor deposition - fluidized bed reactor*). Mit Hilfe dieses Reaktors war die Beschichtung von Li_2S -Partikeln mittels Gasphasenabscheidung möglich. Der Wirbelstromreaktor ist so ausgelegt, dass Argon als Trägergas mit dem für die Abscheidung geeigneten Präkursorgas (Methan) eingeleitet wurde. Durch eine ausreichend groß gewählte Geschwindigkeit (Durchflussrate) des Gases wurden die Partikel beschleunigt, bis sich ein Zustand des kontinuierlichen Wirbelns in Richtung des Stromes einstellte. Die Partikel verhielten sich somit ähnlich wie ein Fluid und eine Wirbelschicht entstand. Während die Partikel durch das eingeleitete Gas in der Schwebe gehalten wurden, wurde das Argon ionisiert. Dies zerstörte die Methanstruktur und es wurde eine dünne Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche der Li_2S -Partikel abgeschieden. Somit konnte die erfolgreiche Synthese von $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Partikelstrukturen aufgezeigt werden, wobei sich je nach Behandlungsdauer die Dicke der Kohlenstoffschicht variieren ließ. Agglomerationen der Partikel während der Plasmabehandlung verhinderten eine homogene Beschichtung einzelner Li_2S -Partikel, was zu einer schlechten elektrischen Anbindung und zu keiner effektiven Reduktion des Polysulfid-Shuttles führte. Somit bedarf es einer Weiterentwicklung des Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktors um homogenere $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Partikelstrukturen zu ermöglichen.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.1.3) AP 1.3 Voruntersuchungen zu elektrochemischen Eigenschaften sowie ex-situ Analyse zyklisierter Halbzellen

Die synthetisierten Fasermatten bzw. Partikelstrukturen wurden auf ihre Eignung als Kathodenmaterialien hin untersucht. Dazu wurden Halbzellen mit Lithium-Folie als Gegenelektrode aufgebaut und mittels Zyklovoltammetrie (CV) sowie galvanostatischer Zyklisierung (GC) analysiert. Somit wurde der Einfluss der Elektrospinnparameter und der Materialzusammensetzung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Materials untersucht. Darüber hinaus wurden einige Elektroden zyklisierter Zellen mittels REM, XRD und XPS Analytik untersucht, um chemische Veränderungen der Elektrodenmaterialien zu ermitteln.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2) AP 2 Kathodenpräparation und Charakterisierung (ZBT)

2.2.1) AP 2.1 Einfluss verschiedener Binder auf Struktur und Funktion von Kathoden mit unbehandeltem Lithiumsulfid

In diesem AP sollten zunächst die infrastrukturellen Möglichkeiten zur Trocknung der Elektroden unter Schutzgasatmosphäre beschafft und eingerichtet werden. Dann sollten unterschiedliche Bindersysteme für Li_2S -Kathoden untersucht werden. Hierfür standen folgende Polymere zur Verfügung: i) PVDF als Standard-Binderpolymer für LIB, ii) PAA, das eine poröse Elektrodenstruktur zugänglich machen sollte und iii) PVP, das als Polysulfid-bindendes Polymer gerade im Bereich der LSB Vorteile verspricht.

Der Schleusenofen für die Glovebox wurde erfolgreich installiert. Der Ofen erlaubte die Trocknung von Elektroden, die auf Pasten mit hochsiedenden Lösungsmitteln basieren.

Es wurden Versuche mit den drei oben genannten Polymeren durchgeführt. Hierbei fiel auf, dass PVDF mit Li_2S reagiert, was eine Nutzung in LSB ausschließt. Pasten mit PAA waren inhomogen und neigten zur Agglomeratbildung, daher wurde auch PAA für den weiteren Projektverlauf ausgeschlossen. Mit PVP konnten homogene Pasten erhalten werden. Daher wurde PVP als Standard für dieses Projekt ausgewählt. Darüber hinaus wurden Kautschuke als mögliche Alternative evaluiert.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2.2) AP 2.2 Herstellung von Kathoden mit Materialien aus AP 1 unter Schutzgasatmosphäre

Im Rahmen dieses AP sollten Elektroden mit Materialien aus AP 1 gefertigt werden. Hierbei sollten die Erkenntnisse aus AP 2.1 genutzt werden, um möglichst homogene Elektrodenstrukturen zu erhalten. Die Materialien sollten zum einen in Pasten verarbeitet, zum anderen aber auch als freistehende Elektroden untersucht werden.

Der Projektpartner UzK entwickelte $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Faser-Matten. Diese Matten konnten als freistehende Elektrode in Zellen untersucht werden. Hierbei wurde teilweise eine deutliche Reduzierung der Aktivierungsbarriere von Li_2S festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass auf diesem Syntheseweg eine gute elektrische Anbindung des Aktivmaterials erreicht werden kann.

Zudem wurden Faser-Materialien, Core-Shell-Partikel und plasmamodifizierte Materialien untersucht. Diese wurden in Pasten verarbeitet und getestet. Auch hier konnten sehr vielversprechende Ergebnisse erzielt werden.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.2.3) AP 2.3 Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien aus AP 1

In diesem AP sollten die Materialien aus AP 1, die durch eine Polymerhülle vor Wasser geschützt sein sollten, an Umgebungsatmosphäre verarbeitet werden. Hierbei sollte zunächst die Pastenzusammensetzung wie in AP 2.2 belassen werden.

Es konnten in AP 1 keine Materialien entwickelt werden, die an Umgebungsatmosphäre ausreichend stabil waren, um sie in diesem AP außerhalb einer Glovebox zu Elektrodenpasten verarbeiten zu können. Eine detaillierte Untersuchung hinsichtlich der Sensitivität gegenüber Luftfeuchtigkeit ließ sich daher nicht durchführen.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.2.4) AP 2.4 Herstellung von Elektroden mit Materialien aus AP 1 und wässrigen Bindersystemen

In diesem AP sollten Materialien, die in AP 2.3 hohe Stabilität unter Umgebungsatmosphäre gezeigt haben, mit wasserlöslichen Bindersystemen wie PAA, Na-CMC, Alginate oder PVP verarbeitet werden.

Da die Materialien aus AP 1 nicht an Umgebungsatmosphäre stabil waren, war eine Elektrodenherstellung in Kombination mit wässrigen Binderlösungen nicht möglich.

Die Ziele dieses AP wurden nicht erreicht.

2.2.5) AP 2.5 Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit von Polysulfiden an unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen (ÜMV)

In Ergänzung zum ursprünglichen Arbeitsplan wurden in Absprache mit den Mitgliedern des PA zwei zusätzliche Arbeitspakete in das Projekt aufgenommen.

Im Rahmen dieser zusätzlichen AP wurden Übergangsmetallverbindungen (ÜMV) auf ihre Fähigkeit, Polysulfide zu binden, hin untersucht. ÜMV sind vielversprechende Additive, zur Senkung des Polysulfid-Shuttle-Mechanismus. Die Adsorptionsfähigkeit wurde untersucht, indem ÜMV in Polysulfid-Lösungen eingebracht wurden und die Polysulfid-Konzentration der jeweiligen Lösungen mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelt wurde.

Es wurden drei potenziell interessante Verbindungen ausgewählt: MnO_2 , TiO_2 und MoS_2 .

Die Adsorptionsfähigkeit konnte ermittelt werden, wobei MnO_2 die höchste Adsorptionskapazität für Polysulfide aufweist.

Dieses ergänzende AP konnte erfolgreich abgeschlossen werden.

2.2.6) AP 2.6 Entwicklung von Li₂S-Kathoden mit ÜMV zur Shuttle-Reduzierung

In diesem zusätzlichen AP wurden Li₂S-Kathoden entwickelt, die polysulfid-adsorbierende ÜMV enthalten. Hierbei wurden die Prozessparameter für die Pastenherstellung (z. B. Vorbehandlung des Aktivmaterials, Zugabepunkte, Mischmethoden) gezielt variiert. Die Struktur der hergestellten Elektroden wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (durch die UzK) untersucht und die Proben wurden elektrochemisch charakterisiert.

Die Elektroden mit ÜMV zeigten eine deutlich höhere Zyklenstabilität und deutlich höheren Coulomb-Wirkungsgrad als korrespondierende Proben ohne ÜMV.

Dieses ergänzende AP konnte ebenfalls erfolgreich abgeschlossen werden.

2.3) AP 3 Entwicklung der Anode (UDE)

2.3.1) AP 3.1 Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolyt-systeme auf die Leistungsfähigkeit Siliziumbasierter Anoden

In diesem AP sollten Anoden mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositen hergestellt und die Kompatibilität dieser mit verschiedenen Elektrolytsystemen untersucht werden. Im Fokus dieses AP standen zunächst die Elektrolytlösungsmittel Ethylenglycol-dimethylether (1,2-Dimethoxyethan, DME) und 1,3-Dioxolan (DOL) mit dem Leitsalz Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid (LiTFSI).

Die Verwendung dieses Elektrolyten führte allerdings zu einer schnellen Degradation der Anode. Daher wurden als Additiv verschiedene Konzentrationen an Lithiumnitrat (LiNO₃) zugegeben. Die Zugabe dieses Additives führte zu einer deutlichen Verbesserung der Zyklenstabilität.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden noch weitere Elektrolyte hinsichtlich ihrer Kompatibilität zu Silizium-Anoden untersucht. Das zunächst vielversprechende Elektrolytlösungsmittel Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME) konnte leider keine positiven Resultate erzielen. Auch die Verwendung von Fluoroethylencarbonat (FEC) führte nur zu einer leichten Verbesserung. Die Verwendung von 1,1,2,2-Tetrafluorethyl-2,2,3,3-tetrafluorpropylether (TTE) als Lösungsmittel verbesserte dagegen die Zyklenstabilität deutlich, vor allem in den folgenden zwei Zusammensetzungen:

- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME / TTE (2/2/1, V/V/V)
- 1 M LiTFSI in DOL / TTE (1/2, V/V)

Die Zielstellung des AP 3.1 wurde erreicht. Es konnten Si/C-Anoden in verschiedenen Elektrolytsystemen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht werden, wobei in zwei Elektrolytsystemen gute Resultate erzielt wurden. Von einer kompletten Reduzierung der Degradation kann aufgrund der enormen Volumenausdehnung und der SEI-Bildung nicht ausgegangen werden.

2.3.2) AP 3.2 Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur

In diesem Arbeitspaket sollte mit Hilfe eines Mahlprozesses und der Variation der Mahlparameter gezielt die Partikelgrößenverteilung eingestellt werden. Das in diesem Projekt verwendete Si/C-Kompositmaterial ist kommerziell verfügbar, weist jedoch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (100 nm – 100 µm) auf. Die breite Partikelgrößenverteilung führt während der Elektrodenherstellung zu einer inhomogenen Struktur, die sich wiederum negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode auswirkt. Aus diesem Anlass wurde eine Kugelmühle der Firma Fritsch angeschafft.

Zunächst wurde beim Si/C-Kompositausgangsmaterial eine Trockenmahlung durchgeführt. Des Weiteren wurden alle Komponenten nach der herkömmlichen Aufbereitungsmethode zusammen mit den Mahlkugeln in den Mahlbecher gegeben und eine Nassmahlung durchgeführt. Nach der elektrochemischen Untersuchung und einer Diskussion mit dem PA kamen wir zu dem Schluss, dass sich ein Mahlprozess negativ auf das eingesetzte Material auswirkt, was auch zu keiner Verbesserung der Zyklenstabilität führte.

Die Zielstellung des AP 3.2 wurde nicht erreicht. Aufgrund der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials wirkte sich der Mahlprozess negativ auf das Material aus.

2.3.3) AP 3.3 Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Siliziumbasierten Anoden

Eine Elektrolytzersetzung mit der damit verbundenen irreversiblen Kapazität ist auch nach Anpassung der Elektrolytzusammensetzung sichtbar. Um speziell den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren, wurden in diesem AP Silizium-Anoden unter Zugabe von stabilisiertem Lithiumpulver (SLMP) hergestellt.

Zunächst wurde SLMP als zusätzliche Schicht auf die Elektrodenoberfläche aufgebracht. Dafür wurde das SLMP mit Cyclohexan vermischt und mittels einer Pipette aufgetragen. Es konnten positive Ergebnisse erzielt werden, obwohl bei dieser Methode auch Probleme auftraten. Vor allem die Entmischung von SLMP und Cyclohexan erschwerte den Prozess der Auftragung.

Daher wurde Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Binderpolymer hinzugegeben. Dadurch konnte die Entmischung verlangsamt werden, jedoch klebten die Elektroden am Pressaggregat fest und wurden durch das Ablösen beschädigt. Hier konnten Platten mit einer Antihafschicht Abhilfe schaffen. Es konnten so Elektroden mit SLMP beschichtet werden, die eine konstante Kapazität über 200 Zyklen aufweisen. Dabei kompensiert das SLMP die irreversiblen Lithiumverluste während der Zyklierung.

Die Zielstellung des AP 3.3 wurde erreicht. Es wurde ein Beschichtungsprozess für SLMP entwickelt. Die so hergestellten Elektroden konnten über 200 Zyklen ohne Abnahme der Kapazität in Halbzellen zyklisiert werden.

2.4) AP 4 Aufbau und Test von Vollzellen (ZBT)

2.4.1) AP 4.1 Elektrolytvariation in Vollzellen

Im Rahmen dieses AP sollten Elektrolytvariationen durchgeführt werden, die durch gezielte Zugabe von Additiven die SEI-Bildung auf der Anode unterstützen sollten. Somit sollte die Stabilität einer Vollzelle mit Si/C-Anode und einer Li₂S-Kathode verbessert werden.

Die erste Erkenntnis war, dass die in Anoden-Halbzellen optimierten Elektrolyte (UDE) für die Kathode nicht geeignet waren und vice versa. Zum Beispiel erwies sich die Verwendung von TTE als vorteilhaft für die Anode, führte aber zu einer schnellen Degradation der Kathode.

Es wurden verschiedene Modelluntersuchungen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit von Graphit- oder Silizium-Anoden in Anwesenheit von Polysulfiden zu demonstrieren. Hierbei zeigte sich, dass Polysulfide offensichtlich eine Blockierung der Anodenoberfläche hervorrufen, sodass Lithium-Ionen nicht mehr die Anode verlassen können.

Ein ähnlicher Trend zeigte sich in Li₂S-Si-Vollzellen. Diese Vollzellen konnten zwar geladen, aber nicht mehr entladen werden.

Die Ziele dieses AP wurden somit nur teilweise erreicht.

2.4.2) AP 4.2 Variation von Anoden und Kathoden in Vollzellen

Ziel dieses AP war die optimale Abstimmung von Kathode und Anode in einer Vollzelle. Hierzu sollten Pouch-Zellen gefertigt werden.

Es wurden Pouchzellen mit einer Li₂S-Kathode und einer Silizium-Anode aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert. Allerdings konnten auch diese Zellen nur ge- und nicht entladen werden.

Die Ziele dieses AP wurde ebenso nur teilweise erreicht.

3) Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT)

3.1.) Einfluss des Binders auf das Elektroden-Design und die elektrochemischen Eigenschaften

Für Batterieelektroden erfüllt der Binder zwei wichtige Aufgaben. Zum einen dient er als Bestandteil der Paste zur Erhöhung der Viskosität und zur Ausbildung einer Matrix, die das Aktivmaterial und die Additive stabilisiert [39]. Eine gut eingestellte Viskosität der Paste ist von Bedeutung, um eine homogene Beschichtung zu erreichen. Zu niederviskosen Pasten neigen zum Verlaufen und bilden keinen homogenen, geschlossenen Film. Bei hochviskosen Pasten kann es vermehrt zur Bildung von Agglomeraten kommen, die beim Aufrakeln des Films über das Substrat gezogen werden, und einen Riss in dem Film verursachen.

Die zweite Bedeutung des Binders wird beim Betrieb der Zelle ersichtlich. Er dient als Klebstoff, der die einzelnen Bestandteile der Elektrode miteinander verbindet [40]. Dies ist von entscheidender Bedeutung, wenn das Aktivmaterial, wie im Fall der LSB, während des Batteriebetriebs eine Volumenänderung von 80 % eingeht. Bei dieser Beanspruchung ist die Elastizität des Binderpolymers in der Elektrode das entscheidende Kriterium für eine hohe Lebensdauer der Elektrode und somit der gesamten Zelle.

Neben den unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die Polymere tragen können, ist die Kettenlänge von entscheidender Bedeutung für die chemischen Eigenschaften, die die Verbindung aufweist. Für die Anwendung in Batterien ist es notwendig, dass die Polymere keine Gruppen tragen, die mit anderen Bestandteilen der Zelle reagieren können und dass sie im Potenzialbereich der Batterie elektrochemisch stabil sind. Im Bereich der Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien ist PVDF (Abbildung 6) ein häufig genutztes Polymer, das durch die doppelte Fluorierung nahezu keine chemischen Reaktionen eingeht [39].

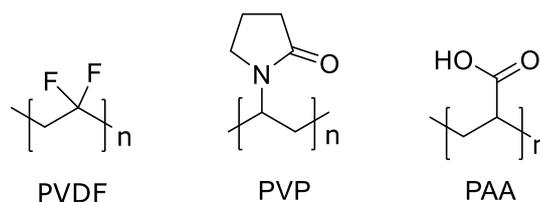


Abbildung 6: Schematische Darstellung der drei untersuchten Binderpolymere PVDF, PVP, PAA.

PAA ist ebenso ein häufig verwendetes Polymer. Die Vorteile bei der Verwendung von PAA liegen hauptsächlich in der porösen Struktur, die sich nach dem Trocknungsvorgang bildet. Diese gewährleistet eine gute Elektrolytpenetration und sorgt somit für eine gute ionische Anbindung des Aktivmaterials. Auf dem Gebiet der LSB wird zudem PVP häufig diskutiert. Da es durch die Lactam-Gruppe polar ist, können sich gelöste Polysulfide anlagern. Dies hat eine Reduktion des Shuttle-Mechanismus zur Folge [25].

Die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass Pasten mit PAA grundsätzlich zur Agglomeration neigten. Dies kann mit der hohen Polarität der

Säurefunktion erklärt werden, die gut mit dem sehr polaren Aktivmaterial wechselwirken kann. Es konnten keine homogenen Filme produziert werden.

Sowohl mit PVP als auch mit PVDF konnten homogene Filme hergestellt werden. Hierbei musste jeweils der Polymeranteil der Paste variiert werden, da die Verwendung von PVDF zu einer deutlich höheren Viskosität führte als mit PVP. Um eine vergleichbare Elektrode zu erhalten, wurde das Verhältnis von Li_2S zu Ruß konstant gehalten (Tabelle 1) und zur Anpassung der Viskosität der Polymeranteil und der Feststoffanteil der Pasten verändert.

Tabelle 1: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen für Kathoden mit PVDF und PVP.

Zusammensetzung der Pasten		Mit PVDF	Mit PVP
Binder		7 %	15 %
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	16 %	15 %
Aktivmaterial	Li_2S	77 %	70 %

Mit diesen Elektroden wurden Knopfzellen gefertigt. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse sind wie im restlichen Bericht, wenn nicht anders beschrieben, das arithmetische Mittel aus drei Werten. In den Zellen wurde als Elektrolyt eine Lösung von 1,0 M LiTFSI und 0,2 M Lithiumnitrat (LiNO_3) in einer 1:1 Mischung von DOL und DME verwendet. In Abbildung 7 ist die Gegenüberstellung der Zyklierungsergebnisse der Elektroden mit PVDF bzw. PVP als Binderpolymer dargestellt.

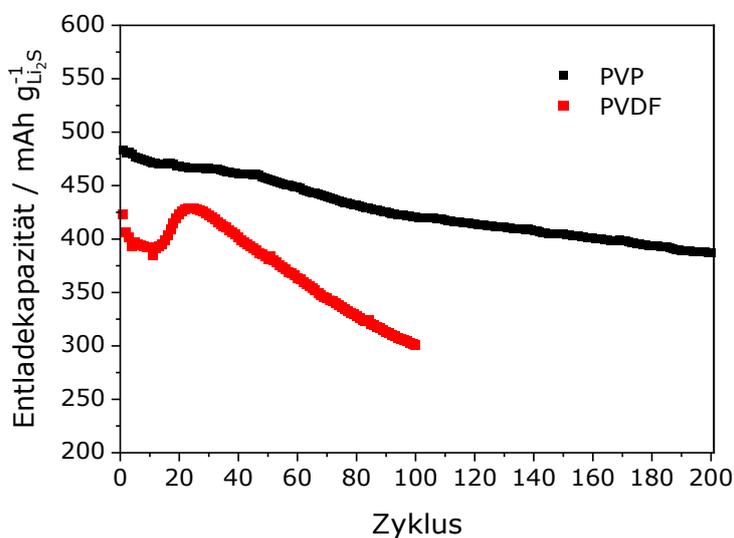


Abbildung 7: Darstellung der Entladekapazität von Li_2S -Kathoden mit PVDF (rot) bzw. PVP (schwarz) in $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ -Halbzellen über die Zyklenzahl. Es wurde ein Strom von 1 C angelegt.

Mit PVDF als Binderpolymer wurde eine Anfangskapazität von 423 mAh g^{-1} erreicht. Der Kapazitätsverlust über die ersten 100 Zyklen war 29 %. Die Elektroden mit PVP zeigten eine deutlich höhere Anfangskapazität von 483 mAh g^{-1} und eine deutlich höhere Stabilität. Es wurden nur 20 % der Anfangskapazität über 200 Zyklen verloren. Dieses Ergebnis lässt sich zunächst damit erklären, dass PVDF im verwendeten Elektrolyten

quillt. Dies kann zu einer Ablösung eines Teils der Beschichtung führen und somit zu einem signifikanten Kapazitätsverlust.

Des Weiteren wurde in einem Modellversuch (Abbildung 8) Li_2S in einer PVDF/NMP-Lösung dispergiert.



Abbildung 8: Gezeigt ist eine Dispersion von Li_2S in einer NMP/PVDF-Lösung. Das Bild links zeigt die Dispersion nach Zugabe des Li_2S , das Bild rechts nach 48 h unter stetigem Rühren.

Hierbei zeigte sich bei Zugabe des Li_2S zur Polymerlösung eine blas-rötliche Färbung. Diese kann durch solvatochrome Effekte erklärt werden. So ist eine Li_2S -Lösung in Ethanol blau. Die Dispersion wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend war die Lösung schwarz gefärbt. Dies deutet auf eine Reaktion von PVDF mit Li_2S hin. Die geringe Zyklenstabilität der Zellen mit PVDF haltigen Kathoden kann also auch mit Nebenreaktionen von Polymer und Aktivmaterial in Verbindung stehen.

Darüber hinaus wurden Elastomere als mögliche Binderpolymere untersucht. Es wurden Pasten mit hydriertem Acrylnitril-butadien-Kautschuk (HNBR) bzw. Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVAC) hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Kautschuke in Aceton, Ethanol und NMP und der sehr unterschiedlichen Einflüsse auf die Viskosität mussten die Zusammensetzungen der Pasten angepasst werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen für Kathoden mit HNBR und EVAC

Zusammensetzung der Pasten		HNBR	EVAC
Binder		8 %	13,5 %
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	4 %	6,5 %
Additiv	TiO_2	2 %	2 %
Aktivmaterial	Li_2S	86 %	78 %

Es zeigte sich gerade im Fall des HNBR, dass die Binderlösungen sehr hochviskos waren bzw. bei Energieeintrag durch Mischprozesse sich kugelartige elastische Gebilde formten, die nicht weiter verarbeitet werden konnten. Daher musste im Vergleich zu PVP der Polymeranteil deutlich reduziert werden. Es wurde ein Hochstromtest mit den Elektroden durchgeführt (Abbildung 9).

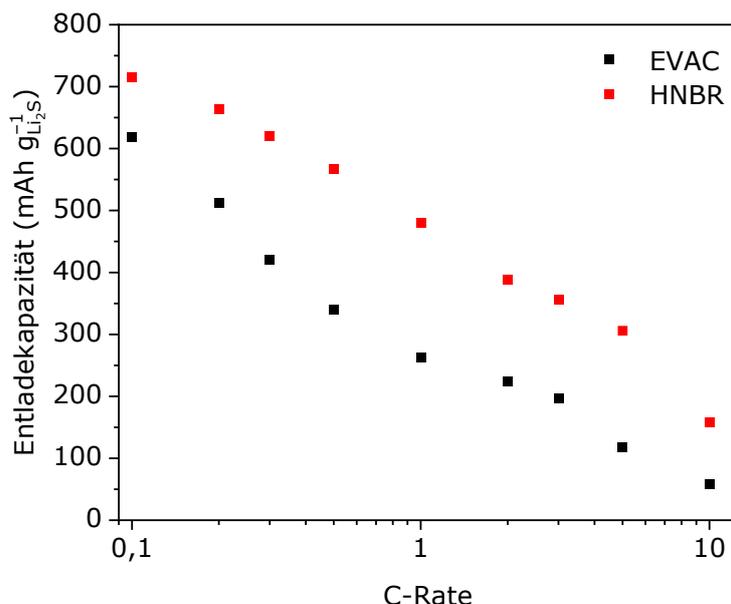


Abbildung 9: Auftragung der Ergebnisse der Li₂S-Kathoden mit Kautschuk-Binder.

Es zeigte sich, dass die Elektroden mit HNBR deutlich höhere Kapazitäten erreichten. So lag die Anfangskapazität mit HNBR bei 715 mAh g⁻¹, während mit EVAC nur 619 mAh g⁻¹ erreicht wurden. Zudem erreichten die Zellen mit HNBR bei der Erhöhung des Stroms von 0,1 C auf 1 C noch 67,2 % der Anfangskapazität, im Vergleich zu 42,5 % bei Elektroden mit EVAC. Eine Ursache für die verbesserte Kapazität könnten Wechselwirkungen zwischen den Nitril-Funktionen des Polymers und Polysulfiden sein, die eine Ausschwemmung aus der Elektrode verhindern. Zudem sind Kautschuke sehr elastisch, was die Volumenänderung des Aktivmaterials kompensieren kann.

3.2) Einfluss des Stromabnehmers auf die Kapazität und Hochstromfähigkeit

Um eine gute elektrische Anbindung der Aktivmaterial-Beschichtung mit dem äußeren Stromkreis der Zelle zu erreichen, wird ein elektrisch gut leitfähiges Substrat für die Beschichtung benötigt. In LIB und LSB wird häufig Aluminium-Folie (Al-Folie) als Stromabnehmer verwendet, da diese leicht ist und deshalb eine hohe Energiedichte erreicht werden kann. Al-Folie hat aber den Nachteil, dass sich auf der Oberfläche des Al eine Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid bildet. Diese Passivierungsschicht ist deutlich schlechter elektrisch leitfähig, was bei ebenfalls sehr schlecht leitfähigen Aktivmaterialien wie Li₂S und Schwefel problematisch sein kann.

So führte im Fall der in diesem Projekt hergestellten Li₂S-Elektroden die Verwendung von unbehandelter Al-Folie zu keiner ausreichenden elektrischen Anbindung und zu nicht funktionsfähigen Zellen. Deshalb wurde auf der Al-Folie eine Kohlenstoffbeschichtung bestehend aus PAA und Leitruß aufgebracht. Der saure Charakter von PAA führt zu einem teilweisen Ablösen der Passivierungsschicht der Al-Folie und verbessert so die elektrische Anbindung deutlich [41]. Der Ruß ist sehr gut elektrisch leitfähig und sorgt so

für den elektrischen Kontakt des Aktivmaterials. Eine Seitenansicht einer so hergestellten Elektrode ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 10 gezeigt.

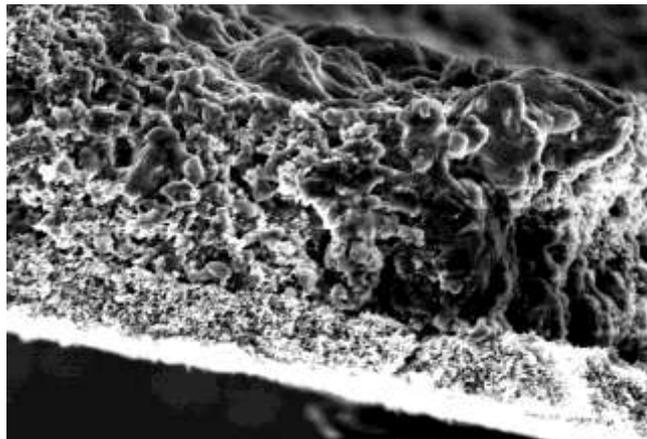


Abbildung 10: Das REM-Bild zeigt die Seitenansicht einer Li₂S-Elektrode.

Die Al-Folie erscheint in dem Bild an der unteren Seite als helle Linie. Über dieser ist eine sehr kompakte Schicht zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die Kohlenstoffbeschichtung. Auf dieser befindet sich die deutlich dickere und offenerporigere Aktivmaterialbeschichtung. Die Aufnahme zeigt die wesentlichen Nachteile dieser Struktur. Zum einen ist jede der Schichten klar abgegrenzt. Daher können Spannungen zwischen den Schichten auftreten, die zu einer Ablösung der Beschichtung führen können. Zudem handelt es sich um eine zweidimensionale Struktur. Diese ist nicht gut in der Lage, die Volumenänderung des Li₂S bei der elektrochemischen Umwandlung zu Schwefel zu kompensieren. Es kann daher leicht zu mechanischen Spannungen in der Beschichtung kommen, die zu einer Ablösung der Beschichtung und somit zu einem Aktivmaterialverlust führen können. Dies macht sich im Zyklisierungsverhalten durch eine deutliche Kapazitätsabnahme bemerkbar. Ebenso wäre im schlimmsten Fall ein kompletter Ausfall der Zelle möglich.

Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf des Projekts Stromabnehmer, die aus dreidimensional, chaotisch angeordneten Kohlenstofffasern bestehen, verwendet. Diese nehmen zwar ein größeres Volumen in der Zelle ein und wirken daher limitierend in Bezug auf die volumetrische Energiedichte, sind aber sehr leicht. Die dreidimensionale Struktur dieser Stromabnehmer kann die Volumenänderung kompensieren, wodurch eine Delamination vermieden werden sollte. Ebenso sind Kohlenstofffasern sehr gut elektrisch leitfähig. Dies sollte zu einer guten elektrischen Anbindung des Aktivmaterials und somit zu einer hohen Kapazität der Zellen führen [42]. In Abbildung 11 sind die Ober- und Unterseite einer mit diesem Stromabnehmer hergestellten Elektrode zu sehen.

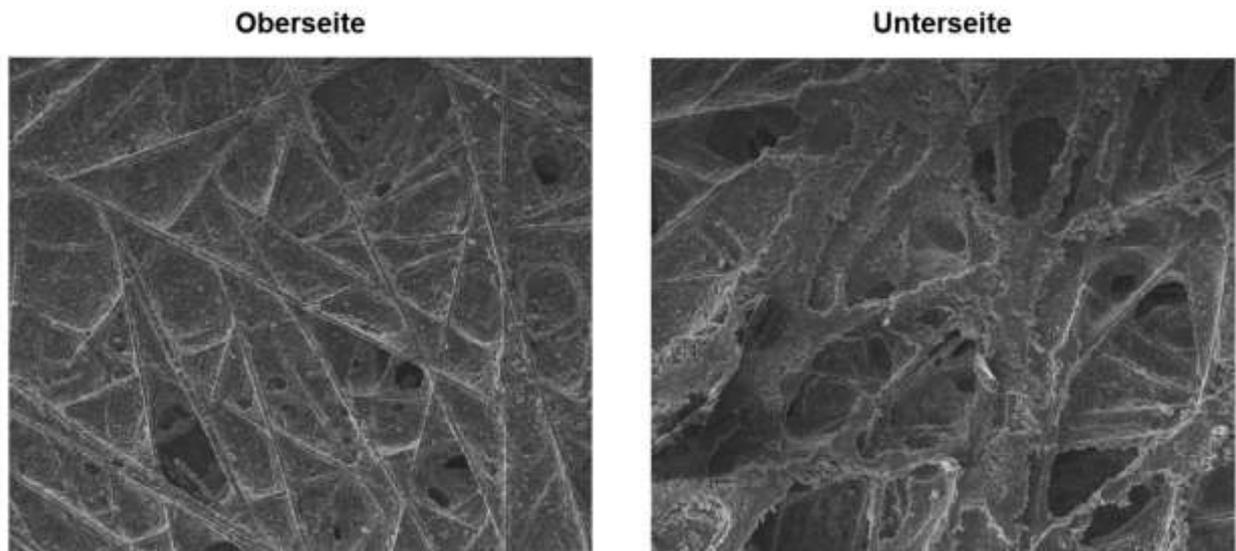


Abbildung 11: REM-Bilder der Ober- und Unterseite einer Li_2S -Elektrode mit Kohlenstofffaser-Stromabnehmer.

In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Aktivmaterialpaste den Stromabnehmer komplett durchdringt. Die Aktivmaterialpartikel sollten also einen deutlich direkteren und daher verbesserten Kontakt zum Stromabnehmer aufweisen als im Fall der Al-Folie.

Mit den hergestellten Elektroden wurden Zyklisierungsexperimente durchgeführt. Die Zusammensetzung der Pasten ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Aktivmaterialpaste

Li_2S	PVP	Ruß	TiO_2
78 %	15 %	5 %	2 %

Die elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 12 gezeigt.

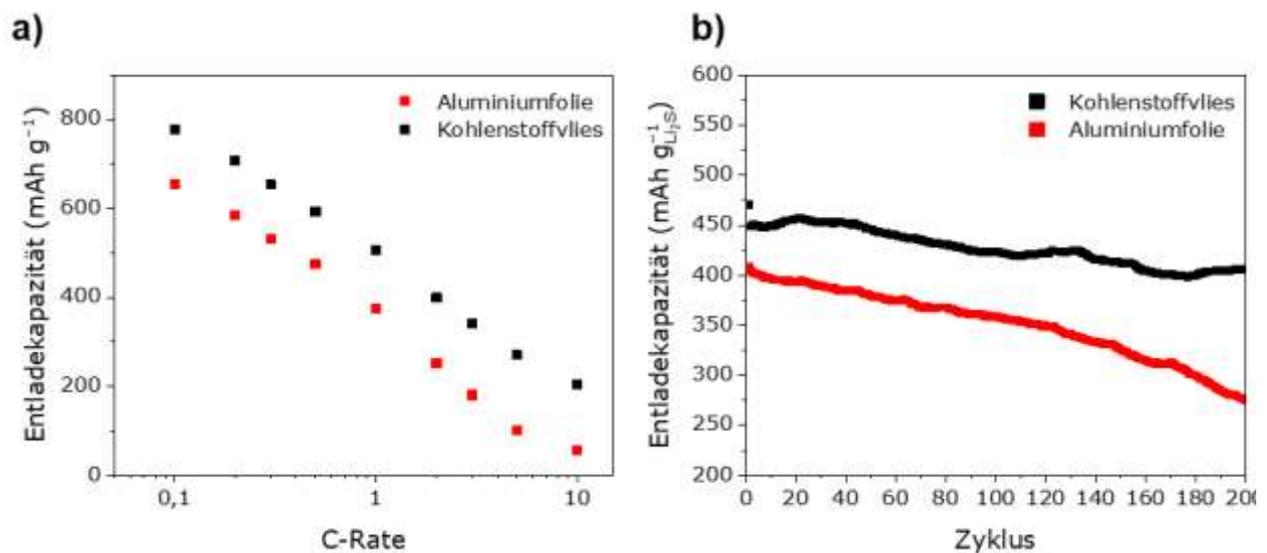


Abbildung 12: Ergebnisse der GC-Experimente von Elektroden mit Alu-Stromabnehmer (rot) und Kohlenstoff-Stromabnehmer (schwarz): a) Auftragung der Entladekapazität über die C-Rate; b) Auftragung der Entladekapazität über die Zyklenzahl. Der Stabilitätstest wurde bei einer C-Rate von 1 C durchgeführt.

Bei höheren Strombelastungen zeigen LSB eine Abnahme der Kapazität. Dies kann mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit und der Kinetik der elektrochemischen Reaktion erklärt werden [9]. So weisen auch die in diesem Projekt hergestellten Elektroden dieses Verhalten auf (Abbildung 12a). Dennoch ist ein deutlicher Kapazitätsunterschied zwischen den Elektroden bezüglich des verwendeten Stromabnehmers erkennbar. Elektroden mit Kohlenstoff-Stromabnehmer zeigten eine konstant höhere Kapazität. Dies stützt die Theorie, dass ein dreidimensionales Leitfähigkeitsnetzwerk die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials deutlich verbessert. Die generelle Kapazitätsabnahme mit steigender Strombelastung wird hierdurch aber nicht verbessert. Da diese Eigenschaft aber vermutlich auch stark mit den Diffusionswegen der Li^+ -Ionen zusammenhängt, ist dieses Verhalten auch eher durch die Partikelgröße des Li_2S zu beeinflussen. Da diese aber bei diesen Experimenten konstant gehalten wurde, war eine Veränderung hier auch nicht zu erwarten.

Zusätzlich wurde ein Langzeittest über 200 Batteriezyklen bei einer C-Rate von 1 C vorgenommen (Abbildung 12b). Auch hier viel zunächst die deutlich höhere Kapazität der Elektroden mit Kohlenstoffstromabnehmer auf. Des Weiteren wurde auch ein verbesserter Kapazitätserhalt von 86 % gegenüber 68 % mit Al-Stromabnehmer festgestellt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die mechanische Belastung von der dreidimensionalen, porösen Struktur der Kohlenstoffstromabnehmer deutlich besser kompensiert werden kann und so die Langzeitstabilität der Elektrode erhöht wird.

Aufgrund der Verbesserung der elektrischen Anbindung durch den Kohlenstoffstromabnehmer war eine Anpassung des Rußanteils der Pasten möglich. So wurden Elektroden mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Tabellarische Auflistung der Pastenzusammensetzungen mit unterschiedlichen Rußanteilen

Bezeichnung	Li_2S	Ruß	PVP
15 % Ruß	70 %	15 %	15 %
5 % Ruß	80 %	5 %	15 %
0 % Ruß	85 %	0 %	15 %

Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der Zyklisierungsexperimente.

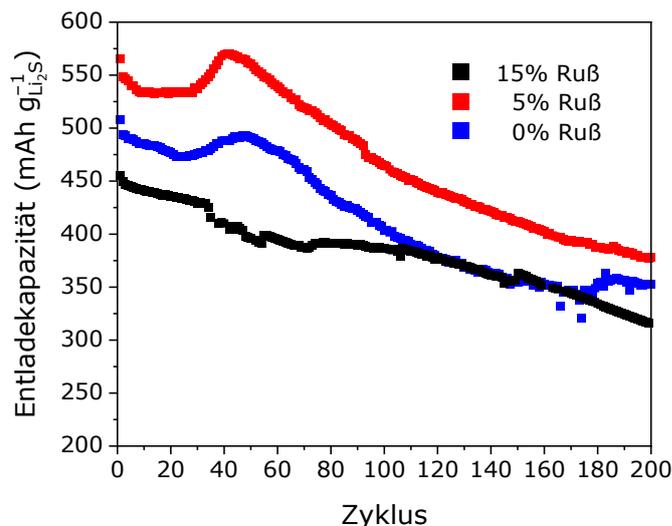


Abbildung 13: Gezeigt ist die Auftragung der Entladekapazitäten von Elektroden mit 15 % Ruß (schwarz), 5 % Ruß (rot) und 0 % Ruß (blau) über die Zyklenzahl. Es wurde eine Strombelastung von 1 C angelegt.

Die Proben mit einem Rußanteil von 15 %, der zur Gewährleistung eines stabilen Batteriebetriebs mit einem Al-Stromabnehmer nötig war, zeigte bei der Verwendung eines Kohlenstoffstromabnehmers die niedrigste Anfangskapazität (450 mAh g^{-1}) bei 1 C. Dies kann mit der aus dem hohen Rußanteil hervorgehenden dichten Elektrodenstruktur erklärt werden. Diese erschwert die Elektrolytpenetration, was zu einer geringen Aktivmaterialausnutzung führen kann. Ein Anteil von 5 % Ruß zeigte eine bedeutend höhere Kapazität von über 550 mAh g^{-1} . Dies lässt den Schluss zu, dass die Elektrolytdurchdringung und somit die Aktivmaterialausnutzung deutlich verbessert wurde. Die Probe ohne zusätzliche Zugabe von Ruß zeigte eine mittlere Kapazität von 500 mAh g^{-1} . Daraus lässt sich ableiten, dass es ein Optimum des Rußanteils im einstelligen Prozentbereich gibt, der eine ausreichende elektrische Anbindung garantiert und gleichzeitig die Poren, die zur Elektrolytdurchdringung benötigt werden, nicht zusetzt. Für die weiteren in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen wurde ein Rußanteil von 5 % eingestellt. Ein genereller Vorteil bei der Verwendung von weniger Additiven ist die Erhöhung der gravimetrischen Energiedichte der Zelle.

3.3) Einfluss der Pastenherstellung auf die Elektrodenstruktur und die Zyklisierungsergebnisse

Ein weiterer Gesichtspunkt, der die Stabilität und Kapazität von LSB entscheidend beeinflusst, ist die Art der Herstellung. Im Rahmen dieses Projekts wurden unterschiedliche Vorbehandlungen des Aktivmaterials und unterschiedliche Methoden der Dispergierung der Aktivmaterialpasten evaluiert. In Abbildung 14 sind die durchgeführten Arbeiten übersichtlich dargestellt.

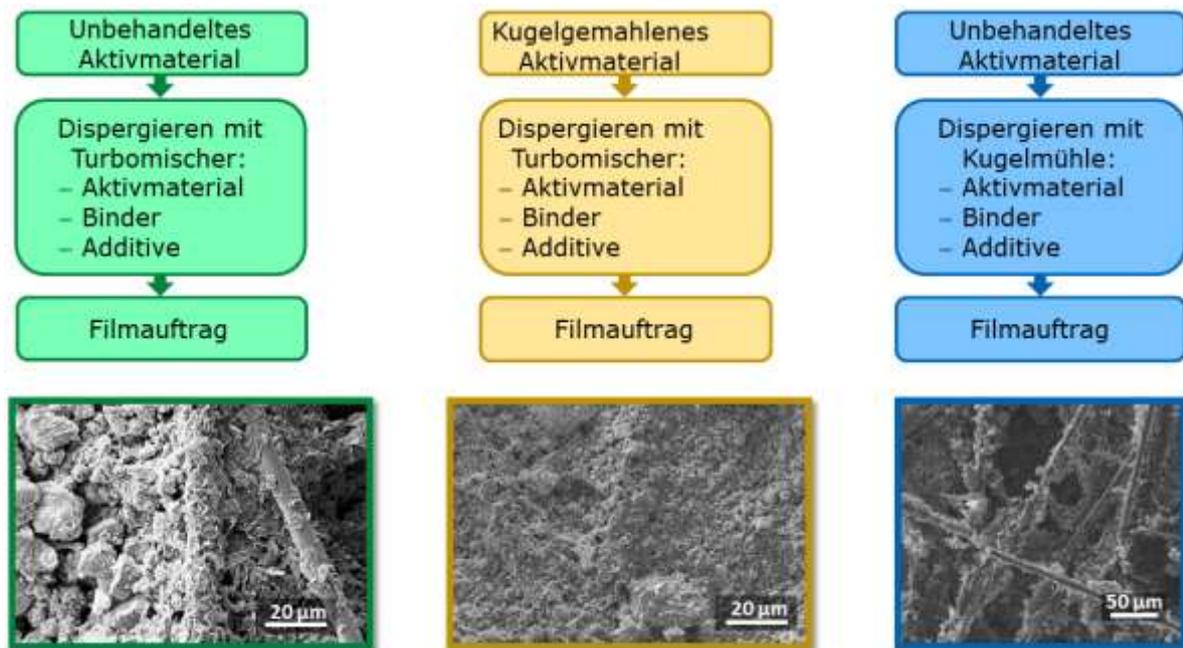


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Herstellungsverfahren und REM-Bilder der Elektroden.

Zunächst wurden Elektroden hergestellt, indem kommerziell erhältliches Li_2S , Ruß und TiO_2 zu einer Lösung aus PVP in NMP gegeben und mit einem Rotor-Stator-Mischer (Turbomischer) dispergiert wurden. Diese Methode führte, wie in der REM-Aufnahme (Abbildung 14 grün) zu erkennen ist, zu einer lockeren Struktur von Partikeln, die teilweise größer als 20 µm waren.

Die in Abbildung 14 gelb gezeigte Methode ähnelt der ersten, nur dass hier das Aktivmaterial vor der Dispergierung mit einer Kugelmühle vorbehandelt wurde. Auf der REM-Aufnahme ist eine homogene Struktur aus Partikeln zu sehen, die deutlich kleiner als 20 µm waren.

Bei der letzten Methode wurde wieder unbehandeltes Li_2S verwendet. Hier wurden die Additive und das Aktivmaterial mit der Binderlösung zusammen in der Kugelmühle gemahlen. Die Zerkleinerung des Materials erfolgte also im gleichen Schritt wie die Dispergierung (Abbildung 14 blau). In der REM Aufnahme konnte eine sehr lockere, offenporige Struktur ohne die Anwesenheit großer Partikel identifiziert werden.

Mit diesen Elektroden wurden Zyklisierungsexperimenten durchgeführt, die in Abbildung 15 dargestellt sind.

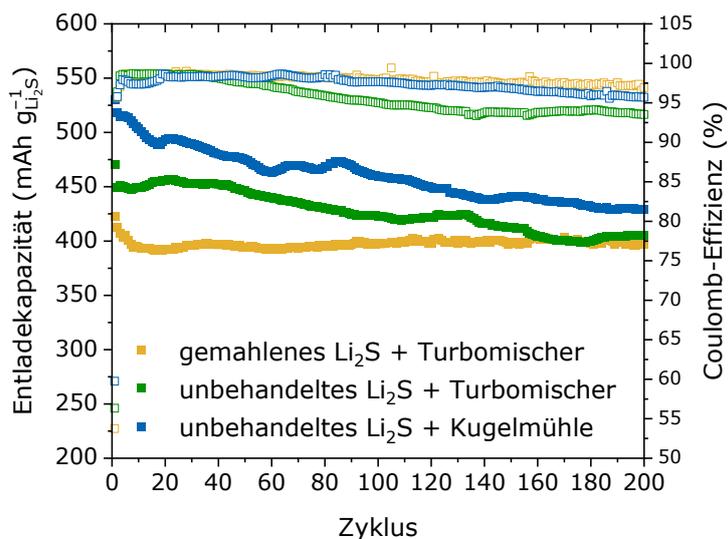


Abbildung 15: Darstellung der Entladekapazität und der Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl von Elektroden, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden.

Die höchste Anfangskapazität von 529 mAh g^{-1} bei 1 C wurde mit der Probe erreicht, die in der Kugelmühle dispergiert wurde. Dies kann mit der offenporigen Elektrode erklärt werden. In diese kann der Elektrolyt leicht eindringen und so den ionischen Kontakt herstellen. Ebenso zeigte das REM-Bild keine großen Partikel auf, was auf eine effektive Zerkleinerung der Aktivmaterialpartikel während der Dispergierung hindeutet. Diese Elektroden zeigten jedoch den geringsten Kapazitätserhalt von nur 81% . Hier kann auch die gute Zugänglichkeit für den Elektrolyt die Ursache sein, denn so wird auch die Ausschwemmung von Polysulfiden erleichtert. Elektroden mit unbehandeltem Li_2S , welches mittels Turbomischer dispergiert wurde, zeigten eine geringere Entladekapazität von 470 mAh g^{-1} und einen Kapazitätserhalt von 86% . Die immer noch recht hohe Kapazität lässt sich auch mit der porösen Struktur erklären, sodass auch hier eine gute Elektrolytpenetration erreicht wird. Die deutlich größeren Partikel erschweren aber die Li^+ -Diffusion, was limitierend auf die Kapazität wirken kann. Ebenso wirkt sich die Volumenausdehnung bei großen Partikeln stärker aus. Dies kann eine Erklärung für die mäßige Zyklens stabilität sein. Die geringste Anfangskapazität wurde bei der Probe mit gemahlenem Li_2S und einer Dispergierung mit einem Turbomischer erreicht. Die Kapazität lag bei 422 mAh g^{-1} . Dies passt zu dem Ergebnis der REM-Aufnahme. Diese zeigt eine sehr dichte Struktur aus Partikeln in der Größenordnung von $1\text{--}5 \mu\text{m}$. Diese dichte Struktur kann das Eindringen des Elektrolyten in die Elektrodenstruktur erschweren und somit wird nicht das komplette Aktivmaterial erreicht. Die kleinen Partikel scheinen aber in der Lage zu sein die Volumenausdehnung deutlich besser zu kompensieren. So konnte ein Kapazitätserhalt von 94% erreicht werden.

3.4 Einfluss der Verdichtung auf die elektrochemischen Eigenschaften

Die meisten Elektroden für Li-Batterien werden vor der Verwendung in Zellen verdichtet. Hauptsächlich dient dies zur Steigerung der volumetrischen Energiedichte [43]. Zudem

werden durch die dichtere Struktur die Wege zwischen den Partikeln verkürzt. Dies kann zu einer Verbesserung der Kapazität und der Potenziallagen führen. Es wurden zunächst Elektroden mit Al-Stromabnehmer mit 500 kN bei Raumtemperatur verdichtet. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung dieser Elektroden sind in Abbildung 16 gezeigt.

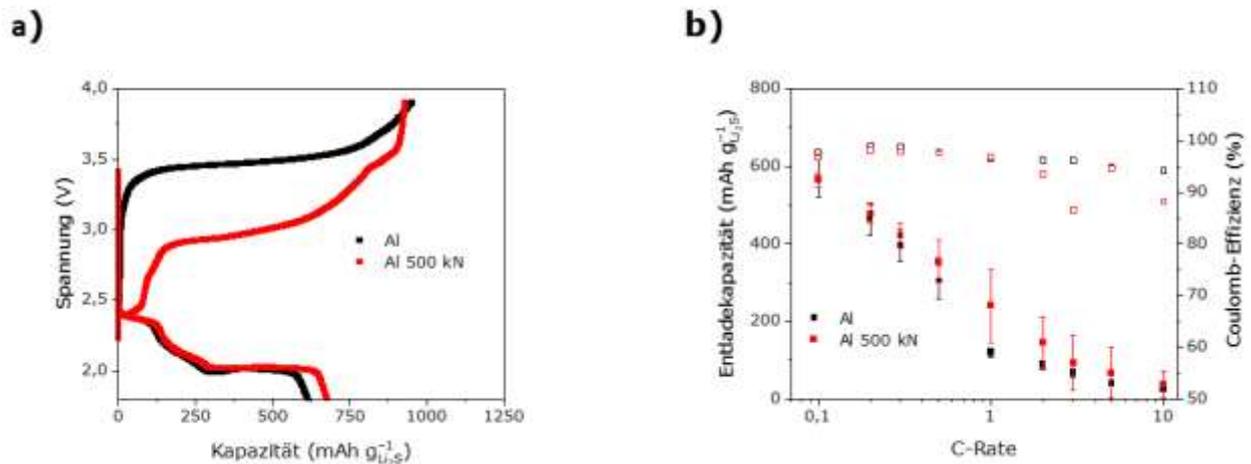


Abbildung 16: In a) sind die Spannungsprofile des ersten Zyklus von verdichteten (rot) und nicht verdichteten (schwarz) Zellen bei 0,05 C gezeigt. In b) sind die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen der Zellen über die angelegte C-Rate aufgetragen.

Im ersten Zyklus lagen die Ladespannungen deutlich höher als in den Folgezyklen, da zunächst eine Keimbildung der Polysulfide erfolgen muss, die eine hohe Aktivierungsenergie aufweist. Sobald Polysulfide gebildet sind unterstützen diese die weitere Reaktion [44]. Es ist literaturbekannt, dass durch die Reduktion der Partikelgröße, eine gute elektrische Anbindung durch Kohlenstoffmaterialien und durch langsame Laderaten das Ladepotential auf das Niveau der Folgezyklen herabgesenkt werden kann [45]. Ebenso ist es für LSB mit Li_2S -Kathode ein bekanntes Verhalten, dass die Ladespannung nach dem Verbrauch des gesamten vorhandenen Aktivmaterials nicht sprunghaft ansteigt, sondern auf einem konstanten Niveau bleibt. Dies ist auf den Polysulfid-Shuttle zurückzuführen.

Die verdichteten Elektroden zeigten im ersten Zyklus eine durchschnittliche Ladespannung von 3,05 V. Diese liegt um 0,41 V unter der der nicht verdichteten Elektroden. Zudem konnte eine Erhöhung der Entladekapazität von 62 mAh g^{-1} auf 677 mAh g^{-1} festgestellt werden. Dies ist ein deutliches Indiz für eine Verbesserung der elektrischen Anbindung des Aktivmaterials. Im Hochstromtest zeigte sich, dass die verdichteten Elektroden generell höhere Entladekapazitäten erreichten. Dieser Effekt war bei C-Raten zwischen 0,3 C und 2 C deutlicher ausgeprägt. Je höher der angelegte Strom, desto größer wurde aber auch der Fehler der Entladekapazität der verdichteten Zellen. Dies könnte ein Zeichen dafür sein, dass sich in einigen Zellen Teile der Aktivmaterial-Beschichtung abgelöst haben. Durch die erhebliche Volumenänderung des Aktivmaterials, die bei verdichteten Elektroden eine noch stärkere mechanische Belastung darstellt, ist dies erklärlich.

Es wurden auch Elektroden mit einem Kohlenstoffvlies als Stromabnehmer verdichtet. Eine Verdichtung mit einer höheren Kraft als 75 kN führten jedoch zur Zerstörung der Elektroden. Daher wurden Verdichtungen mit 50 kN und 75 kN durchgeführt. Die verdichteten waren deutlich fragiler als die ursprünglichen Elektroden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung sind in Abbildung 17 zusammengefasst.

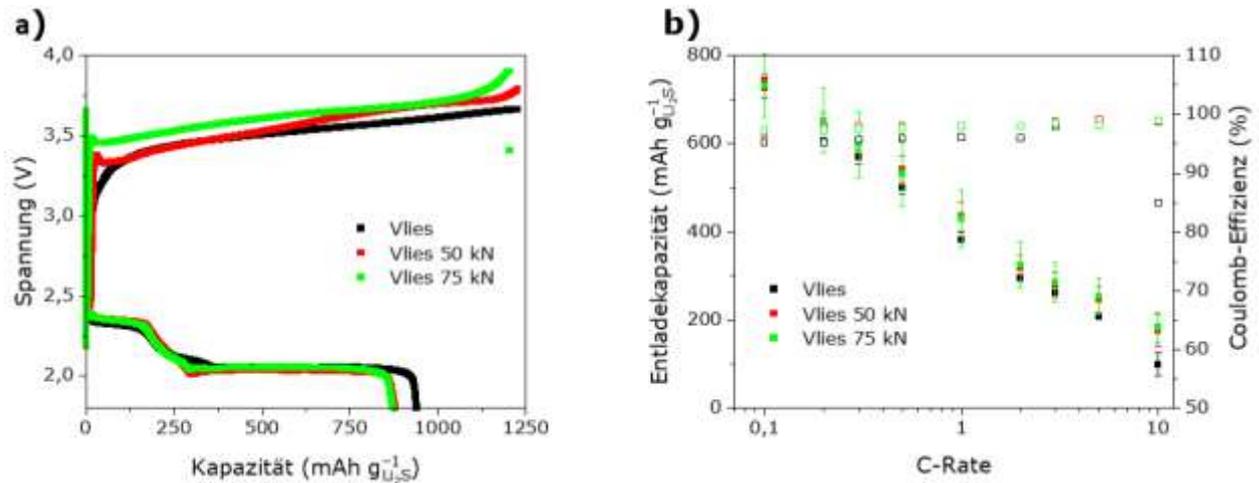


Abbildung 17: Gezeigt sind a) die Spannungsprofile der Lade- und Entladevorgänge von verdichteten und unverdichteten Zellen bei 0,05 C und b) die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen entsprechender Zellen über die C-Rate.

Zunächst zeigten sich zwei Unterschiede zu den Zellen mit Al-Stromabnehmer. Die Entladekapazität war bei der unverdichteten Zelle mit 940 mAh g^{-1} am höchsten. Zusätzlich war auch die Ladespannung am niedrigsten ($3,50 \text{ V}$). Eine Erklärung hierfür kann in möglichen Brüchen in den Leitfähigkeitspfaden durch die Verdichtung liegen. Generell zeigen die verdichteten Elektroden aber eine verbesserte Coulomb-Effizienz, und bei höheren C-Raten zeigte sich auch eine verbesserte Kapazität. Die Ursache hierfür könnte sein, dass zwar durch die Verdichtung Brüche in der Elektrode entstehen, aber die Teile die unbeschädigt bleiben eine verbesserte elektrische Anbindung aufweisen. Dies ist besonders bei höheren Strombelastungen erkennbar, da dort eine gute elektrische Kontaktierung durch kleine interpartikuläre Abstände zum Tragen kommt.

3.5 Evaluierung unterschiedlicher Materialien bezüglich ihrer Fähigkeit, Polysulfide zu adsorbieren

In den vergangenen Jahren wurden diverse Möglichkeiten diskutiert, die Ausschwemmung der Polysulfide durch den Shuttle-Mechanismus zu unterbinden. Zunächst wurden Kohlenstoffummantelungen für das Aktivmaterial diskutiert, sowie spezielle Funktionalisierungen des Kohlenstoffs zur Bindung von Polysulfiden [46]. Kohlenstoff ist jedoch unpolar und geht nur begrenzt Wechselwirkungen mit polaren Molekülen wie Polysulfiden ein. Diese Materialien zeigen daher über einige Zyklen gute Resultate, verlieren aber ihre Wirkung mit steigender Zyklenzahl. Von mehreren Gruppen wurde die Verwendung von ÜMV vorgeschlagen, die im Potentialbereich von LSB elektrochemisch weitgehend stabil sind und als polare Anker für die Polysulfide wirken

[47]. Diese verlieren ihre Wirkung auch nach mehreren hundert Zyklen nicht, da sie von der chemischen Umgebung nicht verändert werden. Um die Adsorptionskapazität einzelner Materialien quantifizieren zu können, hat die Gruppe um Yi Cui eine einfache Methode entwickelt [48]. Diese wurde leicht abgewandelt folgendermaßen in diesem Projekt verwandt. In eine Polysulfid-Maßlösung wurde eine auf deren Oberfläche bezogene Menge ÜMV in die Lösung gegeben und 2 h gerührt. Anschließend erfolgte die Analyse der Polysulfid-Konzentration mit UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes. Mit Hilfe dieser Methode wurden für unterschiedliche Polysulfid-Kettenlängen die Adsorptionskapazitäten von TiO_2 , MnO_2 und MoS_2 bestimmt (Abbildung 18).

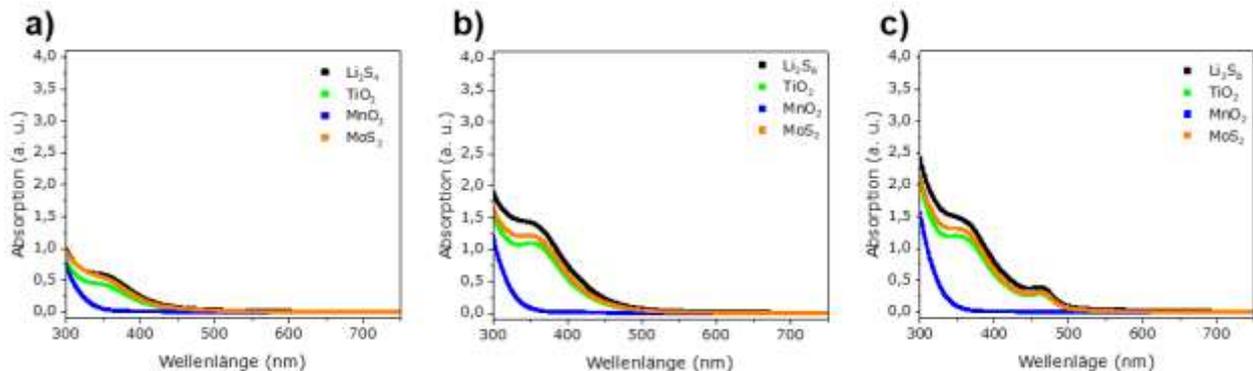


Abbildung 18: Gezeigt sind die UV-VIS-Spektren der Polysulfid-Lösungen und der Proben mit unterschiedlichen ÜMV im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 750 nm. In a) sind die Spektren mit Li_2S_4 , in b) die Spektren mit Li_2S_6 und in c) die Spektren mit Li_2S_8 -Polysulfid-Maßlösungen gezeigt.

Zunächst zeigte sich, dass die unterschiedlichen Polysulfide unterschiedliche Absorptionsbereiche aufweisen. Ebenso war die Intensität der Absorptionspeaks mit zunehmender Kettenlänge deutlich erhöht. So zeigte sich bei Li_2S_4 eine Schulter bei 350 nm und eine generelle Absorption bis zu einer Wellenlänge von ca. 450 nm. Bei Li_2S_6 war die Schulter etwas zu längeren Wellenlängen verschoben, was aber auch durch die deutlich höhere Intensität des Peaks verursacht worden sein kann. Die gemessene Absorption fällt hier aber langsamer ab und es war ein Absorptionsbereich bis ca. 500 nm zu identifizieren. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich hier um einen optischen Übergang, der mit Schwefel-Schwefel-Bindungen korreliert, handelt. Bei Li_2S_8 zeigte sich zwar der gleiche Absorptionsbereich wie bei Li_2S_6 , aber es konnte eine neue Schulter bei 475 nm beobachtet werden.

Die Zugabe von ÜMV verursachte eine drastische Reduzierung der Absorptionsintensitäten in den Spektren. Im Fall des MnO_2 war dieser Effekt so stark, dass er mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnte, da es hier zu einer vollständigen Entfärbung der gelblich-braunen Lösungen kam. Dies ist auch in den Spektren zu beobachten. Während bei der Zugabe von TiO_2 und MoS_2 die Absorption bei den entsprechenden Wellenlängen lediglich etwas verkleinert war, veränderte sich das Spektrum bei der Zugabe von MnO_2 grundlegend. In diesem Fall verschwanden die Schultern zwischen 300 nm und 500 nm gänzlich.

Aus den mittels des Lambert-Beer'schen-Gesetzes bestimmten Polysulfid-Konzentrationen lässt sich nun die Menge des adsorbierten Polysulfids bestimmen. Bei einer Referenzierung auf die Oberfläche der zugegebenen Verbindungen ergaben sich die Adsorptionskapazitäten, die in Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 5: Auflistung der errechneten Adsorptionskapazitäten von TiO₂, MnO₂ und MoS₂ für die Polysulfide der Kettenlänge Li₂S_x (x=4, 6, 8).

Verbindung	TiO ₂	MnO ₂	MoS ₂
Adsorptionskapazität Li ₂ S ₄ (μmol m ⁻²)	4,6	28,0	2,4
Adsorptionskapazität Li ₂ S ₆ (μmol m ⁻²)	4,7	29,1	3,0
Adsorptionskapazität Li ₂ S ₈ (μmol m ⁻²)	4,8	29,7	2,6

Aus diesen Werten geht hervor, dass MnO₂ die höchste und MoS₂ die niedrigste Adsorptionskapazität der getesteten Verbindungen aufweisen. Auch TiO₂ in der Anatas-Modifikation scheint nur in geringem Maße mit den Polysulfiden zu interagieren.

3.6 Untersuchung des Effekts von Übergangsmetalloxiden auf die Zyklisierungseigenschaften von LSB-Halbzellen

Es finden sich in der Literatur einige Hinweise darauf, dass durch die Einbindung von ÜMV die Ausschwemmung der Polysulfide aus der Kathode reduziert werden kann. Diese beziehen sich aber zum größten Teil auf Schwefel-basierte Elektroden und es wird meistens eine aufwändige Synthese betrieben, um das Aktivmaterial und die ÜMV möglichst als Komposit oder sogar als Kern-Schale Struktur zusammen herzustellen [47]. Im hier verfolgten Ansatz wurden nur kommerziell erhältliche Materialien verwendet. Es wurden Pasten der in Tabelle 6 aufgelisteten Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der hier verwendeten Pasten. Die verwendeten ÜMV waren TiO₂, MnO₂ und MoS₂.

Li ₂ S	PVP	Ruß	ÜMV
78 %	15 %	5 %	2 %

Die hergestellten Elektroden wurden in Halbzellen bei 1 C zyklisiert. Abbildung 19 zeigt den ermittelten Kapazitätserhalt über 200 Zyklen.

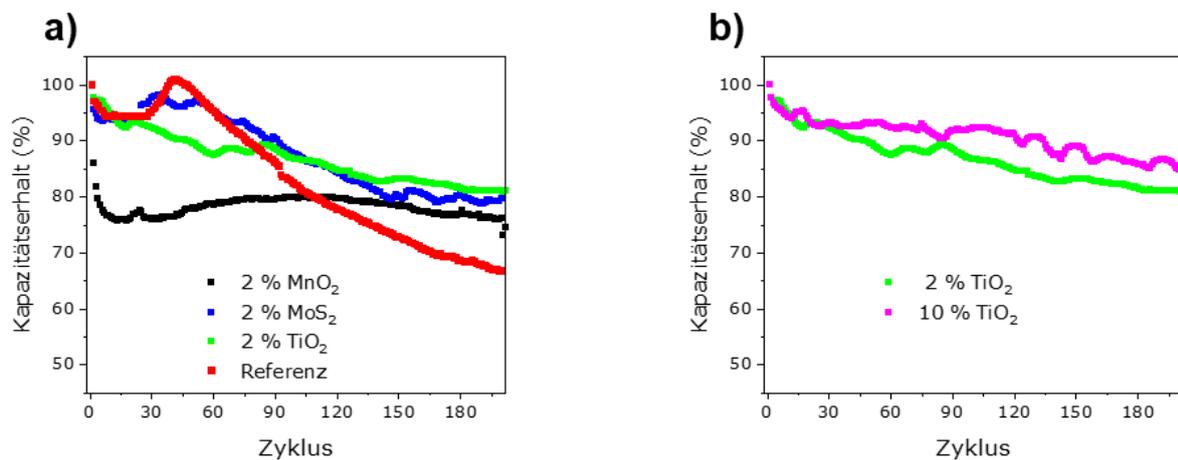


Abbildung 19: Die Grafiken zeigen den Kapazitätserhalt in % über der Zyklenzahl. Die Experimente wurden bei einer Strombelastung von 1 C durchgeführt. Grafik a) vergleicht die Zyklenstabilität von Elektroden, bei denen die verwendete ÜMV variiert wurde und b) zeigt den Vergleich von Elektroden mit unterschiedlicher TiO₂-Beladung.

Wie Abbildung 19a zeigt, wiesen Elektroden ohne ÜMV einen deutlich stärkeren Kapazitätsverlust (33 %) über 200 Zyklen auf. Die Verwendung von 2 % MoS₂ führte zu einer verbesserten Stabilität. Die Kapazität nahm über 200 Zyklen um 21 % ab. Durch die Verwendung von 2 % TiO₂ konnte der Kapazitätserhalt sogar auf 81 % verbessert werden. Das Verhalten der Elektroden mit MnO₂ muss an dieser Stelle genauer betrachtet werden. Trotz der oben gezeigten hohen Adsorptionskapazität für Polysulfide scheint die Stabilität nicht so stark verbessert zu werden, wie bei den anderen ÜMV. Es wurde lediglich ein Kapazitätserhalt von 76 % erreicht. Hierbei fiel auf, dass in den ersten 10 Zyklen 21 % der Kapazität verloren wurden. Dies kann mit der Reaktion des Additivs mit dem Aktivmaterial begründet werden [49]. In den darauffolgenden 190 Zyklen bleibt die Kapazität stabil. Es scheint also trotzdem eine Verbesserung erreicht zu werden.

Eine Erhöhung des TiO₂-Anteils (Abbildung 19b) verbesserte den Kapazitätserhalt um 3 % auf 84 % im Vergleich zur anderen TiO₂-Probe. Da keine entscheidende Verbesserung der Kapazität erreicht wurde, scheint die Reduktion an Aktivmaterial und so an Kapazität nicht vorteilhaft.

Der positive Effekt der ÜMV wurde zudem anhand des Hochstromtests gezeigt, deren Ergebnis in Abbildung 20 dargestellt ist.

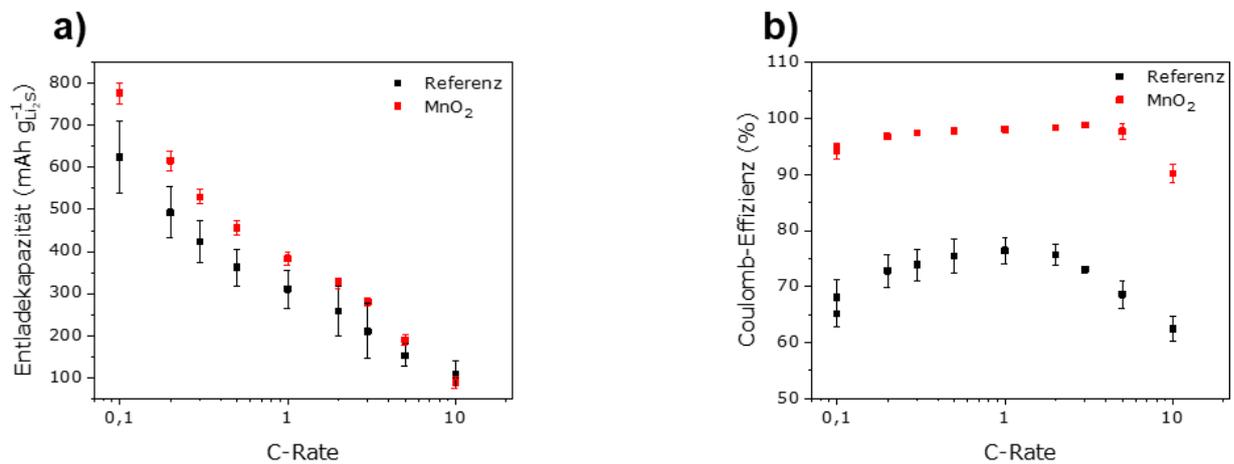


Abbildung 20: In Grafik a) ist die Entladekapazität von Elektroden mit MnO₂ und ohne über die verwendete C-Rate aufgetragen. Grafik b) zeigt die entsprechend erzielten Coulomb-Effizienzen bei den C-Raten.

Die Elektroden mit MnO₂ zeigten bei 0,1 C eine um 99 mAh g⁻¹ höhere Entladekapazität von 777 mAh g⁻¹. Diese deutlich höhere Kapazität kann einerseits mit der Adsorption der Polysulfide erklärt werden, die so in der Kathode gehalten werden. Andererseits konnte von der Gruppe um Linda Nazar die Wirkung von MnO₂ als Redox-Vermittler nachgewiesen werden [49]. Durch diesen Effekt könnte die Aktivmaterialausnutzung verbessert und so die Kapazität erhöht werden.

Der reversible Kapazitätsrückgang bei Erhöhung des Stroms hatte auf Elektroden mit und ohne MnO₂ denselben Effekt. Bei 1 C zeigten Elektroden mit MnO₂ noch 49 % der Ausgangskapazität, Elektroden ohne MnO₂ verloren 54 % der Kapazität.

Ein großer Unterschied zeigte sich in der Coulomb-Effizienz der unterschiedlichen Proben. Die Zugabe von MnO₂ führte zu einer Verbesserung der Effizienz von unter 70 % bei 0,1 C auf 95 %. Diese Verbesserung ist konstant über alle angelegten Stromstärken zu beobachten. Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich die effektive Unterdrückung des Polysulfid-Shuttles.

3.7 Elektrochemische Charakterisierung der synthetisierten Li₂S/C-Komposite

3.7.1 Freistehende Li₂S/C-Fasermatten

Vom Projektpartner UzK wurden Li₂S/C-Fasermatten mit unterschiedlichem Li₂S-Gehalt bereitgestellt (Abschnitt 4.1.). Diese Matten wurden auf einen Durchmesser von 12 mm gestanzt und als freistehende Elektrode in Knopfzellen verbaut. Hierbei zeigten sich die Materialien als sehr spröde, sodass beim Stanzen Teile der Ränder abplatzten. Die Matten waren zudem sehr leicht (0,5 – 3 mg). Bei diesen äußerst kleinen Gewichten muss der Wägefehler im Vergleich zu den anderen Elektroden deutlich größer angenommen werden, sodass die auf die Masse bezogenen Werte einem deutlichen Fehler unterliegen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sind in Abbildung 21 dargestellt.

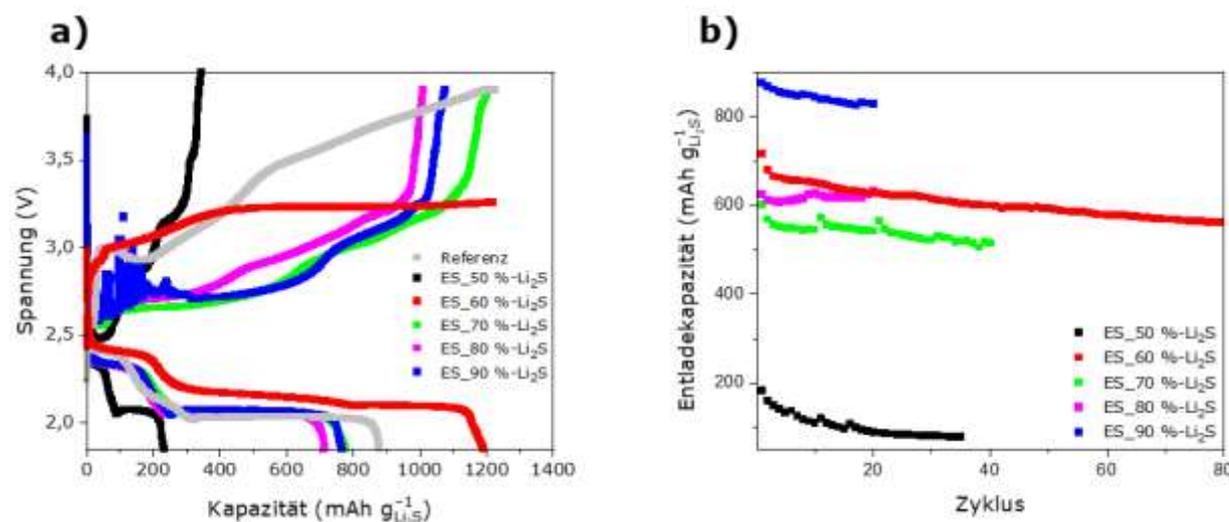


Abbildung 21: Die Grafiken zeigen a) das Spannungsprofil über die Kapazität des ersten Zyklus (0,05 C) und b) Entladekapazität bei 0,1 C über die Zyklenzahl. Es sind die Zyklen bis zum Ausfall der Zellen dargestellt. Als Kathoden wurden hier die freistehenden Matten direkt in Knopfzellen verbaut.

Die Abbildung 21a zeigt die Spannungsprofile des Lade- und Entladevorgangs der einzelnen Zellen im ersten Zyklus aufgetragen über die Kapazität. Die in grau dargestellte Referenzelektrode mit kommerziellem Li₂S zeigte eine durchschnittliche Ladespannung von 3,42 V bei 0,05 C. Das Material mit 50 % Li₂S wies mit 235 mAh g⁻¹ die niedrigste Kapazität auf. Dies war aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts nicht zu erwarten. Eine Erklärung könnte die mechanische Instabilität sein, die zu einer Beschädigung der Elektrode schon während des Zellbaus geführt haben könnte. Unter diesen Umständen könnte der Druck, der auf die Elektrode in der Knopfzelle einwirkt, zu einem Bruch der Fasern geführt haben. Ein vergleichbares Verhalten zeigten die Elektroden mit 70 %, 80% und 90 % Li₂S-Anteil. Sie erreichten Entladekapazitäten zwischen 714 mAh g⁻¹ und 782 mAh g⁻¹ und zeigten Ladespannungen von deutlich unter 3 V (siehe Tabelle 7). Die Elektroden mit einer Beladung von 60 % zeigten hingegen ein besonderes Verhalten. Sie wiesen zwar eine verhältnismäßig hohe Ladespannung von 3,38 V auf, erreichten aber eine Entladekapazität von 1196 mAh g⁻¹. Diese liegt über der theoretisch möglichen Kapazität. Eine mögliche Erklärung ist hier der oben genannte Wägefehler, der bei besonders leichten Elektroden besonders großen Einfluss hat. Es wurde zudem die Zyklenfestigkeit bei 0,1 C untersucht (Abbildung 21b). Es wurden unterschiedliche Zyklenzahlen erreicht, da die Zellen teilweise sehr früh ausfielen. Die beste Zyklenstabilität wurde mit dem Material mit 60 % Li₂S erreicht (78 % über 100 Zyklen). Eine mögliche Ursache könnte eine höhere mechanische Belastbarkeit dieses Materials spielen. Tabelle 7 liefert eine Zusammenfassung der mit den freistehenden Matten erzielten Ergebnisse.

Tabelle 7: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der unterschiedlichen freistehenden Elektroden

Anteil Li ₂ S	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
50 %	235 mAh g ⁻¹	40 % ₃₅	2,96 V	2,05 V
60 %	1196 mAh g ⁻¹	78 % ₁₀₀	3,38 V	2,17 V

Anteil Li ₂ S	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
70 %	782 mAh g ⁻¹	86 % ₄₀	2,19 V	2,14 V
80 %	714 mAh g ⁻¹	99% ₂₀	2,82 V	2,12 V
90 %	769 mAh g ⁻¹	93 % ₂₀	2,77 V	2,13 V

3.7.2 Li₂S/C-Fasermatten mit ÜMV

Auf Basis der guten Lebensdauer der Probe mit 60 % wurde beschlossen, weiterführende Fasermaterialien mit 60 % Li₂S-Anteil herzustellen. Aufgrund der hohen Instabilität der Materialien wurde weiterhin beschlossen, die Fasermatten zu zerkleinern und in einem pastenbasierten Prozess zu Elektroden zu verarbeiten.

Um dem Polysulfid-Shuttle entgegenzuwirken, wurden von der UzK Fasermaterialien hergestellt, die zusätzlich zum Li₂S mit geringen Mengen Titan- bzw. Vanadiumverbindungen beaufschlagt wurden (Abschnitt 4.3.). Die Verwendung von Vanadiumverbindungen erschien hier sinnvoll, da VO₂ auch als Redox-Vermittler aktiv ist [50]. Bei der Kalzinierung des Titan-Präkursors entstand eine Lithium-Titan-Oxid-Phase, während der Vanadium-Präkursor zu einem Vanadylsulfat reagierte. Da nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, welchen Massenanteil die Übergangsmetallverbindungen in den Fasern einnehmen, beziehen sich die Probenamen in diesem Bericht auf den Anteil der Präkursoren in der Spinnlösung. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der GC graphisch dargestellt.

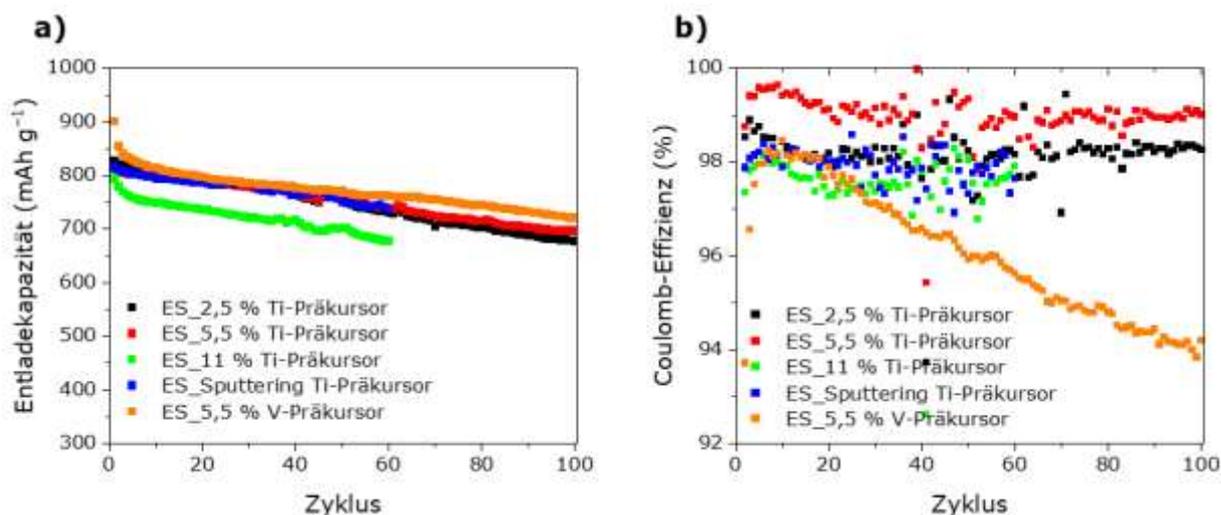


Abbildung 22: Die Grafiken zeigen a) die Entladekapazität über die Zyklenzahl und b) die Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl bei 0,1 C.

Die Materialien mit Titan-Präkursoren zeigten Anfangskapazitäten zwischen 795 mAh g⁻¹ und 830 mAh g⁻¹. Bei der anschließenden Zyklisierung (Abbildung 22a) wiesen die Proben mit 2,5 % und 5,5 % Titan-Präkursor sowie die Probe, auf der der Präkursor mittels eines Sputter-Verfahrens aufgebracht wurde, ein ähnliches, lineares

Degradationsverhalten auf. Es konnte eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität als bei den freistehenden Matten erzielt werden. So erreichte die Probe mit 5,5 % Titan-Präkursor einen Kapazitätserhalt von 86 % über 100 Zyklen und eine Coulomb-Effizienz von über 99 %, was ein Zeichen für eine effektive Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus ist. Die mit 11 % Titan-Präkursor beladene Probe zeigte in den ersten fünf Zyklen einen deutlichen Kapazitätsverlust und ging dann in einen den anderen Proben ähnlichen, linearen Kapazitätsverlust pro Zyklus über.

Die mit Vanadium beaufschlagte Probe erreichte die höchste Anfangskapazität von 900 mAh g^{-1} . Im Durchschnitt lag diese somit 100 mAh g^{-1} höher als bei den vergleichbaren Proben mit Titan, aber in den ersten drei Zyklen verloren die Zellen schon ca. 70 mAh g^{-1} , wodurch diese Verbesserung gegenüber den anderen Proben hinfällig wurde. Dieses Verhalten ist vermutlich mit chemischen Reaktionen der Vanadium-Spezies mit dem Aktivmaterial zu erklären. Dieser Befund wurde durch die über die ersten zehn Zyklen ansteigende Coulomb-Effizienz unterstützt. Dies deutet auf Nebenreaktionen während des Ladevorgangs hin. Nach Erreichen der für dieses Material maximalen Coulomb-Effizienz von 98,5 % fiel diese in den folgenden Zyklen linear ab. Dies könnte ein Hinweis auf einen nicht effizient unterdrückten Shuttle-Mechanismus oder für konstante Nebenreaktionen an der Oberfläche der Vanadium-Verbindungen sein.

Eine tabellarische Übersicht über die diskutierten Materialien ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie die Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der Elektroden mit unterschiedlichem ÜMV-Anteil

Probe	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
ES_2,5 % Ti-Präkursor	830 mAh g^{-1}	81 % ₁₀₀	3,23 V	2,15 V
ES_5,5 % Ti-Präkursor %	814 mAh g^{-1}	86 % ₁₀₀	3,22 V	2,15 V
ES_11 % Ti-Präkursor	795 mAh g^{-1}	85 % ₆₀	3,34 V	2,15 V
ES_Sput. Ti-Präkursor	816 mAh g^{-1}	90 % ₆₀	3,27 V	2,14 V
ES_5,5 % V-Präkursor	900 mAh g^{-1}	80 % ₁₀₀	3,40 V	2,18 V

Bei den hergestellten Elektroden war die höhere Ladespannung bei allen Proben im Vergleich zu den freistehenden Matten auffällig. Verursacht wurde diese vermutlich durch die Verwendung von PVP als Binder-Polymer. PVP stabilisiert Li_2S im ersten Zyklus durch polare Wechselwirkungen.

3.7.3 Inert Elektrogenespinnene $\text{Li}_2\text{S/C}$ -Fasermatten

Zudem wurden Pasten aus Fasermatten hergestellt, die unter inerten Bedingungen gesponnen wurden (Abschnitt 4.2.). Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 gezeigt.

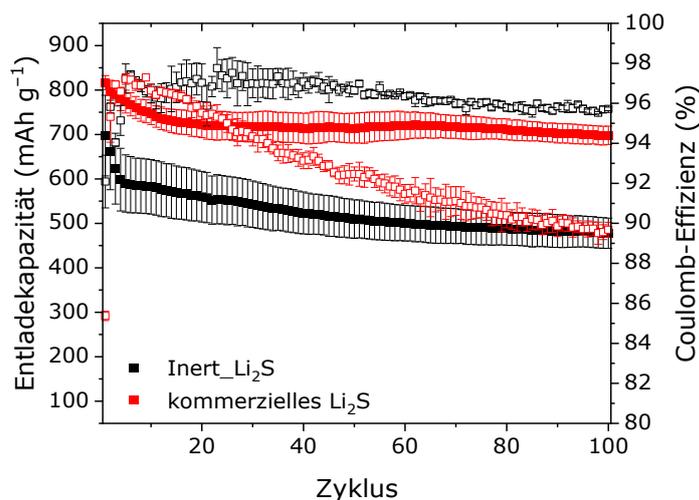


Abbildung 23: Die Grafik zeigt die Entlade Kapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zykluszahl bei 0,1 C der inert gesponnenen Faser-Probe.

Die Elektroden mit den inert hergestellten Fasern zeigten eine deutlich niedrigere Kapazität als Elektroden mit kommerziell erhältlichem Li_2S . Dies könnte zum einen mit einem Wägefehler der sehr leichten Materialien zusammenhängen, aber auch durch eine nicht vollständige Umsetzung zu Li_2S bei der Synthese. Zudem deutete der starke Kapazitätsabfall in den ersten Zyklen auf Nebenreaktionen an der Elektrode hin. Im Vergleich zu kommerziellem Li_2S war die Coulomb-Effizienz deutlich verbessert. Dies könnte auf einen reduzierten Polysulfid-Shuttle hindeuten, was auf eine gute Einbettung der Li_2 -Partikel in die Kohlenstoffmatrix hindeutet.

3.7.4 Kern-Schale $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatten aus coaxialem Elektrosinning

Der Projektpartner konnte darüber hinaus noch Fasern herstellen bei denen Li_2S und Kohlenstoff nicht nur nebeneinander vorlagen, sondern die aus einem Li_2S -Kern und einer Kohlenstoff-Hülle bestanden (Abschnitt 4.4.). Durch die Einkapselung des Li_2S sollte zum einen die elektrische Anbindung verbessert und zudem der Shuttle unterdrückt werden. Die erhaltenen elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt.

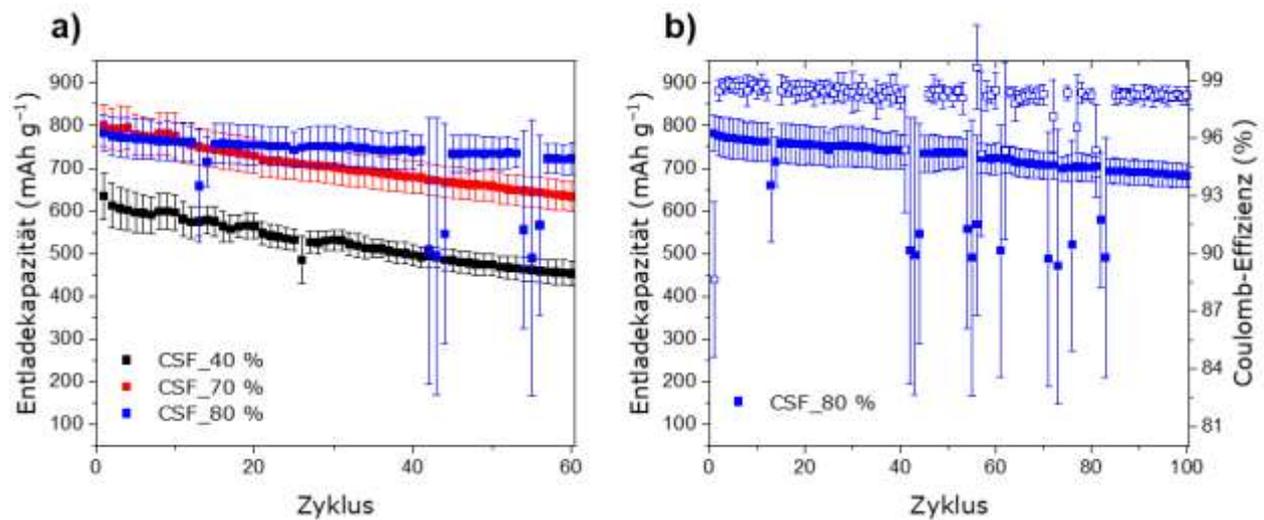


Abbildung 24: Die Grafiken zeigen a) den Vergleich der Enladekapazitäten der Elektroden mit unterschiedlicher Li₂S-Beladung über die Zyklenzahl und b) die Darstellung der Enladekapazität und Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl der Probe mit Fasern, die zu 80 % mit Li₂S beladen waren.

Die Enladekapazität der Materialien mit 70 % bzw. 80 % Li₂S-Anteil lag deutlich höher als die der Probe mit 40 %. Ein Grund könnte hier sein, dass bei einem geringen Li₂S-Anteil die Li₂S-Partikel sehr fein verteilt sind und so leicht aus der Elektrode geschwemmt werden können. Daraus resultiert eine Anfangskapazität von 634 mAh g⁻¹ und eine geringer Kapazitätserhalt von 71 % über 60 Zyklen. Bei einem Li₂S-Anteil von 80 % sind die Ankerplätze vermutlich besser erreichbar, was in einer Anfangskapazität von 801 mAh g⁻¹ und einem Kapazitätserhalt von 87 % über 100 Zyklen (Abbildung 24b) resultiert. Es konnte eine relativ konstante Coulomb-Effizienz >98 % erreicht werden.

3.7.5 Kern-Schale Li₂S/C-Nanopartikel

Durch einen hoch-Energie Mahlprozess gelang es dem Projektpartner UzK, Kern-Schale-Partikel herzustellen. Hierbei wurde zunächst kommerzielles Li₂S mit PVP gemahlen und anschließend kalziniert, sodass das PVP zu Kohlenstoff umgesetzt wurde. Diese Probe ist in Abbildung 25 mit CSP_Li₂S/PVP_86 % benannt. Zusätzlich wurden zwei Proben hergestellt, bei denen Li₂SO₄ mit PVP gemahlen und anschließend zu Li₂S/C kalziniert wurden. Diese Proben sind mit CSP_Li₂SO₄/PVP_72 % bzw. 84 % bezeichnet.

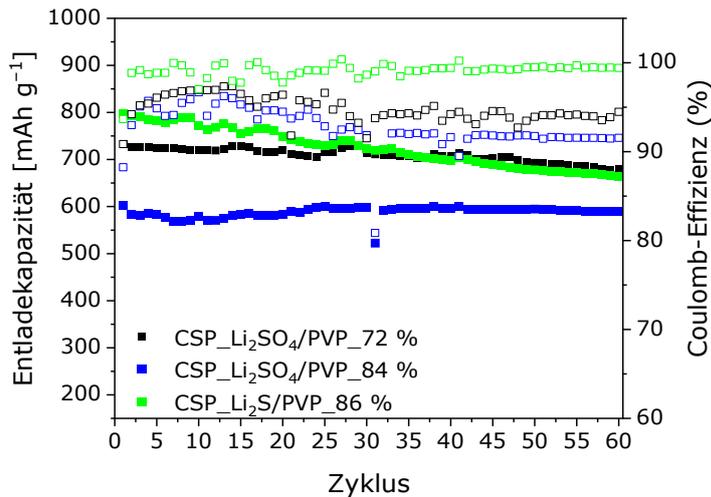


Abbildung 25: Die Grafik zeigt die Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl bei 0,1 C der unterschiedlichen Elektroden mit Kern-Schale-Partikeln.

Die Proben, die aus Li_2SO_4 gewonnen wurden, zeigten einen sehr guten Kapazitätserhalt von 92 % bzw. 98 % bei Anfangskapazitäten von 736 mAh g^{-1} bei der Probe mit 72 % und 599 mAh g^{-1} bei der Probe mit 84 % Li_2S -Gehalt. Da die Coulomb-Effizienz jedoch zwischen 92 % und 96 % lag, scheinen während der Zellreaktion Nebenreaktionen stattzufinden. Die Probe mit 86 % kommerziellem Li_2S zeigte eine hohe Anfangskapazität von 800 mAh g^{-1} , erreichte aber nur einen Kapazitätserhalt von 83 % über 60 Zyklen. Dies kann mit sehr kleinen und gut elektrisch angebundenen Partikeln, die aber nicht vollständig umhüllt sind und daher leicht ausgeschwemmt werden können, erklärt werden.

Abschließend wird noch das $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Material, das im Wirbelstromreaktor hergestellt wurde (Abschnitt 4.5.), diskutiert. Die Probe wurde mit Plasma_ $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ bezeichnet und die GC-Ergebnisse sind in Abbildung 26 gezeigt.

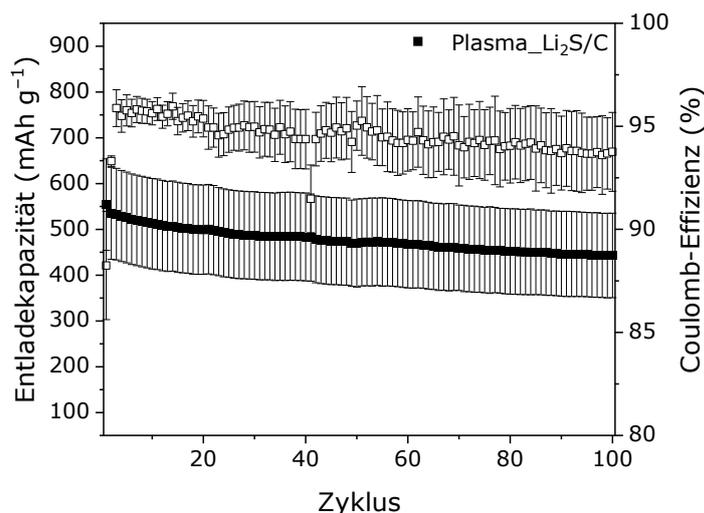


Abbildung 26: Die Grafik zeigt die Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl bei 0,1 C, der Elektroden mit im Wirbelschichtreaktor hergestellten Partikeln.

Die Werte für die Entladekapazität und Coulomb-Effizienz streuten sehr stark, was mit der sehr geringen Menge an Aktivmaterial begründet werden kann. Es ist fraglich, ob bei der geringen Ansatzgröße eine vollständig homogene Paste und daraus folgend homogen beladene Beschichtung erreicht werden konnte. Zudem ist der Wägefehler unter diesen Voraussetzungen nochmals höher einzuschätzen. Es konnte nur eine niedrige Anfangskapazität von 554 mAh g^{-1} erreicht werden. Zusätzlich zu den angesprochenen Inhomogenitäten der Beschichtung könnte auch das bei der Synthese gebildete Nebenprodukt Li_2CO_3 , das den Aktivmassenanteil nochmals senkt und dessen Einfluss auf die Zellreaktion nicht geklärt ist, eine Ursache für die niedrige Kapazität sein. Die ermittelte Coulomb-Effizienz lag unter 95 %. Dies könnte auf einen stark ausgeprägten Shuttle oder auf anhaltende Nebenreaktionen mit Nebenprodukten der Synthese zurückzuführen sein. Abschließend ist in Tabelle 9 eine Zusammenfassung der erhaltenen elektrochemischen Daten der Kern-Schale-Materialien aufgeführt.

Tabelle 9: Anfangskapazitäten, Kapazitätserhalt sowie Lade- und Entladespannung des ersten Zyklus der unterschiedlichen Elektroden mit Kern-Schale-Materialien

Probe	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt	Ladespannung 1. Zyklus	Entladespannung 1. Zyklus
CSF-40 %	634 mAh g^{-1}	71 % ₆₀	3,39 V	2,15 V
CSF-70 %	801 mAh g^{-1}	79 % ₆₀	3,29 V	2,15 V
CSF-80 %	781 mAh g^{-1}	87 % ₁₀₀	3,41 V	2,14 V
CSP-Li ₂ SO ₄ -72 %	736 mAh g^{-1}	92 % ₆₀	3,65 V	2,15 V
CSP-Li ₂ SO ₄ -84 %	599 mAh g^{-1}	98 % ₆₀	3,64 V	2,15 V
CSP-Li ₂ S	800 mAh g^{-1}	83 % ₆₀	2,94 V	2,15 V
Plasma-Li ₂ S	554 mAh g^{-1}	85 % ₆₀	3,63 V	2,16 V

3.8 Vollzellenentwicklung

Der Vorteil von Elektroden mit Li_2S als Aktivmaterial gegenüber Schwefel besteht darin, dass die Lithiumquelle der Zelle bereits in der Kathode enthalten ist und somit auf eine Lithium-Metall-Anode verzichtet werden kann. Mögliche Anoden-Materialien sind Graphit, Silizium oder Metalle, die nicht chemisch mit dem sich an der Oberfläche abscheidenden Lithium reagieren.

Voruntersuchungen mit Graphit-Anoden zeigten jedoch, dass im Elektrolyten gelöste Polysulfide eine reversible Ein- und Auslagerung von Li^+ -Ionen verhindern. Die Legierungsbildung von Silizium mit Lithium scheint von dieser Nebenreaktion nicht in gleichem Maße betroffen zu sein. Daher wurden zunächst Li_2S -Si/C-Zellen untersucht. Hier zeigte sich im ersten Zyklus, dass die Aktivierung der Kathoden-Reaktion nicht analog zu der in Halbzellen durchgeführt werden kann. Die Auftragung der Zellspannung über der Kapazität des ersten Zyklus ist in Abbildung 27 gezeigt:

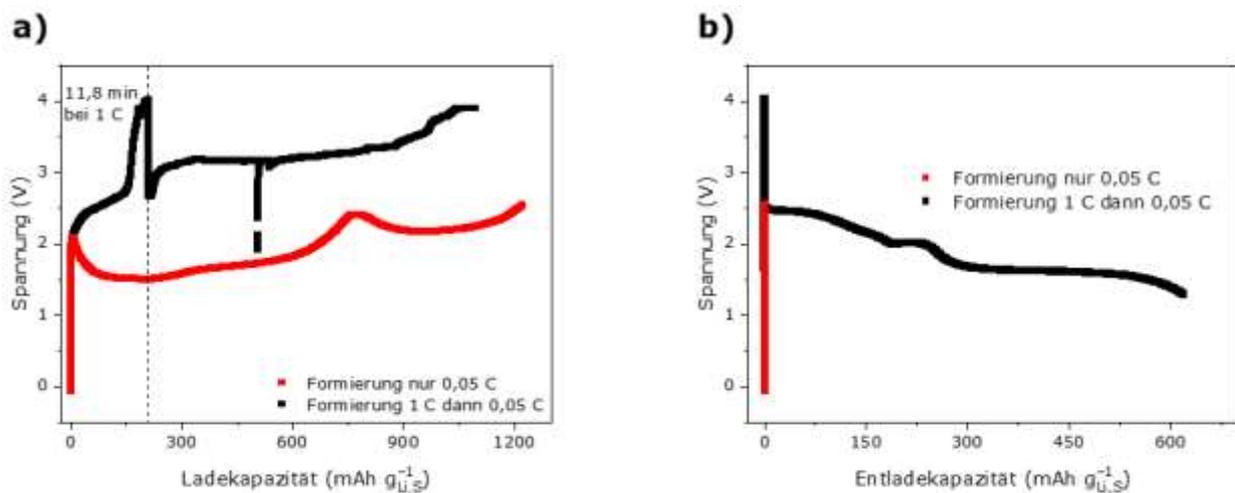


Abbildung 27: Darstellungen der Spannung über die Kapazität des a) Ladevorgangs und b) Entladevorgangs des ersten Zyklus. Hierbei wurde eine Zelle zunächst für 11,8 min mit 1 C geladen und dann bis zum Ende des Vorgangs mit 0,05 C (schwarz) und eine Zelle komplett mit 0,05 C (rot).

Der erste Zyklus wurde in Halbzellen mit 0,05 C durchgeführt. In den hergestellten Vollzellen zeigte sich, dass bei der niedrigen C-Rate keine Aktivierung des Li_2S erfolgte. Die Spannung der Zelle blieb zwischen 2 V und 2,6 V (Abbildung 27a). Bei dieser Spannung wurde vermutlich nur der Elektrolyt zersetzt. Zumindest konnte keine Entladereaktion beobachtet werden (Abbildung 27b). Eine mögliche Erklärung ist, dass die Elektrolytzersetzung an der Si/C-Anode energetisch günstiger ist als die Umsetzung von Li_2S zu Polysulfiden. Die Zellreaktion konnte bei einigen Zellen dadurch aktiviert werden, dass für mindestens 10 min ein Strom von 1 C angelegt wurde. Beim Anlegen dieses höheren Stroms könnte die Nebenreaktion z. B. durch die schnelle Bildung einer Passivierungsschicht auf der Anode zum Erliegen kommen, was die eigentliche Zellreaktion begünstigt. Anschließend wurde der Ladevorgang bei 0,05 C fortgeführt. Das Ergebnis der darauf folgenden Zyklisierung bei 0,1 C ist in Abbildung 28 gezeigt.

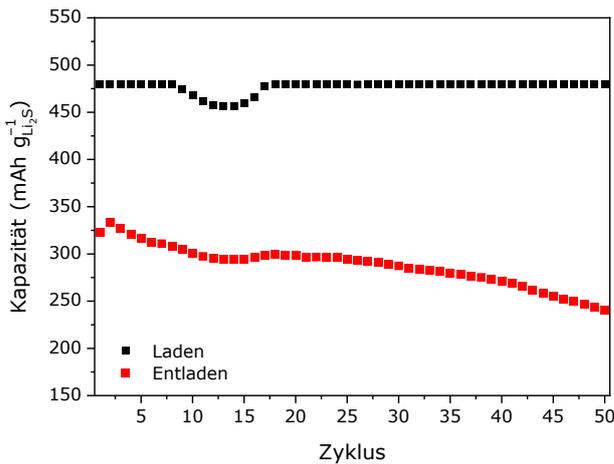


Abbildung 28: Gezeigt sind die Lade- (schwarz) und die Entladekapazität (rot) einer Li₂S-Si/C-Vollzelle.

Eine sinnvolle Bildung eines Mittelwerts aus mehreren Zellen war nicht möglich, da zunächst unterschiedliche Zyklenzahlen bis zum Ausfall der Zelle erreicht wurden. Zudem zeigten sich nicht reproduzierbar hohe Kapazitäten. Daher wurde für diesen Bericht exemplarisch eine Zelle ausgewählt. Bei diesen Messungen wurde die maximale Ladekapazität zum Schutz vor Kurzschlüssen limitiert. Dieses Limit wurde bis auf wenige Zyklen auch erreicht, obwohl die Entladekapazität abfiel. Eine Ursache für die konstante Degradation kann in einem stetigen Lithiumverlust bei der Bildung der SEI auf der Anode liegen.

Aufgrund der unzuverlässigen Zellaktivierung im ersten Zyklus und der schlechten Coulomb-Effizienz, wurde Cu-Folie als mögliches Anodenmaterial ausgewählt. An der Oberfläche können Li⁺-Ionen beim Laden der Zelle galvanisch abgeschieden werden, somit ähnelt die Zellreaktion an der Anode dem der Halbzellen. In Abbildung 29 sind die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen und das Spannungsprofil des ersten Zyklus von Li₂S-Cu-Vollzellen gezeigt.

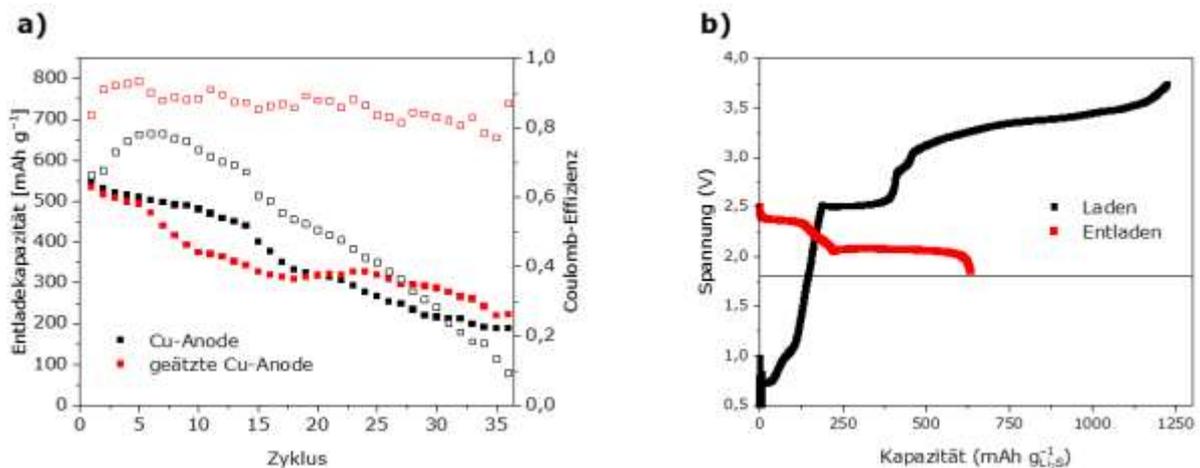


Abbildung 29: Gezeigt sind in a) die Entladekapazitäten und Coulomb-Effizienzen von zwei Li₂S-Cu-Vollzellen. Es wurde eine unbehandelte Cu-Folie (schwarz) und eine zuvor geätzte Cu-Folie (rot) verwendet. In Graphik b) ist das Spannungsprofil des ersten Zyklus dargestellt.

Der erste Zyklus konnte mit Cu-Anoden wieder vergleichbar zu Halbzellen durchgeführt werden. Es wurde kein erhöhter Strom zur Aktivierung benötigt. Die Leerlaufspannung der Li₂S-Cu-Zellen lag bei 0,5 V, was ca. 1,7 V niedriger als bei vergleichbaren Halbzellen ist. Zunächst stieg die Spannung auf 2,5 V an, wo sich ein Plateau ausbildete. Danach stieg die Spannung, wie auch bei Halbzellen auf deutlich über 3,0 V an. Auch diese Zellen zeigten stark abweichende Kapazitäten, daher wurden auch hier keine Mittelwerte für die Graphik verwendet. Es konnte eine Anfangskapazität von 552 mAh g⁻¹ erreicht werden und der Kapazitätserhalt über 36 Zyklen lag lediglich bei 34 %. Das ist ein Zeichen für einen stetigen Lithiumverlust an der Anode. Dies kann durch Nebenreaktionen an der Anoden-Oberfläche verursacht werden. Die Coulomb-Effizienz der Zelle erreichte maximal 78 % nach 6 Zyklen und sinkt dann stark ab auf unter 10 %. Auch dieses Verhalten deutet auf anhaltende Nebenreaktionen hin. Durch die Verwendung einer mit KOH behandelten Cu-Anode zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Coulomb-Effizienz, die nun zwischen 78 % und 93 % lag. Der konstante Kapazitätsverlust ließ sich auf diese Weise jedoch nicht verhindern.

4) Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (UzK)

Die Synthese der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositfasern wurde über zwei verschiedene Elektrosplein-Prozesse realisiert (Abbildung 30). Neben dem uniaxialen Spinnsystem, bei dem das Aktivmaterial zufällig in der Kohlenstoffmatrix eingebracht wurde, konnte auch ein koaxiales System eingeführt werden, das die Synthese von Kern-Schale-Faserstrukturen ermöglichte.

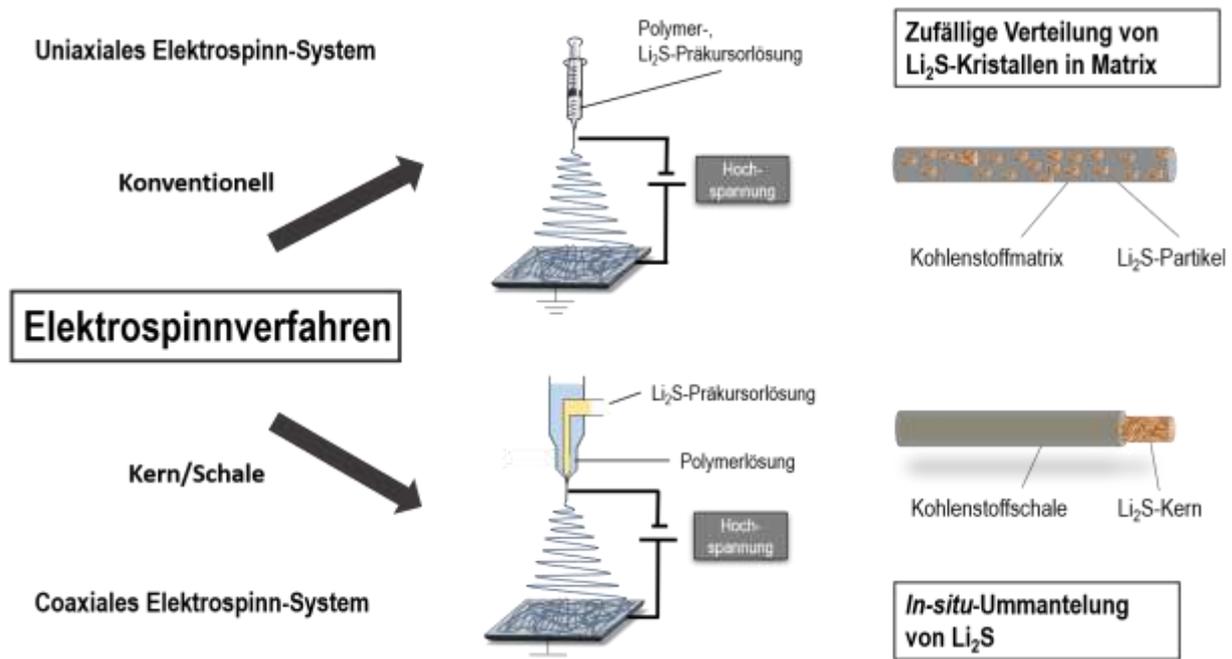


Abbildung 30: Schematische Darstellung der verwendeten uniaxialen und coaxialen Elektrosplein-Systeme.

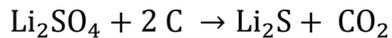
4.1) Zufällige Verteilung von Li_2S -Kristallen in der Kohlenstofffasermatrix durch die Verwendung des uniaxialen Elektrosplein-systems

Das Elektrosplein der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Elektroden erfolgte mit Hilfe einer Spinn-Lösung, die aus dem Präkursor-Salz Li_2SO_4 , PVP als Polymer und einer Wasser/Ethanol-Mischung als Lösungsmittel bestand.

Li_2SO_4 wurde als Vorstufe für das letztendliche Aktivmaterial Li_2S gewählt, da es die Durchführung des Elektrospleinprozesses in Umgebungsbedingungen ermöglichte. Eine inerte Behandlung des Materials war erst nach dem Kalzinierungsschritt nötig, da in diesem das hydrolyseempfindliche Li_2S gebildet wird.

Zusätzlich liegt der Einkaufspreis von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (> 99,0 %; Preis: <0.5 €/g (Merck KGaA, Darmstadt)) deutlich unter dem des kommerziell erhältlichen Li_2S (99,9 %, Preis: ca. 13 €/g (Merck KGaA, Darmstadt)).

Die Umwandlung der elektrogespleinnten $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PVP}$ -Fasern in $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasern erfolgte mit Hilfe der carbothermischen Reduktion in Stickstoff-Atmosphäre. Dabei wurde Kohlenstoff als Reduktionsmittel eingesetzt, wobei CO_2 als Produkt entstand:



(Gleichung 4)

Der benötigte Kohlenstoff wurde durch das formgebende Polymer zur Verfügung gestellt. So konnten durch den uniaxialen Elektrosplein-Prozess freistehende, homogene Faserstrukturen erhalten werden, in denen die Li_2S -Kristalle zufällig in der Kohlenstoffmatrix verteilt waren. Eine kalzinierte Fasermatte der uniaxial-versponnenen freistehenden Fasermatte ist in Abbildung 31a dargestellt. Die Faserstruktur kann anhand der REM-Aufnahme in Abbildung 31b bestätigt werden. Das eingelassene TEM-Bild bestätigt einen Faserdurchmesser von ca. 30 nm.

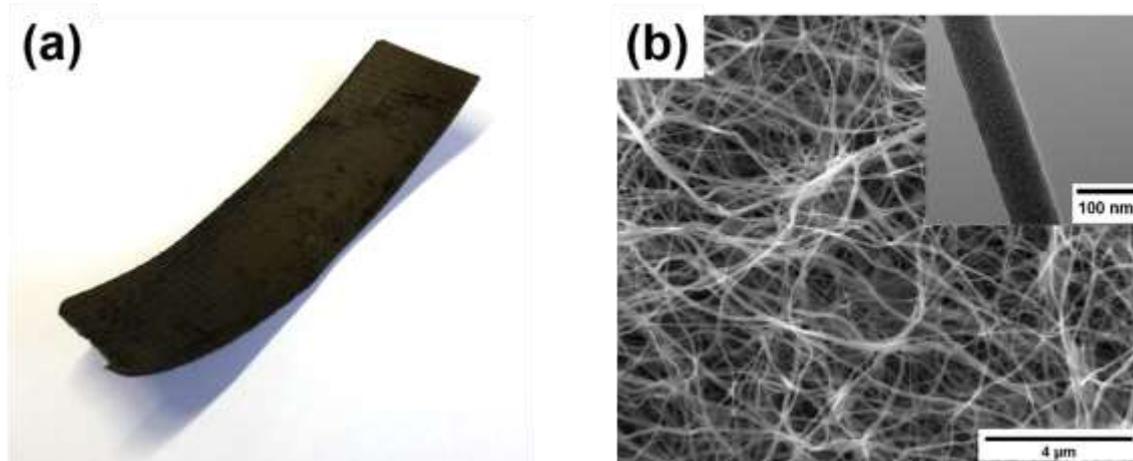


Abbildung 31: (a) Photographie einer kalzinierten elektrosponnenen Fasermatte, sowie; (b) REM-Aufnahme und TEM-Aufnahme (eingesetztes Bild) der elektrosponnenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatte.

Eine erfolgreiche Reduktion des Li_2SO_4 zu einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Struktur konnte mit Hilfe der XRD-Messungen in Abbildung 32a bestätigt werden. Die Reflexlagen der kalzinierten Fasermatte stimmten mit Referenzen für Li_2S (PDF 26-1188) aus der Literatur überein. Zusätzlich wurde die Beladung der Fasermattenkathoden mit Aktivmaterial untersucht. Insbesondere die Auswirkungen einer zunehmenden Li_2S -Beladung auf die Faserstruktur und elektrochemischen Eigenschaften stand im Mittelpunkt dieser Untersuchung. Durch eine stetige Steigerung der Li_2SO_4 -Konzentration in der Spinnlösung konnte der Gewichtsanteil des Li_2S auf 50 %, 60 %, 70 %, 80 % und 90 % gesteigert werden. Die Bestimmung des Aktivmaterial-Anteils erfolgte durch eine thermogravimetrische Analyse, wobei die Gewichtsveränderungen während einer kontrollierten Verbrennung aufgezeichnet werden. In Abbildung 32b ist dies für eine Fasermatte mit der Aktivmaterialbeladung von ca. 80 Gew.-% aufgezeigt.

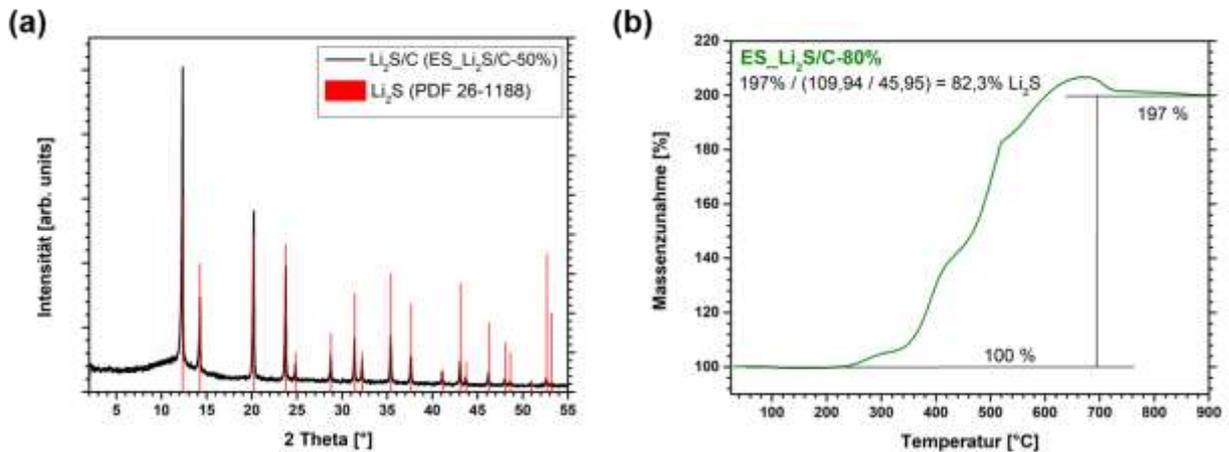


Abbildung 32: (a) XRD-Messung der elektrogesponnenen $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasermatte, sowie (b) Thermogravimetrische Messung einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Faserstruktur, wobei ein Massenanteil von 82 % Li_2S ermittelt wurde.

Durch die Verbrennung der kalzinierten Fasern in synthetischer Luft wird Li_2S zu Li_2SO_4 oxidiert, bevor anschließend der Kohlenstoff in Form von CO_2 entweicht und einzig Li_2SO_4 zurückbleibt.



Mit Hilfe der Molaren Massen von Li_2S und Li_2SO_4 wurde anschließend der Gehalt des Li_2S in der Faserstruktur berechnet (Abbildung 32b).

Eine Steigerung des Li_2S -Anteils über 90 Gew.-% hinaus führte zum Verlust der Faserstruktur. Dies ist auf einen zu geringen Anteil des Polymers im Vergleich zum Li_2SO_4 zurückzuführen, wodurch der vollständige Ablauf der carbothermischen Reduktion nicht möglich war. Der gesamte Kohlenstoff des Polymers wurde verbraucht, sodass die Faserstruktur nicht aufrechterhalten werden konnte. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 33a bestätigen die intakte Faserstruktur der elektrogesponnenen Probe mit einem Massenanteil von 90 % Li_2S , sowie den Verlust der Faserstruktur bei weiter gesteigerter Aktivmaterialkonzentration.

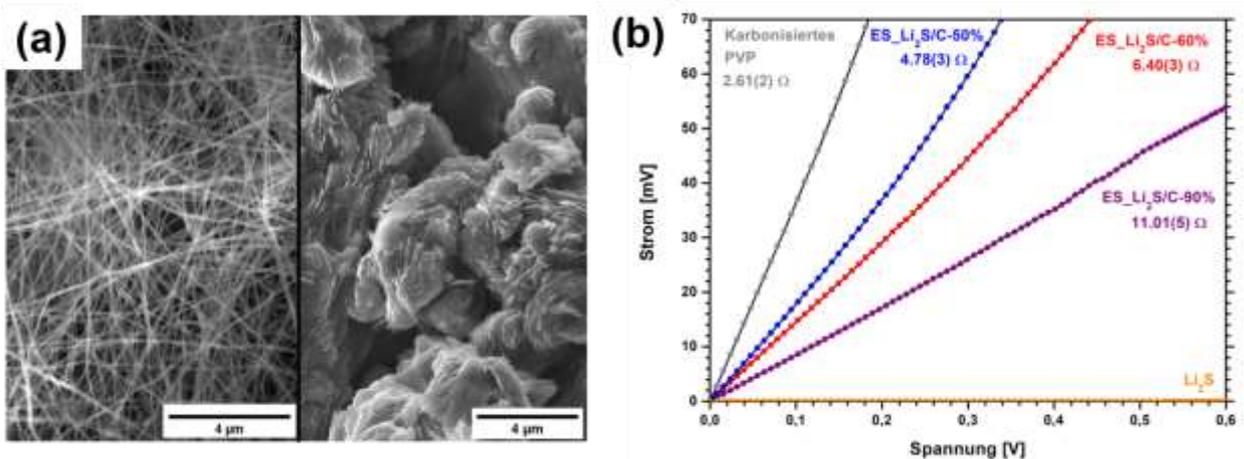


Abbildung 33: (a) REM-Aufnahmen der kalzinierten Proben mit einem Massenanteil von 90 % (links) und > 90 % (rechts), (b) Strom-Spannungs-Kennlinien von Faserstrukturen mit verschiedenen Li_2S -Massenanteilen.

Zusätzlich wurde die Auswirkung der Verringerung des Kohlenstoffgehalts auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Dabei nahm mit Zunahme des Li_2S -Anteils der Widerstand in den freistehenden Matten zu (Abbildung 33b). Dennoch konnte im Vergleich zum reinen, isolierenden Li_2S selbst bei einem geringen Anteil von 10 Gew.-% der Kohlenstoffmatrix immer noch eine stabile Leitfähigkeit aufrechterhalten werden. Dies unterstreicht die Bedeutung des umgebenden Kohlenstoffs, nicht nur als strukturgebende Matrix, sondern auch als essentieller Stromableiter, der einen schnellen und effizienten Ladungsträgertransport ermöglicht.

Eine post-Test Analyse nach 25 Lade- und Entladevorgängen einer elektrogewebenen Fasermatte mit einer Aktivmaterialbeladung von 60 Gew.-% ($\text{ES_Li}_2\text{S/C-60\%}$) wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen vollzogen, um die Auswirkung der zyklisch ablaufenden Lade- und Entladevorgänge auf die Struktur der Fasermatte zu untersuchen. Dabei ist in Abbildung 34 eine im Vergleich zu unzyklisierten Fasermatten gequellte Morphologie der Fasern zu erkennen. Diese Volumenveränderung kann auf die Zyklisierung und den ständigen Kontakt zum flüssigen Elektrolyten zurückgeführt werden. Strukturelle Defekte oder Bruchstellen der Fasern waren aber nicht auszumachen, womit die erfolgreiche Verwendung als mechanisch und elektrochemisch stabiles, selbsttragendes Kathodenmaterial in LSB bestätigt werden konnte.

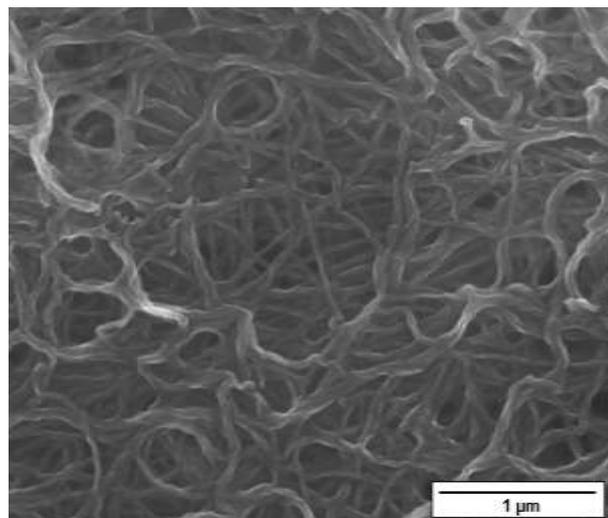


Abbildung 34: Post-Test REM-Analyse einer elektrogewebenen Fasermatte mit einem Aktivmaterialanteil von 60 % ($\text{ES_Li}_2\text{S/C-60\%}$) nach 25 Zyklen.

4.2) Inertes Elektrospinnsystem zur Synthese von uniaxial-elektrogewebenen $\text{Li}_2\text{S/C}$ -Komposit Kathodenmaterialien

Im Vergleich zur Verwendung von Li_2SO_4 als Präkursor-Salz wurden $\text{Li}_2\text{S/C}$ -Komposit-Fasermatten mit Hilfe von kommerziellem Li_2S versponnen. Dafür mussten sowohl die Herstellung der Spinnlösung als auch die Durchführung des Elektrospin-Processes unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Eine entsprechende Anlage wurde konstruiert und,

wie in Abbildung 35 dargestellt, verwendet, wobei wahlweise eine Argon- oder Stickstoffatmosphäre eingestellt werden konnte. Nach dem Spinnprozess konnte der Kollektor samt Shuttle-Kammer in eine Argon-Handschuhbox überführt werden, wo die elektrogesponnene Matte weiterverarbeitet wurde.

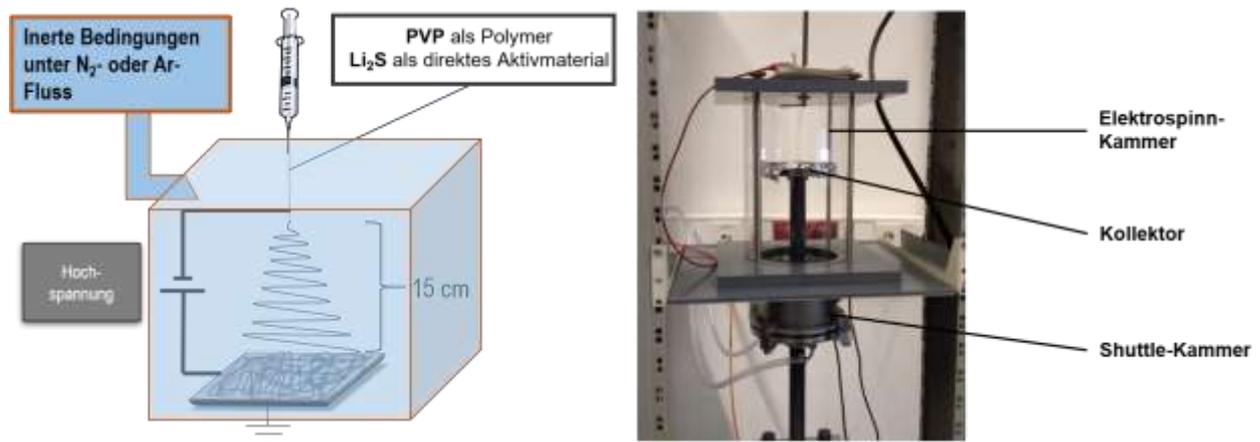


Abbildung 35: Schematische Darstellung und Fotografie einer inerten Elektrospeinn-Anlage.

Die SEM-Aufnahmen der inert gesponnenen und kalzinierten Fasern in Abbildung 36a zeigt kurze Fasern mit stark variierendem Durchmesser von 0,9 - 3,8 μm und einer eher Band-artigen Struktur. Zusätzlich sind deutlich brüchige Strukturen zu erkennen, die einen Einsatz als flexibles Kathodenmaterial einschränken.

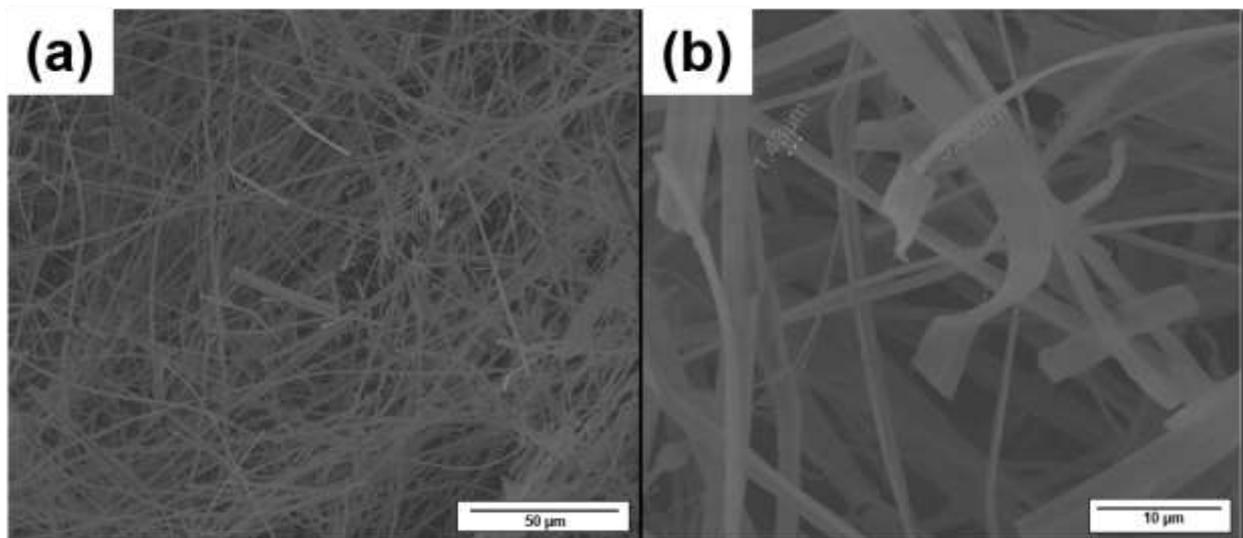


Abbildung 36: (a) und (b) REM-Aufnahmen einer inert versponnenen Fasermatte (Inert-ES_Li₂S/C-60%)

Die hohe Brüchigkeit der Fasern kann durch das Auslassen des ersten Kalzinierungsschritts bei 280 °C an Luft erklärt werden. Durch die direkte Verwendung von Li₂S in der Elektrospeinnlösung war dies nicht möglich. Daher konnte eine physikalische Verknüpfung des Polymers (engl. *cross-linking*), die während der Kalzinierung unter Umgebungsbedingungen stattfindet und die mechanische Festigkeit und Flexibilität verbessert, nicht eintreten.

Die XRD-Messung in Abbildung 37 zeigt zusätzlich zur Hauptphase des Li_2S weitere Reflexe, die mit den Referenzwerten für Li_2CO_3 (PDF 22-1141) übereinstimmen. Somit scheint der direkte Li_2S -Spinning-Prozess Nebenreaktionen zu begünstigen, die eine Ausbildung dieser zusätzlichen Phase fördern. In weiteren Versuchen konnte der Anteil der Li_2CO_3 -Phase durch zusätzliches Einleiten von Argon an der Oberseite der Kammer und durch die Verringerung der Prozessdauer vom Ansetzen der Lösung bis zum letztendlichen Kalzinierungsprozess verringert werden. Vollständig konnte die Kontamination aber nicht beseitigt werden.

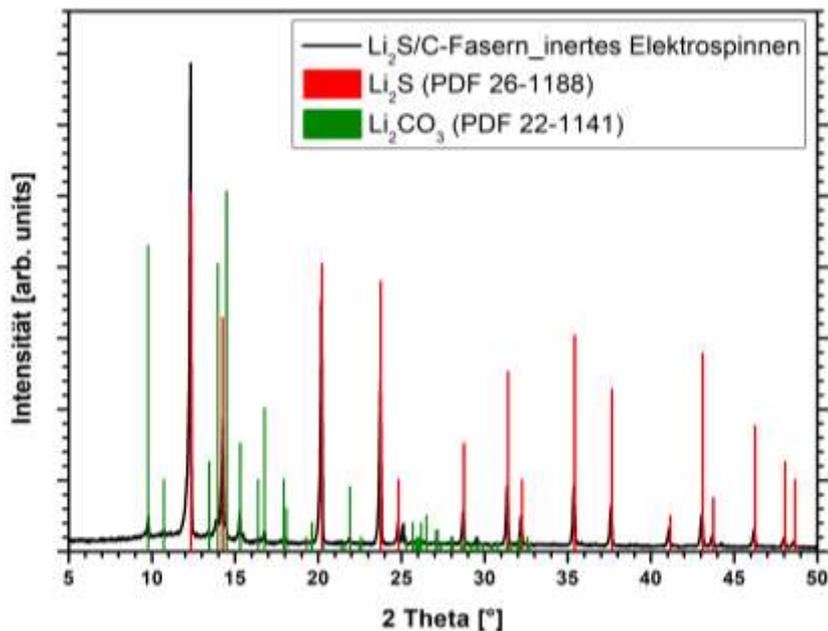


Abbildung 37: XRD-Messung der inert elektrogesponnene $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Fasern mit zusätzlicher Li_2CO_3 -Phase.

4.3) Einarbeitung von Metalloxiden in die Faserstruktur der $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposite zur Verminderung des Polysulfid-Shuttles

Die stetige Verminderung der Kapazität über die Zyklen ist ein typisches Verhalten von LSB und u. a. auf den Polysulfid-Shuttle zurückzuführen. Verschiedene Studien konnten bereits demonstrieren, dass Übergangsmetalloxide, wie TiO_2 und VO_2 durch die Einarbeitung in Batteriepasten die Zyklenstabilität verbessern können [51, 52]. Dabei wird eine starke elektrostatische Anziehungskraft zwischen Schwefel und dem Metall ausgebildet, die Polysulfide abfangen und eine Abwanderung zur Anode verhindert [53].

Für eine verbesserte Anbindung der Metalloxide an das Aktivmaterial wurden Metalloxid-Präkursoren mit PVP und Li_2SO_4 in die Elektrospinnlösung gegeben, bevor diese wie oben beschrieben versponnen wurde. Das direkte Einbringen von Metalloxiden in die Spinnlösung ist nicht möglich, da sich diese absetzen und das Verstopfen einer Elektrospinnnadel verursachen können. Metall-Alkoxide sind die klassischen Metalloxid-

Vorstufen für das Elektrosplennen, aufgrund der schnellen Hydrolyse in wässrigen Systemen aber ungünstig.

Eine synthetische Modifizierung kann die klassischen Alkoxide gegen eine schnelle Hydrolyse schützen (Abbildung 38a), sodass sie für mehrere Tage in wässrigen Lösungen stabilisiert sind.

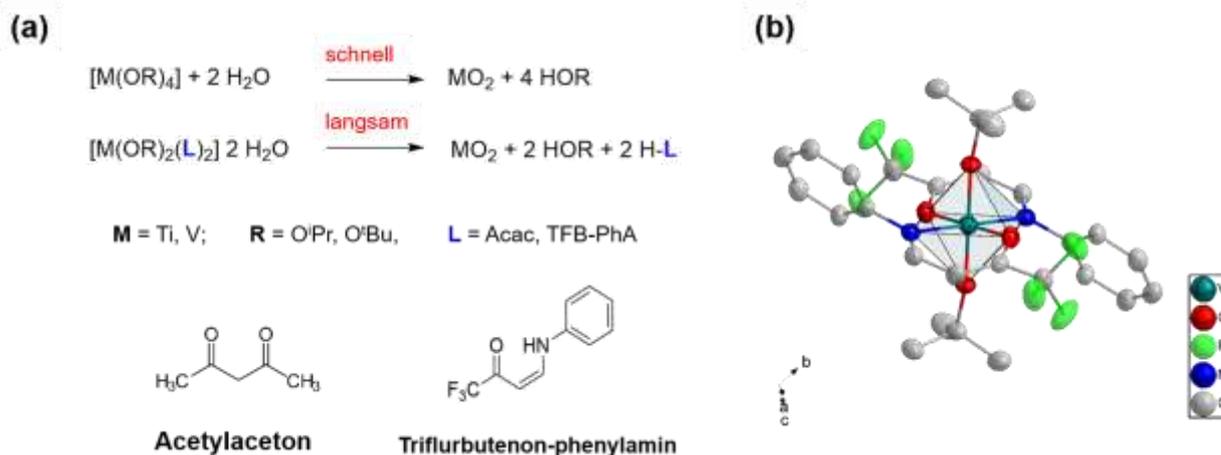


Abbildung 38: (a) Vergleich Hydrolyse homoleptische und heteroleptische Alkoxide, wobei Acetylaceton und Triflurbutanon-phenylamin die Liganden der heteroleptischen Ti- und V- Präkursoren darstellen; (b) Molekülstruktur von V(TFB-Ph)₂(OⁱPr)₂.

So konnten durch den Austausch zweier Isopropoxid-Liganden mit Acetylaceton (Acac) für den Titan-Komplex und Triflurbutanon-Phenylamin (TFB-PhA) für den Vanadium-Komplex aus den homoleptischen Vorstufen Vanadium (IV)-isopropoxid (V(OⁱPr)₄) und Titan(IV)-isopropoxid (Ti(OⁱPr)₄) heteroleptische Metallkomplexe hergestellt werden (Abbildung 38b). Die sterisch anspruchsvolleren Liganden stabilisierten den Komplex und schützten ihn gegen Oxidation und ungewollte Nebenreaktionen. Nach dem Elektrosplennen der Lösung erfolgte die Umsetzung der molekularen Vorstufen zu Metalloxiden im Kalzinierungsprozess. Die Bezeichnung der Proben bezieht sich dabei auf das Mengenverhältnis von Li₂SO₄ als Li₂S-Präkursor zu der entsprechenden Metalloxid-Vorstufe (Tabelle 10).

Tabelle 10: Probenbezeichnung und entsprechendes Gewichtsverhältnis von Li₂SO₄ und Ti(acac)₂(OⁱPr)₂ in einer 4 ml umfassenden Elektrosplennlösung.

Probenbezeichnung	Zugabe Li ₂ SO ₄	Zugabe Ti(acac) ₂ (O ⁱ Pr) ₂	Gewichtsverhältnis
ES_Li ₂ S/C-60%	180 mg	-	-
ES_Li ₂ S/C-60%_9:0,25	180 mg	5 mg	9 zu 0,25
ES_Li ₂ S/C-60%_9:0,5	180 mg	10 mg	9 zu 0,5
ES_Li ₂ S/C-60%_9:1	180 mg	20 mg	9 zu 1

In Abbildung 39 sind die XRD-Messungen der kalzinierten Fasermatten aufgetragen, in die zum einen der $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ - und zum anderen der $\text{V}(\text{TFB-Ph})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ -Präkursor eingebracht wurde. Neben der Li_2S -Phase, ist in Abbildung 39a) $\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{1,66}\text{O}_4$ (PDF 26-1198) und in Abbildung 39b) VOSO_4 (PDF 85-0505) als zusätzliche Phase auszumachen, die sich durch den Eintrag der verschiedenen Präkursoren bildeten.

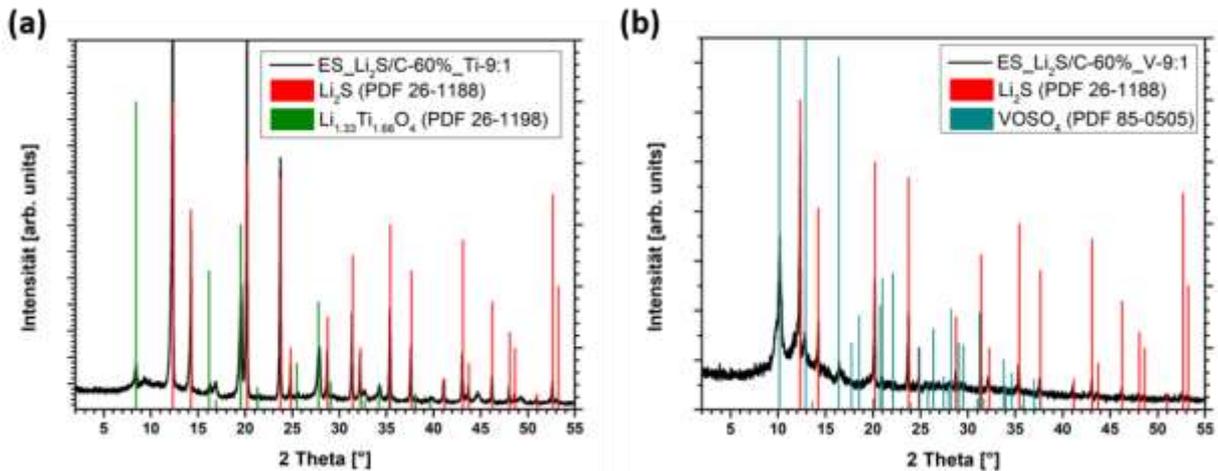


Abbildung 39: XRD-Messungen der kalzinierten, elektrogesponnenen Fasermatte mit eingebrachtem Metalloxid-Präkursor (a) $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ und (b) $\text{V}(\text{TFB-Ph})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$.

Um die Auswirkungen der zusätzlichen Phase auf die Faserstruktur zu untersuchen, wurden REM-Messungen durchgeführt. So ist in Abbildung 40a) die kalzinierte Fasermatte mit einem Verhältnis des Li_2SO_4 zur $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ -Vorstufe von 9:1 aufgezeigt. Es sind poröse Fasern mit einem Durchmesser von 20-30 nm auszumachen, an deren Oberfläche kleine, rundliche Partikel zu erkennen sind, die mit einer Erhöhung der Präkursor-Konzentration in ihrer Anzahl zunahmten. Zusätzliche TEM-Aufnahmen in Abbildung 40b) bestätigen einen Durchmesser der Partikel von 10-20 nm und eine Integration in die Struktur der Fasern. Somit konnte mittels der Einarbeitung von heteroleptischen Metall-Alkoxid-Präkursoren in die Spinnlösung und das anschließende Verspinnen und Kalzinieren eine erfolgreiche Anbindung der Metalloxide an bzw. in die Kohlenstoffmatrix erfolgen. Dies ermöglicht ein effizientes Abfangen der Polysulfide während der Zyklisierung der Kathodenmaterialien. Die Zyklisierungsergebnisse von Elektroden mit diesen Materialien finden sich in Abschnitt 3.7.2.

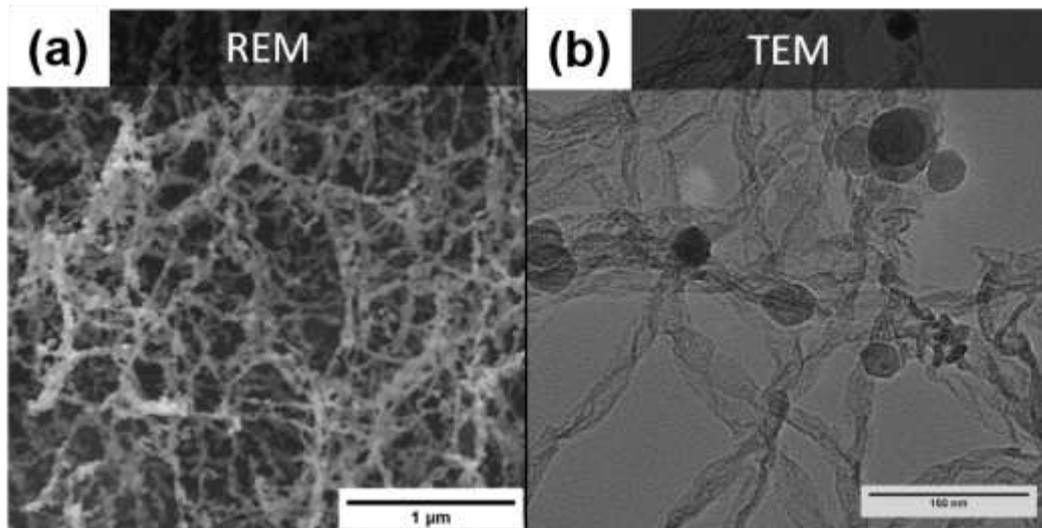


Abbildung 40: (a) REM-Aufnahmen von ES_Li₂S/C-60%-Fasermatten mit Ti(acac)₂(O'Pr)₂-Vorstufe im Verhältnis von 9:1 von Li₂SO₄ zu Ti(acac)₂(O'Pr)₂-Präkursor; (b) TEM-Aufnahmen der ES_Li₂S/C-60%-Ti-9:0,5 Fasermatte.

4.4) Kern/Schale Li₂S/C-Faserstrukturen durch die Verwendung eines coaxialen Elektrospinnsystems

Ein großer Vorteil bei der Verwendung des coaxialen Elektrospinnsystems ist die vollständige Ummantelung des Aktivmaterials mit Kohlenstoff. Diese wird durch die Verwendung einer coaxialen Elektrospinn-Nadel realisiert, wobei durch den äußeren Kanal eine reine Polymerlösung und durch die innere Nadel eine Lithiumsulfid-Präkursor-Lösung gepumpt wird. Nach der Kalzinierung wird der Li₂S-Kern nahezu vollständig von Kohlenstoff umgeben. Dies sorgt für eine gute elektrische Anbindung des Li₂S und schirmt es gleichzeitig von dem Elektrolyten ab. Die Kohlenstoffhülle ist durchlässig für Li⁺-Ionen stellt aber eine Barriere für die Ausschwemmung von Polysulfiden dar. So sollte der Shuttle-Effekt deutlich reduziert werden.

Es konnten ausgedehnte Faserstrukturen erhalten werden, wobei die Fasern einen Durchmesser von ca. 120-160 nm aufwiesen. Die Reduktion des Li₂SO₄ zu Li₂S erfolgte kongruent zum coaxialen Elektrospinnsystem und konnte erfolgreich umgesetzt werden.

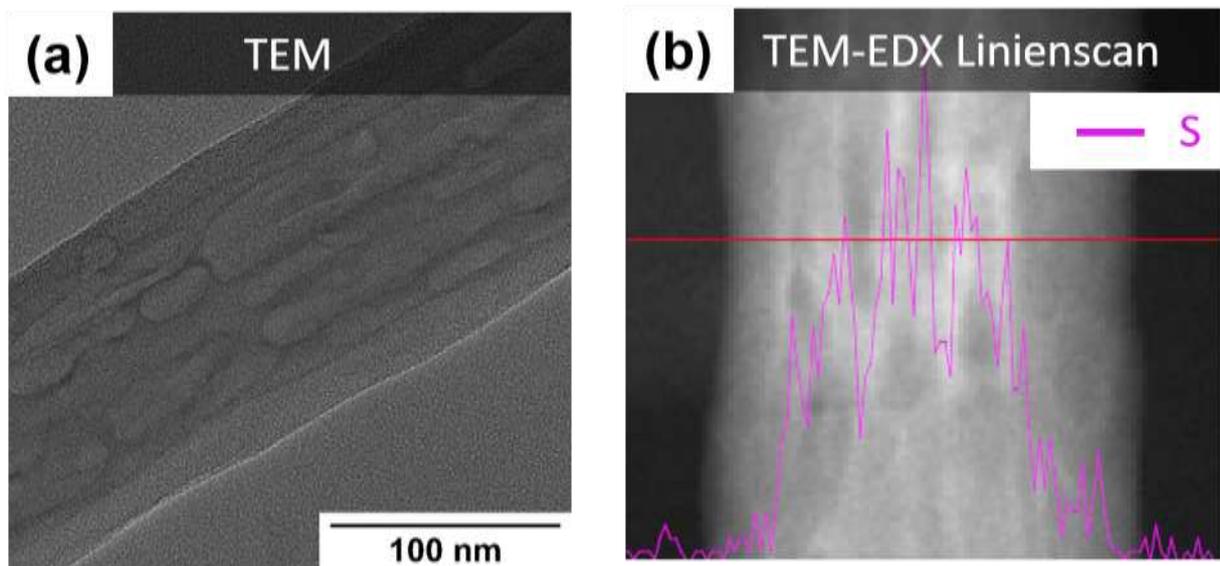


Abbildung 41: TEM- und TEM-EDX Linienscan-Messungen der Kern/Schale-Komposit-Fasern (CSF_Li₂S/C-80%).

Kern/Schale-Strukturen sind nur anhand von TEM-Messungen nachweisbar, da mit Hilfe der Transmissionselektronenspektroskopie bereits kleine Unterschiede in der Elektronendichte und somit in der Zusammensetzung innerhalb einer Faser aufgezeigt werden können. In Abbildung 41a ist eine TEM-Aufnahme der coaxial-elektrogesponnen Fasern aufgezeigt. Die veränderten, dunkleren Strukturen in den mittleren Bereichen der Faser deuten auf eine dichtere Struktur hin, wodurch auf die Anwesenheit des Aktivmaterials im inneren Kern geschlossen werden kann. Ein weiterer Nachweis konnte mit Hilfe eines EDX-Linienscans (energiedispersive Röntgenanalyse) in Abbildung 41b erbracht werden, wobei die Faser entlang der roten Linie auf die Zusammensetzung analysiert wurde. Der violette Kurvenverlauf zeigt, in welchem Bereich der Faser wieviel Schwefel enthalten ist. Da Schwefel nur in den mittleren Bereichen der Fasern detektiert werden konnte, bestätigt dies die erfolgreiche Synthese einer Kern/Schale-Struktur.

4.5) Synthese von Li₂S/C-Partikeln mit Hilfe eines Plasma-unterstützten Wirbelschichtreaktors

Die Ummantelung von Li₂S-Partikeln mit im Plasma synthetisiertem Kohlenstoff ist eine weitere Möglichkeit, das Aktivmaterial von LSB vor dem Auswaschen von Polysulfiden zu schützen, die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und somit das System effizienter zu machen. Die Ummantelung der Li₂S-Partikeln erfolgte dabei mit Hilfe einer Gasphasenabscheidung in einem Plasma-unterstützten Wirbelstromreaktor (PECVD-FBR; eng. *plasma enhanced chemical vapor deposition - fluidized bed reactor*).

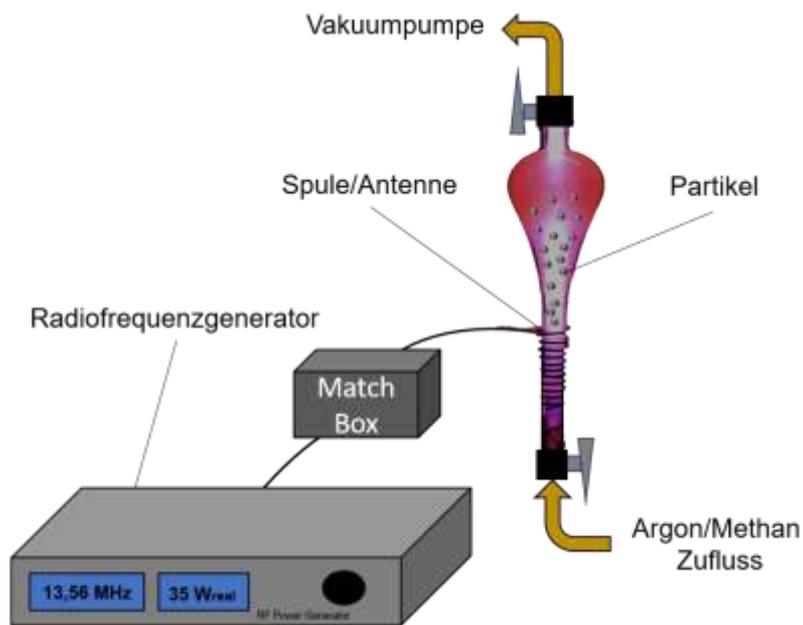


Abbildung 42: Fotografie sowie schematische Darstellung des Wirbelstromreaktors.

Der Wirbelstromreaktor ist so ausgelegt, dass Argon als Trägergas mit dem für die Abscheidung geeigneten Präkursorgas (Methan) eingeleitet wird. Das Gas hält die eingebrachten Partikel in Schwebelage. Durch das Zünden des Plasmas wird das Argon ionisiert und Methan zu Kohlenstoff umgesetzt, der sich dann in Form einer dünnen Beschichtung auf der Oberfläche der Li_2S -Partikel abscheidet. Die Ionisierung des Gases und somit die Zündung des Plasmas erfolgt mit Hilfe eines Radiofrequenzgenerators und einer Spule (Antenne), die um die Reaktorkammer gelegt wird und ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Dies wird als ICP (engl. *inductively coupled plasma*) bezeichnet. Abbildung 42 zeigt eine schematische Darstellung des Reaktoraufbaus sowie eine Fotografie des Aufbaus bei gezündetem Plasma. Als Ausgangsprodukt diente kommerzielles Li_2S , dessen Partikel mit Hilfe einer Kugelmühle auf durchschnittlich 40 nm verkleinert wurden, bevor sie in den Reaktor eingebracht wurden.

Abbildung 43 (a) und (b) zeigt die Partikel vor und nach der Behandlung im Wirbelstromreaktor. Bei gezündetem Plasma konnte innerhalb weniger Minuten eine Farbveränderung der weißen Li_2S -Partikel in ein dunkles Grau beobachtet werden.

Dabei war es entscheidend, dass die Zusammensetzung des Li_2S durch die Plasmabehandlung nicht verändert wurde. Anhand von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass nach der Plasmabehandlung die Lage der Reflexe den Referenzwerten des Li_2S (PDF 26-1188) entsprachen und keine zusätzlichen Reflexe auftraten.

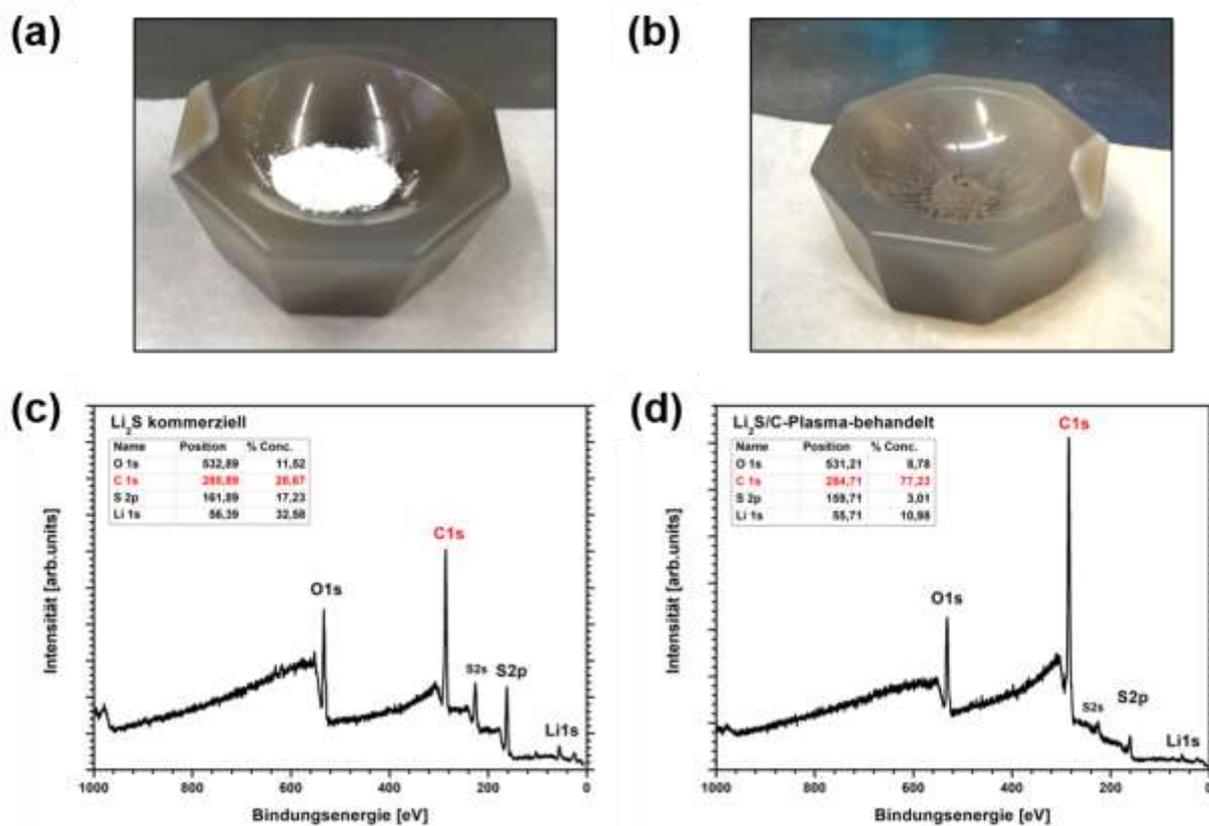


Abbildung 43: Vergleich der Li₂S-Partikel anhand von fotografischen Aufnahmen und XPS-Messungen vor (a) und (c) sowie nach (b) und (d) der Plasma-Behandlung.

XPS-Messungen zur Untersuchung der Zusammensetzung an der Oberfläche der Partikel zeigten eine Zunahme des Kohlenstoff-Anteils nach der Plasma-Behandlung von 28,7 At.% auf 77,2 At.% (Abbildung 43 (c) und (d)). Dies bestätigt eine erfolgreiche Beschichtung der Partikel mit Kohlenstoff. Anhand der thermogravimetrischen Analyse konnte dabei ein Li₂S-Anteil von 82 Gew.-% ermittelt werden, womit der aufgetragene Kohlenstoff-Anteil ca. 18 Gew.-% der Li₂S/C-Partikel ausmachte.

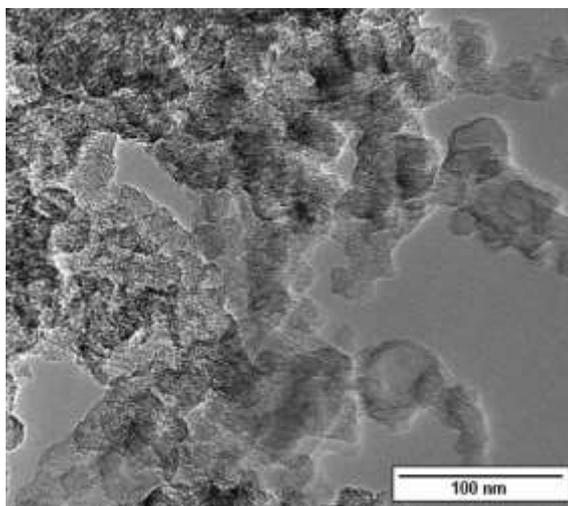


Abbildung 44: TEM-Aufnahme der Plasma-behandelten Li₂S-Partikel.

Zusätzlich wurden TEM-Messungen durchgeführt, um einen genaueren Einblick in die Struktur der beschichteten Li_2S -Partikel zu erhalten. Die Partikel in Abbildung 44 weisen eine Größe von ca. 30-50 nm auf und liegen teilweise agglomeriert vor. Die dunkleren Verfärbungen in den Randbereichen deuten auf eine veränderte Struktur im Vergleich zu den mittleren Bereichen der Partikel hin und lassen auf eine Beschichtung von nur wenigen Nanometern schließen. Allerdings scheint es keine homogene Ummantelung zu sein, sodass in manchen Bereichen keine Beschichtung vorliegt.

Unter Berücksichtigung aller Analysemethoden kann ein Auftrag des Kohlenstoffs auf die Li_2S -Partikel bestätigt werden. Allerdings scheint eine Modifikation des Plasma-Prozesses notwendig zu sein, um eine homogene Beschichtung der Partikel zu gewährleisten.

5) Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE)

5.1) Experimenteller Teil

5.1.1) Elektrodenherstellung

Als Aktivmaterial auf der Anode kommt ein kommerziell verfügbares Si/C-Komposit zum Einsatz. Bei diesem Material sind Silizium-Nanopartikel mit Graphen-Nanoplättchen ummantelt und mit diesen verbunden. Der Siliziumgehalt kann zwischen 25-67 Gew.-% liegen. Für dieses Projekt wurden Komposite mit 25 Gew.-% und 67 Gew.-% verwendet und gegebenenfalls Graphit beigegeben.

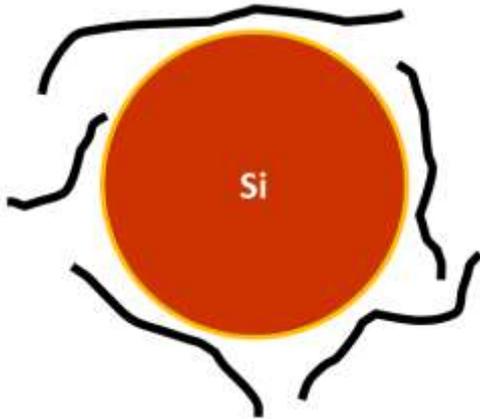


Abbildung 45: Prinzipielle Struktur des kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits

Die Elektrodenpräparation ist schematisch in Abbildung 46 dargestellt. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Als Lösungsmittel wird in der Regel eine Mischung aus 96 Gew.-% Wasser und 4 Gew.-% Ethanol verwendet und als Binder wird Polyacrylsäure eingesetzt. Die Lösungsmittelmasse beträgt ca. 6 g. Im Anschluss wird der Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren, wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von ca. 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial beigegeben. Zunächst erfolgt die Zugabe des Si/C-Komposit und eine weitere Ultraschallbehandlung bei ca. 30 W für 2 x 1,5 min. Danach erfolgt die Zugabe des Graphits und die Vermischung der Komponenten mittels Turbomischer über die Dauer von 3 h bei einer Drehzahl von 5000 min⁻¹. Während der gesamten Prozessdauer wird das Probengefäß mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt.

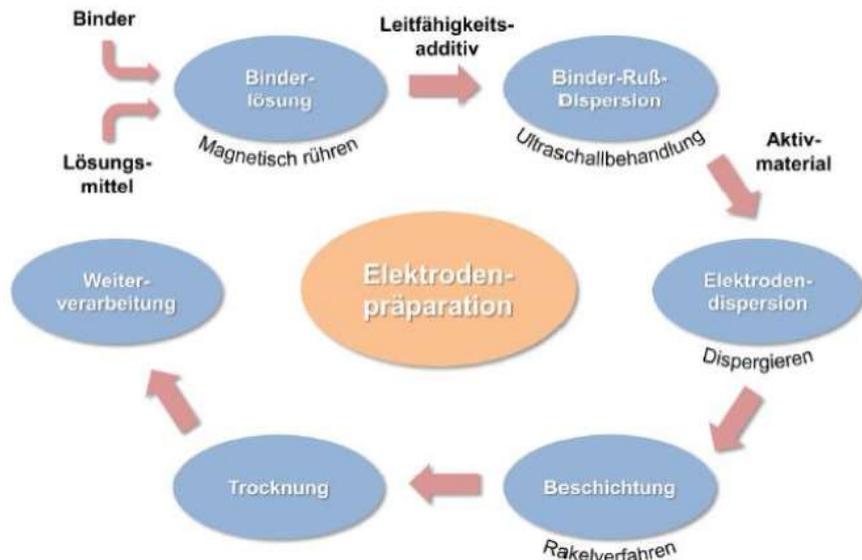


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation

Die hergestellte Elektroden dispersion wird mit Hilfe einer justierbaren Rakel auf einem automatischen Filmaufzieher mit einer Geschwindigkeit von 50 mm s^{-1} auf die Stromabnehmer appliziert. Die Nassfilmdicke beträgt in der Regel $60 \mu\text{m}$. Nach der Beschichtung werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für 8 h unter Vakuum getrocknet. Mittels Laserschneidverfahren werden die Elektroden kreisrund auf einen gewünschten Probendurchmesser von 12 oder 15 mm zugeschnitten. Abschließend werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h im Vakuum getrocknet und unmittelbar danach in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert und dort gelagert. Für die elektrochemischen Untersuchungen werden in der Regel immer drei Elektroden verbaut und daraus der Mittelwert genommen.

Während der Lithierung und Delithierung von Silizium kommt es zu einer erheblichen Volumenveränderung von bis zu 370 % [54]. Diese Volumenänderung wirkt sich auf die Stabilität der Solid Electrolyte Interface (SEI) aus. Die SEI wird aufgrund des niedrigen Potentials von Silizium während der Lithierung gebildet. Während der Lithierung nimmt die Dicke der SEI zu und es kommt aufgrund der Volumenänderung des Materials und der damit verbundenen mechanischen Belastung zur Schädigung der SEI-Schicht. Diese Rissbildung schreitet im Zyklisierungsverlauf weiter voran. Daraus resultierend muss die SEI an dem wieder frei zugänglichen Teil der Partikeloberfläche während der nächsten Lithierung erneuert werden. Dies führt zu einem Aufzehren der Elektrolytkomponenten und zum irreversiblen Verlust von Lithium. Außerdem kann es zur Isolation von elektrochemisch aktiven Elektrodenkomponenten führen, was schlussendlich zur Elektroden degradation und einem signifikanten Kapazitätsverlust während der Zyklisierung führt [55]. Dieser Zyklus der SEI-Bildung, Schädigung der SEI und deren Rekonstruktion ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt.

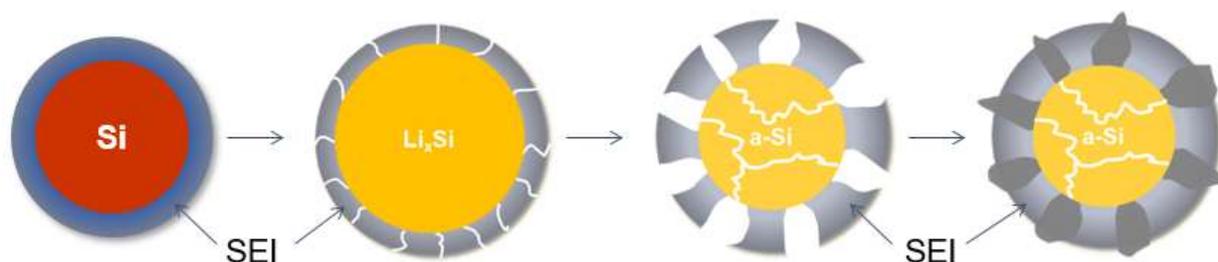


Abbildung 47: Auswirkungen der Volumenänderung auf die Solid Electrolyte Interface (SEI) bei Silizium-Anoden

5.2) Ergebnisse

5.2.1) Kompatibilität der Si/C-Anoden mit verschiedenen Elektrolytsystemen

5.2.1.1) Elektrolytsystem DOL / DME

Derzeit wird ein Elektrolyt auf Etherbasis am häufigsten in Li-S Batterien eingesetzt, da dieser eine gute Stabilität in Gegenwart von Polysulfiden und eine gute ionische Leitfähigkeit aufweist [56]. Im Rahmen des Vorhabens wurde daher zunächst die Kompatibilität des kommerziell erhältlichen Si/C-Komposits mit etherbasierten Elektrolyten untersucht. Die Zusammensetzung der Anode kann aus Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Elektrodenzusammensetzung der hergestellten Elektroden mit PAA als Binder. Alle Prozentangaben sind in Gew.-%.

Aktivmaterial	Ruß	Binder
80 %	35 % Si/C, 65 % Graphit	5 %
		15 %

Als Leitsalz wird 1 M LiTFSI in einem binären Lösungsmittel aus DME und DOL verwendet. Abbildung 48 zeigt die Strukturformeln der in diesem Kapitel eingesetzten Elektrolytkomponenten.

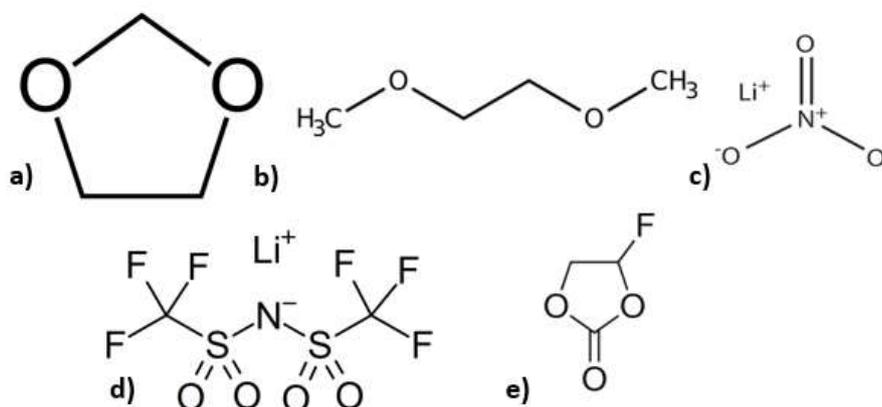


Abbildung 48: Strukturformeln von a) DOL, b) DME, c) LiNO₃, d) LiTFSI und d) FEC

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt. Die experimentellen Untersuchungen zeigen eine erhebliche Degradation der Elektroden während der ersten 100 Zyklen. In diesem Intervall verlieren die Elektroden knapp 60 % ihrer ursprünglichen Kapazität. Die Coulomb-Effizienz liegt im ersten Zyklus bei 42 %. Diese erhöht sich zwar im Laufe der Zyklisierung, liegt aber mit Werten zwischen 95 – 98 % immer noch sehr niedrig. Dieser Umstand deutet auf Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche hin. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine instabile SEI auf der Partikeloberfläche, die durch die Volumenexpansion und Kontraktion kontinuierlich aufgebrochen und anschließend rekonstruiert wird.

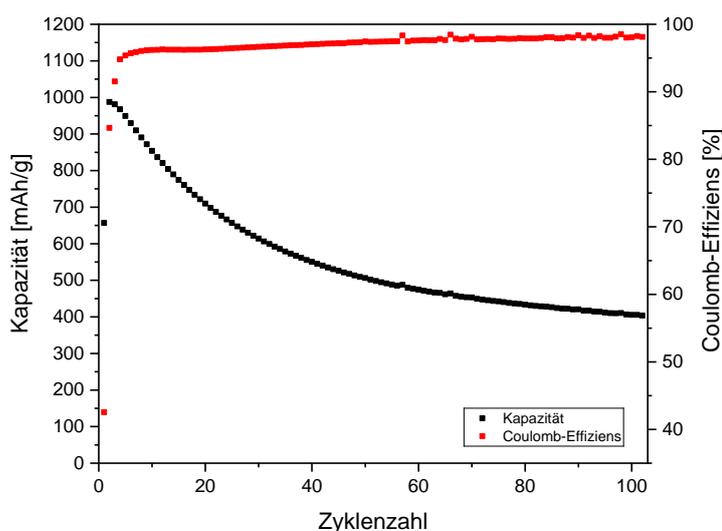


Abbildung 49: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 11 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Bei Anoden aus metallischem Lithium in LSB wird häufig LiNO₃ als Additiv dem Elektrolyten beigegeben [57]. Dieses stabilisiert die SEI auf der Lithiumfolie und unterdrückt die Selbstentladung von Polysulfiden und damit den Shuttle-Effekt [58]. Aufgrund dieser Eigenschaften sollte der Einfluss von LiNO₃ auf die elektrochemische Leistung nun auch bei siliziumhaltigen Anoden untersucht werden. Die Zusammensetzung der untersuchten Elektrolyten ist in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Elektrolytzusammensetzung mit unterschiedlichem Anteil an LiNO₃

	LiTFSI	LiNO ₃	Verhältnis DOL / DME
Elektrolyt 1	1 M	0,1 M	1/1 (V/V)
Elektrolyt 2	1 M	0,2 M	1/1 (V/V)

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Elektroden mit einem Anteil an Lithiumnitrat von 0,1 M und 0,2 M dargestellt. Bei beiden Elektrolytzusammensetzungen wird eine höhere Zyklenbeständigkeit festgestellt. Allerdings liegt die Kapazität der Elektroden bei 0,1 M LiNO₃ im Elektrolyten zu Beginn

knapp 100 mAh/g niedriger als bei 0,2 M. Dieser Unterschied könnte auf eine unterschiedliche ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte zurückzuführen sein. Auch die Kapazitätsverluste sind bei 0,2 M LiNO₃ im Elektrolyten niedriger.

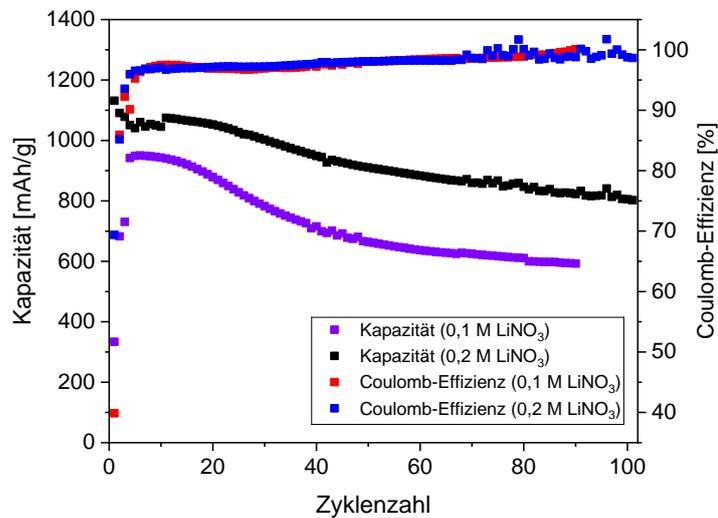


Abbildung 50: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 12 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von LiNO₃ als Elektrolytadditiv auch bei siliziumhaltigen Anoden eine Verbesserung hervorruft. Die Coulomb-Effizienz beträgt in beiden untersuchten Elektrolyten nach der Formierung etwa 98 %. Dieser Wert steigt mit fortschreitender Zyklierung auf 99 %. Die geringere Degradation lässt den Rückschluss zu, dass es zu weniger Nebenreaktionen auf der Partikeloberfläche kommt und die SEI somit stabiler ist.

Durch den Shuttle-Effekt können Polysulfide zur Anode gelangen. Diese können ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften der SEI und somit auf die Zyklenstabilität ausüben. Um diesen Einfluss auf den elektrochemischen Reaktionsmechanismus der Si/C-Anoden zu untersuchen, wurden in Abbildung 51 Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen aufgenommen. Dem Elektrolyten wurden dabei Polysulfide zugegeben. Hierzu wurden dem Elektrolyten Schwefel und Lithiumsulfid zugesetzt. Das Verhältnis von Schwefel und Lithiumsulfid wurde stöchiometrisch so gewählt, dass im Elektrolyten das lösliche Polysulfid Li₂S₆ vorliegt.

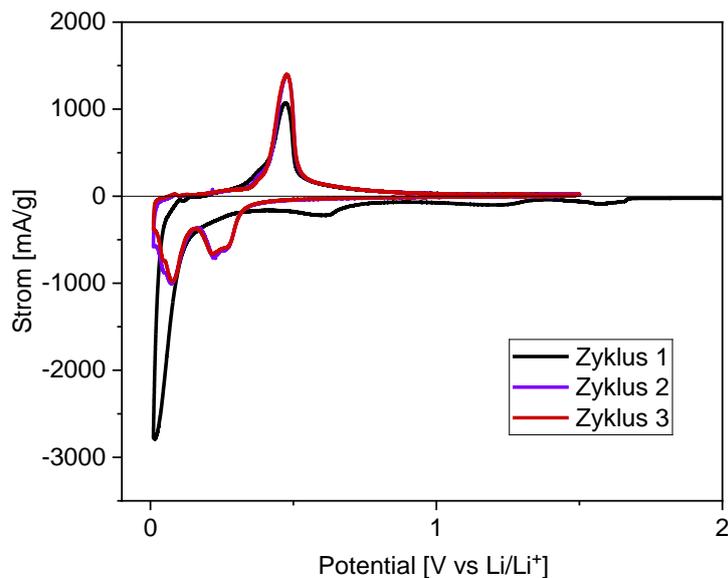


Abbildung 51: Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1/1, V/V) mit beigegebenen Polysulfiden

Im ersten Zyklus wird ein ausgeprägter reduktiver Strom ab einem Potential von 1,7 V vs. Li/Li⁺ beobachtet. Dies deutet auf eine Reduktion von Verunreinigungen an der Anodenoberfläche hin. In Abbildung 52 sind ebenfalls Cyclovoltammogramme der ersten zwei Zyklen ohne Beigabe von Polysulfiden dargestellt. Hier ist im ersten Zyklus kein so stark ausgeprägter reduktiver Strom ab 1,7 V vs. Li/Li⁺ zu beobachten. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich bei den reduzierten Verunreinigungen um die Polysulfide handelt. Ansonsten ist der Kurvenverlauf bei der Lithiierung identisch mit demjenigen ohne Polysulfide. Ein ausgeprägtes Stromsignal zwischen 0,2 und 0,01 V vs. Li/Li⁺ kennzeichnet die Lithiierung des Aktivmaterials. Dabei überlagern sich die Stromsignale in diesem Potentialbereich, die sowohl für die Einlagerung von Li⁺ in die Kohlenstoffmatrix als auch die Lithiierung von Silizium verantwortlich sind. Bei der Delithiierung sind aber Unterschiede im Potentialverlauf erkennbar. Ohne Polysulfide ist in einem Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ ein oxidativer Strom zu beobachten. Hier findet zunächst die Auslagerung von Li⁺ aus der Graphitstruktur statt. Darauf folgt innerhalb eines Potentialbereichs zwischen 0,3 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ die Delithiierung von Silizium. In Anwesenheit der Polysulfide tritt der oxidative Strom im Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ nicht auf. Es ist davon auszugehen, dass durch die Anwesenheit der Polysulfide es zu keiner Delithiierung des Graphits kommt. Auch die Coulomb Effizienz ist mit 33 % sehr gering. Ohne Polysulfide beträgt diese in der Regel 60 – 75 %.

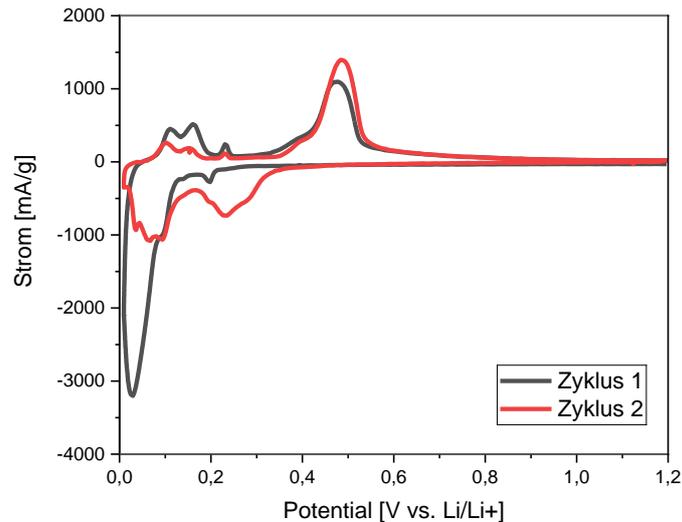


Abbildung 52: Cyclovoltammogramme der ersten zwei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1/1, V/V) ohne Zugabe von Polysulfiden

Die Cyclovoltammogramme des zweiten Zyklus unterscheiden sich demgegenüber deutlich von dem des ersten Zyklus. Zunächst wird beobachtet, dass sich die Reduktion des Aktivmaterials nun auf zwei Potentialbereiche aufteilt. Diese Potentialbereiche sind durch ausgeprägte reduktive Stromsignale bei 0,25 und 0,1 V vs. Li/Li⁺ gekennzeichnet. Der Grund dafür ist die Amorphisierung von Silizium während der initialen Lithiierung/Delithiierung und die damit verbundene Umwandlung des kristallinen Siliziums c-Si in die amorphe Phase α -Li_xSi und die sich anschließend bildende kristalline Phase c-Li₁₅Si₄ [59]. Diese Beobachtung ist sowohl bei Anwesenheit von Polysulfiden als auch ohne Polysulfide ersichtlich. Bei den oxidativen Strömen sind aber auch im zweiten und dritten Zyklus die charakteristischen Graphitpeaks nicht vorhanden (Abbildung 51).

Ein bekanntes Additiv für Silizium-Anoden in Lithium-Ionen-Batterien ist Fluoroethylencarbonat. Dieses Additiv führt zur Ausbildung einer dünneren, homogeneren, flexibleren und chemisch beständigeren SEI, die irreversible Ladungsmengenverluste reduziert und somit die Zyklenstabilität deutlich erhöht [60]. Als Elektrolyt kommt erneut 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) zum Einsatz. Das FEC wird auf zwei unterschiedliche Weisen in die Zelle eingebracht. Zum einem werden 5 Gew.-% dem Elektrolytgemisch beigegeben, zum anderen wird vor dem Zusammenbau der Zelle ein Tropfen FEC auf die Elektrodenoberfläche gegeben, um diese damit zu benetzen. Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklierung beider Varianten sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Zyklenstabilität ist bei beiden Varianten identisch. Allerdings ist die Kapazität der Elektroden, die im Vorfeld mit FEC benetzt wurden, leicht höher. Diese beträgt 1160 mAh/g, wohingegen die Kapazität bei 1090 mAh/g liegt, wenn das FEC dem Elektrolyten beigegeben wird.

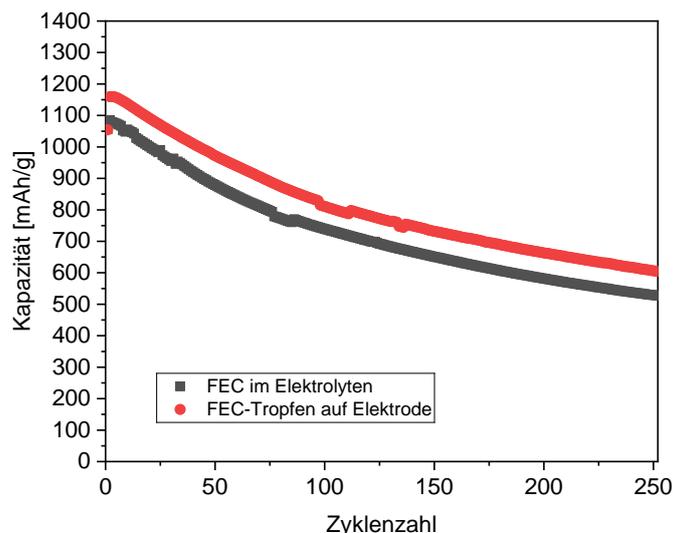


Abbildung 53: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden im Elektrolyt 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ und Zugabe von FEC

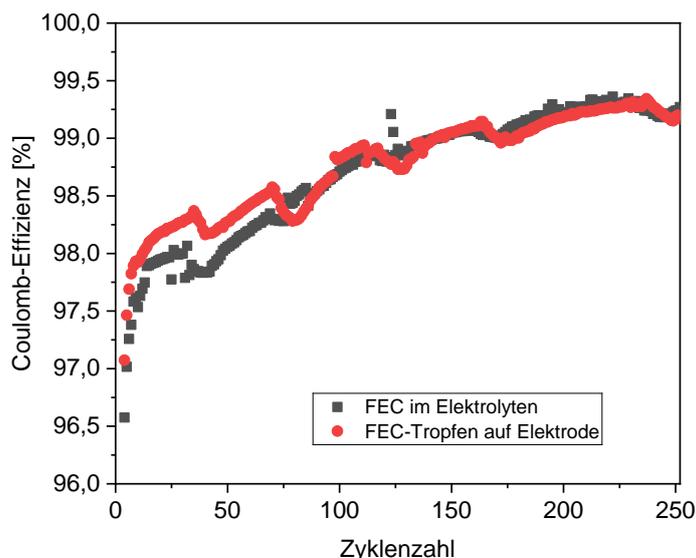


Abbildung 54: Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung im Elektrolyten 1 M LiTFSI in DOL / DME (1/1, V/V) mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ und Zugabe von FEC

In Abbildung 54 ist die Coulomb-Effizienz der galvanostatische Zyklisierung zu sehen. Der Wirkungsgrad in der Formierung beträgt im ersten Zyklus 68 % und im zweiten Zyklus 91 %. Nach 10 Zyklen beträgt die Coulomb-Effizienz 98 % und steigt im weiteren Zyklisierungsverlauf auf 99 %. Dies deutet darauf hin, dass FEC in diesem Elektrolytsystem nicht einen so großen positiven Einfluss ausübt, wie bei Lithium-Ionen-Batterien. Die zunächst geringe Coulomb-Effizienz deutet auf Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche hin. Die sich ausbildende SEI ist nicht stabil genug und muss kontinuierlich nachgebildet werden. Im Vergleich zu den Zyklisierungen ohne Additive

(Abbildung 49) ist zwar eine Verbesserung zu beobachten, die Kapazität sinkt nur um etwas mehr als 30 % nach 100 Zyklen im Vergleich zu 50 % nach 100 Zyklen. Allerdings fällt diese Verbesserung niedriger aus als bei der Zugabe von Lithiumnitrat als Elektrolytadditiv (Abbildung 50).

5.2.1.2) Elektrolytlösungsmittel TEGDME

Ein weiteres Elektrolytlösungsmittel auf Etherbasis ist TEGDME. TEGDME gilt als vielversprechender Kandidat als Elektrolytlösungsmittel in Lithium-Schwefel Batterien, da es mehr solvatisierende Sauerstoffatome in der Struktur enthält, wie in Abbildung 55 erkennbar ist, und daher Lithiumsalze gut löst [61]. Die Verwendung eines einzigen Lösungsmittels erfüllt aber in der Regel nicht die grundlegenden Anforderungen an einen flüssigen Elektrolyten für Lithium-Schwefel Batterien. Daher ist auch hier die Verwendung eines binären Systems wahrscheinlich besser geeignet.

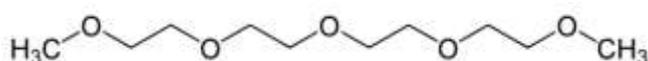


Abbildung 55: Strukturformel von TEGDME

In Tabelle 13 sind die in den Versuchen eingesetzten Elektrolyte aufgelistet. Als Leitsalz wird in allen drei Varianten 1 M LiTFSI eingesetzt. Zunächst wird die Kompatibilität von reinem TEGDME mit Silizium-Anoden untersucht. Außerdem wird das binäre Elektrolytsystem bestehend aus TEGDME und DOL hinsichtlich des Einsatzes bei Silizium-Anoden untersucht. Dazu wird in einem dritten Elektrolyten noch 0,2 M Lithiumnitrat beigegeben.

Tabelle 13: Elektrolyte verschiedener Zusammensetzungen mit TEGDME

Elektrolytname	DOL	TEGDME	LiNO ₃	LiTFSI
TEGDME	-	100 %	-	1 M
DOL/TEGDME	50 %	50 %	-	1 M
DOL/TEGDME + LiNO₃	50 %	50 %	0,2 M	1 M

Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 56 zeigen, dass die Verwendung von TEGDME zu einer schnellen Abnahme der Kapazität führt. Nach 100 Zyklen hat die Silizium-Anode bereits mehr als 50 % ihrer ursprünglichen Kapazität verloren. Allerdings stabilisiert sich die Abnahme der Kapazität im weiteren Verlauf, sodass nur noch eine minimale weitere Abnahme der Kapazität zu beobachten ist. Durch die Zugabe von DOL zum Elektrolyten bestehend aus TEGDME ist zunächst eine höhere Anfangskapazität festzustellen. Dies lässt sich auf eine bessere ionische Leitfähigkeit zurückführen, die mit der Zugabe von DOL einhergeht [62]. Auch hier nimmt die Kapazität in den ersten 100 Zyklen um ca. 50 % ab. Allerdings fällt die Kapazität im weiteren Zyklisierungsverlauf etwas stärker ab als bei reinem TEGDME. Die Zugabe von Lithiumnitrat hat zunächst keinen signifikanten Einfluss auf den Zyklisierungsverlauf. Dieser ist relativ identisch mit

dem von DOL / TEGDME. Allerdings wird zwischen 200 und 300 Zyklen keine weitere Kapazitätsabnahme mehr beobachtet.

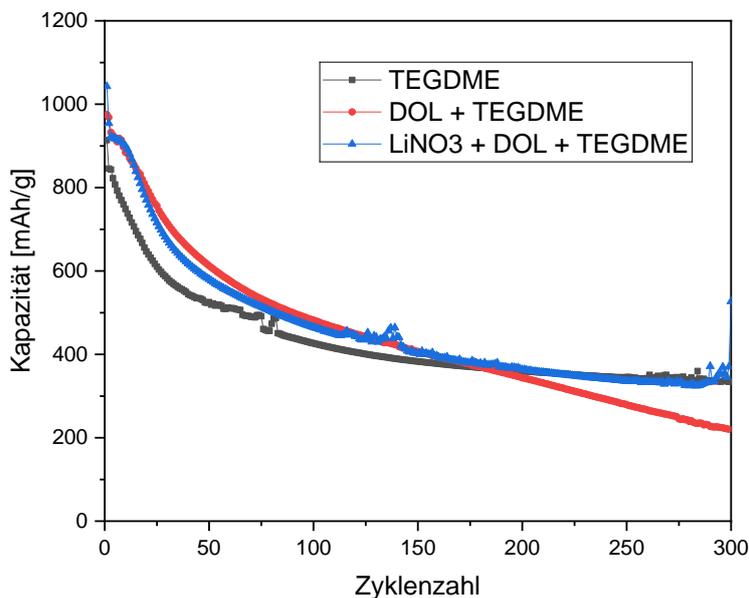


Abbildung 56: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 13 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li+

5.2.1.3) Elektrolytlösungsmittel TTE

Eine Möglichkeit, die Zyklenstabilität der Anoden in Lithium-Schwefel Batterien zu verbessern, ist der Einsatz von fluoriertem Ether. Ein möglicher Ether ist TTE. TTE wurde schon in Lithium-Schwefel Batterien mit einer Lithium-Metall-Anode untersucht [63]. Hier konnten signifikante Vorteile ermittelt werden. Durch die Verwendung von TTE als zusätzliches Lösungsmittel zu DOL sinkt die Löslichkeit von Polysulfiden höherer Ordnung und mildert somit den Shuttle-Effekt. Die Zersetzung des Fluorethers und Bildung der SEI an der Schwefelkathode verhindert die Auflösung der Polysulfide und verbessert die Schwefelausnutzung. Außerdem wird eine Schutzschicht auf der Lithium-Anode gebildet, die diese vor im Elektrolyten gelösten Polysulfiden schützt. Abbildung 57 zeigt die Strukturformel von TTE.

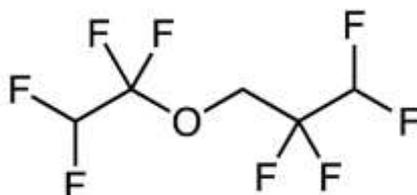


Abbildung 57: Strukturformel von TTE

Um die Auswirkung der Konzentration des fluorierten Elektrolyten auf die Leistungsfähigkeit von Silizium-Anoden systematisch zu untersuchen, wurden fluoridierte Elektrolyte mit unterschiedlichen Verhältnissen von DOL und TTE mit 1,0 M LiTFSI untersucht. Die Elektrolytzusammensetzungen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Elektrolytzusammensetzung mit unterschiedlichen Konzentrationen des fluorierten Ethers TTE

	LiTFSI	Verhältnis DOL / TTE
Elektrolyt 1	1 M	1/2 (V/V)
Elektrolyt 2	1 M	1/1 (V/V)
Elektrolyt 3	1 M	2/1 (V/V)

Der Verlauf der Kapazität ist in Abbildung 58 abgebildet. Die Zellen mit einem Verhältnis zwischen DOL / TTE von 1:2 zeigen den besten Kapazitätserhalt. Hier nimmt die Kapazität nur langsam ab, sodass diese nach 400 Zyklen von 1100 mAh g⁻¹ auf ca. 900 mAh g⁻¹ sinkt. Mit steigendem Anteil an DOL nimmt auch die Anfangskapazität zu, was auf eine höhere ionische Leitfähigkeit durch den höheren Gehalt an DOL zurückzuführen ist. Allerdings nimmt die Kapazität dieser Elektroden nach wenigen Zyklen rapide ab.

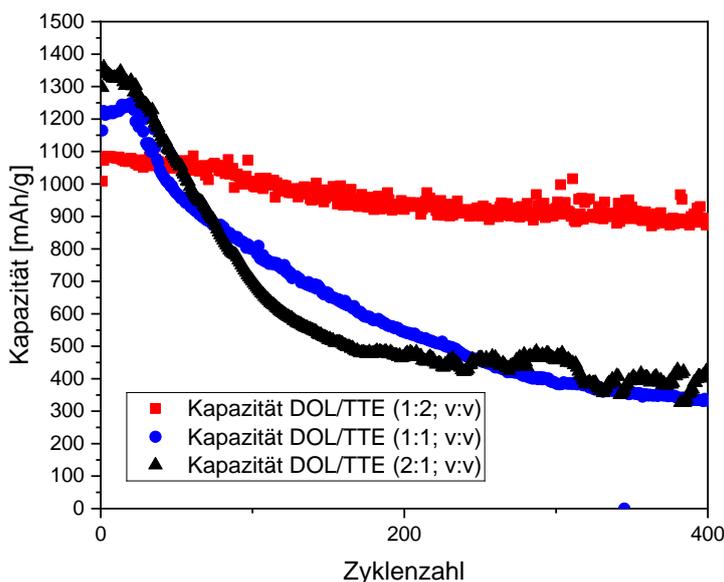


Abbildung 58: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten nach Tabelle 14 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Es wurde ebenfalls der Einfluss von TTE untersucht, wenn es als weiteres Elektrolytlösungsmittel zum Elektrolytsystem bestehend aus 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME hinzugegeben wird. Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung sind in Abbildung 59 dargestellt. In den ersten 15 Zyklen liegt die Kapazität konstant um die 1142 mAh g⁻¹. Anschließend kommt es jedoch zu einem etwas stärkeren

Kapazitätsabfall. Die Elektroden verlieren in den ersten 50 Zyklen 9,2 % ihrer ursprünglichen Kapazität. Auch die Coulomb-Effizienz nimmt während dieser Zeit leicht ab. Im Anschluss nimmt die Kapazität jedoch wieder deutlich weniger ab. Nach 150 Zyklen hat die Kapazität 15,4 % ihres Ursprünglichen Wertes verloren.

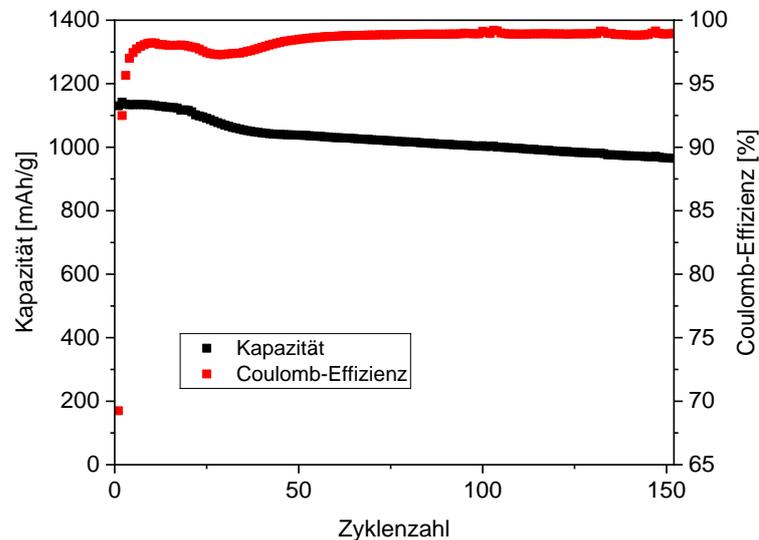


Abbildung 59: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden mit dem Elektrolyt 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE mit einem Verhältnis von 2/2/1 mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von TTE die Zyklenbeständigkeit von Silicium-Anoden wesentlich verbessert. Sowohl als Hauptbestandteil im Elektrolytsystem 1 M LiTFSI in DOL/DME als auch als zusätzliches Elektrolytlösungsmittel im Elektrolytsystem 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE zeigen die Silizium-Anoden eine geringe Degradation. Hier wurden allerdings nur Halbzellen untersucht. In Vollzellen kommt jedoch noch die potentielle Anwesenheit von Polysulfiden hinzu. Auch wenn es das Ziel ist, die Anwesenheit von Polysulfiden an der Anodenoberfläche zu verhindern, soll im nächsten Schritt die Auswirkung des Vorhandenseins von Polysulfiden an der Anodenoberfläche in einem Elektrolyten mit TTE untersucht werden. Um den Einfluss der Polysulfide auf den elektrochemischen Reaktionsmechanismus der Si/C-Anoden zu untersuchen, wurden in Abbildung 60 Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen aufgenommen. Dem Elektrolyten wurden dabei Polysulfide beigegeben.

Im ersten Zyklus wird, wie im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M in DOL/DME, ein ausgeprägter reduktiver Strom ab einem Potential von 1,7 V vs. Li/Li⁺ beobachtet. Dies deutet auf eine Reduktion von Verunreinigungen an der Anodenoberfläche hin. Ohne Polysulfide im Elektrolyten ist im ersten Zyklus kein so stark ausgeprägter reduktiver Strom ab 1,7 V vs. Li/Li⁺ zu beobachten. Dies lässt auch hier den Rückschluss zu, dass es sich bei den reduzierten Verunreinigungen um die Polysulfide handelt. Bei der Delithierung sind aber Unterschiede im Potentialverlauf im Vergleich zum Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M in DOL/DME erkennbar. Der oxidative Strom in einem Potentialbereich zwischen 0,05 und 0,2 V vs. Li/Li⁺ ist in Anwesenheit von TTE vorhanden. Hier findet

zunächst die Auslagerung von Li^+ aus der Graphitstruktur statt. Darauf folgt innerhalb eines Potentialbereichs zwischen 0,3 und 0,6 V vs. Li/Li^+ die Delithierung von Silizium.

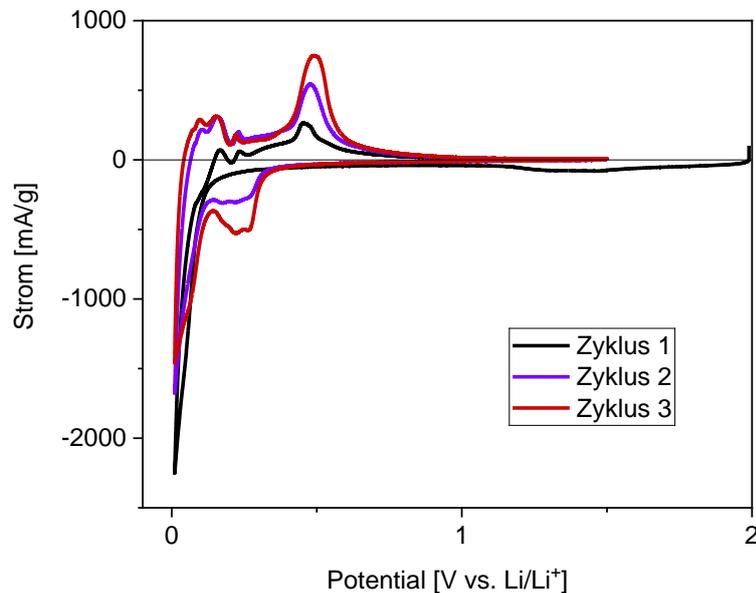


Abbildung 60: Cyclovoltammogramme der ersten drei Zyklen im Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO_3 in DOL / DME / TTE (2/2/1, V/V/V) mit beigegebenen Polysulfiden

Die Anwesenheit der Polysulfide im Elektrolyten wirkt sich auch erheblich auf die Effizienz der Elektroden aus. Obwohl Graphit bei Versuchen mit TTE anscheinend an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, ist die Effizienz im ersten Zyklus mit 19,5 % deutlich niedriger als im Elektrolyten ohne TTE. In den darauffolgenden Zyklen zwei und drei steigt die Effizienz auf 76,2 %, bzw. 82,8 %. Diese Werte sind wieder relativ identisch mit denen ohne TTE im Elektrolyten. Allerdings zeigen die Resultate auch hier, wie wichtig eine Reduzierung oder Unterbindung des Shuttle-Effektes ist. Die Anwesenheit von Polysulfiden an der Anodenoberfläche führt hier zu gravierenden Problemen und mindert die Effizienz stark. Die geringen Effizienzen zeigen einen hohen Lithiumverbrauch in den ersten Zyklen. Dieses steht in weiteren Zyklen nicht mehr zur Verfügung und würde die Leistung von Vollzellen erheblich verringern.

Im Rahmen der Untersuchungen mit dem Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO_3 in DOL / DME / TTE wurden auch sogenannte C-Ratentests vorgenommen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Elektroden wurden hierbei über mehrere Zyklen bei jeweils anderen Stromraten zyklisiert. Hierbei ist erkennbar, dass die Kapazität der Si/C-Anoden mit steigender Stromrate signifikant abnimmt. Zunächst nimmt die Kapazität bis zu einem Wert von 0,5 C nur relativ gering ab. Ab 1 C nimmt die Abnahme schon deutlich zu. Bei einer Stromrate von 2 C hat sich die Kapazität schon fast halbiert und bei 10 C ist defacto keine Kapazität mehr vorhanden.

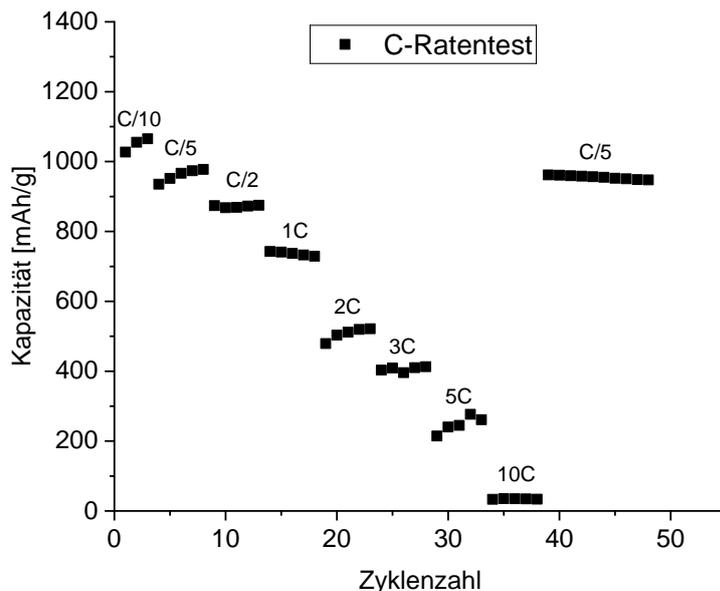


Abbildung 61: C-Ratentests der hergestellten Elektroden mit dem Elektrolyt 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE mit einem Verhältnis von 2:2:1 mit unterschiedlichen C-Raten (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

5.2.1.4) Kapazitätslimitierte Si/C-Anoden

In diesem Kapitel wurde die Kompatibilität verschiedener Elektrolyten mit Si/C-Anoden untersucht. Vielversprechend sind hier die folgenden Elektrolytsysteme:

- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME (1:1 / v:v)
- 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL / DME / TTE (2:2:1 / v:v:v)
- 1 M LiTFSI in DOL / TTE (1:2 / v:v)

Eine vollständige Lithiierung von Silizium-Anoden geht auch immer einher mit einer extrem hohen Volumenausdehnung. Diese führt im Zyklisierungsverlauf immer wieder zu einem Aufbrechen der SEI. Diese muss dementsprechend immer wieder nachgebildet werden, was zu einem kontinuierlichen Lithiumverlust führt. Auch wächst dadurch während der Zyklisierung die SEI-Schicht immer weiter an, wodurch Partikel mit der Zeit abgeschirmt werden und nicht weiter an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dies führt zu einer starken Degradation von siliziumbasierten Anoden. Um den Effekt der Volumenausdehnung zu minimieren, besteht die Möglichkeit die Anoden nur bis zu einer begrenzten Kapazität von z. B. 60 % zu zyklisieren. Dadurch wird nicht so viel Lithium in die Anodenstruktur eingelagert und die Volumenausdehnung wird ebenfalls reduziert. Abbildung 62 zeigt eine kapazitätslimitierte Zyklisierung mit den Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME und 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE. In einer Halbzelle können so 1000 Zyklen bei einer konstanten Kapazität in beiden Elektrolyten erreicht werden.

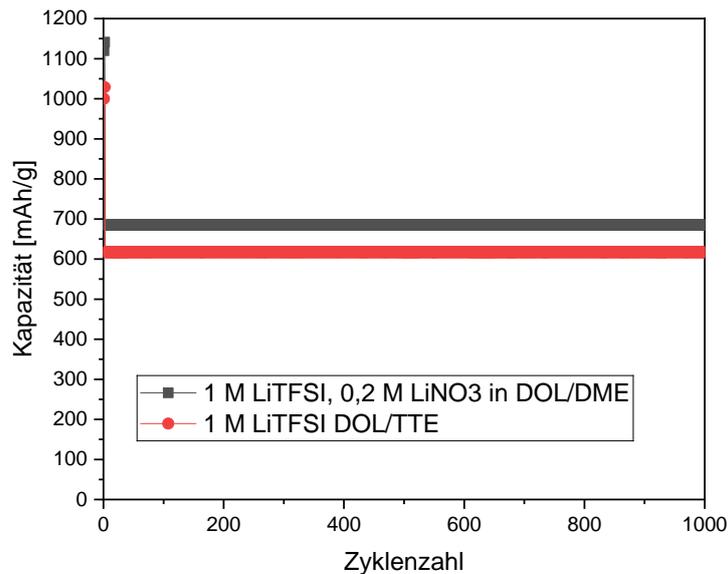


Abbildung 62: Galvanostatische Zyklierung der hergestellten Elektroden mit den Elektrolyten 1 M LiTFSI, 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME/TTE und 1 M LiTFSI in DOL / TTE mit einer C-Rate von 0,5 C (Laden/Entladen) bei einer Kapazitätslimitierung von 60 % der während der Formierung gemessenen Kapazität.

5.2.2) Anpassung des Si/C-Kompositausgangsmaterials und Entwicklung einer homogenen Elektrodenstruktur

Das in diesem Projekt verwendete Si/C-Kompositmaterial ist kommerziell verfügbar, weist jedoch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung (100 nm – 100 µm) auf. Die breite Partikelgrößenverteilung führt während der Elektrodenherstellung zu einer inhomogenen Struktur, die sich wiederum negativ auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode auswirkt. Um die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode zu steigern, ist es erforderlich, die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials anzupassen und die Partikelgröße zu reduzieren. In diesem Arbeitspaket soll daher mit Hilfe eines Mahlprozesses und der Variation der Mahlparameter (z. B. Drehzahl, Mahldauer) gezielt die Partikelgrößenverteilung eingestellt werden. Aus diesem Anlass wurde eine Kugelmühle der Firma Fritsch (siehe Abbildung 63) angeschafft, um den Einfluss verschiedener Mahlparameter auf die Leistungsfähigkeit der Batterieelektroden zu untersuchen.



Abbildung 63: Planeten-Mikromühle Pulverisette 7 premium line der Firma Fritsch

Abbildung 64 zeigt die Aufnahmen einer Rasterelektronenmikroskopie (REM) des Si/C Ausgangsmaterials. Verwendet wird hier das Si/C Material der Firma XG-Science mit einem Siliziumanteil von 25 %. Abbildung 64a zeigt das Material mit einer 600-fachen Vergrößerung. Die Si/C Partikel besitzen unterschiedliche Größen, die allerdings nicht homogen verteilt sind, sondern sich teilweise zu Agglomeraten zusammengeschlossen haben. Abbildung 64b besitzt eine 12.000-fache Vergrößerung und zeigt ein Si/C-Partikel mit einer Größe von 16,2 μm .

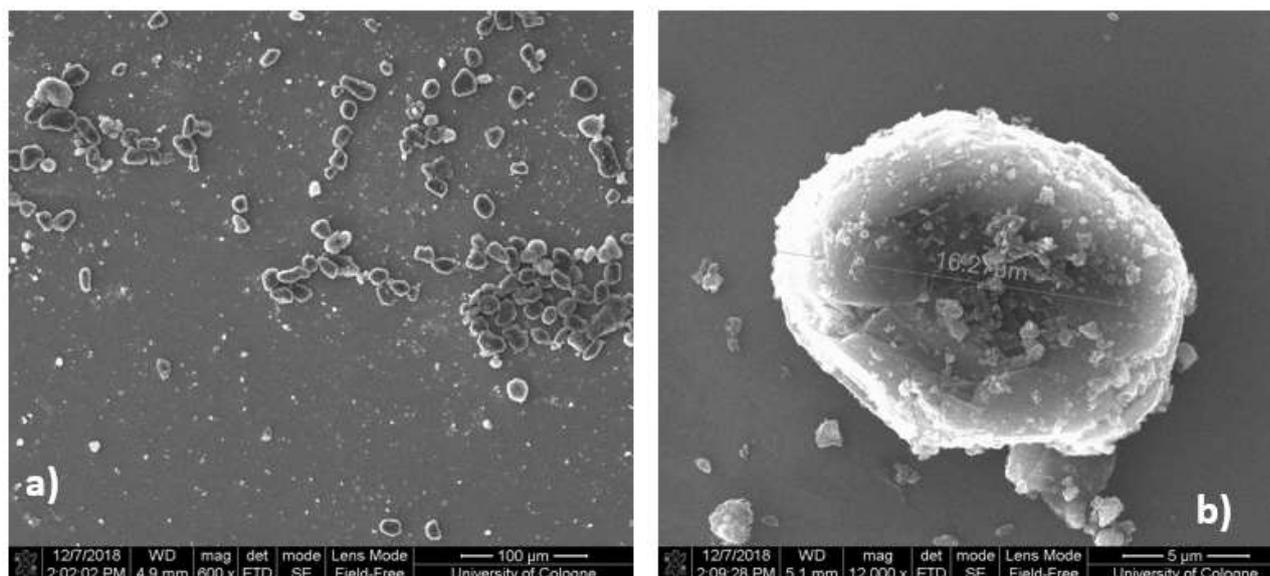


Abbildung 64: Rasterelektronenmikroskopie (REM) – Aufnahmen der Oberflächen-topographie des Silizium-Graphen-Komposit Ausgangsmaterials ohne jegliche Vor-behandlung mit einer Vergrößerung von 600 (a) und 12.000 (b)

Um die vorhin angesprochenen Agglomerate aufzubrechen, soll ein Mahlprozess eingesetzt werden. Dazu wird das Material sowie die Mahlkugeln in die Mahlbescher gegeben. Die Parameter der Mahlung sind die Umdrehungszahl, die Zykluszeit, die Zyklenzahl sowie der Durchmesser der Mahlkugeln.

Tabelle 15: Mahlparameter der durchgeführten Mahlprozesse

Kennzeichnung	Material	Umdrehung (U/min)	Zykluszeit (min)	Zykluszahl	Pause (min)	Kugeldurchmesser
M-Si/C-01	Si/C (67 % Si)	400	5	3	30	3
M-Si/C-02	Si/C (67 % Si)	400	5	6	30	3
M-Si/C-03	Si/C (25 % Si)	400	5	9	30	5
M-Si/C-04	Si/C (67 % Si)	400	5	9	30	5
M-Si/C-05	Si/C (25 % Si)	400	5	1	-	5
M-Si/C-06	Si/C (67 % Si)	400	5	1	-	5
M-Si/C-07	Si/C (25 % Si)	400	5	2	30	5
M-Si/C-08	Si/C (67 % Si)	400	5	2	30	5
M-Si/C-09	Si/C (25 % Si)	300	3	1	-	5

Die Mahlungen mit der Kennzeichnung M-Si/C-03 und M-Si/C-05 wurden zunächst ausgewählt, um den Einfluss des Mahlprozesses auf die Partikelmorphologie mittels REM zu untersuchen. Abbildung 65 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe M-Si/C-03 mit 400facher (a) und 24.000facher (b) Vergrößerung. Bei dieser Probe wurden 9 Zyklen mit je 5 min Laufzeit durchgeführt. In Abbildung 65a ist zu erkennen, dass durch den Mahlprozess die Agglomerate aufgebrochen wurden und die Partikel homogener verteilt vorliegen. Abbildung b zeigt wieder lediglich ein Partikel. Im Unterschied zur Abbildung 64b, wo keine Mahlung erfolgte, erscheint die Oberfläche des Partikels wesentlich rauer.

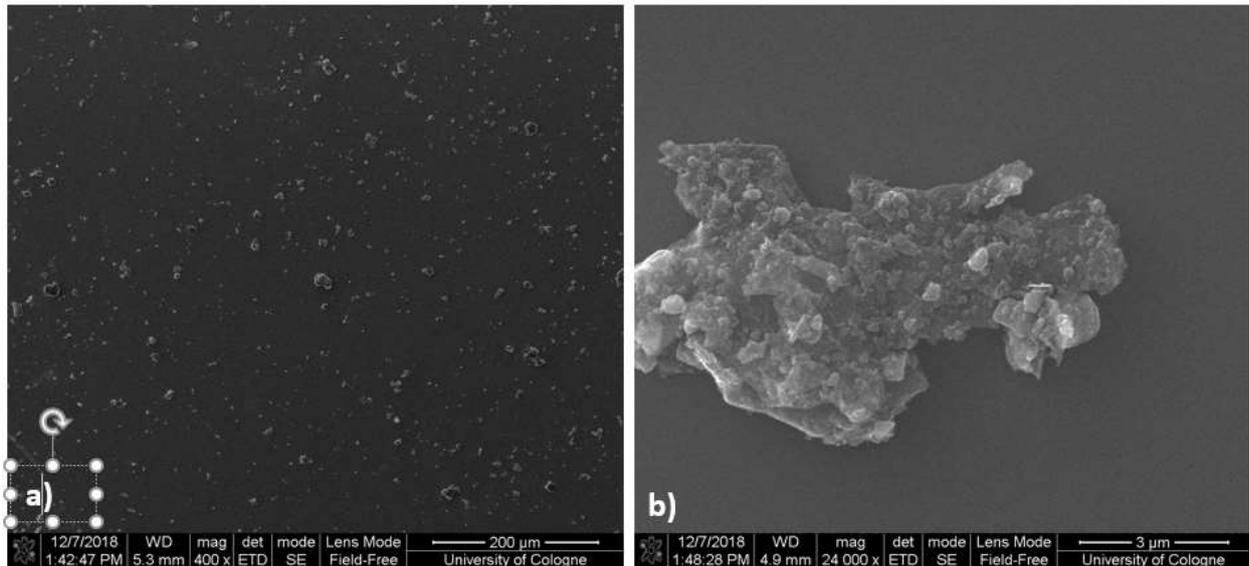


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der Oberflächentopographie der Probe M-Si/C-03 des Silizium-Graphen-Kompositmaterials nach 9 Zyklen Trockenmahlung mit einer Umdrehungszahl von 400 U/min

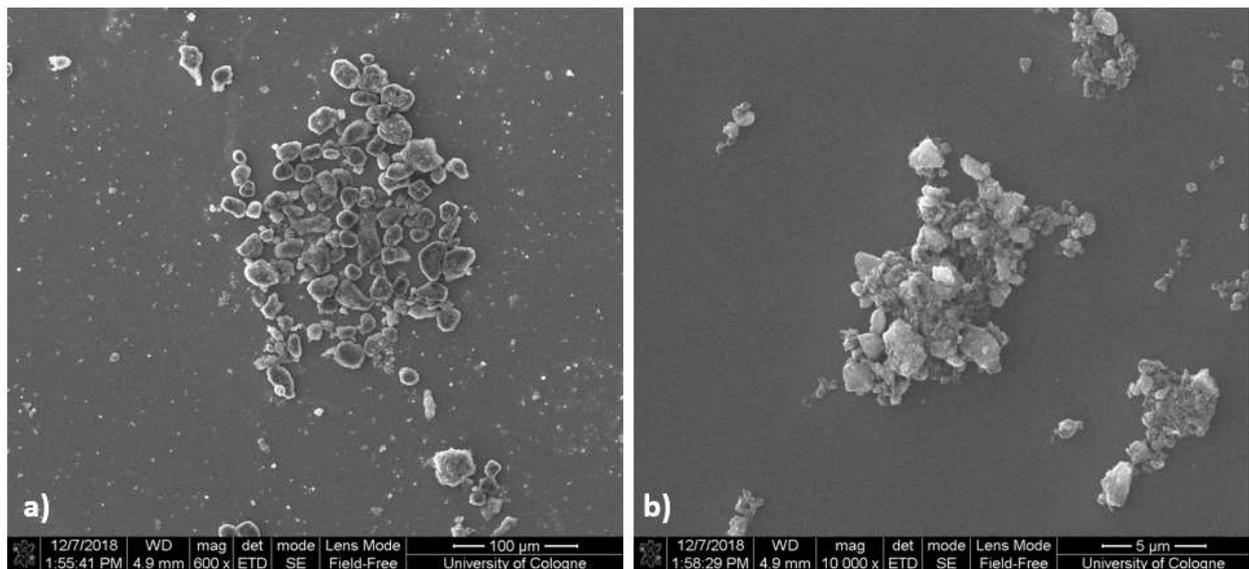


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Oberflächentopographie der Probe M-Si/C-05 des Silizium-Graphen-Kompositmaterials nach Trockenmahlung mit einem Zyklus und einer Umdrehungszahl von 400 U/min

Abbildung 66 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe M-Si/C-05 mit 600facher (a) und 10.000facher (b) Vergrößerung. Bei dieser Probe wurde 1 Zyklus mit 5 min Laufzeit durchgeführt. In Abbildung a ist zu erkennen, dass durch die kürzere Mahldauer die Partikel weiter als Agglomerate vorliegen und keine homogene Verteilung erkennbar ist. Allerdings zeigt Abbildung 66b, dass auch bei einer kurzen Mahldauer die Oberfläche einzelner Partikel rauher ist.

Aufgrund der Ergebnisse der Trockenmahlung wurde entschieden, zunächst den Prozess einer Nassmahlung durchzuführen. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Als Lösungsmittel wird eine Mischung aus 96 Gew.-% Wasser und 4 Gew.-% Ethanol verwendet und als Binder wird Polyacrylsäure eingesetzt. Im Anschluss wird der Binderlösung das

Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren, wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisators dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von ca. 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial beigegeben und es erfolgt eine weitere Ultraschallbehandlung bei ca. 30 W für 2 x 1,5 min. Zum Schluss wird die Paste mit den Mahlkugeln in den Mahlbecher gegeben und über 4 Zyklen mit einer Dauer von je 5 min bei 400 rpm gemahlen. Die Paste wird dann auf die Stromabnehmer aufgetragen und nach der Trocknung in Elektroden mit 12 mm Durchmesser geschnitten.

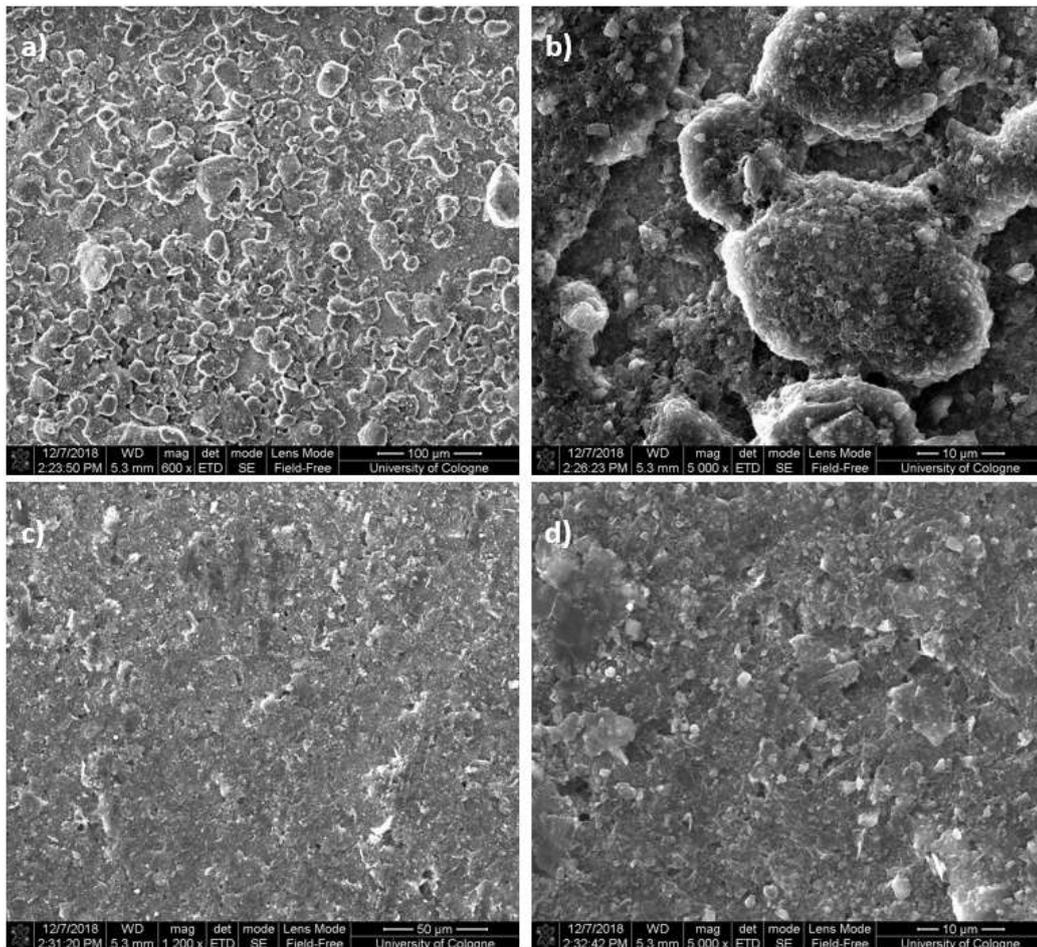


Abbildung 67: REM-Aufnahmen von Elektroden deren Dispergierung mittels Turbomischer (a, b) und mittels Kugelmühle (c, d) erfolgte.

Abbildung 67 zeigt REM-Aufnahmen von Elektroden, die im Vorfeld mittels Turbomischer (a, b) und mittels Kugelmühle (c, d) dispergiert wurden. Die mittels Turbomischer hergestellten Elektroden weisen eine raue Oberflächenmorphologie auf, wo die Si/C-Partikel gut erkennbar sind. Abbildung 67b zeigt eine vergrößerte Aufnahme, die einige unbeschädigte Si/C-Partikel aufweist. Aus diesen Aufnahmen ist ersichtlich, dass durch den Einsatz eines Turbomischer die Partikel in einer Dispersion wenig bis kaum beschädigt werden. Anders sieht das bei Betrachtung der Aufnahmen c und d aus. Durch das Dispergieren der Elektrodenpaste mittels einer Kugelmühle ist eine wesentlich glattere und homogenere Oberflächenmorphologie ersichtlicher.

Dies wird auch durch die Aufnahme der Oberflächentopographie mittels eines Konvokalmikroskops untersucht. Abbildung 68 zeigt die Aufnahmen der Oberflächentopographie einer Elektrode deren Aufbereitung mittels Kugelmühle (a) und mittels Turbomischer erfolgte. Der arithmetische Mittenrauwert beträgt bei vorheriger Aufbereitung mittels Kugelmühle 0,706 μm . Bei der Aufbereitung mittels Turbomischer liegt dieser mit 3,18 erheblich höher. Auch die maximale Höhle liegt hier mit 30,4 μm (b) fast doppelt so wie bei der Kugelmühle mit 16,2 μm (a).

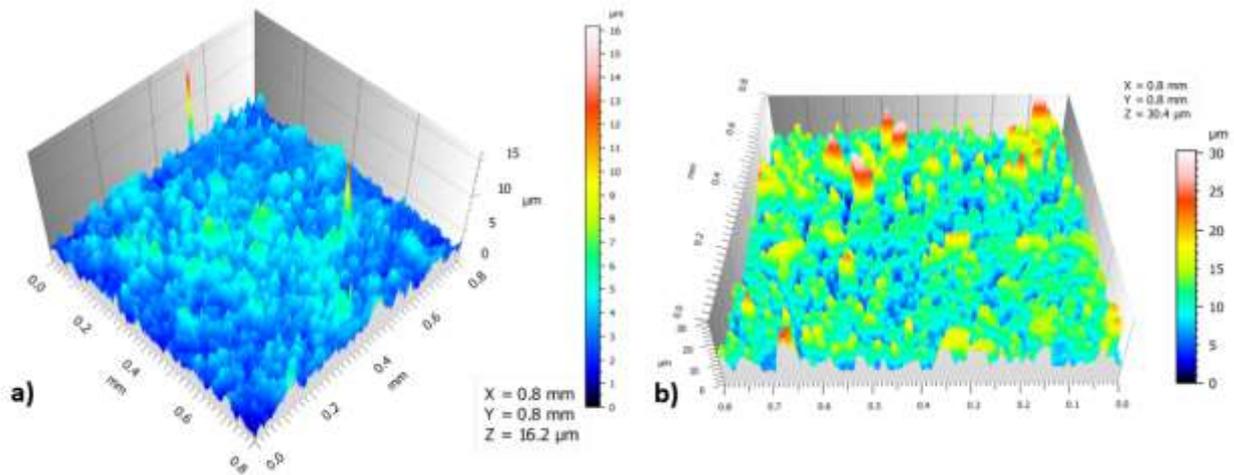


Abbildung 68: Aufnahme der Oberflächentopographie mittels Kovokalmikroskop von Elektroden die im Vorfeld mittels Kugelmühle (a) und Turbomischer (b) dispergiert wurden

Um den Einfluss der Nassmahlung auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden zu untersuchen wurden zwei verschiedene Elektroden mit unterschiedlichen Parametern während der Mahlung hergestellt. Die Parameter können aus Tabelle 16 entnommen werden.

Tabelle 16: Mahlparameter der Mahlung nach Zugabe aller Komponenten: Aktivmaterial, Ruß, Binder und Lösungsmittel

Mahlung	U (1/min)	Zeit (min)	Zyklen	Pause (min)	Kugeldurchmesser (mm)
1	400	5	3	30	3
2	400	5	4	30	5

Abbildung 69 zeigt den Verlauf der Zyklisierung der beiden Elektroden. Die Elektroden mit einer kürzeren Mahldauer und kleineren Kugeln zeigen eine deutlich geringere Abnahme der Kapazität. Die anderen Elektroden besitzen zwar zunächst eine höhere Anfangskapazität, diese fällt aber schnell deutlich ab.

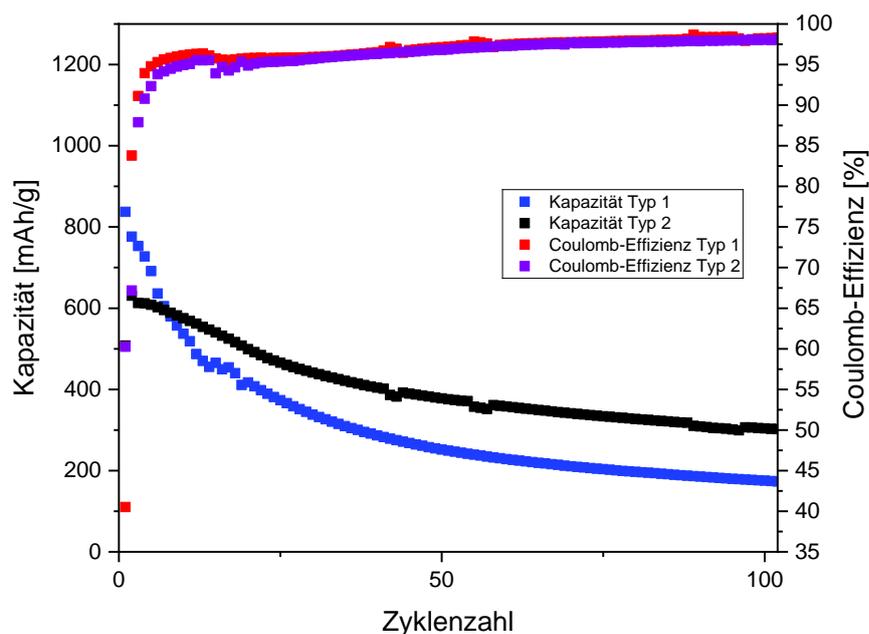


Abbildung 69: Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden mit den in Tabelle 16 aufgelisteten Mahlparametern der Kugelmühle. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01 - 1,5 V vs. Li/Li⁺

Die Ergebnisse zeigen, dass der Mahlprozess zu keiner Verbesserung der Elektroden führt. Diese Ergebnisse wurden auch mit dem Projektbegleitenden Ausschuss diskutiert. Hier wurde darauf hingewiesen, dass durch die enorme Krafteinwirkung der Mahlkugeln auf die Partikel die Graphenplättchen sehr wahrscheinlich abgerieben oder beschädigt werden. Daher wurde der Ansatz zur Erzeugung einer homogeneren Elektrodenstruktur bei Si/C-Kompositanoden nicht weiterverfolgt.

5.2.3) Implementierung einer Lithiumquelle in die Elektrodenstruktur von Silizium-basierten Anoden

Eine Elektrolytzersetzung mit der damit verbundenen irreversiblen Kapazität ist auch nach Anpassung der Elektrolytzusammensetzung zu erwarten. Um speziell den irreversiblen Lithiumverlust zu kompensieren, werden Silizium-Anoden unter Zugabe von SLMP hergestellt. SLMP stellt eine mögliche unabhängige Lithiumquelle für Lithium-Batterien dar [64]. Es besteht aus Lithiumpartikeln, die mit Li₂CO₃ ummantelt sind und einen Lithiumanteil von 98 % aufweisen. Durch das Aufbringen dieser Partikel auf die Anode muss das benötigte Lithium nicht mehr vollständig von der Kathode geliefert werden. SLMP dient daher als zusätzliche Lithiumquelle, die die irreversiblen Kapazitätsverluste von Silizium kompensieren kann. Abbildung 70 zeigt Aufnahmen der Firma Livent von den SLMP-Partikeln.

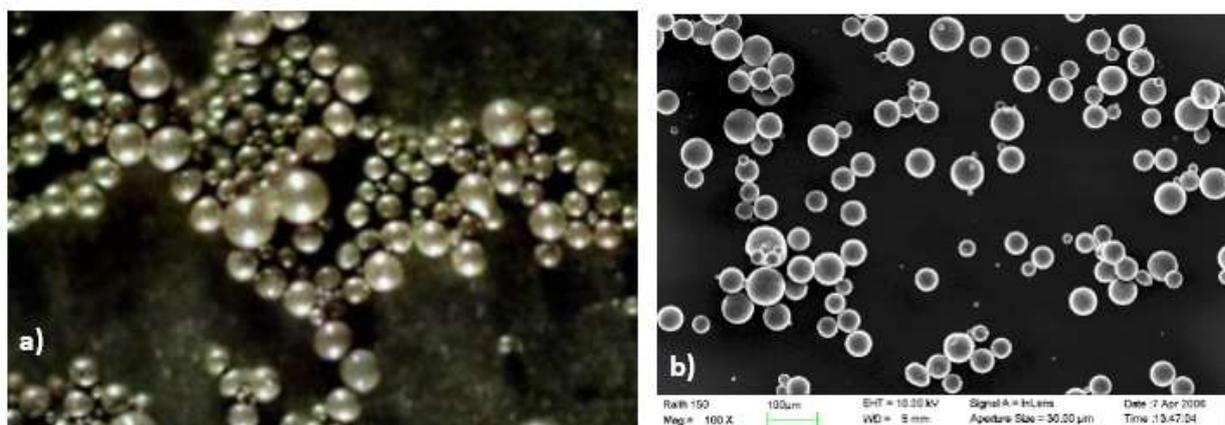


Abbildung 70: Lichtmikroskop- (a) und REM-Aufnahme (b) der SLMP-Partikel (Quelle: Livent)

Um SLMP in die Anodenelektroden einzubringen, können zwei verschiedene Methoden angewandt werden. SLMP kann entweder in die Elektrodenpaste mit eingearbeitet werden, oder direkt auf die getrockneten Anoden geladen werden. Hier haben wir die letztgenannte Methode verwendet, um SLMP in Anoden aus Si/C einzubringen, da dies eine relativ einfache Möglichkeit ist, SLMP zu verwenden. Dazu wird eine Suspension aus SLMP und Cyclohexan hergestellt, die durch magnetische Rührung vermischt wird. Die Suspension wird anschließend mit einer Pipette auf die Elektrode aufgetragen und für 30 min im Vakuum getrocknet. Zum Schluss muss das SLMP noch aktiviert werden. Dafür muss die äußere Li_2CO_3 -Schicht aufgebrochen werden. Dafür wird mit einem Stempel auf die Elektrode gepresst.

Tabelle 17 zeigt den Vergleich zwischen einer mit SLMP beladenen Elektrode und einer ohne SLMP. Die Elektrode ist mit 0,06 mg SLMP beladen, wodurch theoretisch ein Verlust von 226,97 μAh kompensieren werden kann. Die Effizienz ohne SLMP liegt bei 72,13 %. Durch die Verwendung von SLMP konnte diese im ersten Zyklus in einer Halbzelle auf 84,25 % gesteigert werden.

Tabelle 17: Vergleich relevanter Daten von mit SLMP beladener Elektrode mit einer unbeladenen Elektrode im ersten Zyklus der Formierung

	SLMP (mg)	SLMP (μAh)	Ladekapazität der Elektrode (mAh)	Entladekapazität der Elektrode (mAh)	Effizienz (%)
Elektrode mit SLMP	0,06	226,97	1296,63	1092,42	84,25
Elektrode ohne SLMP	-	-	1362,21	982,64	72,13

Abbildung 71 zeigt den Kapazitäts-Spannungs-Verlauf der beiden Elektroden. Es ist zu beobachten, dass die Initialspannung ohne SLMP bei ca. 3 V liegt, wohingegen die Initialspannung bei einer Beladung mit SLMP bei ca. 400 mV liegt. Dies ist darauf

zurückzuführen, dass durch das Aufbringen von Lithium ein Mischpotential gebildet wird, dass in diesem Fall bei 400 mV liegt.

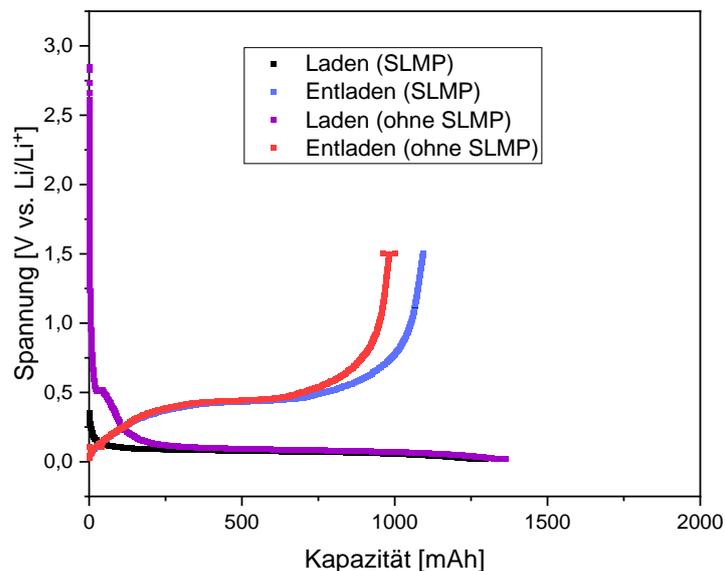


Abbildung 71: Vergleich des Kapazitäts-Spannungs-Verlaufs von mit SLMP beladener Elektrode mit einer unbeladenen Elektrode im ersten Zyklus der Formierung

In Abbildung 72 ist die Zyklierung der mit SLMP beladenen Elektrode dargestellt. Zykliert wird diese in einer Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode. Damit nicht direkt in einem Zyklus das gesamte SLMP verbraucht wird, wurde ein Abbruchkriterium von 115 min verwendet. Dieser Wert wurde gewählt, da dies der durchschnittlichen Zeit für einen Zyklus während der ersten 10 Zyklen bei einer C-Rate von 0,5 C ist. Die Kapazität ist zunächst für 35 Zyklen konstant. Danach fällt diese jedoch leicht ab. Nach 90 Zyklen erholt sich diese jedoch wieder. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die mechanische Belastung aufgrund der Volumenänderung während des Pressvorgangs nicht aufgebrochene Partikel während der Zyklierung erst aufgebrochen wurden und dann zur Kompensation der Lithiumverluste verfügbar waren.

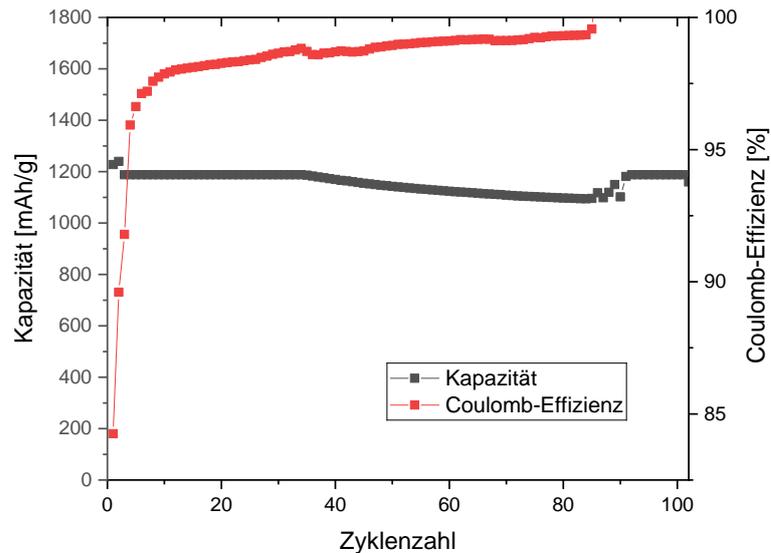


Abbildung 72: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode aus Tabelle 17. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen)

Während des Auftragprozesses der SLMP-Suspension treten allerdings einige Schwierigkeiten auf. Nach der Vermischung mittels Magnetrührer kommt es nach wenigen Sekunden zu einer Entmischung der Suspension. Diese setzt sich auch in der Pipette fort. Dadurch ist eine gleichmäßige Beladung der Elektroden kaum reproduzierbar, da die Menge an SLMP nicht kontrolliert werden kann. Um den Prozess zu verbessern wird ein kompatibles Binderpolymer eingesetzt. Hierfür wird Styrol Butadien Kautschuk (SBR) verwendet, der im Lösungsmittel Cyclohexan gelöst wird. Es kommt zwar weiterhin zu einer Entmischung, diese tritt aber nicht so schnell ein, so dass die Menge an SLMP beim Auftragen besser kontrolliert werden kann. Allerdings tritt nun die Schwierigkeit auf, dass beim Anpressen die Elektrode durch das SBR am Pressaggregat kleben bleibt. Die Elektrode wird beim Ablösen vom Pressaggregat beschädigt. Teile des SLMP und der Elektrodenbeschichtung verbleiben am Pressaggregat.

Abbildung 73 zeigt die Zyklisierung einer mit SBR-SLMP beschichteten Elektrode. Zunächst liegt eine konstante Kapazität vor. Durch die Beschädigung der Elektrode ist das SLMP aber schnell verbraucht und es kommt zu einer signifikanten Abnahme der Kapazität.

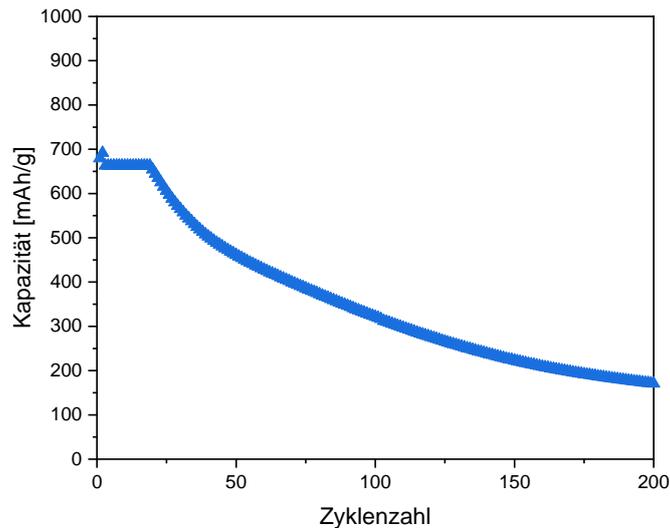


Abbildung 73: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode. SBR wurde als Binderpolymer der SLMP-Suspension im Vorfeld beigegeben. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen)

Um die Schädigung zu minimieren, werden zwischen Anpressstempel und Elektrode Platten mit einer Antihafschicht gelegt. Hierfür wurden von der Firma Rhenotherm vier Platten mit unterschiedlicher Antihafbeschichtung zur Verfügung gestellt. Abbildung 74 zeigt die vier verwendeten Platten und die fertigen, mit SLMP beschichteten und gepressten Elektroden. In Abbildung 74a wurde die Platte mit der Bezeichnung Rhenorelease EC 004 verwendet. Bei dieser Platte kommt es weiterhin zu einer starken Anhaftung der Elektrode nach dem Pressvorgang. Die Elektrode ist schwer von der Platte zu lösen und Teile dieser bleiben an der Platte hängen. Es sind allerdings nur Rückstände der Elektrode sichtbar. Das SLMP bleibt nicht an der Platte anhaften.

Abbildung 74b zeigt die Ergebnisse mit der Platte Rhenorelease MK III-silber. Hier ist nur eine geringe Anhaftung bemerkbar gewesen und die Elektrode war gut lösbar. Es sind kaum Rückstände an der Platte sichtbar. Ein ähnliches Resultat ist bei der Platte Rhenorelease MK IV-schwarz-sp (c) zu beobachten. Auch hier war nur eine geringe Anhaftung bemerkbar und es sind nur minimale Reste der Elektrode auf der Platte verblieben.

Bei der Platte Rhenorelease MK II-SG-5G (Abbildung 74d) kam es wiederum zu einer stärkeren Anhaftung. Vor allem das SLMP bleibt bei hier an der Platte anhaften. Insgesamt konnte mit jeder Platte eine Verbesserung erzielt werden. Vor allem mit der Platte Rhenorelease MK III-silber. Daher werden die mit dieser Platte hergestellten Elektroden auch weiter elektrochemisch untersucht.

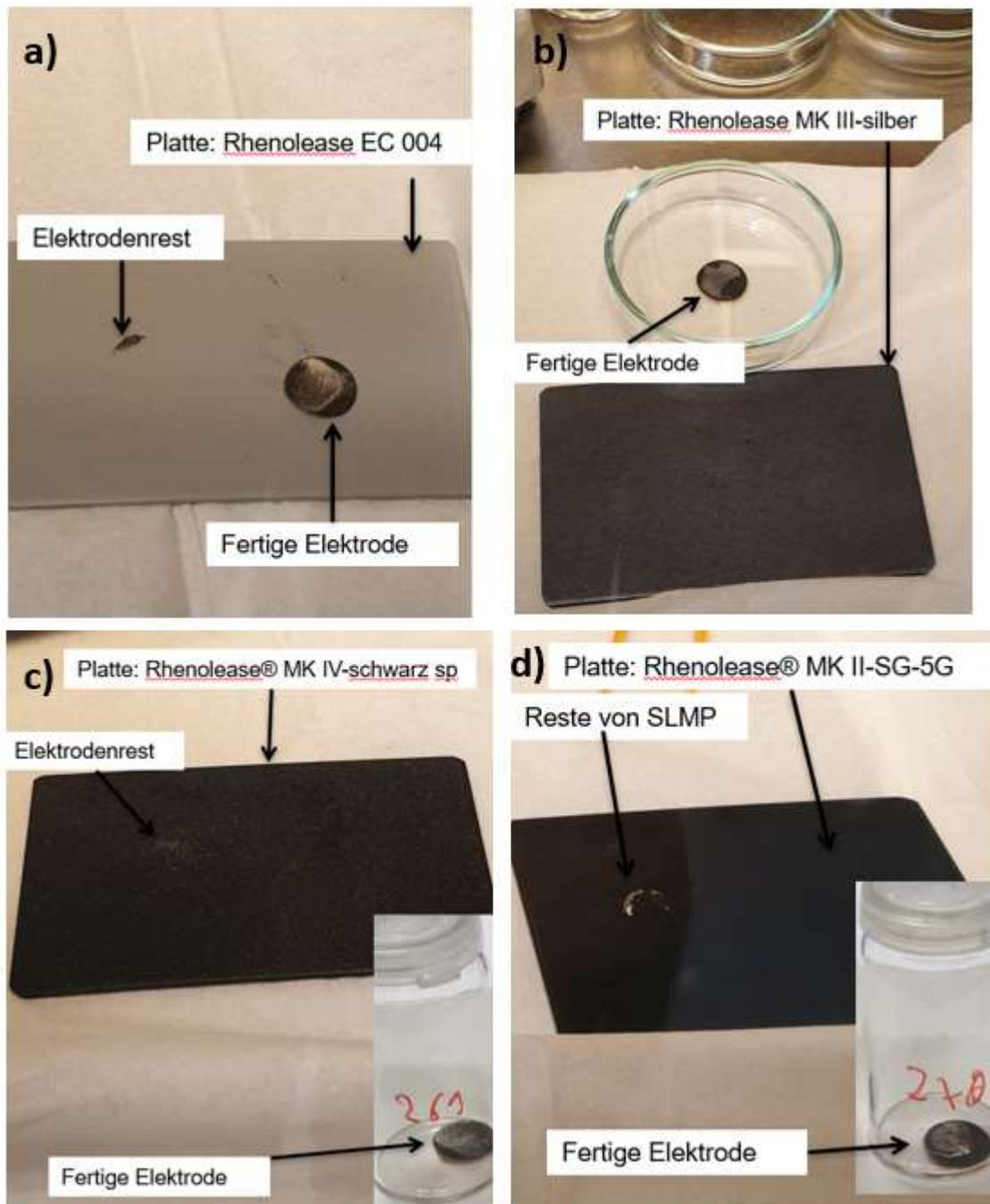


Abbildung 74: Verwendete Platten mit Antihafschicht der Firma Rhenotherm und Elektroden mit SLMP nach dem Pressvorgang: a) mit Rhenolease EC 004, b) mit Rhenolease MK III-silber, c) mit Rhenolease MK IV-schwarz, c) mit Rhenolease MK II-SG-5G

Abbildung 75 zeigt die Zyklisierung der unter zu Hilfenahme der Antihafplatte Rhenolease MK III-silber angepressten SLMP Schicht. Das aufgebrauchte SLMP kann über den gesamten Zyklisierungsverlauf die irreversiblen Kapazitätsverluste kompensieren. Dies resultiert in einer konstanten Kapazität über 200 Zyklen. Dies zeigt, dass mit der hier vorgestellten Methode Silizium-Anoden vorlithiiert werden können, um in Vollzellen später die Lithiumverluste zu kompensieren.

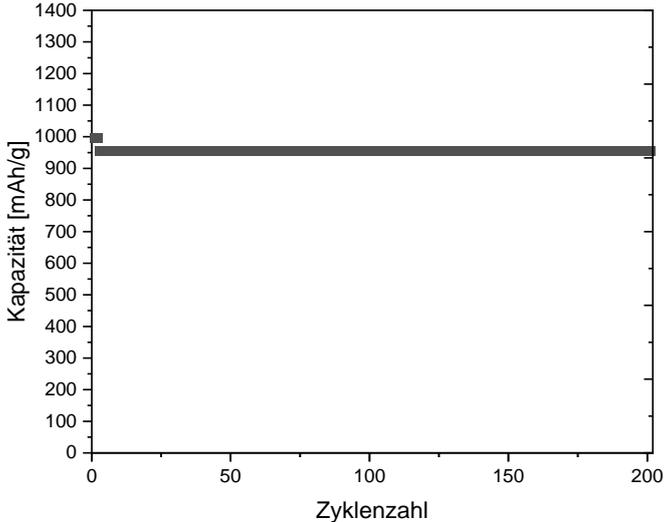


Abbildung 75: Galvanostatische Zyklisierung der mit SLMP beladenen Elektrode. Das SLMP wurde mit Hilfe der Antihafplatte Rhenolease MK III-silber angepresst. Die C-Rate beträgt 0,5 C (Laden/Entladen).

6) Verwendung der Zuwendungen

6.1 Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

6.1.1 Personaleinsatz

Der Personaleinsatz ergibt sich aus dem zahlenmäßigen Nachweis zum Vorhaben. Die im Zuwendungsbescheid gemachten Vorgaben zum Einsatz des wiss.-techn. Personals in Höhe von maximal 26 PM wurden eingehalten. Dieses Personal war unter anderem für die Auswahl der einzusetzenden Materialien, die Festlegung der Elektrodenzusammensetzungen, die Realisierung der Elektroden und Zellen, die Erstellung von Prüfplänen, die Aufbereitung der Ergebnisse sowie deren Bewertung verantwortlich. Aufgaben waren darüber hinaus die Erstellung von Berichten und die Präsentation der Ergebnisse im Rahmen der PA-Sitzungen.

6.1.2 Geräte

Dem Projektantrag entsprechend wurden mehrere Geräte beschafft. Dies war zum einen ein Schleusen-Ofen mit Drehschieber-Vakuumpumpe, die an eine am ZBT vorhandene Glovebox angebaut wurden und so erst die Herstellung von Elektroden auf Basis von Lithiumsulfid ermöglichten. Zum anderen wurde ein Potentiostat-System beschafft, mit dem die notwendigen CV-, EIS- und GC-Messungen der Batteriezellen durchgeführt wurden. Alle Geräte waren zur Durchführung des Vorhabens notwendig und werden nach Abschluss des Vorhabens weiterhin in öffentlich geförderten Projekten am ZBT verwendet.

6.2 Forschungseinrichtung 2 (UzK)

6.1.1 Personaleinsatz

Der Personaleinsatz ergibt sich aus dem zahlenmäßigen Nachweis zum Vorhaben und unterschreitet beim wissenschaftlichen Personal mit 26,5 Personenmonaten den beantragten Umfang von 30 PM geringfügig. Dieses Personal war unter anderem für die Materialsynthese mittels Elektrospinverfahren, Herstellung von Kohlenstoff/Li₂S-Kompositmaterialien, Untersuchungen alternativer Reaktionswege zur Darstellung von Li₂S aus Li₂SO₄ bzw. molekularer Vorstufen, sowie umfassende Materialcharakterisierung verantwortlich und unterstützte die Erstellung von Berichten und die Präsentation der Ergebnisse im Rahmen von Konferenzbeiträgen und internen PA-Sitzungen.

6.1.2 Geräte

Dem Projektantrag entsprechend wurden für den Aufbau eines inerten Elektrospinnsystems ein Elektrometer, ein Hochspannungsnetzgerät, ein Kamerasystem und zwei Spritzenpumpen beschafft. Auf die ebenfalls geplante Beschaffung eines 19" Kleinschranks konnte verzichtet werden. Alle Geräte waren zur Durchführung des Vorhabens notwendig und werden nach Abschluss des Vorhabens weiterhin in öffentlich geförderten Projekten an der UzK verwendet.

6.3 Forschungseinrichtung 3 (UDE)

6.3.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) im Gesamtvolumen von 32,01 Personalmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 2,01 Personalmonate leicht überschritten.

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2017												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	9
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1,5	2	5,5

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2018												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2019												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	9
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	0,51	2	2	2	2	2	1	0	0	14,51

	Gesamtübersicht Personenmonate UDE	2020												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				0

6.3.2) Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde im Haushaltsjahr 2018 eine Kugelmühle der Firma Fritsch zur Herstellung von homogenen Elektroden planmäßig erworben und erfolgreich in Betrieb genommen.

7) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die von den Forschungseinrichtungen im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten lassen sich den beantragten Arbeitspaketen direkt zuordnen und waren zum Erreichen des Projektziels notwendig und daher angemessen.

Zudem wurden zusätzliche Arbeiten zur Verwendung von ÜMV in Li_2S -Kathoden hinzugefügt. Dies erschien notwendig, um die Stabilität der Elektroden soweit zu erhöhen, dass Vollzellen Tests sinnvoll erschienen. Diese Arbeiten dienten damit direkt dem Projektziel und waren in Umfang und Aufwand ebenfalls angemessen.

8) Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Erkenntnisse gewonnen, die von wissenschaftlich-technischem Interesse sind. Zunächst zeigen die Ergebnisse des Projekts Zusammenhänge zwischen Dispergiermethoden und der resultierenden Elektrodenstruktur. Ebenso konnte der Effekt auf das elektrochemische Verhalten dargestellt werden. Da es sich ausnahmslos um skalierbare Verfahren handelt, sind diese für die wirtschaftliche Anwendung von Bedeutung. Hierbei spielte auch die Zerkleinerung des Aktivmaterials eine Rolle. Ebenso spielt die Vorbehandlung durch Mahlprozesse eine entscheidende Rolle. Diese Ergebnisse sind für Elektrodenhersteller wichtig, um hohe Lebensdauern garantieren zu können.

Zudem wurde der Effekt von ÜMV auf das Zyklisierungsverhalten der Zellen getestet. Es zeigte sich, dass diese zu einer erheblichen Verbesserung der Kapazität und Stabilität der Zellen beitragen können. Diese Erkenntnisse können Hersteller von Spezialchemikalien nutzen, um speziell angepasste Additive zu produzieren.

Darüber hinaus konnten $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposite präsentiert werden, die einen vielversprechenden Weg für zukünftige Li_2S -Kathoden aufzeigen. Auch können Hersteller von Spezialchemikalien profitieren. Die Synthesetechniken sind skalierbar und großtechnisch realisierbar. Hier bietet sich gerade für KMU die Möglichkeit neue Materialien in ihr Portfolio aufzunehmen.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichten die Vorbereitung und Durchführung weiterer Vorhaben auf dem Gebiet der Li-S-Batterietechnologie (IGF 21006 BG sowie 21119 N), an denen sich über den projektbegleitenden Ausschuss erneut viele Industrievertreter beteiligen, die bereits in diesem Vorhaben involviert waren.

9) Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel	Datum/Zeitraum
PA-Sitzungen		
1. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	17.10.2017
2. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	02.05.2018
3. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	27.11.2018
4. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	24.06.2019
5. PA-Sitzung	Diskussion der Vorgehensweise und der Ergebnisse	10.12.2019
6. PA-Sitzung	Abschlusspräsentationen	23.10.2020
Konferenzbeiträge		
42 nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	21 - 26.1.2018
Poster bei der 11. Brennstoffallianz	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	26.-27.06.2018
2 Poster bei der „Electrochemistry 2018“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	24.-26.09.2018
Poster bei der „Jahrestagung bei der FG Chemie und Energie“ der GdCh	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	01.-02.10.2018
Vortrag beim „7. Li/S-Workshop“ in Dresden	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	12.-13.11.2018
MRS Fall Meeting 2018, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	25.-30.11.2018
43 rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2019), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.1.-1-2.2019
Poster beim Frühjahrssymposium des JCF der GdCh	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	20.-23.03.2019
Vortrag beim „1. French/German Joint Symposium on Materials for Catalysis and Energy Applications“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	10.-11.10.2019
MRS Fall Meeting 2019, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	1.-6.12.2019
Vortrag beim „21st International Symposium on	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	12.-15.01.2020

Eco-Materials Processing and Design“		
44 th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2020), Daytona Beach, FL, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	26 - 31.1.2020
2 Poster bei „Electrochemistry undercover“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	23.-24.09.2020
Poster beim „7th mobilEM Online Colloquium“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.-28.10.2020
Poster bei „Prime 2020“	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.10-09.11.2020
MRS Fall Meeting 2020, Boston, MA, USA	Präsentation der Ergebnisse vor einem Fachpublikum	27.11.-4.12.2020
Beratung		
Beratung eines PA-Mitglieds	Beratung zu möglichen Polymeren in Li ₂ S-Kathoden	13.03.2019
Fortlaufende Gespräche mit Unternehmen	Im Rahmen von Unternehmensvorstellungen und Gesprächen wurden Ergebnisse regelmäßig präsentiert	Fortlaufend
Fortlaufende Gespräche mit Universitäten und Forschungspartnern	Im Rahmen von Workshops und Vorträgen in Universitäten und Forschungseinrichtungen wurden Ergebnisse regelmäßig präsentiert	Fortlaufend
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projekts mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen	Fortlaufend
Publikation/Berichte		
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2017
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2018
Zwischenbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	2019
Veröffentlichung der Projektinformationen in Tätigkeitsberichten der Forschungsvereinigung und der Forschungsstellen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Fortlaufend

Forschungsvereinigung und der Forschungsstellen		
Information von Verbänden (VDI, VDMA, DECHEMA und Energieagentur NRW)	Gezielte Information von Repräsentanten dieser Organisationen als Multiplikatoren im Rahmen ihrer Netzwerktätigkeiten	Fortlaufend
Akademische Lehre von Frau Prof. Heinzel (UDE)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	
Abschlussbericht	Präsentation der Ergebnisse	2021
Gemeinsamer Artikel in Fachzeitschrift	Präsentation der Ergebnisse	in Arbeit; Veröffentlichung 2021 geplant

10) Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer genannten Maßnahmen lassen sich sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

11) Publikation

Zunächst ist dieser Bericht auf den Internetseiten der Forschungseinrichtungen zu finden. Darüber hinaus arbeiten die Projektpartner UzK und ZBT an einer Veröffentlichung der gemeinsam durchgeführten Arbeiten in einem Peer-reviewten Journal.

12) Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 15 EWN. Außerdem danken wir dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung durch Materialproben sowie für die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen.

13) Literaturverzeichnis

1. Chen L, Shaw LL (2014) Recent advances in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 267:770–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.111>
2. Balakrishnan PG, Ramesh R, Prem Kumar T (2006) Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 155:401–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.002>

3. Xu G, Ding B, Pan J et al. (2014) High performance lithium–sulfur batteries: advances and challenges. *J. Mater. Chem. A* 2:12662–12676. <https://doi.org/10.1039/C4TA02097A>
4. Wu F, Magasinski A, Yushin G (2014) Nanoporous Li₂S and MWCNT-linked Li₂S powder cathodes for lithium-sulfur and lithium-ion battery chemistries. *J. Mater. Chem. A* 2:6064–6070. <https://doi.org/10.1039/C3TA14161F>
5. Wu F, Kim H, Magasinski A et al. (2014) Harnessing Steric Separation of Freshly Nucleated Li₂S Nanoparticles for Bottom-Up Assembly of High-Performance Cathodes for Lithium-Sulfur and Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* 4:1400196. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400196>
6. Wei Seh Z, Li W, Cha JJ et al. (2013) Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nat Commun* 4:1331. <https://doi.org/10.1038/ncomms2327>
7. Brückner J, Thieme S, Böttger-Hiller F et al. (2014) Carbon-Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability. *Adv Funct Mater* 24:1284–1289. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302169>
8. Cheon S-E, Choi S-S, Han J-S et al. (2004) Capacity Fading Mechanisms on Cycling a High-Capacity Secondary Sulfur Cathode. *J Electrochem Soc* 151:A2067. <https://doi.org/10.1149/1.1815153>
9. AKRIDGE J (2004) Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics* 175:243–245. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.070>
10. Seh ZW, Wang H, Liu N et al. (2014) High-capacity Li₂S–graphene oxide composite cathodes with stable cycling performance. *Chem Sci* 5:1396. <https://doi.org/10.1039/C3SC52789A>
11. Hassoun J, Sun Y-K, Scrosati B (2011) Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 196:343–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.093>
12. Jeong S, Bresser D, Buchholz D et al. (2013) Carbon coated lithium sulfide particles for lithium battery cathodes. *Journal of Power Sources* 235:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.084>
13. Seh ZW, Wang H, Hsu P-C et al. (2014) Facile synthesis of Li₂S–polypyrrole composite structures for high-performance Li₂S cathodes. *Energy Environ Sci* 7:672. <https://doi.org/10.1039/C3EE43395A>
14. Wu F, Lee JT, Fan F et al. (2015) A Hierarchical Particle-Shell Architecture for Long-Term Cycle Stability of Li₂S Cathodes. *Advanced Materials* 27:5579–5586. <https://doi.org/10.1002/adma.201502289>
15. Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M (2008) Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 47:2930–2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>
16. Chen L, Liu Y, Ashuri M et al. (2014) Li₂S encapsulated by nitrogen-doped carbon for lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 2:18026–18032. <https://doi.org/10.1039/C4TA04103H>

17. Hassoun J, Scrosati B (2010) A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angewandte Chemie International Edition* 49:2371–2374.
<https://doi.org/10.1002/anie.200907324>
18. Nan C, Lin Z, Liao H et al. (2014) Durable carbon-coated Li₂(S) core-shell spheres for high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society* 136:4659–4663. <https://doi.org/10.1021/ja412943h>
19. Yang Z, Guo J, Das SK et al. (2013) In situ synthesis of lithium sulfide–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* 1:1433–1440. <https://doi.org/10.1039/C2TA00779G>
20. Ryou M-H, Kim J, Lee I et al. (2013) Lithium-Ion Batteries: Mussel-Inspired Adhesive Binders for High-Performance Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium-Ion Batteries (*Adv. Mater.* 11/2013). *Adv Mater* 25:1570.
<https://doi.org/10.1002/adma.201370074>
21. Schneider H, Garsuch A, Panchenko A et al. (2012) Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 205:420–425.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.061>
22. Hassoun J, Scrosati B (2010) Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Advanced Materials* 22:5198–5201. <https://doi.org/10.1002/adma.201002584>
23. He M, Yuan L-X, Zhang W-X et al. (2011) Enhanced Cyclability for Sulfur Cathode Achieved by a Water-Soluble Binder. *J Phys Chem C* 115:15703–15709.
<https://doi.org/10.1021/jp2043416>
24. Zhang Z, Bao W, Lu H et al. (2012) Water-Soluble Polyacrylic Acid as a Binder for Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Battery. *ECS Electrochem Lett* 1:A34-A37.
<https://doi.org/10.1149/2.009202eel>
25. Seh ZW, Zhang Q, Li W et al. (2013) Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder. *Chem Sci* 4:3673.
<https://doi.org/10.1039/C3SC51476E>
26. Wang J, Yao Z, Monroe CW et al. (2013) Carbonyl- β -Cyclodextrin as a Novel Binder for Sulfur Composite Cathodes in Rechargeable Lithium Batteries. *Adv Funct Mater* 23:1194–1201. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201847>
27. Wang Z, Chen Y, Battaglia V et al. (2014) Improving the performance of lithium–sulfur batteries using conductive polymer and micrometric sulfur powder. *J Mater Res* 29:1027–1033. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.85>
28. Obrovac MN, Christensen L (2004) Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem Solid-State Lett* 7:A93.
<https://doi.org/10.1149/1.1652421>
29. Obrovac MN, Krause LJ (2007) Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J Electrochem Soc* 154:A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>
30. Chan CK, Peng H, Liu G et al. (2008) High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotech* 3:31–35.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>

31. Kasavajjula U, Wang C, Appleby AJ (2007) Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* 163:1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>
32. Chan CK, Ruffo R, Hong SS et al. (2009) Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *J POWER SOURCES* 189:34–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.047>
33. Yang Y, McDowell MT, Jackson A et al. (2010) New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy. *Nano Letters* 10:1486–1491. <https://doi.org/10.1021/nl100504q>
34. Jarvis CR, Lain MJ, Yakovleva MV et al. (2006) A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications. *J POWER SOURCES* 162:800–802. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.051>
35. Li Y, Fitch B (2011) Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP. *Electrochemistry Communications* 13:664–667. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.04.003>
36. Forney MW, Ganter MJ, Staub JW et al. (2013) Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP). *Nano Letters* 13:4158–4163. <https://doi.org/10.1021/nl401776d>
37. Zou L, Gan L, Kang F et al. (2010) Sn/C non-woven film prepared by electrospinning as anode materials for lithium ion batteries. *J POWER SOURCES* 195:1216–1220. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.052>
38. Cavaliere S, Subianto S, Savych I et al. (2011) Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices. *Energy Environ Sci* 4:4761. <https://doi.org/10.1039/C1EE02201F>
39. Li J-T, Wu Z-Y, Lu Y-Q et al. (2017) Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density. *Adv Energy Mater* 7:1701185. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701185>
40. van Nguyen A, Kuss C (2020) Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond. *J Electrochem Soc* 167:65501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab856b>
41. Wennig S, Langklotz U, Prinz GM et al. (2015) The influence of different pre-treatments of current collectors and variation of the binders on the performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for lithium ion batteries. *J Appl Electrochem* 45:1043–1055. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0878-0>
42. Waluś S, Barchasz C, Bouchet R et al. (2015) Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochimica Acta* 180:178–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.114>
43. Titscher P, Schön P, Horst M et al. (2018) Increasing Energy Densities of Sulfur Cathodes using Dispersing and Calendering Processes for Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Technol* 6:1139–1147. <https://doi.org/10.1002/ente.201700916>
44. Berger A, Freiberg ATS, Siebel A et al. (2018) The Importance of Chemical Reactions in the Charging Process of Lithium-Sulfur Batteries. *J Electrochem Soc* 165:A1288-A1296. <https://doi.org/10.1149/2.0181807jes>

45. Yang Y, Zheng G, Misra S et al. (2012) High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 134:15387–15394. <https://doi.org/10.1021/ja3052206>
46. Zeng Z, Liu X (2018) Sulfur Immobilization by “Chemical Anchor” to Suppress the Diffusion of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv Mater Interfaces* 5:1701274. <https://doi.org/10.1002/admi.201701274>
47. Liu X, Huang J-Q, Zhang Q et al. (2017) Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Materials* 29. <https://doi.org/10.1002/adma.201601759>
48. Wu DS, Shi F, Zhou G et al. (2018) Quantitative investigation of polysulfide adsorption capability of candidate materials for Li-S batteries. *Energy Storage Materials* 13:241–246. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.01.020>
49. Liang X, Hart C, Pang Q et al. (2015) A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. *Nat Commun* 6:5682. <https://doi.org/10.1038/ncomms6682>
50. Liang X, Kwok CY, Lodi-Marzano F et al. (2016) Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “Goldilocks” Principle. *Adv Energy Mater* 6:1501636. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501636>
51. Wang Y, Zhang R, Chen J et al. (2019) Enhancing Catalytic Activity of Titanium Oxide in Lithium–Sulfur Batteries by Band Engineering. *Adv Energy Mater* 9:1900953. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900953>
52. Li S, Cen Y, Xiang Q et al. (2019) Vanadium dioxide–reduced graphene oxide binary host as an efficient polysulfide plague for high-performance lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* 7:1658–1668. <https://doi.org/10.1039/c8ta10422k>
53. Yan Y, Lei T, Jiao Y et al. (2018) TiO₂ nanowire array as a polar absorber for high-performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 264:20–25. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.038>
54. Sethuraman VA, Chon MJ, Shimshak M et al. (2010) In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation. *Journal of Power Sources* 195:5062–5066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.013>
55. Liang B, Liu Y, Xu Y (2014) Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 267:469–490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096>
56. Li G, Li Z, Zhang B et al. (2015) Developments of Electrolyte Systems for Lithium–Sulfur Batteries: A Review. *Front Energy Res* 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00005>
57. Xiong S, Xie K, Diao Y et al. (2014) Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* 246:840–845. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.041>
58. Zhang SS (2016) A new finding on the role of LiNO₃ in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 322:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.009>

59. Chang J, Huang X, Zhou G et al. (2014) Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode. *Advanced Materials* 26:758–764. <https://doi.org/10.1002/adma.201302757>
60. Etacheri V, Haik O, Goffer Y et al. (2012) Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes. *Langmuir* 28:965–976. <https://doi.org/10.1021/la203712s>
61. Zhang S, Ueno K, Dokko K et al. (2015) Recent Advances in Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv Energy Mater* 5:1500117. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500117>
62. Kim H-S, Jeong C-S (2011) Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32:3682–3686. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.10.3682>
63. Azimi N, Xue Z, Bloom I et al. (2015) Understanding the effect of a fluorinated ether on the performance of lithium-sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:9169–9177. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01412>
64. Wang Z, Fu Y, Zhang Z et al. (2014) Application of Stabilized Lithium Metal Powder (SLMP®) in graphite anode – A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 260:57–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.112>