

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21006 BG

Entwicklung innovativer Li2S-Kompositmaterialien zur Steigerung der Hochstromfähigkeit und Lebensdauer von Lithium-Schwefel-Batterien (ILISKO)

Laufzeit:

01.03.2020 - 31.12.2022

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH Duisburg

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP) Greifswald

iuta.de



Schlussbericht vom 30.05.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21006 BG

Thema

Entwicklung innovativer Li₂S-Kompositmaterialien zur Steigerung der Hochstromfähigkeit und Lebensdauer von Lithium-Schwefel-Batterien (ILISKO)

Berichtszeitraum 01.03.2020-31.12.2022

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Forschungseinrichtung 2: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)



Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Thema
Berichtszeitraum1
Forschungsvereinigung 1
Forschungseinrichtung(en)1
1. Einleitung und Zielsetzung 4
1.1. Grundlegendes Funktionsprinzip
1.2. Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch Synthese von Li ₂ S-Kompositen
1.3. Verbesserung der Lebensdauer und Unterstützung des Elektronentransports durch die
Verwendung multifunktionaler Polymere7
1.4. Einsatz plasmagestützter Synthesemethoden für die Entwicklung von
Hybridmaterialien
2. Bewertung der erzielten Ergebnisse 10
2.1. AP1 Vorbehandlung von kommerziell verfügbarem Li ₂ S zur Einstellung der
Partikelgröße (ZBT)
2.2. AP2 Preisgünstige Synthese von Li_2S (ZBT)
2.3. AP3 Synthese einer Nanographithülle durch Magnetronsputtern (INP) 11
2.4. AP4 PECVD-Synthese von Polymereinkapselungen für Li ₂ S@C-Hybride (INP) 11
2.5. AP5 Funktionalisierung von CNT und Herstellung der Li ₂ S@CNT-Komposite mit
Polymerhülle (INP) 11
2.6. AP6 Elektrodenherstellung (ZBT) 12
2.6.1. AP6.1 Mit Li ₂ S als Referenz
2.6.2. AP6.2 Mit funktionalisiertem Li ₂ S 12
2.7. AP7 Elektrochemische Charakterisierung (ZBT) 12
3. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)
3.1. Evaluierung von unterschiedlich funktionalisierten Mehrlagen-CNT für die Verwendung
als Leitfähigkeitsadditiv in Li ₂ S-Kathoden13
3.2. Einfluss eines Kugelmahlverfahrens auf Partikelgröße und -morphologie von Li_2S16
3.3. Synthese und Charakterisierung von Li ₂ S/Kohlenstoff-Kompositen
3.4 Elektrochemische Charakterisierung plasmapolymerbeschichteter Proben mit
kommerziellem Li ₂ S
3.5. Elektrochemische Charakterisierung plasmapolymerbeschichteter Proben mit
synthetisiertem Li_2S

3	.6.	Fazit	35
4.	Erge	ebnisse der Forschungseinrichtung 2 (INP)	37
4	.1	Synthese einer Nanographithülle durch Magnetronsputtern	37
4	.2	PECVD-Synthese von Polymereinkapselungen für Li ₂ S@C-Hybride (INP)	38
4	.3	Funktionalisierung von CNT und Herstellung der Li2S@CNT-Komposite r	nit
F	olyme	erhülle	49
5.	Verv	vendung von Zuwendungen	52
5	.1	Forschungseinrichtung 1 (ZBT)	52
	5.1.1	1 Personaleinsatz	52
	5.1.2	2 Geräte	52
5	.2	Forschungseinrichtung 2 (INP)	52
	5.2.1	1 Personaleinsatz^	52
	5.2.2	2 Geräte	52
6	Notv	vendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	52
7 Erg	Dars ebniss	stellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielt se	en 53
8.	Plan	zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	53
9.	Eins 54	chätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzer	ots
10.	Ρι	ublikation	54
11.	Fö	örderhinweis und Danksagung	54
12.	Lit	teraturverzeichnis	55

1. Einleitung und Zielsetzung

LSB gelten als eine aussichtsreiche Alternative für die momentan hauptsächlich verwendeten LIB. Ein großer Vorteil von LSB liegt in der hohen theoretischen Energiedichte.



Abbildung 1:

Vergleich der Energiedichte von LIB sowie LSB in Abhängigkeit der eingesetzten Materialien, die Werte sind auf das Gewicht der Aktivmaterialien referenziert. Die Daten für [1] beziehen sich auf das Patent "WO2011059766(A1)^[1]. Die Daten für [2] basieren auf Messwerten des ZBT.

Abbildung 1 zeigt den Vergleich der theoretischen sowie praktischen Energiedichte von LIB und LSB in Abhängigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien. Mit der Materialkombination Li₂S/Silicium ist die theoretische Energiedichte von LSB ca. viermal höher als von klassischen LIB mit einer Graphit-Anode. Bei Verwendung einer innovativen Silicium-Komposit-Anode wird zwar die theoretische Energiedichte von LIB auf ca. 500 mWh g⁻¹ erhöht, dennoch ist die Energiedichte ca. dreimal geringer als von LSB mit einer Li₂S-Kathode. Allerdings wurde aufgrund der geringen elektrischen sowie ionischen Leitfähigkeit von Schwefel bzw. Li₂S bisher die theoretische Energiedichte praktisch noch nicht erreicht^[2].

1.1. Grundlegendes Funktionsprinzip



Abbildung 2: Schematische Darstellung einer LSB mit einer Li₂S-Kathode und einer Lithium-Anode.

In Abbildung 2 ist der Aufbau einer LSB mit Li₂S-Kathode gezeigt. Eine LSB besteht generell aus einer Kathode, einer Anode sowie einem mit Elektrolyt getränkten Separator, der zur physikalischen Trennung der Elektroden dient. Der Elektrolyt besteht aus Ethern sowie einem Lithiumleitsalz und gewährleistet den Ionentransport^[3,4]. Beim Entladen wird an der Anode Lithium zu Lithium-Ionen (Li⁺) oxidiert:

$$Li \rightarrow Li^+ + e^-$$
 Gleichung 1

Die Li⁺ migrieren nun über den Elektrolyten zur Kathode und werden dort elektrochemisch umgesetzt. Gemäß Gleichung 2 wird Schwefel (S_8) zu Li₂S reduziert:

$$S_8 + 16 \operatorname{Li}^+ + 16 \operatorname{e}^- \rightarrow 8 \operatorname{Li}_2 S$$
 Gleichung 2

Allerdings ist diese Reaktionsgleichung eine starke Vereinfachung der ablaufenden Reaktionen^[3]. Während des Entladens entstehen mehrere Lithiumpolysulfide Li₂S_n ($2 \le n \le 8$) als Intermediate (siehe Abbildung 2), wobei einige dieser Li_2S_n ($3 \le n \le 8$) flüssig und im Elektrolyten löslich sind^[4,5]. Außerdem wird aufgrund der langsamen Kinetik des letzten Umwandlungsschritts von Li₂S₂ zu Li₂S die theoretische Kapazität oftmals nicht erreicht^[6]. Mit der reversiblen Umwandlung von Schwefel zu Li₂S geht eine Volumenänderung von bis zu 80 % einher^[7]. Aufgrund der Belastung dadurch entstehenden mechanischen kann die Struktur sowie das Leitfähigkeitsnetzwerk der Elektrode zerstört werden, was zu einem gravierenden Kapazitätsverlust führt.

Bei dem Einsatz von Lithiummetall in der Anode kann es aufgrund der geringen Schmelztemperatur und der hohen Reaktivität des Lithiums zur Explosion der Batterie kommen^[8]. Um diese Gefahr zu vermeiden, ist die Verwendung einer Graphit- oder Silicium-Komposit-Anode möglich. In diesem Fall muss Schwefel durch Li₂S als Kathodenaktivmaterial substituiert werden, um eine Lithiumquelle zu implementieren^[9].

1.2. Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch Synthese von Li₂S-Kompositen

Die elektrische Leitfähigkeit von Li_2S -Elektroden lässt sich durch die enge Verknüpfung von Li_2S mit Kohlenstoff (hier als $Li_2S@C$ bezeichnet) verbessern. In der Literatur werden dazu unterschiedliche Ansätze beschrieben:

- a) Modifizierung von kommerziell erhältlichem Li₂S mit Kohlenstoff
- b) Synthese von Li₂S mit simultaner oder anschließender Kohlenstoff-Modifizierung

a) Kommerziell verfügbares Li₂S weist Partikelgrößen von ca. 70 μm auf. Um einen guten elektrischen Kontakt zwischen den Partikeln zu erhalten, ist eine Reduzierung der Partikelgröße notwendig^[10–12,13a,14,13b,13c]. Durch Kugelmahlen des Li₂S mit Kohlenstoff wird die Partikelgröße in den Submikrometerbereich reduziert und bei einer C-Rate von 0,02 wird die theoretische Kapazität nahezu erreicht. Jedoch sinkt die Kapazität um ca. 70 % bei 0,5 C^[10]. Zur Verbesserung des elektrischen Kontakts wird Li₂S zusätzlich mit Kohlenstoff umhüllt. Das erfolgt per Pyrolyse von Li₂S mit Pyrrol^[11], Polyacrylnitril (PAN)^[12], Polyvinylpyyrolidon (PVP)^[14] oder Glucose^[15]. Da in diesen Substanzen Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff enthalten sind, werden im Kohlenstoff Fehlstellen induziert, die zur Erhöhung der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit führen^[11]. Somit werden beispielsweise bei 0,1 C 82 % der theoretischen Kapazität erreicht^[14], allerdings sinkt die Kapazität um ca. 40 % bei 1 C^[14,11]. Insgesamt ist die Hochstromfähigkeit von

Li₂S@C auf der Basis von kommerziell verfügbarem Li₂S bisher für die meisten Anwendungen unzureichend.

b) Die kombinierte Herstellung von Li₂S und Li₂S@C erfolgt meist in zwei Schritten. Zunächst wird Li₂S synthetisiert (siehe i) bis v) unten) und anschließend erfolgt, wie unter a) skizziert, die Kohlenstoff-Modifizierung.

- i) Durch Umsetzung von Lithiumhydrid LiH mit Schwefel wird Li₂S mit Partikelgrößen von < 1 µm erhalten. Im Anschluss erfolgt die Pyrolyse von Li₂S mit PAN zu Li₂S@C. Lt. Literatur lassen sich mit diesem Material 83 % der theoretischen Kapazität bei 0,1 C realisieren. Jedoch sinkt die Kapazität bei 4 C um 72 %^[16]. Kritisch ist die Verwendung des hochreaktiven LiH, das in Umgebungsatmosphäre instabil und leicht entzündlich ist.
- ii) Bei der Umsetzung von Schwefel mit Lithiumtriethylborhydrid (LiEt₃BH) entsteht Li₂S. Über Chemical Vapor Deposition (CVD) erfolgt dann die Beschichtung mit Kohlenstoff. So entsteht Li₂S@C mit Partikelgrößen im Submikrometerbereich. Bei 0,2 C wurden 83 % der theoretischen Kapazität nachgewiesen, aber bei 2 C sinkt die Kapazität um 41 %^[17]. Nachteilig ist außerdem die Verwendung des leichtentzündlichen und hochreaktiven LiEt₃BH, sodass die Synthese unter Schutzgas erfolgen muss.
- iii) Lithium wird zunächst per CVD mit Kohlenstoff beschichtet und dann mit gasförmigem Schwefel zu Li₂S@C mit Partikelgrößen von ca. 30 nm umgesetzt. Bei 0,05 C wird nahezu die theoretische Kapazität erreicht und bei 5 C sinkt die Kapazität nur um 43 %^[18]. Jedoch ist die Synthese sehr zeit- und kostenaufwändig, bspw. ist das Edukt Lithium hochreaktiv und die Synthese muss unter Schutzgas erfolgen.
- iv) Bei der Herstellung von Li₂S@C wird zunächst Li₂CO₃@C aus der Umsetzung von unterschiedlichen Lithiumquellen (z. B. Lithiumnitrat LiNO₃ oder Lithiumcarbonat Li₂CO₃) mit Saccharose per Aerosol-Spray-Pyrolyse erhalten. Danach erfolgt die Synthese von Li₂S@C aus Li₂CO₃@C und H₂S, wobei die Partikelgröße ca. 1 µm beträgt^[19]. Das elektrochemische Verhalten des Produktes ist dabei von der ursprünglichen Lithiumquelle abhängig, wobei entweder eine geringe Anfangskapazität, eine hohe Degradation oder ein geringer Wirkungsgrad zu beobachten ist^[19]. Zudem dient bei dieser Synthese toxisches H₂S als Edukt.
- v) Eine häufige Li₂S@C-Synthesemethode ist die Reduktion von Lithiumsulfat Li₂SO₄ durch eine Kohlenstoffquelle^[15,20,21]. Als Kohlenstoffquelle werden z. B. PVP^[21], Polyvinylalkohol (PVA)^[20] oder Glucose^[15] verwendet. Wang et al. haben neben Glucose z. B. Thioharnstoff als Präkursor für die Carbonisierung eingesetzt und so eine O, S und N-Dotierung des Kohlenstoffs erhalten^[15]. Es werden bei 0,1 C 69 % der theoretischen Kapazität erzielt. Bei 5 C sinkt die Kapazität um 53 %. Dienen PVP bzw. PVA als Kohlenstoffquelle wird die theoretische Kapazität bei geringem Strom nur zu 60 % ausgeschöpft. Bei einer Belastung von 2 C sinkt die Kapazität um ca. 32 %^[20,21]. Insgesamt konnte mit dieser Methode bisher bei geringer Strombelastung die theoretische Kapazität nicht ausgeschöpft werden. Vorteilhaft ist allerdings die kostengünstige und nachhaltige Synthese von Li₂S@C ohne die Verwendung toxischer Gase oder hochreaktiver Edukte.

Der in diesem Vorhaben gewählte Ansatz zur Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch Magnetronsputtern von Nanographit auf Li₂S bzw. die Anbindung funktionalisierter CNT an Li₂S wurde in der Fachliteratur bislang nicht diskutiert.

1.3. Verbesserung der Lebensdauer und Unterstützung des Elektronentransports durch die Verwendung multifunktionaler Polymere

Durch Funktionalisierung mit Kohlenstoff kann die Hochstromfähigkeit des Li₂S deutlich verbessert werden. Aufgrund des unpolaren Charakters von Kohlenstoff ist die Bindung an Li₂S jedoch instabil und die entsprechenden Elektroden zeigen nur eine geringe Lebensdauer^[22]. Für eine stabile Partikelanbindung lassen sich analog zu LIB Polymere als Bindemittel einsetzen. Generell dient das Polymer zur Gewährleistung der Haftfestigkeit der Partikel untereinander sowie der Beschichtung an den Stromabnehmer. Dazu muss das Polymer chemisch und elektrochemisch stabil sein. In LSB sollte das eingesetzte Polymer noch weitere Funktionen erfüllen: i) Kompensation der durch die Volumenänderung des Aktivmaterials um ca. 80 % auftretenden mechanischen Belastung sowie ii) ionische und / oder elektrische Leitfähigkeit, um den Ladungstransfer zu unterstützen^[23]. Aufgrund der ausgezeichneten Adhäsionseigenschaften und der hohen elektrochemischen Stabilität wird üblicherweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Bindemittel in LIB eingesetzt^[24,25]. Allerdings quillt PVDF in Verbindung mit dem Elektrolyten von LSB, weist keine elektrische oder ionische Leitfähigkeit auf und kann die Volumenausdehnung nicht ausreichend kompensieren^[23,24,26]. Das führt bei LSB insgesamt zu einer schnellen Degradation und einem geringen Coulomb-Wirkungsgrad.

Eine vielversprechende Methode zur Erhöhung der Lebensdauer ist die Einkapselung des Aktivmaterials mit Polymeren wie Polyvinylpyrrolidon (PVP)^[27] oder Polydopamin (PD)^[28–30]. Diese ermöglichen eine stabile Anbindung des Aktivmaterials und die Kompensation der durch die Volumenänderung hervorgerufenen mechanischen Belastungen^[27–30]. Insbesondere bei PD wird die gute Anbindung des Aktivmaterials an das Polymer mit der starken Wechselwirkung von Lithium mit Sauerstoff und Stickstoff begründet^[28]. Ferner können die als Intermediate gebildeten Polysulfide effektiv an PD gebunden werden, was zusätzlich zur verbesserten Lebensdauer beiträgt^[28]. Nachteilig ist indes die elektrisch isolierende Natur des PD, wodurch die Hochstromfähigkeit des Kompositmaterials limitiert ist^[28].

Um zusätzlich zu den oben beschriebenen Eigenschaften eine Unterstützung des Ladungstransports zu erhalten, werden konjugierte, elektrisch leitfähige Polymere für die Einkapselung des Aktivmaterials vorgeschlagen, z. B. Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT)^[27,31-34], Polypyrrol (PPy)^[22,34–37,38a,39,38b,38c], Polythiophen (PT)^[40–42], Polyanilin (PANI)^[34,43–48] oder quervernetzte Co-Polymere, z. B. Quervernetzung von Schwefel mit Poly(*m*-aminothiophenol)^[49]. Im Vergleich zum reinen Aktivmaterial wird durch die Polymerummantelung die elektrische Leitfähigkeit des modifizierten Aktivmaterials deutlich erhöht^[48,49], sodass der Elektronentransfer unterstützt wird^[31–34], resultierend in einer besseren Aktivmaterialausnutzung (höhere reale Kapazität) und Hochstromfähigkeit im Vergleich zu nicht modifiziertem Schwefel^[31,32,39,41,44,49].

Lediglich eine Publikation behandelt die Einkapselung von Li₂S^[22], die übrigen Publikationen beschreiben die Polymereinkapselung von Schwefel. Außerdem werden die Polymere vorwiegend durch oxidative Polymerisation bei einer Reaktionszeit von mehreren Stunden hergestellt^[22,27,31,33,35–37,40,41,43,45–47].

Der hier gewählte Ansatz zur Erhöhung der Lebensdauer mittels effektiver Kompensation der Volumenausdehnung und gleichzeitiger Unterstützung des Ladungstransports durch die

Polymereinkapselung des Li₂S mit quervernetzten, durch PECVD-Verfahren synthetisierten Polymeren wurde in der Fachliteratur bislang nicht diskutiert.

1.4. Einsatz plasmagestützter Synthesemethoden für die Entwicklung von Hybridmaterialien

Die Plasmatechnologie hat sich in den letzten Jahren als eine sehr vielversprechende Methode zur Synthese und Oberflächenmodifikation von Nanomaterialein für elektrochemische Anwendungen herausgestellt^[50]. Grund dafür sind einzigartige Nichtgleichgewichtszustände während der Synthese im Plasma, die neue Syntheserouten ermöglichen, welche über konventionelle Methoden nicht erzielt werden können^[51]. Zusätzlich ermöglicht die Anwendung von Plasmatechnologien meist geringere Prozesskosten sowie eine drastische Verringerung von chemischen Abfällen^[50]. Für das Magnetronsputtern, PECVD und auch die plasmagestützte Oberflächenfunktionalisierung werden für die großflächige, gleichmäßige Beschichtung von neuartigen Materialien solche Plasmen genutzt.

Die reaktiven Spezies, die in der Nichtgleichgewichtssynthese neuartiger plasmagestützter Herstellungsmethoden generiert werden, ermöglichen somit auch wieder die Generierung von neuen chemischen Funktionalitäten auf den behandelten Materialien und bieten meist eine gute Adhäsion auf den behandelten Oberflächen^[51]. Es konnte bspw. in Vorarbeiten am INP mittels Magnetronsputtern Nanographit auf keramischen Substraten mit einer Domänengröße von ca. 10-20 nm und einem Anteil von ca. 27 % an sp²-hybridisierten Kohlenstoff erzeugt werden, siehe Abbildung 3.



Abbildung 3: A: REM-Aufnahme von RF magnetrongesputtertem Nanographit auf TiO₂; B: XPS C 1s Bindungsanteile für N-dotiertes Nanographit auf TiO₂.

Ein weiteres wichtiges Beispiel für das geplante Vorhaben stellt die plasmagestützte Oberflächenfunktionalisierung von CNT dar, um die physikalische Anbindung von CNT an das Aktivmaterial zu verbessern. Hier werden Defekte in die CNT Struktur eingebracht und C=C-Bindungen teilweise aufgebrochen, während die elektrische Leitfähigkeit bei gezielter Prozessführung weitestgehend erhalten bleibt. Im Vergleich zu nasschemischen Ansätzen für die Funktionalisierung, z. B. Behandlung in H_2SO_4 , HNO_3 oder H_2O_2 , ist bei Plasmaverfahren zumeist eine bessere Kontrolle gegeben^[52].

Die Nutzung von Plasmen in der Materialsynthese kann verwendet werden, um Oberflächenmodifizierungen durchzuführen ohne die grundlegenden Eigenschaften von Materialien zu verändern^[50,53]. Bspw. weisen im Plasma synthetisierte Polymere typischerweise

einen hohen Vernetzungsgrad auf^[54]. So wurden in Vorarbeiten farbstoffsensitivierte TiO₂-Nanopartikel in plasmapolymerisiertes Polyallylamin eingekapselt (siehe Abbildung 4). Durch die Polymereinkapselung ließ sich die Stabilität des sensitivierten Fotokatalysators unter den Bedingungen der fotokatalytischen Wasserspaltung signifikant steigern^[55].



Abbildung 4: HRTEM Aufnahme (A) und schematische Darstellung von PECVD polymereingekapselten Metallorganokomplex-TiO₂-Nanohybriden (B)^[55].

Über die Funktionalisierung von Oberflächen lassen sich entsprechende Bindungen in den plasmabehandelten Materialien beeinflussen, sodass auch die Löslichkeit von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln durch den Grad der Vernetzung des Polymers über die Syntheseparameter verändert werden kann^[56].

Die Verwendung von Plasmen zur Materialsynthese ist hoch effektiv und umweltfreundlich, erfordert jedoch hohe Investitionskosten. Auf der Industrieskala können durch hohe Produktionsvolumina und die exzellente Prozesskontrolle dennoch wirtschaftlich vorteilhafte Verfahren und Produkte realisiert werden^[50].

2. Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1. AP1 Vorbehandlung von kommerziell verfügbarem Li₂S zur Einstellung der Partikelgröße

(ZBT)

In diesem AP sollte zunächst die Partikelgröße des kommerziellen Lithiumsulfids durch Kugelmahlen in den einstelligen Mikrometerbereich gebracht werden. Hierzu konnten die Mahlparameter, wie Mahldauer, Drehzahl und die Wahl der Mahlkörper variiert werden. Außerdem sollte die Oberfläche des Lithiumsulfids gezielt mit Kohlenstoff modifiziert werden. Dafür standen sowohl Ruß als auch diverse teils funktionalisierte mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) zur Verfügung.

Das Kugelmahlen des reinen Lithiumsulfids führte weder zu einer engeren Partikelgrößenverteilung noch zu Partikeln im einstelligen Mikrometerbereich, sondern bildete inhomogen verteilte Agglomerate.

Durch Kugelmahlen des Lithiumsulfids mit Ruß und MWCNT konnten homogene Mischungen erhalten werden. Die MWCNTs wurden sowohl unfunktionalisiert als auch hydroxid-, amin- und säurefunktionalisiert verwendet. In Zelltests konnten stabile zyklisierbare Kathoden demonstriert werden.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.2. AP2 Preisgünstige Synthese von Li₂S (ZBT)

In diesem AP sollte als Kosten- und Zeitersparnis die Partikelgröße und -morphologie des Lithiumsulfids direkt bei der Synthese eingestellt werden. Hierbei sollte zunächst Lithiumsulfat durch Umsetzung von Lithiumhydroxid/-carbonat mit Schwefelsäure und anschließender Destillation erhalten werden. Durch Reduktion unter Einsatz von Wasserstoff oder organischen Substanzen, wie z. B. Glucose oder Zitronensäure, unter Einfluss von thermischer Energie können so direkt Lithiumsulfid bzw. Lithiumsulfid-Kohlenstoff-Komposite hergestellt werden.

Der Hochtemperatur-Rohrofen wurde erfolgreich eingerichtet und erlaubt nun die Synthese von Lithiumsulfid(-Kohlenstoff-Kompositen).

Es konnte erfolgreich Lithiumsulfat durch Umsetzung von Lithiumhydroxid bzw. Lithiumcarbonat mit Schwefelsäure hergestellt werden. Durch die Destillation konnte die Partikelmorphologie und -größe nicht kontrolliert werden. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit wurde für die Synthese von Lithiumsulfid preisgünstig kommerzielles Lithiumsulfat verwendet.

Sowohl mit dem selbst hergestellten als auch mit dem kommerziellen Lithiumsulfat konnten nach Kugelmahlen mit Glucose im Rohrofen diverse Lithiumsulfid-Kohlenstoff-Komposite synthetisiert werden. Hierbei wurden verschiedene Massenverhältnisse von Lithiumsulfat zu Glucose und sowohl die Mahl- als auch die Syntheseparameter variiert.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.3. AP3 Synthese einer Nanographithülle durch Magnetronsputtern (INP)

In diesem AP sollte zunächst kommerzielles Li_2S durch einen Magnetronsputterprozess mit Nanographit beschichtetet werden. Dafür mussten die Prozessparameter und Reaktoranpassungen so gewählt werden, dass eine möglichst homogene Nanographitschicht erzeugt wird, welche ausreichend leitfähig ist. Mit den ausgewählten Parametern erfolgte ebenso die Beschichtung der im AP2 synthetisierten Li_2S .

Die Optimierung einzelner Reaktorkomponenten wurde realisiert und führte zu einer verbesserten Entnahme und Ausbeute der Probenprodukte. Des Weiteren wurden Anpassungen des Probentellers vorgenommen, wodurch die Probendurchmischung und Homogenität der Beschichtungen gewährleistet werden konnte.

Die Prozessparameter (Eingangsleistung, Behandlungszeit, Prozessdruck) wurden dahingehend eingestellt und untersucht, dass definierte, leitfähige Nanographitschichten entstanden sind.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.4. AP4 PECVD-Synthese von Polymereinkapselungen für Li₂S@C-Hybride (INP)

Das AP4 umfasste die Herstellung der Polymereinkapselung der Li₂S@C-Hybride und -Komposite. Für die Beschichtung wurden drei Monomere ausgewählt: Thiophen, Anilin und Pyrrol. Diese wurden sowohl einzeln als auch als Mischung mittels PECVD-Verfahren und dem Prozessgas Argon in die Plasmazone des Reaktors überführt. Auch hier erfolgte eine Variation der Prozessparameter, wie Eingangsleistung, Behandlungszeit und Druck, wodurch die Schichtdicke und die Funktionalität der plasmapolymerisierten Schichten eingestellt werden konnte. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, dass die Funktionalität der Polymerschichten im Diese Wesentlichen von der Eingangsleistung abhängen. Variation war Untersuchungsgegenstand für die Herstellung der Hybride und Komposite. Löslichkeitsuntersuchungen haben gezeigt, dass die Polymerschichten in unterschiedlichen Lösungsmitteln stabil sind.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.5. AP5 Funktionalisierung von CNT und Herstellung der Li₂S@CNT-Komposite mit

Polymerhülle (INP)

In diesem Arbeitspaket wurde die Oberfläche kommerzieller CNTs durch eine Plasmabehandlung modifiziert, sodass eine stabile Anbindung von Li₂S im Pulvergemisch realisiert werden kann. Eine Funktionalisierung mittels Ar/O₂-Plasmas wurde erreicht, jedoch stellte sich während der Projektlaufzeit ein Defekt in diesem speziellen Reaktor ein, welcher nicht behoben werden konnte. Die Bearbeitung dieses APs konnte deshalb nur mit kommerziellen CNTs ohne Funktionalisierung mittels Plasmas durchgeführt werden.

Die Ziele dieses AP wurden teilweise erreicht.

2.6. AP6 Elektrodenherstellung (ZBT)

2.6.1. AP6.1 Mit Li₂S als Referenz

In diesem AP sollten die in AP1 und AP2 erhaltenen Aktivmaterialien zu Elektroden verarbeitet werden. Hierzu wurde eine Standardpaste aus dem jeweiligen Aktivmaterial und Leitfähigkeitsadditiv (Ruß bzw. MWCNT) mit PVP als Binderpolymer in *N*-Methyl-2-pyrrolidon angesetzt und auf einen kohlenstoffhaltigen Stromabnehmer mit einer Rakel aufgetragen. Unter Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und anschließend Kreiselektroden gestanzt.

Aufgrund der großen Oberfläche der MWCNT musste der Feststoffanteil dieser Pasten herabgesetzt werden um homogene Filme zu erhalten; ebenfalls mit den in AP2 selbst hergestelltem Lithiumsulfid-Kohlenstoff-Kompositen. Mit Ruß und den in AP1 hergestellten Aktivmaterialien konnten auch mit höherem Feststoffanteil homogen Filme gezogen werden.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

2.6.2. AP6.2 Mit funktionalisiertem Li₂S

In diesem AP sollte die Elektrodenherstellung speziell auf die modifizierten Materialien abgestimmt werden. Hierzu wurde wie in AP 6.1 NMP als Lösungsmittel verwendet, um eine Zerstörung der synthetisierten Polymerhüllen zu verhindern.

Aufgrund der unbekannten Eigenschaften der modifizierten Partikel wurden Pasten mit niedrigem Feststoffanteil hergestellt, damit ein zu starkes Verklumpen der Feststoffe verhindert werden konnte. Es wurden exemplarisch Variationen des Anteils an Leitfähigkeitsadditiven durchgeführt. Dies war nur bei einigen Materialien möglich, da nicht überall ausreichend Material für mehrere Ansätze zur Verfügung stand.

Es konnten für alle Materialien stabile und gute zu prozessierende Pasten produziert werden. **Daher wurden die Ziele des AP erreicht.**

2.7. AP7 Elektrochemische Charakterisierung (ZBT)

In diesem AP sollten die Elektroden aus AP6 elektrochemisch charakterisiert werden. Dazu wurden Halbzellen mit Lithium-Folie als Gegenelektrode aufgebaut und mittels Zyklovoltammetrie (CV) und galvanostatischer Zyklisierung (GC) analysiert.

Hierbei zeigt sich, dass das unterschiedlich kugelgemahlene kommerzielle Lithiumsulfid keine verbesserte Zyklenstabilität und Kapazität aufweist. Die Halbzellen mit den diversen MWCNTs zeigen einen deutlich verbesserten Coulomb-Wirkungsgrad im Vergleich zum Ruß, wobei die säurefunktionalisierten MWCNTs die höchsten Kapazitäten bei allen getesteten C-Raten zeigte.

Auch die selbst synthetisierten Li₂S/C-Komposite aus AP2 zeigen sowohl eine bessere Coulomb-Effizient als auch höhere Kapazitäten im Hochstrom- und Langzeittest.

Mit den polymerummantelten Materialien konnten ebenfalls deutlich höhere Kapazitäten und Coulomb-Effizienzen erhalten werden. Mit dem bei 20 W hergestellten Polythiophen und bei 100 W hergestelltem Polythiophen/Anilin konnten besonders gute Resultate erzielt werden.

Die Ziele des AP wurde erreicht.

3. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

3.1. Evaluierung von unterschiedlich funktionalisierten Mehrlagen-CNT für die Verwendung als

Leitfähigkeitsadditiv in Li₂S-Kathoden

In LSB werden Kohlenstoffadditive verwendet, um die elektrische Anbindung des Aktivmaterials an den Stromabnehmer sicherzustellen. Dies ist bei diesem Batterietyp von besonderer Bedeutung, da die Schwefelkomponenten in der Kathode eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. In der Literatur sind daher unterschiedliche Additive beschrieben. Einerseits wird herkömmlich häufig Ruß zu diesem Zweck verwendet, aber auch MWCNT sind hier schon diskutiert worden.^[57] Letztere zeigen eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit und aufgrund der Nadelartigen Struktur eigenen sie sich besonders zur Verbindung von Partikeln. Dies wird verstärkt durch die große Oberfläche, die diese Materialien aufweisen. Zusätzlich können MWCNT auf der Oberfläche funktionelle Gruppen tragen. Diese funktionellen Gruppen sind auch in Bezug auf die Schwefelchemie in der Kathode von Interesse, da die bei der Zellreaktion gebildeten, flüssigen Polysulfide mit den polaren funktionellen Gruppen gut Wechselwirkungen eingehen können, was eine Verringerung der Ausschwemmung aus der Kathode bedeuten könnte.

Es wurden unterschiedlich funktionalisierte MWCNT als Leitfähigkeitsadditive für Li₂S-Kathoden evaluiert. Hierbei dienten Kathoden mit Ruß als Leitfähigkeitsadditiv als Referenz. In dieser Studie wurden sowohl unfunktionalisierte als auch Hydroxy- (OH), Amin- (NH₂) und Carboxy-funktionalisierte (COOH) MWCNT verwendet. Die Kathoden bestanden aus einem Kohlenstoffvlies als Stromabnehmerr und einer Beschichtung aus Li₂S, Leitfähigkeitsadditiv und Polyvinylpyrrolidon als Binder im Verhältnis 80:5:15. Mit diesen Elektroden wurden Knopfzellen gefertigt. Als Gegenelektrode diente elementares Lithium und als Elektrolyt eine Lösung aus 1 M LiTFSI und 0,2 M LiNO₃ in einer 1:1 Mischung aus 1,3-Dioxolan (DOL) und 1,2-Ethylenglycoldimetylether (DME).

Um eine Einschätzung zur Wirkung der MWCNT treffen zu können, wurde ein Hochstromtest mit unterschiedlichen Strombelastung durchgeführt. In Abbildung 5 sind die erreichten Entladekapazitäten bei unterschiedlichen Strombelastungen gezeigt:



Abbildung 5: Darstellung der erreichten Entladekapazitäten bei unterschiedlichen C-Raten von Li₂S-Kathoden mit unterschiedlichen Leitfähigkeitsadditiven.

Hierbei fiel auf, dass sich in Abhängigkeit des verwendeten Leitfähigkeitsadditives die erreichten Kapazitäten nur unwesentlich voneinander unterschieden. Generell schienen Kathoden mit NH₂-funktionalisierten Materialien konstant etwas geringere Kapazitäten zu erzielen, während die Kathoden mit COOH-funktionalisierten MWCNT bei allen C-Raten etwas höhere Kapazitäten erreichten. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich aber auch die generell niedrige Hochstromfähigkeit von LSB. Diese ist vor Allem mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials zu erklären. Abbildung 6 zeigt nun die Darstellung der Coulomb-Effizienzen über die C-Rate:



Abbildung 6: Darstellung der erreichten Coulomb-Effizienzen bei unterschiedlichen C-Raten von Li₂S-Kathoden mit unterschiedlichen Leitfähigkeitsadditiven.

Zunächst zeigte sich der große Unterschied zwischen den Elektroden, bei denen Ruß als Leitfähigkeitsadditiv verwendet wurde und denen mit den MWCNTs auf. Die Elektroden mit Ruß erreichten nur Coulomb-Effizienzen um 70 %, was auf viele Nebenreaktionen in der Zelle hindeutet. Hier könnte unter anderem auch der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus eine entscheidende Rolle spielen. Proben mit MWCNTs erreichten hingegen gerade bei niedrigen und mittleren Strombelastungen Coulomb-Effizienzen über 95 %. Hierbei zeigten Kathoden mit COOH-funktionalisierten MWCNT noch bis 5 C eine hohe Coulomb-Effizienz. Dies führte zu der Entscheidung, für die Aktivmaterialmodifikation die COOH-funktionalisierten MWCNTs zu verwenden.

3.2. Einfluss eines Kugelmahlverfahrens auf Partikelgröße und -morphologie von Li₂S

Eine weitere Möglichkeit den elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Li₂S-Partikeln zu erhöhen, ist die Reduzierung der Partikelgröße.^[16] Dafür wurde das kommerziell verfügbare Li₂S in der Kugelmühle mit unterschiedlichen Mahlparametern gemahlen. Die Partikelgröße der erhaltenen Proben wurde mittels statischer Lichtstreuung (SLS) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Probonnamo	Mahlparameter	Kugeldurchmesser	Partikelgröße D50		
Fiobenname	Maniparameter	Rugeluurenmessei	Vor USB	Nach USB	
Li₂S	-	-	14,9 µm	11,0 µm	
Li ₂ S _{600,1}	5x 5 min bei 600 rpm	1 mm	282,5 µm	30,6 µm	
Li ₂ S _{600,5}	5x 5 min bei 600 rpm	5 mm	20,9 µm	17,5 µm	
Li ₂ S _{1000,1}	5x 5 min bei 1000 rpm	1 mm	642,1 µm	8,6 µm	
Li ₂ S _{1000,5}	5x 5 min bei 1000 rpm	5 mm	670,1 μm	112,5 µm	

Taballa 1, Drahannaman		neverseter und Dertikal	wällan var und nach	I litra a a hall ha ha ndluna
Tabelle 1: Propennamen.	zugenorige mani	Darameter und Partikei	uroisen vor und nach	ultraschalibenandlund.
				<u>.</u>

Wie in Tabelle 1 gezeigt, war die Partikelgröße aller Proben nach dem Kugelmahlen deutlich größer als die der unbehandelten Probe. Das kommerzielle Li₂S wies eine durchschnittliche Partikelgröße von 14,9 µm auf, wohingegen die Partikelgröße der bei 600 rpm gemahlenen Proben bei 282,5 µm (1 mm Kugeln) bzw. bei 20,9 µm (5 mm Kugeln) lagen. Dies ist auf die höhere Schlagenergie der größeren Kugeln zurückzuführen. Beim Mahlen mit 1000 rpm war die Partikelgröße mit 642,1 µm (1 mm Kugeln) bzw. 670,1 µm (5 mm Kugeln) nochmals deutlich größer. Hier sorgte die deutlich höhere Anzahl an Schlagereignissen und ebenfalls die höhere Schlagenergie für stärkere Agglomeration. Die gleichen Tendenzen der Partikelgrößen ließen sich auch nach Ultraschallbehandlung der Proben verifizieren.

Mit allen Proben konnten erfolgreich homogene Filme hergestellt werden. Dafür wurden Dispersionen aus 80 % Aktivmaterial (Li₂S), 15 % Binder (PVP) und 5 % Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) in NMP hergestellt, mithilfe eines Gießkastens auf ein Kohlenstoffvlies aufgetragen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die ausgestanzten 13 mm Kreiselektroden wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 7 gezeigt.



Abbildung 7: REM-Aufnahmen (300-fache Vergrößerung) der Elektroden mit in Tabelle 1 aufgelisteten Proben.

Die in Abbildung 7 gezeigten REM-Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der mittels SLS ermittelten Partikelgrößen. Auch hier war die Elektrode mit der Probe $Li_2S_{600,5}$ vergleichbar mit der Elektrode des unbehandelten Li₂S. $Li_2S_{600,1}$ zeigte kleinere Agglomerate wohingegen die Elektroden mit den bei 1000 rpm gemahlenen Proben deutlich größere Agglomerate aufwiesen.

Mit diesen Elektroden wurden Knopf- und T-Zellen gefertigt. Als Gegenelektrode (und Referenzelektrode) diente auch hier elementares Lithium und als Elektrolyt eine Lösung aus 1 M LiTFSI und 0,2 M LiNO₃ in einer 1:1 Mischung aus DOL und DME.

In Abbildung 8 sind die Entladekapazitäten der beschriebenen Proben über die Strombelastung aufgetragen:



Abbildung 8: Entladekapazität gegen C-Rate der Elektroden mit in Tabelle 1 aufgelisteten Proben

Alle Batteriezellen mit den gemahlenen Proben zeigten höhere Entladekapazitäten als die Batteriezellen mit dem unbehandelten Li₂S. Hierbei waren die Kapazitäten der Zellen mit dem bei 1000 rpm gemahlenen Li₂S am höchsten. Dies weist daraufhin, dass kleinere Partikel nicht zu einer besseren Aktivmaterialausnutzung führen und auch bei höheren Strömen über 1 C nichtzwangsläufig zu einem besseren Kapazitätserhalt führen als größere Partikel. Allerdings könnte es sich bei den bei 1000 rpm gemahlenen Proben auch um Agglomerate handeln, die während der Pastenherstellung zu kleineren Partikeln aufgebrochen wurden.

Aufgrund des manuellen Auftragens der Elektrodenpaste auf den Stromabnehmer, wiesen die unterschiedlichen Ansätze signifikante Abweichungen in der Aktivmaterialbeladung (ma) auf. Um diesen Einflussfaktor zu untersuchen, wurden Zyklovoltammogramme (CV) von Elektroden unterschiedlicher Beladung aufgenommen. Bei der Aufnahme der CVs wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 50 µV s⁻¹ und die in Tabelle 2 dargestellten Umkehrpotentiale verwendet.

Tabelle 2: Übersicht über	die Anfangs-, End- und	Umkehrpotentiale der	CV-Messungen.
---------------------------	------------------------	----------------------	---------------

Zyklus	Umkehrpotentiale [V vs. Li/Li ⁺]
1	OCV - 4,0 - 1,8 - 2,0
2	2,0-3,0-1,8-2,0
3	2,0-3,0-1,8-2,0

In Abbildung 9 ist nun der erste Zyklus der CVs dargestellt:



Abbildung 9: CV des ersten Zyklus von Elektroden unterschiedlicher Aktivmaterialbeladung (ma).

Die Grafik zeigt den ersten Lade- und Entladevorgang. Ab 3,4 V wird Li₂S zuerst zu kurzkettigen Polysulfiden oxidiert (erster Peak) und diese werden anschließend weiter zu langkettigen Polysulfiden und schlussendlich zum Schwefel oxidiert (zweiter Peak). Beim Entladen wird Schwefel ab ca. 2,4 V zu Polysulfiden (Li₂S_x, x = 3; 4; 6; 8) reduziert und diese weiter bei 2,0 V zu den festen Sulfiden Li₂S₂ und schließlich zu Li₂S.

Es ist der klare Trend zu erkennen, dass mit zunehmender Aktivmaterialbeladung die erhaltene Kapazität (Integral des Stroms über den Potentialbereich) sowohl bei der Oxidation (positiver Strom) als auch bei der Reduktion (negativer Strom) abnahm. Des Weiteren verschoben sich die Oxidationspeaks bei höherer Beladung zu höheren Potentialen. Dies deutet auf eine schlechtere elektrische Anbindung des isolierenden Aktivmaterials hin, weswegen mehr Energie zum Laden benötigt wird. Somit sind die in Abbildung 8 gezeigten Kapazitäten mit einer hohen Unsicherheit behaftet, da auch hier große Unterschiede in der Aktivmaterialbeladung vorlagen.

3.3. Synthese und Charakterisierung von Li₂S/Kohlenstoff-Kompositen

Eine effektive Methode zur Herstellung des Aktivmaterials Li₂S ist die carbothermische Reduktion von Lithiumsulfat (Li₂SO₄)^[58]. Als Kohlenstoffpräkursor diente Glucose^[59]. Für ausreichenden Kontakt und zur Homogenisierung wurden Li₂SO₄ und Glucose vor der Reaktion kugelgemahlen. Im Hochtemperatur-Rohrofen (800 °C) wurde das Gemisch unter Argon-Atmosphäre gemäß folgender Gleichung umgesetzt.

$$Li_2SO_4 + x C \rightarrow Li_2S + x CO_{4/x}$$
 Gleichung 3

Hierbei wird die Glucose zunächst unter Freigabe von Wasser und Kohlenstoffoxiden zu einem Teil in elementaren Kohlenstoff zersetzt. Mittels Thermogravimetrie konnte dieser Anteil auf etwa 20 wt% bestimmt werden (s..Abbildung 10).



Abbildung 10: Thermogravimetrische Messung von Glucose in Ar-Atmosphäre.

Der Kohlenstoff wird zu Kohlenstoffmonoxid bzw. -dioxid oxidiert, während der sechswertige Schwefel des Lithiumsulfats zum vierwertigen Schwefel umgesetzt wird. Mit Variation des Verhältnisses von Lithiumsulfat zu Glucose konnten so Lithiumsulfid-Kohlenstoff-Komposite (Li₂S@C) mit unterschiedlichem Kohlenstoffanteil hergestellt werden. In Tabelle 3 sind die Anteile der Edukte Lithiumsulfat und Glucose und der daraus resultierende Kohlenstoffanteil im erhaltenen Komposit dargestellt.

Probenname	Anteil Li ₂ SO ₄	Anteil Glucose	Anteil C im
	[wt%]	[wt%]	Komposit [wt%]
Li ₂ S (40%)	40	60	19,40
Li ₂ S (45%)	45	55	15,34
Li ₂ S (47,5%)	47,5	52,5	9,40
Li₂S (50%)	50	50	4,55
Li ₂ S (60%)	60	40	1,15

Tabelle 3: Probennamen der Li₂S@C-Komposite und deren Kohlenstoffanteil ermittelt mit Elementaranalyse.

Hier korreliert der Glucose-Anteil im Gemisch der Edukte mit dem Kohlenstoff-Anteil im synthetisierten Li₂S@C-Komposit. Mit zunehmenden Glucose-Anteil steigt auch der Kohlenstoff-Anteil im Komposit.

Zur Überprüfung der vollständigen Umsetzung des Li₂SO₄ zu Li₂S wurden Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Pulver aufgenommen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 11 gezeigt und mit Referenzen von Li₂S, Li₂SO₄ und LiOH unterlegt.



Abbildung 11: Pulverröntgendiffraktogramme einiger Li₂S@C-Komposite gemessen mit Cu-K_α-Strahlung.

Die Reflexe für Li₂S wurden in allen Proben detektiert, somit konnte in jedem Fall Lithiumsulfid erfolgreich synthetisiert werden. Das Diffraktogramm der Probe Li_2S (60%) zeigte jedoch ebenfalls Reflexe bei 20 = 22°, die sich dem Edukt Lithiumsulfat zuordnen lassen. Hier reichte der Glucose-Anteil somit nicht zur vollständigen Umsetzung zu Li₂S aus. Die Reflexe bei 20 = 33° der beiden Proben Li_2S (40%) und Li_2S (45%) konnten LiOH zugeordnet werden. Diese Verunreinigung ist damit zu erklären, dass die Probe während des Transports nicht vollständig von der Umgebungsatmosphäre geschützt war und somit Teile des Produkts mit Wasser reagieren konnten. Da keine Reflexe einer Kohlenstoffphase im Diffraktogramm erkennbar waren, kann davon ausgegangen werden, dass der Kohlenstoff amorph vorliegt.

Des Weiteren wurden die Proben nach der Synthese mit dem REM untersucht. Die erhaltenen Bilder sind nachfolgend gezeigt.



Abbildung 12: REM-Aufnahmen synthetisierter Li₂S@C-Komposite bei 5000x Vergrößerung.

Die beiden vollständig zu Li₂S umgesetzten Komposite Li_2S (40%) und Li_2S (50%) zeigten eine blumenkohlartige Morphologie, wobei bei höherem Kohlenstoff-Anteil (Li_2S (40%)) diese Struktur größer war. Beim nicht vollständig umgesetzten Li_2S (60%) waren kleinere kantigere Strukturen zu erkennen, die auf die Anwesenheit von Li₂SO₄ hindeuten, das in seiner Reinform große kantige Kristalle ausbildet.

Ein Teil aller synthetisierten Materialien wurde nach der Synthese zum Homogenisieren nochmals kugelgemahlen. Alle Materialien wurden in Dispersionen aus 80 % Aktivmaterial (Li₂S@C-Komposite), 15 % Binder (PVP) und 5 % Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) in NMP verarbeitet mithilfe eines Gießkastens auf ein Kohlenstoffvlies aufgetragen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die mit den kugelgemahlenen Proben hergestellten Dispersionen waren deutlich viskoser und führten zu homogeneren Filmen. Mit den ausgestanzten 13 mm Kreiselektroden wurden galvanostatische Zyklisierungen in Knopfzellen (Halbzellen gegen Lithium) durchgeführt. Nach einem Formierungszyklus bei C/20 wurden je fünf Zyklen bei C/10, C/5, C/2, 1C, 2C und wieder bei C/10 durchgeführt bevor die Zellen über 200 Zyklen bei 1C einen Langzeittest durchliefen. Die Resultate sind in Abbildung 13 dargestellt:



Abbildung 13: Vergleich von Entladekapazitäten der Li₂S@C-Komposite; BM: kugelgemahlen.

Bei allen Proben führte die Homogenisierung des Aktivmaterials mittels Kugelmahlen zu höheren Kapazitäten während der Zyklisierung. Dies ist auf die Zerschlagung von größeren Agglomeraten und die bessere elektrische Anbindung der erhaltenen kleineren Partikel zurückzuführen. Die geringsten Kapazitäten wurden hier bei den Elektroden mit Li_2S (60%) beobachtet. Da bei dieser Probe nicht alles Li₂SO₄ zu Li₂S umgesetzt wurde, ist der Anteil an elektrochemisch aktivem

Material im Verhältnis zu den anderen Materialien geringer, was die deutlich geringere Kapazität erklärt. Die höchste Entladekapazität von 534 mAh g⁻¹ im ersten Zyklus des Langzeittests wurde bei der Probe Li_2S (40%) BM erreicht. Hierbei führt der hohe Kohlenstoffanteil von 19,40 % zu einer guten elektrischen Anbindung des Aktivmaterials an den Stromabnehmer und eine verbesserte Ausnutzung des Li₂S. Die Probe Li_2S (50%) BM erreicht mit einem Kohlenstoffanteil von 4,55 % eine Anfangskapazität von 482 mAh g⁻¹. Trotz des höheren Anteils an Li₂S werden somit geringere Kapazitäten erreicht. Allerdings liegt der Kapazitätserhalt nach 200 Zyklen hier bei 93,2 % im Gegensatz zu 91,6 % bei Li_2S (40%) BM.

Abschließend wurden noch Zyklovoltammogramme von kommerziellem Li₂S und Li₂S (50%) BM aufgenommen. Mit diesen Messungen sollte aufgeklärt werden, ob die strukturellen Unterschiede, die oben beschrieben sind, auch Einfluss auf die elektrochemischen Reaktionen haben. Im ersten Zyklus (Abbildung 14) zeigte sich nun, dass die Oxidationsreaktion im Falle des kommerziellen Materials nicht beendet scheint, da nach dem Peak noch eine deutliche Steigung zu sehen ist. Diese wurde dann aber durch das Umkehrpotential abgebrochen. Dies deutet darauf hin, dass ein großer Teil der Oxidationsreaktion zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen war. Das CV wird jedoch nicht zu höheren Potentialen gefahren, da dort der Elektrolyt nicht mehr stabil ist und somit andere Nebenreaktionen zu erwarten sind, die dann nicht von der Zellreaktion zu trennen sind und Schäden an den Elektroden verursachen können. Die Kathode mit Li₂S (50%) BM zeigte ein anderes Verhalten. Hier war der Oxidationspeak deutlich größer, aber die Reaktion scheint beim Erreichen des Umkehrpotentials abgeschlossen zu sein. In der Reduktion lag nun die erste Reaktion von Schwefel zu langkettigen Polysulfiden bei beiden Proben beim gleichen Potential. Die zweite Reaktion zu Li₂S fand jedoch im Falle des synthetisierten Li₂S bei einem etwas höheren Potential statt. Das ist ein Zeichen für eine verbesserte elektrische Anbindung, die mit dem Kohlenstoffanteil im Aktivmaterial zu erklären ist.



Abbildung 14: CV des ersten Zyklus von Li₂S-Kathoden mit synthetisiertem und kommerziellem Li₂S als Aktivmaterial.

Im zweiten Zyklus (Abbildung 15) zeigten beide Proben ein vergleichbares Oxidationsverhalten. In diesem Zyklus waren nun die beiden Reduktionspeaks des synthetisierten Materials bei höheren Potentialen. Auch hier sorgt wohl der höhere Kohlenstoffanteil für eine bessere elektrische Anbindung und somit für einen geringeren Energiebedarf für das Ablaufen der Reaktion.



Abbildung 15: CV des zweiten Zyklus von Li $_2$ S-Kathoden mit synthetisiertem und kommerziellem Li $_2$ S als Aktivmaterial.

3.4 Elektrochemische Charakterisierung

kommerziellem Li₂S

Zunächst wurde eine Probe kommerzielles Li₂S mit plasmapolymerisiertem Thiophen beschichtet (Li₂S+ppThio) (Abbildung 16). Mit dem so modifizierten Li₂S wurden jedoch bei 1 C nur Kapazitäten bis zu 300 mAh g⁻¹ erreicht. Die niedrigen Kapazitäten der Zellen sind mit einer geringen Leitfähigkeit des Polymers zu erklären, die dazu beiträgt, dass nicht das komplette Li₂S elektrisch kontaktiert ist. Daher wurde vor der Polymerbeschichtung noch eine nanoskalige Kohlenstoff-Schicht mittels Magnetronsputtern auf das Li₂S aufgetragen, die für eine bessere elektrische Anbindung sorgen sollte (Li₂S+NanoC+ppThio). Die so hergestellten Kathoden zeigten eine deutliche Verbesserung der Entladekapazität. Ebenso ist die Reproduzierbarkeit der Zellen besser, was auf eine größere Homogenität auf Partikelebene hindeutet. Auffällig war jedoch, dass die Coulomb-Effizienzen der Kathoden mit beschichtetem Aktivmaterial geringer waren und zudem noch über die 200 Zyklen bei 1 C degradierten. Dieses Verhalten wurde auf elektrochemisch aktive Gruppen in der Beschichtung zurückgeführt, die während des Zellbetriebs noch abreagieren können.



Abbildung 16: Auftragung der Kapazität und Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl von Proben mit kommerziellem Li₂S und mit plasmapolymerisiertem Thiophen beschichteten Li₂S sowie mit kommerziellem Li₂S, Nanokohlenstoff und plasmapolymerisiertem Thiophen beschichtet.

Aufgrund der schlechten Coulomb-Effizienz wurde eine Thiophen-Beschichtung mit einer erhöhten Plasma-Eingangsleistung appliziert. Durch die erhöhte Leistung bestand die Vermutung, dass dann weniger instabile Gruppen im Polymer enthalten sind. Die damit erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 17 gezeigt.



Abbildung 17: Darstellung der galvanostatischen Zyklisierung von Kathoden mit Li₂S+NanoC+ppThio 20 W, Li₂S+NanoC+ppThio 50 W und Li₂S+NanoC+ppThio 20 W (sandwich).

Die Verwendung einer Beschichtung mit höherer Plasma-Eingangsleistung (Li₂S+NanoC+ppThio 50 W) führte zu einem stärkeren Kapazitätsverlust im Langzeittest, die Coulomb-Effizienz hingegen war höher und konstanter. Dies deutet einerseits auf weniger reaktionsfähige Gruppen im Polymer hin, andererseits könnten weniger reaktive Gruppen im Polymer auch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen Polymer und Aktivmaterial schwächen. Das könnte bei der Rekristallisation von Li₂S während dem Zyklisieren Stellen verursachen, die schlechter elektrisch angebunden sind.

Ein weiterer Ansatz war die Applizierung einer zweiten Kohlenstoff- und Polymerschicht zur Verstärkung der schützenden Effekte der Polymerhülle und zur Verbesserung der elektrischen Anbindung des Aktivmaterials (Li₂S+NanoC+ppThio 20 W (sandwich)). Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 unten dargestellt. Hier zeigte sich, dass die Reproduzierbarkeit bei der doppelten Modifikation geringer ist. Dies deutet wiederum auf eine inhomogenere Struktur hin. Die erreichten Kapazitäten und Coulomb-Effizienzen sind vergleichbar. Daraus folgt, dass eine dickere Schicht weder einen positiven noch negativen Effekt auf die Zyklenstabilität hat.

Bei den bisherigen Materialmodifikationen ließ sich mit der Verwendung von nanoskaligem Kohlenstoff eine Verbesserung der Kapazität erreichen. Es handelte sich bei einer C-Rate von 1 C trotz der Modifikation um lediglich 46 % der theoretischen Kapazität. Dies deutet darauf hin, dass immer noch große Anteile des Aktivmaterials elektrisch nicht ausreichend kontaktiert sind.

Daher wurde auf Basis von kommerziellem Li₂S ein weiterer Versuch der Materialmodifikation durchgeführt. Hier wurde zunächst eine Mischung von Li₂S und säurefunktionalisierten MWCNTs mittels Kugelmühle hergestellt. Diese wurde anschließend mit einer Mischung aus Thiophen/Anilin plasmapolymerschichtet (ppThio/Ani). Hierbei wurden Plasma-Eingangsleistungen von 50 W und 100 W getestet, um morphologische und chemische Unterschiede durch unterschiedliche Plasma-Eingangsleistungen mitbetrachten zu können. Abbildung 18 zeigt nun die Ergebnisse der CV-Messungen von Kathoden mit einerseits kommerziellem Li₂S als Aktivmaterial, als auch mit den MWCNTs und Polymerbeschichtung modifizierten Materialien:



Abbildung 18: CV des ersten Zyklus von Kathoden mit kommerziellem Li $_2$ S und mit Li $_2$ S/MWCNT mit plasmapolymerisiertem Thiophen/Anilin.

Durch die Materialmodifikationen konnte das Oxidationspotential stark verringert werden. Dies ist ein erstes Indiz für eine deutliche Verbesserung der elektrischen Kontaktierung des Aktivmaterials. Ebenso änderten sich auch die Peakformen bei der Oxidation. Also scheint auch ein anderer elektrochemischer Mechanismus vorzuliegen. Eine Erklärung hierfür ist, dass durch die funktionalisierten MWCNTs und das Plasmapolymer die chemische Umgebung des Aktivmaterials so verändert wurde, dass andere Zwischenprodukte der Zellreaktion stabilisiert werden. Der Reduktionsvorgang ähnelte nun mehr dem der Referenzelektrode. Einzig erscheint nun zwischen den beiden oben beschriebenen Reduktionsvorgängen ein Dritter bei ca. 2,1 V. Dieser wird in der Literatur mit der Bildung von Li₂S₄ verbunden.^[60] Dies ist wiederum ein Zeichen für einen veränderten Reaktionsmechanismus und die Stabilisierung anderer Zwischenprodukte.

Weiterführend wurden mit den Kathoden galvanostatische Zyklisierungsexperimente durchgeführt. Zunächst wurde ein Hochstromtest bis 2 C vorgenommen, dessen Ergebnisse in Abbildung 19 grafisch dargestellt sind:



Abbildung 19: Darstellung der Entladekapazitäten und der Coulomb-Effizienz über die Strombelastung von kommerziellem Li₂S und Li₂S/MWCNT mit plasmapolymerisiertem Thiophen/Anilin.

Die Materialien mit MWCNT und Polymerbeschichtung erreichten bei allen C-Raten höhere Kapazitäten, als die Referenzprobe. Der konstante Rückgang mit steigender Strombelastung konnte jedoch nicht verhindert werden, was auf die sehr träge Reaktionskinetik der Entladereaktion zurückzuführen ist.^[61] Die deutlichste Verbesserung trat mit dem Polymer auf, das mit einer Plasma-Eingangsleistung von 50 W hergestellt wurde. 50 W Eingangsleistung scheinen hier einen guten Mittelwert darzustellen, um einerseits ein stabiles Polymer herzustellen und andererseits keine weiteren Komponenten des Aktivmaterials durch Fragmentierung zu beschädigen. Auch in der Coulomb-Effizienz zeigte sich dieses Material deutlich stabiler, als die Referenz und die Probe, die bei 100 W beschichtet wurde. So konnten hier Werte von ca. 99 % erreicht werden, was für LSB einen guten Wert darstellt, da durch Elektrolytzersetzung an der Anode und den Shuttle-Mechanismus konstant Nebenreaktionen zu erwarten sind.^[62] Aus dieser Überlegung folgt auch die Vermutung, dass durch die Beschichtung der Shuttle-Mechanismus reduziert werden konnte.

Im anschließenden Langzeittest über 200 Zyklen bei 1 C konnte der gewonnene Eindruck bestätigt werden (Abbildung 20). So zeigten die modifizierten Materialien sowohl eine deutlich verbesserte Coulomb-Effizienz aber auch eine höhere Entladekapazität. Auch hier war der Effekt bei der Probe mit bei 50 W Plasma-Eingangsleistung hergestelltem Aktivmaterial besonders deutlich. So konnte hier eine Kapazität von 54 % der theoretischen Kapazität erhalten werden, was eine Verbesserung um 8 % darstellt. Beim Vergleich der beiden modifizierten Materialien fällt zudem auf, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (Fehlerbalken) bei der 50 W Probe deutlich höher war. Dies verstehen wir als weiteres Anzeichen, dass bei der Materialmodifikation nur eine homogene Schicht aufgebracht wurde, aber keine größeren Schäden durch Fragmentierung auftraten.



Abbildung 20: Darstellung der Entladekapazitäten und der Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl von kommerziellem Li₂S und Li₂S/MWCNT mit plasmapolymerisiertem Thiophen/Anilin.

Abschließend wurden die während der Formierung (1. Zyklus) und des Hochstromtests gewonnenen Daten der einzelnen Zyklen genauer betrachtet (Abbildung 21). Hierbei fiel zunächst bei der Formierung bei 0,05 C auf, dass die Aktivierung, wie im CV auch schon beobachtet, zwischen3,2 V und 3,4 V und nicht erst bei 3,6 V abläuft. Ebenso waren die Ladespannungen bei höher Strombelastung mit modifiziertem Material deutlich geringer. Eine weitere Beobachtung war, dass bei höheren Strombelastungen das erste Plateau der Reduktion nicht mehr definiert ausgebildet wird. Stattdessen wurde direkt ein konstant fallender Spannungsverlauf beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen höheren Strömen die gebildeten Polysulfide direkt weiterreagieren können und sich so ein Mischpotential einstellt, dass mit zunehmendem Reaktionsfortschritt einen immer niedrigeren Wert aufweist. Auffällig ist hier, dass der Effekt bei der Referenz am stärksten ausgeprägt ist, während der Kurvenverlauf bei den modifizierten Aktivmaterialien auch bei 2 C noch Ansätze des Plateaus zeigte.

Zuletzt lässt sich über diesen Modifikationsweg feststellen, dass deutliche Kapazitätsverbesserungen erreicht werden und Nebenreaktionen verringert werden konnten. Die so entwickelten Materialien stellen eine Säule für weiterführende Studien da und würden sich als Ausgangspunkt für einen Vollzellenentwicklung eignen, da eine ausreichende Zyklenstabilität vorliegt.



Abbildung 21: Kapazität-Spannungssprofile bei unterschiedlichen C-Raten von Kathoden mit kommerziellem Li₂S, MWCNT ppThio/Ani 100 W und MWCNT ppThio/Ani 50 W.

3.5. Elektrochemische Charakterisierung plasmapolymerbeschichteter Proben mit synthetisiertem Li₂S

Die zweite Route zur Materialmodifikation in diesem Projekt basiert auf synthetisiertem Li₂S, das zunächst mit nanoskaligem Kohlenstoff besputtert und anschließend mit dem Plasma-Polymer beschichtet wurde. Beim Vergleich der Kapazitäten ist nun zu berücksichtigen, dass nicht das gesamte Aktivmaterial aus Li₂S besteht, sondern durch die Synthese (siehe Abschnitt 3.3) und anschließende Beschichtung ebenfalls Kohlenstoff und Polymer enthält, weswegen die theoretische Kapazität nicht erreicht werden kann.

Zunächst werden CVs von Kathoden gezeigt (Abbildung 22, Abbildung 23), deren Aktivmaterial mit im Plasma polymerisiertem Thiophen beschichtet wurden. Hier wurden direkt zwei unterschiedliche Plasma-Eingangsleistungen gewählt. Im ersten Zyklus zeigte das bei 20 W beschichtete Li₂S ein ähnliches Oxidationspotential wie die Referenz. Der Unterschied lag hier jedoch darin, dass der Oxidationspeak der beschichteten Probe deutlich früher mit einer leichten Steigung begann, als im Falle der Referenz. Die Beschichtung scheint also einen Einfluss auf die elektrochemischen Reaktionen zu haben. Kathoden, die bei 50 W beschichtet wurden, zeigten jedoch ein völlig anderes Bild. Hier scheint eine stärkere Veränderung des elektrochemischen Ablaufes vorzuliegen, da mehrere Peaks erkennbar waren und der größte Peak im Potentialfenster der Messung nicht mehr vollständig abgebildet werden konnte. Die Reduktionspeaks aller drei Proben fanden nun bei denselben Potentialen statt. Dies lässt den Schluss zu, dass der Effekt durch die aufgebrachten Beschichtungen hauptsächlich während des Oxidations- also Ladeprozesses wirkt.



Abbildung 22: CV des ersten Zyklus von Elektroden mit synthetisiertem Li₂S und mit plasmapolymerisiertem Thiophen- beschichtetem synthetisiertem Li₂S.

Im zweiten Zyklus war das Oxidationspotential, wie üblich für Li₂S-Kathoden, deutlich zu niedrigeren Potentialen verschoben, da das Li₂S nur im ersten Zyklus aktiviert werden muss.^[63] In allen anschließenden Zyklen verhält sich eine Li₂S-Kathode wie eine Schwefel-Kathode. Während nun bei der Referenz ein Oxidationspeak zu erkennen war, zeigten die modifizierten Aktivmaterialien zunächst einen Peak bei niedrigerem Potential und dann eine Schulter bei einem ähnlichen Potential, wie der Peak der Referenz. Es scheinen also Zwischenprodukte stabilisiert zu werden, die zunächst gebildet werden, bevor die abschließende Umsetzung zu Schwefel stattfinden kann.



Abbildung 23: CV des zweiten Zyklus von Elektroden mit synthetisiertem Li₂S und mit plasmapolymerisiertem Thiophen-beschichtetem synthetisiertem Li₂S.

Zusätzlich wurden noch Beschichtungen mit einer 1:1 Mischung von Thiophen und Anilin durchgeführt. Die Wahl der Monomere wurde getroffen, da beide elektrisch leitfähige Polymere bilden können. In Abbildung 24 ist die Langzeitzyklisierung von Halbzellen mit Aktivmaterial, das mit Thiophen bzw. mit Thiophen/Anilin beschichtet wurde, gezeigt:



Abbildung 24: Darstellung der Entladekapazität und Coulomb-Effizienz über die Zyklenzahl von synthetisiertem Li₂S, Li₂S und mit plasmapolymerisiertem Thiophen- und Thiophen/Anilin-beschichtetem synthetisiertem Li₂S.

Es zeigte sich, dass die erreichten Kapazitäten der mit 50 W ppThiophen beschichteten Probe deutlich unter der Referenz lagen. Dies deutet darauf hin, dass bei der höheren Plasmaleistung, durch den höheren Energieeintrag, Teile des Aktivmaterials nicht mehr erreichbar oder abreagiert sind. Die Proben, die hingegen bei 20 W ppThiophen beschichtet wurden und beide Mischpolymer-Beschichtungen erreichten zu Beginn eine Entladekapazität über 600 mAh g⁻¹, was eine deutliche Verbesserung zum synthetisierten Li₂S darstellt. Ebenso konnte so die Coulomb-Effizienz bei diesen Proben über 98 % dauerhaft stabilisiert werden. Erklärbar ist diese Verbesserung durch eine homogene Beschichtung, die einerseits eine Ausschwemmung von Aktivmaterial durch den Polysulfid-Shuttle verhindert und andererseits keine elektrisch isolierende Barriere darstellt, die einen Verlust an nutzbarem Aktivmaterial bewirken würde.

Mit diesen Zellen wurde ebenso ein Hochstromtest durchgeführt (Abbildung 25). Bei der Betrachtung der erreichten Entladekapazitäten in Abhängigkeit vom angelegten Strom zeigte sich, dass auch hier die bei 50 W ppThiophen beschichtete Probe geringere Kapazitäten als die Referenz aus synthetisiertem Li₂S erreichte. Dies bestätigt den Eindruck, dass die höhere Plasma-Eingangsleistung Beschädigungen im Aktivmaterial hervorruft, was zu einer geringeren Kapazität und auch Coulomb-Effizienz führte. Die bei 20 W ppThiophen beschichteten Proben und die Mischpolymer-Materialien, die für 1 h bzw. 0,5 h beschichtetet wurden, erreichten bei 0,1 C eine Kapazität zwischen 714 mAh g⁻¹ und 781 mAh g⁻¹, was eine Verbesserung von mindestens 110 mAh g⁻¹ darstellte. Die reine Thiophenbeschichtung bei 20 W erreichte bei 2 C mit 599 mAh g⁻¹ noch 51 % der theoretischen Kapazität. Die Mischpolymere als Thiophen und Anilin verhielten sich hier, unabhängig von der Beschichtungsdauer sehr ähnlich und zeigten mit 724 mAh g⁻¹ (0,1 C) und 577 mAh g⁻¹ etwas niedrigere Kapazitäten, als die reine Thiophenbeschichtung. Allerdings betrug auch hier der reversible Kapazitätsverlust lediglich 20 %. Die beschriebenen Ergebnisse deuten auf eine deutlich verbesserte elektrische

Kontaktierung des Aktivmaterials hin. Die erreichten Coulomb-Effizienzen waren auch bei den Materialien am höchsten, die die höchsten Entladekapazitäten erreichten. Daraus kann gefolgert werden, dass bei der Thiophenbeschichtung (20 W) und den beiden Mischpolymerbeschichtungen auch der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus am effektivsten unterdrückt wurde.



Abbildung 25: Auftragung der erreichten Entladekapazitäten und der Coulomb-Effizienz der unterschiedlich modifizierten Materialien über die angelegte C-Rate.

Abschließend sollen nun noch die Spannungsprofile der Zellreaktionen bei unterschiedlichen C-Raten beschrieben werden (Abbildung 26). Hier ist auffällig, dass die die Ladespannungen im ersten Zyklus (0,05 C) aller modifizierten Materialien unter der der Referenz lagen. Die bei 50 W ppThiophen beschichtete Probe zeigte die größte Differenz. Ein Aspekt könnten hier Nebenreaktionen sein, die auch bei niedrigeren Potentialen ablaufen. In den folgenden Zyklen bei höheren C-Raten lag nun diese Probe ähnlich wie die Referenz immer bei deutlich höheren Ladespannungen als die übrigen modifizierten Materialien. Alle anderen beschichteten Proben zeigten ein von der Referenz unterschiedliches Entladeverhalten bei den höheren C-Raten 1 C und 2 C. Hier zeigte sich zwar im ersten Plateau zunächst kein Unterschied. Nach dem ersten Plateau fiel die Spannung der Referenz und ppThiophen (50 W) nun deutlich schneller ab als bei den drei anderen Proben. Der große Unterschied findet sich nun im zweiten Plateau. Hier bildet sich bei der Referenz bei 2 C kein Plateau mehr aus, sondern die Spannung fällt direkt weiter ab. Dies ist ein Zeichen für eine nicht ausreichende elektrische Anbindung, um bei dieser Strombelastung noch ausreichend Ladung zum Aktivmaterial zu transportieren. Die anderen Proben zeigten hingegen noch ein sehr deutliches Plateau. Wobei ppThio/Ani 1 h auf eine etwas geringere Kapazität kommt als Thio/Ani 0,5 h. Hier könnte es eine Rolle spielen, dass durch eine längere Beschichtungszeit auch eine dickere Polymerschicht entsteht, die also auch für den elektrischen Kontakt eine größere Barriere darstellt.



Abbildung 26: Kapazität-Spannungsprofile der Proben Thio 20 W, Thio 50 W, Thio/Ani 0,5 h, Thio/Ani 1 h und der synthetisiertem Li₂S als Referenz bei unterschiedlichen Strombelastungen.

3.6. Fazit

Im Rahmen des Projekts wurde zunächst eine Syntheseroute entwickelt, auf deren Basis reproduzierbar und mit einfachen Mitteln Li₂S hergestellt werden kann. Dieses Li₂S enthält zu einem gewissen Maß Kohlenstoff. Der Kohlenstoffanteil hängt vom Anteil des Kohlenstoff-Präkursors in der Ausgangsmischung Li₂SO₄/Glucose ab. Der Kohlenstoffanteil scheint amorph zu sein und unterstützt vermutlich die elektrische Anbindung des Li₂S an den Stromabnehmer. Das so erhaltene Material erreicht ähnliche Entladekapazitäten und verbesserte Coulomb-Effizienzen im Vergleich zum kommerziellen Li₂S.

Reines kommerzielles Li₂S zeigte nach Plasma-Polythiophen-Beschichtung deutlich geringere Entladekapazitäten als ohne die Beschichtung. Daraus konnte abgeleitet werden, dass einerseits das Aktivmaterial gut von dem Polymer umschlossen wird, andererseits der Ladungstransport durch die Polymerhülle nicht ausreicht, um zyklenstabile Zellen zu erhalten. Daher war es nötig die elektrische Leitfähigkeit des beschichteten Aktivmaterials so zu verbessern, dass das Li₂S ausreichend angebunden ist. Hierzu wurden zwei Routen beschritten. Als erstes wurden funktionalisierte MWCNTs verwendet. In einer zuvor durchgeführten Versuchsreihe wurden säurefunktionalisierte MWCNTs als vielversprechend eingestuft und daher für die weiterführende Prozessierung ausgewählt. Es wird davon ausgegangen, dass die polaren Eigenschaften der funktionellen Gruppen eine Anlagerung von Polysulfiden ermöglicht und somit einen reduzierenden Effekt auf den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus ausübt. Mischungen von MWCNTs und kommerziellem Li₂S wurden nun mit einem Gemisch aus Thiophen und Anilin plasmabeschichtet. Die so erhaltenen Materialien zeigten eine erhebliche Verbesserung der Entladekapazität und Coulomb-Effizienz.

Ähnliche Resultate konnten auch mit der zweiten Route erreicht werden. Hier wurde das synthetisierte Li₂S zunächst mit Kohlenstoff besputtert. Dies geschah zur Verbesserung der elektrischen Anbindung des Aktivmaterials. Anschließend wurden die Materialien im Plasma polymerbeschichtet. Die so generierten Materialien zeigten ebenso eine deutlich höhere Kapazität und Coulomb-Effizienz. Darüber hinaus konnte auch der reversible Kapazitätsverlust bei höheren Strömen reduziert werden.

Bei den Polymerbeschichtungen zeigte sich, dass sowohl eine zu hohe Plasma-Eingangsleistung als auch eine zu lange Beschichtungszeit die elektrochemische Stabilität und Leistung negativ beeinflussen können. Dies wurde einerseits auf reaktive Spezies zurückgeführt, die durch die hohe Eingangsleistung entstanden sein könnten zurückgeführt. Andererseits wurde gefolgert, dass lange Beschichtungszeiten auch zu dickeren Polymerschichten führen können, die dann zu einer verschlechterten elektrischen Anbindung führen können.

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (INP)

4.1 Synthese einer Nanographithülle durch Magnetronsputtern

Vor den Syntheseversuchen wurden Teile des Reaktors für den Plasma-Co-Sputterprozess optimiert (Abbildung 27). So wurde die Drehgeschwindigkeit des sich in der Hauptkammer des Reaktors befindlichen Probentellers mittels neuem Motor angepasst für eine variable Geschwindigkeitseinstellung (Abbildung 27a). Die anfängliche Geschwindigkeit von 15 U/min wurde dadurch auf bis zu 100 U/min optimiert, damit die Proben besser durchmischt werden konnten. Außerdem wurde eine Einstellung des Schrägstellungswinkels von 45° auf 90° vorgenommen, sodass die Überführung des Probenmaterials in den Entnahmeport (Abbildung 27b) bestmöglich erfolgen konnte.



Abbildung 27: A) Schema des Reaktors für den Co-Sputterprozess (roter Kreis markiert den Probenteller). B): Rückansicht des Reaktors mit Entnahmeport.

Zunächst wurde kommerzielles Li₂S durch einen Magnetronsputterprozess mit Nanographit beschichtet. Nach dem Parameterscreening (Tabelle 4) und dem Feedback über die elektrische Leitfähigkeit wurden folgende Parametereinstellungen als Benchmark festgelegt: 3 h Behandlungszeit, Druck: 10 Pa, Eingangsleistung: 80 W, 50 sccm Ar, sowie einer Drehtellergeschwindigkeit von 40 U/min. Profilometeruntersuchungen ergaben eine Schichtdicke von 80 nm. Abbildung 28 zeigt die SEM-Aufnahmen von kommerziellem Li₂S-Partikeln, mittels Plasma gesputtertem Nanographit und eine Kombination der Li₂S-Partikeln mit dem Nanographit.

Tabelle 4: Prozessparameter und Variationsbereich für die Beschichtungsversuche.

Prozessparameter	Wert
Druck / Pa	1 – 10
Behandlungszeit / min.	5 – 100 (180)
Eingangsleistung / W	10 – 100
Temperatur / °C	RT – 75
Reaktionsgas und –fluss / sccm	20 – 100



Abbildung 28: REM-Aufnahmen von a) kommerziell erhältlichem Li₂S, b) gesputterten Nanographitpartikeln und c) einer Kombination aus kommerziellem Li₂S mit Nanographit.

4.2 PECVD-Synthese von Polymereinkapselungen für Li₂S@C-Hybride (INP)

Für die Polymereinkapselung der Li₂S@C-Hybride und Komposite wurden nach einer Parameterstudie aus dem oben erwähnten Variationsbereich (Tabelle 4) zunächst plasmapolymerisierte (pp) Thiophenbeschichtungen mit Schichtdicken im Bereich von 100 – 400 nm hergestellt (Abbildung 29). Nach den ersten elektrochemischen Ergebnissen stellte sich heraus, dass eine zu dicke Schicht (~ 400 nm) das Aktivmaterial zu stark abschirmt und eine schlechte Performance hinsichtlich Kapazität und Stabilität aufweist. Im weiteren Projektverlauf wurde sich für eine Mischung aus Thiophen und Anilin, sowie Polypyrrol als Ausgangsmonomer entschieden, um höhere Leitfähigkeiten und Kapazitäten zu erreichen.



0,377041 µm

Abbildung 29: Mittels Profilometer gemessene Schichtdicke einer plasmapolymerisierten Thiophenschicht. Die verschiedenen Polymerschichten wurden auf ihre Elementanteile, sowie funktionellen Gruppen mittels XPS und FT-IR untersucht, um Rückschlüsse hinsichtlich der elektrochemischen Leistung ziehen zu können. Untersucht wurde unter anderem die Änderung in Zusammensetzung und Funktionalität in Abhängigkeit der Eingangsleistung (Abbildung 29). Es ist ersichtlich, dass eine höhere Eingangsleistung zu höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Sauerstoff- und Schwefelanteilen bei den Thiophenbeschichtungen führt (

Abbildung 30a). Sauerstoff gelangt durch zwei Wege in die Schicht, zum einen durch Luftfeuchtigkeit an den Reaktorwänden und zum anderen durch einen Postplasmaoxidationsprozess. Das bedeutet, Sauerstoff-funktionalitäten werden nach dem

Plasmaprozess in die Schicht eingebaut, durch nicht abreagierte Radiale in der Schicht, die dann mit der Umgebungsatmosphäre reagieren.^[64]

Für das Copolymer Thio:Ani (

Abbildung 30b) wurden höhere Werte von Kohlenstoff (67-73 at.%) und Schwefel (~14 at.%) festgestellt, während der Sauerstoffgehalt in den Beschichtungen auf 8-13 at.% zurückging. Ebenso nimmt für ppThio:Ani mit höherer Eingangsleistung der Kohlenstoffgehalt zu und der Sauerstoff ab. Zusätzlich weisen die Beschichtungen Spuren von Stickstoffeinlagerung (1-3 at. %) auf, die mit steigender Eingangsleistung zunehmen. Durch das Einwirken des Plasmas auf die terminale Aminogruppe vom Anilin und der Abspaltung der Gruppe, konnten nur wenig stickstofffunktionalisierte Verbindungen detektiert werden.



Abbildung 30: Die elementare Zusammensetzung der Polymerbeschichtungen (a) pp Thiophen und (b) das Copolymer pp Thiophen und Anilin, erzeugt bei unterschiedlichen Eingangsleistungen (n = 3).

Abbildung 31 Zeigt die Bindungsverhältnisse eines hochaufgelösten C1s-Peaks einer plasmapolymerisierten Thiophenschicht. Charakteristisch sind dabei die in rot und blau markierten Kreise, die für die verknüpfenden Einheiten, sowie für Ringstrukturen stehen. Auch Sauerstofffunktionalitäten am Kohlenstoff wurden ermittelt.



Abbildung 31: Hochaufgelöster C1s-Peak der plasmapolymerisierten Thiophenschicht zur Verdeutlichung der verknüpfenden und ringspezifischen Einheit.

Weitere Einblicke in die Bindungsverhältnisse von den hochaufgelösten C1s-Spektren sind in

Tabelle 5 gezeigt. C1s-Signale wurden durch fünf Hauptkomponenten angepasst: C=C-C bei 284,3 eV; C-C bei 285,0 eV (Kalibrierung); C-S bei 286,0 eV; C-O bei 287,0 eV und C-O-O bei 288,2 eV. Die spezifischen Bindungen für den Thiophenring C=C-C erreichte Werte von 44 bis 52 % und nimmt mit höherer Eingangsleistung zu. Gleichzeitig nehmen die C-C-Thiophenbindungen von 34 auf 27 % ab, was darauf hindeutet, dass 50 und 100 W für die Erzeugung des Polymers zu einer stärkeren Monomerfragmentierung und -rekombination sowie zu einer geringeren Verknüpfung der Thiophenringe führt. Für das Copolymer ppThioAni betragen die ringspezifischen C=C-C-Komponenten 47 bis 57 %, nehmen aber im Gegensatz zu den reinen Thiophenbeschichtungen mit zunehmender Eingangsleistung ab. Gleichzeitig steigen die verbindenden C-C-Bindungen von 31 auf 37 %.

Tabelle 5: Zuordnungen, Bindungsenergien und Atomprozentsätze von XPS-C1s-Signale für pp-Thiophen-(ppThio) und Thiophenanilin- (ppThioAni) bei unterschiedlichen Eingangsleistungen erzeugt wurden.

Eine Untersuchung des hochaufgelösten S2p-Peaks (Tabelle 6) ergab, dass S-S-Bindungen (Polysulfide) zunehmen, je höher der Leistungseintrag ist für ppThio und ppThio:Ani. Bei ppThioAni stieg der Anteil an Polysulfide sogar auf bis zu 94 %, hingegen bemerkenswert niedrige Werte für Schwefel-Sauerstoff-Funktionalitäten gefunden wurden.

Tabelle 6:	Zuordnunge	n, E	Bindungsenergiewerte	und	Atompro	ozentsätze	von	XPS-S2p-	Signalen,	für	pp-
Thiophen-	(ppThio)	uno	d Thiophenanilin-	(ppTł	nioAni)	Beschicht	ungei	n bei	unterschie	edlic	hen
Eingangsle	istungen.										

	Polysulfide 163,3 eV	Sulfoxide 166,0 eV	Sulfate 168,2 eV
ppThio 20 W	55,3	16,7	27,9
ppThio 50 W	55,5	16,1	28,2
ppThio 100 W	58,8	11,3	29,8
ppThioAni 20 W	90,1	4,5	5,3
ppThioAni 50 W	93,6	3,3	3,0
ppThioAni 100 W	94,7	2,4	2,8

Als weitere Schicht für die Einkapselung des Aktivmaterials wurde plasmapolymerisiertes Pyrrol untersucht. Hier führt eine höhere Eingangsleistung zu niedrigeren Kohlenstoff- (von 74 auf 71 at.%) und höheren Sauerstoffanteilen (von 11 auf 15 at.%). Der Stickstoffanteil sinkt von 13 auf 10 at.% mit Zunahme der Eingangsleistung.

	C=C-C 284,3 eV (at.%)	C-C/H 285,0 eV (at.%)	C-S 286,0 eV (at.%)	C-O 287,0 eV (at.%)	C-O-O 288,2 eV (at.%)
ppThio 20 W	44,2	34,2	6,1	11,7	4,7
ppThio 50 W	42,5	35,1	4,6	11,4	6,3
ppThio 100 W	52,4	27,1	6,2	8,3	5,8
ppThioAni 20 W	57,5	31,7	3,2	7,5	0,0
ppThioAni 50 W	54,9	33,7	4,2	6,5	0,4
ppThioAni 100 W	47,0	37,9	12,1	2,9	0,0



Abbildung 32: Die elementare Zusammensetzung der plasmapolymerisierte Polypyrrolschichten, generiert bei unterschiedlichen Eingangsleistungen.

Bei der plasmapolymerisierten Polypyrrolschicht konnten insgesamt mehr Stickstofffunktionälitäten in die Schicht eingebaut werden, als bei den Polymerschichten, die Anilin enthalten, dies zeigt das N/C-Verhältnis in Abbildung 33.



Abbildung 33: N/C-Verhältnis der plasmapolymerisierten Pyrrolschichten und Thio: Ani im Vergleich.

Die Messtiefe der XPS-Technik beträgt etwa 10 nm und liefert nur Informationen über die chemische Zusammensetzung und Bindungen der obersten Schicht. Zusätzlich wurden deshalb ATR-FTIR Messungen wurden durchgeführt, um mehr Informationen über die Funktionalitäten der gesamten Polymerbeschichtung zu erhalten. Ein wichtiger Aspekt war ebenfalls die Beobachtung von Veränderungen hinsichtlich verschiedener Plasmaeingangsleistungen, um später Rückschlüsse auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Schichten ziehen zu können. Aus diesem Grund wurde besonderes Augenmerk auf die ringspezifischen und verknüpfenden Strukturen gelegt, die maßgeblich für das Leitfähigkeitsverhalten verantwortlich sind.

Die abgeschiedenen plasmapolymerisierten Pyrrolschichten sind generell sehr dünn und zeigen geringe Peakintensitäten im FT-IR (Abbildung 34), gekennzeichnet durch ein hohes Rauschsignal. Ringspezifische Funktionalitäten (-CH bei 2950 cm⁻¹; -NH bei 3300 cm⁻¹; C=C bei 1650 cm⁻¹) wurden in allen Schichten gefunden. Durch den Einbau von Sauerstofffunktionalitäten wie C=O bei 1650 cm⁻¹ ist es möglich, dass Ringöffnungsreaktionen durch das Plasma stattgefunden haben, woraus Amide entstanden sind (Abbildung 34).^[65] Höhere Eingangsleistungen führten bei den Stickstoff- und Sauerstofffunktionalitäten zu stärkeren Peakintensitäten.



Abbildung 34: FT-IR-Spektren von plasma-polymerisierten Polypyrrolschichten, hergestellt mit den Plasma-Eingangsleistungen: schwarz: 20 W, rot: 50 W, blau: 100 W (links) und Ringöffnungsvarianten durch den Plasmaprozess (rechts).

Da die Polypyrrolbeschichtungen starke Defekte in der Schicht aufwiesen und die elektrochemische Performance deutlich unter den kommerziell erhältlichem Li₂S lag, wird in der folgenden Ergebnisdarstellung nur Thiophen und die Mischung aus Thiophen:Anilin betrachtet.

Für die plasmapolymerisierten Thiophen- und Thiophen: Anilin-Schichten wurden dagegen dickere, stabile Schichten (100-400 nm) erzeugt, die deutliche Peaks im ATR-FTIR hervorbrachten (Abbildung 35). Für die Thiophenschichten (Abbildung 35a) wurden starke Signale bei 3200 cm⁻¹ in Kombination mit einem Schulterpeak bei ~3080 cm⁻¹ beobachtet, welche den aromatischen C=C-H- bzw. C-H-Gruppenschwingungen zuzuordnen sind. Ein Indiz für verbundene Thiopheneinheiten ist der CH₂-Schwingungspeak bei 2925 cm⁻¹. Darüber hinaus wurden charakteristische C=C-Ringdehnungen bei 1440 cm⁻¹ sowie C-H-Biegeschwingungen in der Ebene bei 1030 cm⁻¹ gefunden. Während eine Eingangsleistung von 50 W die ringspezifischen und verbundenen Thiopheneinheiten erhöht, bewirkt eine Eingangsleistung von 100 W eine stärkere Fragmentierung durch Plasma und damit ein Rückgang der Thiophenpolymerstrukturen. Die Thiophenbeschichtungen sind teilweise oxidiert, da sie bei Umgebungsluftbedingungen analysiert wurden. Eine breite Bande bei 3440 cm⁻¹ entspricht dem O-H-Strecksignal, das eine zunehmende Intensität zeigt, je höher die Plasmaeingangsleistung für die Erzeugung des Thiophenpolymers ist. Weiterhin wurden ein C=O-Strecksignal bei 1700 cm⁻¹ und C-O-Streckschwingungen bei 1180 cm⁻¹ gefunden, die eingeführten Ester- bzw. Ethergruppen zugeordnet werden können. Es ist nicht nur eine stärkere Fragmentierung der Thiophenstruktur bei höherer Eingangsleistung zu erkennen, sondern auch eine Zunahme der Oxidation.

FT-IR-Messungen der Copolymerisation (Abbildung 35b) zeigten die gleichen aromatischen Gruppenschwingungen und CH₂-Verbindungseinheiten im Bereich von ~3200–2900 cm⁻¹ wie die Polymerbeschichtung aus reinem Thiophen. Ein starker Schwingungspeak der N-H-Streckung von Anilin bei 3450–3350 cm⁻¹ wurde nicht beobachtet. Dies deutet auf eine dominierende Spaltung der primären Aminfunktionalität während des Plasmaprozesses hin. Zusätzlich wurde eine C-N-Streckschwingungsspitze bei ~1210 cm⁻¹ gefunden. XPS-Messungen zeigten jedoch einen Stickstoffgehalt von maximal 5 %, was ebenfalls auf einen geringen Einbau von Stickstofffunktionalitäten hindeutet. Die Ringstrukturen bleiben während der Copolymerisation aufgrund des Vorhandenseins der charakteristischen Peaks bei 1440 cm⁻¹ und 1030 cm⁻¹ gefunden werden. Im Gegensatz zur Thiophenbeschichtung nehmen die Ringstrukturen sowie die Sauerstoffeinheiten innerhalb des Copolymers zu, je höher die Plasmaeingangsleistung ist.

Zusammenfassend kann den Ergebnissen entnommen werden, dass eine hohe Eingangsleistung für die Thiophenbeschichtung zu einer hohen Fragmentierung und damit zur Zerstörung der ringspezifischen und verbindenden Strukturen führt. Bei dem Copolymer aus Thiophen und Anilin dagegen verstärkt eine Eingangsleistung von 100 W die leitfähigkeitsunterstützenden Strukturen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden im weiteren Verlauf das bei 20 und 50 W generierte pp-Thiophen sowie das Copolymer Thio:Ani 100 W zur Modifizierung des aktiven Kathodenmaterials verwendet.



Abbildung 35: FT-IR-Spektren von plasma-polymerisierten a) Thiophenschichten (ppThio) und b) copolymerisierten Thiophen-Anilin-Filmen (ppThioAni), hergestellt mit den Plasma-Eingangsleistungen: schwarz: 20 W, rot: 50 W, blau: 100 W.

Die Polymerschichten wurden dann im weiteren Verlauf auf das Aktivmaterial Li₂S@C übertragen. Auf den REM Aufnahmen (Abbildung 36) ist eine typische Blumenkohlstruktur zu erkenne die auf die Polymerverkapselung hindeutet. Die Thiophenbeschichtung die bei 20 W erzeugt wurde (Abbildung 36a) weist dabei weniger Fragmentierung auf, als die Beschichtung die bei 50 W (Abbildung 36b) generiert wurde.



Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des aktiven Materials Li₂S@C mit einer plasmapolymerisierten Thiophenbeschichtung, erzeugt bei a) 20 W und b) bei 50 W.

Da das bei 100 W erzeugte Copolymer aus Thiophen und Anilin mehr Ring- und Verbindungsstrukturen aufweist, als die Beschichtungen, die bei geringeren Eingangsleistungen hergestellt wurden, wurde der Einfluss der Behandlungszeit genauer untersucht. Schichtdickenmessungen auf Si-Wafern ergaben dabei Werte von 52±8 nm nach 30 Minuten Behandlungszeit und 118±12 nm nach einer Stunde Behandlungszeit. Abbildung 37 zeigt ppThio:Ani nach 30 Minuten (Abbildung 37a) und nach 1 h (Abbildung 37b). Wie bei den Beschichtungen die aus reinem Thiophen bestehen, sind ebenfalls Blumenkohlstrukturen zu erkennen, wobei nach einer Stunde eine stärkere Bedeckung des Materials zu sehen ist.



Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des Aktivmaterials Li2S@C mit einer plasmapolymerisierten Copolymerbeschichtung aus Thiophen und Anilin bei 100 W, erzeugt mit einer Behandlungszeit von a) 30 Minuten und b) 1 h.

Abbildung 38 zeigt das ATR-FTIR des Aktivmaterials Li₂S + Nanographit + Thio:Ani generiert bei 100 W nach einer Behandlungszeit von 30 min und nach 1 h. Zu sehen sind die charakteristischen Ringstrukturen beider Monomere, wie beispielsweise –CH (2900 cm⁻¹; 900 cm⁻¹), -NH (3100 cm⁻¹) und verknüpfende Einheiten -CH₂ (2900 cm⁻¹), außerdem wurden unterschiedliche Sauerstofffunktionalitäten detektiert (C=O bei 1600 cm⁻¹; C-O 1150 cm⁻¹). Das Vorhandesein von Hydroxylgruppen (3300 cm⁻¹) und freiem Wasser (3600 cm⁻¹) zeigt die Reaktion des Aktivmaterial mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit und die Entstehung von LiOH, begründet durch das Fehlen einer Spezialmesszelle für das ATR-FTIR. Dennoch lässt sich hier ein guter Unterschied des Aktivmaterials in Anhängigkeit der Behandlungszeit darstellen. So gehen mit zunehmender Behandlungszeit Peakintensitäten verloren, bzw. funktionelle Gruppen werden durch das längere Einwirken des Plasmas auf das Aktivmaterial fragmentiert.



Abbildung 38: FT-IR-Spektren des Aktivmaterials Li₂S + Nanographit + plasma-polymerisierten Thiophen-Anilin-Filmen hergestellt mit der Plasma-Eingangsleistungen von 100W mit den Behandlungszeit 30 min (schwarze Kurve) und 1 h (rote Kurve).

Weiterhin wurde die Stabilität der Polymerschichten in relevanten Lösungsmitteln untersucht. Dafür wurden FT-IR Aufnahmen durchgeführt, um die chemischen Verbindungen/ Funktionalitäten vor und nach der Lagerung zu beurteilen. Die mit dem Plasmapolymer beschichteten Si-Wafer wurden dafür für sechs Stunden im Lösungsmittel gelagert, getrocknet und anschließend untersucht. Als Lösungsmittel wurden 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,3-Dioxolan (DOL) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gewählt, da diese auch für den Zusammenbau der Batteriesysteme eine Rolle spielen. Als Ergebnisbeispiel ist in Abbildung 39a die FT-IR-Messung, sowie in Abbildung 39b mikroskopische Aufnahmen der Thiophenschicht 100 W (100fach vergrößert), vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) der Behandlung mit DME gezeigt. Auf den FT-IR Aufnahmen ist ein deutlicher Intensitätsverlust der ringspezifischen und verknüpfenden Einheiten zu verzeichnen, insbesondere C=C-H, -CH, sowie C-S und C-H_{oop} weisen einen starken Rückgang auf. Bei den Untersuchungen nach der Lösungsmittellagerung gab es einen Trend der besonders auffällig war: je stärker der Leistungseintrag, desto weniger Funktionalitätsverlust konnte verzeichnet werden. Das bedeutet, die Schicht adhäriert stärker mit zunehmendem Leistungseintrag. Unterstützend wurden mikroskopische Aufnahmen vor und nach der Behandlung Abbildung 39b durchgeführt, welche deutliche Risse und Defekte in der Schicht zeigen. Dennoch konnte mit den Untersuchungen in den Lösungsmitteln DOL und DME gezeigt werden, dass die Polymerschichten gut vernetzt und widerstandsfähig gegenüber den harschen Bedingungen sind.

a)



Abbildung 39: a): FT-IR Messung der Thiophenschicht vor der Lagerung (schwarze kurve) und nach der Lagerung in 1,2-Dimethoxyethan (DME) (rote Kurve). b): Mikroskopische Aufnahmen 100x vergrößert vor und nach der Lagerung in 1,2-Dimethoxyethan (DME).

Bei den Untersuchungen mit NMP waren die Konditionen zu stark, sodass eine komplette Delamination der Schichten, die bei 20 und 50 W Eingangsleistung hergestellt wurden, beobachtet wurde. Zumindest die Schicht die bei 100 W hergestellt wurde, konnte auf dem Substrat adhärieren, jedoch wurde ein starker Rückgang der Peakintensitäten für alle funktionellen Gruppen und Ringstrukturen verzeichnet (Abbildung 40a). Bei den mikroskopischen Untersuchungen fielen nach der Behandlung starke Beschädigungen in der Schicht auf (Abbildung 40b).

b)



Abbildung 40 a): FT-IR Messung der Thiophenschicht vor der Lagerung (schwarze kurve) und nach der Lagerung in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (rote Kurve). b): Mikroskopische Aufnahmen 100x vergrößert vor und nach der Lagerung in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP).

4.3 Funktionalisierung von CNT und Herstellung der Li₂S@CNT-Komposite mit Polymerhülle

Die Oberfläche der kommerziell erhältlichen CNTs wurde durch ein Ar/O₂-Plasma modifiziert, mit dem Hintergrund einen verbesserten elektrischen Kontakt des Li₂S im Pulvergemisch zu realisieren.

Abbildung 41 zeigt die XPS Ergebnisse der Modifizierung, so konnte ein Anstieg des Sauerstoffes von 1 at.% auf 9 at.% in den Elementanteilen (

Abbildung 41a) verzeichnet werden. Der hochaufgelöste C1s-Peak (

Abbildung 41b) zeigt dabei das Vorhandensein und die Zunahme von sauerstoffhaltigen Gruppen wie C-OH und C=O. Aufgrund eines Fehlers im Reaktor, welcher während der Projektlaufzeit nicht behoben werden konnte, wurden die Versuche mit den kommerziellen CNTs fortgeführt.



Abbildung 41: XPS Vergleich kommerzieller CNTs und plasmabehandelter CNTs a) Elementanteil b) hochaufgelöster C1s-Peak.

Für die Untersuchungen wurde eine Kombination des Li₂S mit säurefunktionalisierten CNTs (5 wt%) und plasmapolymerisierter Schicht aus Thio:Ani (bei 50 und 100 W generiert) getestet. FT-IR Aufnahmen in Abbildung 42a zeigen dabei charakteristische Funktionalitäten der Monomere Thiophen und Anilin sowie freies Wasser und gebundene OH-Gruppen, welche aus der Umgebungsatmosphäre resultieren. Ersichtlich ist ebenfalls das ein leichter Rückgang der ringspezifischen Intensitäten, bei dem Aktivmaterial mit der Polymerschicht bei 100 W, zu verzeichnen ist. Abbildung 42 zeigt eine REM-Aufnahme des Aktivmaterials mit polymertypischer Struktur, sowie erkennbaren CNTs.





Abbildung 42: a) FT-IR des Aktivmaterials mit Polymerschichten generiert bei 50W (schwarz) und bei 100W (rot), sowie b) REM-Aufnahme des Aktivmaterials mit Polymerstruktur und erkennbaren CNTs.

Den morphologischen Unterschied des Aktivmaterials $Li_2S + CNTs + ppThio:Ani generiert mit unterschiedlichen Eingangsleistungen sieht man in Abbildung 43. Auch hier fällt auf, dass die Schicht bei 100 W (Abbildung 43b) stärker fragmentiert ist.$

b) Li₂S + CNTs + ppThio:Ani 50 W a) Li₂S + CNTs + ppThio:Ani 100 W



Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des Aktivmaterials Li₂S@C mit CNTs und einer plasmapolymerisierten Copolymerbeschichtung aus Thiophen und Anilin, erzeugt bei a) 50 W und b) 100 W.

5. Verwendung von Zuwendungen

5.1 Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

5.1.1 Personaleinsatz

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA A) im Umfang von 23,71 Personenmonate eingesetzt.

5.1.2 Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde antragsgemäß ein Rohrofen beschafft. Dieser war mit einem Nettopreis von 27.000 € um 6.150 € teurer als im Antrag veranschlagt. Die Preiserhöhung ist mit den gestiegenen Rohstoff- und Produktionskosten zu erklären.

5.1.3 Leistungen Dritter

Nicht beantragt

5.2 Forschungseinrichtung 2 (INP)

5.2.1 Personaleinsatz^

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA A) im Umfang von 34,27 Personenmonaten eingesetzt. Eine Überschreitung der bewillgten 30,5 PM wurde angezeigt.

5.2.2 Geräte

Im Rahmen des Projektes wurden die beantragten Geräte Electrochemical test equipment XRD sowie Electrochemical test equipment FTIR bei der Firma EL cell GmbH angeschafft.

5.2.3 Leistungen Dritter

Nicht beantragt

6 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 angemessen.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Erkenntnisse gewonnen, die von wissenschaftlichtechnischem Interesse sind. Zunächst konnte die Bedeutung einer guten elektrischen Kontaktierung hervorgehoben werden. Einerseits gelang dies durch ein Kohlenstoff-Sputterverfahren andererseits auch durch die Verwendung von MWCNT.

Beide Möglichkeiten sind gerade für KMU interessant, da es sich um Spezialchemikalien handelt, die teilweise auf die Anwendung speziell angefertigt werden müssen.

Ebenso wurde ein Sputterverfahren für ein Polythiophen und Polythiophen-Anilin-Gemisch bereitgestellt. Dieses Verfahren ermöglicht die Ummantelung des Aktivmaterials, was zu einer deutlich verbesserten Performance der Batterien führte.

Auch von dieser Technologie könne besonders KMU profitieren, da LSB noch nicht kommerziell verfügbar sind und der Markt daher noch nicht komplett erschlossen ist.

Generell sind die im Rahmen des Projekts entwickelten Synthesen für die Wirtschaft von hohen Interesse, da es sich ausnahmslos um gut skalierbare Verfahren handelt, die leicht in einen industriellen Prozess überführbar sind.

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Diskussion der		25.08.2020
2. PA-Sitzung	Diskussion der		10.06.2021
3. PA-Sitzung	Beratung über den	Online-Veranstaltung	15.12.2021
4. PA-Sitzung	Projektfortgang		15.06.2022
5. PA-Sitzung	Tiojektiongang		29.11.2022
Bachelorarbeit		ZBT/ Universität Duisburg-Essen	12.2020 – 03.2021
Beratung	Information und Beratung interessierter Unternehmen		fortlaufend
Kraftwerk Batterie / Advanced Battery Power 2022	Poster	Münster/ Präsenzveranstaltung	28. – 30.03.2022
Electrochemistry 2022	Poster	Berlin	27 30.09.2022
ISE Regional meeting Prague	Vortrag	Prag	15. – 19.08.2022
Akademische Ausbildung	Studienarbeiten/ Bachelor- und Masterarbeiten in Kooperation mit der Universität Duisburg- Essen	in Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen	fortlaufend
Workshop/ Konferenz zu LSB in Dresden	Information eines breiten		2022

8. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Fachpublikums zu den Zielen und Ergebnissen des Projekts		
Vortrag auf dem Ulmer Gespräch	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung		Jährlich
Internationale Batterietagungen	Information eines breiten Fachpublikums zu den Zielen und Ergebnissen des Projekts		2022, 2023
Transfermaßnahmen nach Projektende			
Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Publikation im Internet	Kurzdarstellung der Projektergebnisse		2023
2 Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften (peer-review)	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung	ChemElectroChem, Journal of Materials Chemistry o.ä.	In Vorbereitung 2023
Abschlussbericht	Zusammenfassende Darstellung der Projektergebnisse	Internet	2023

9. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Der Ergebnistransfer lässt sich gemäß der zuvor genannten Tabelle realisieren und trägt somit zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse bei.

10. Publikation

Zunächst wird dieser Bericht auf den Internetseiten der beiden Forschungseinrichtungen veröffentlicht. Des Weiteren wird an zwei Veröffentlichungen in Peer-reviewten Journals gearbeitet. Vorbehaltlich der Annahme der Veröffentlichung sind dies ChemElectroChem (Wiley Verlag) sowie Journal of Materials Chemistry (Royal Society of Chemistry).

11. Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klima für die Förderung diese IGF Forschungsvorhaben mit der Fördernummer 21006 BG. Außerdem danken wir dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung durch Materialproben und den sachdienlichen Hinweisen aus den ausgiebigen Diskussionen.

12. Literaturverzeichnis

[1] Y. Cui, Y. Yang, M. Mcdowell, A. Jackson, WO2011059766A1, **2011**.

[2] a) L. Chen, L. L. Shaw, *Journal of Power Sources* 2014, *267*, 770; b) S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, *Electrochimica Acta* 2016, *211*, 697; c) J. Yan, X. Liu, H. Qi, W. Li, Y. Zhou, M. Yao, B. Li, *Chem. Mater.* 2015, *27*, 6394.

[3] Q. Zou, Y.-C. Lu, The Journal of Physical Chemistry Letters 2016, 7, 1518.

[4] A. F. Hofmann, D. N. Fronczek, W. G. Bessler, Journal of Power Sources 2014, 259, 300.

[5] D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A1-A7.

[6] a) D. Moy, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A560-A566; b) A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 11751.

[7] a) Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat Commun* **2013**, *4*, 1331; b) J. Chen, *Materials* **2013**, *6*, 156.

[8] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Journal of Power Sources 2006, 155, 401.

[9] a) H. Jha, I. Buchberger, X. Cui, S. Meini, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1829-A1835; b) Z. Li, S. Zhang, S. Terada, X. Ma, K. Ikeda, Y. Kamei, C. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 16053; c) F. Ye, M. Liu, X. Yan, J. Li, Z. Pan, H. Li, Y. Zhang, *Small* **2018**, *14*, e1703871.

[10] K. Cai, M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Nano letters* **2012**, *12*, 6474.

[11] L. Chen, Y. Liu, M. Ashuri, C. Liu, L. L. Shaw, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 18026.

[12] S. Jeong, D. Bresser, D. Buchholz, M. Winter, S. Passerini, *Journal of Power Sources* **2013**, 235, 220.

[13] a) T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Tabuchi, H. Sakaebe, T. Ohta, H. Senoh, T. Sakai, K. Tatsumi, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1196; b) Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15387; c) M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.

[14] L. Chen, Y. Liu, F. Zhang, C. Liu, L. L. Shaw, ACS applied materials & interfaces **2015**, *7*, 25748.

[15] C. Wang, W. Cai, G. Li, B. Liu, Z. Li, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 112.

[16] X. Li, M. Gao, W. Du, B. Ni, Y. Wu, Y. Liu, C. Shang, Z. Guo, H. Pan, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6471.

[17] C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, E. J. Cairns, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4659.

[18] C. Chen, D. Li, L. Gao, P. P. R. M. L. Harks, R.-A. Eichel, P. H. L. Notten, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1428.

[19] N. Hart, J. Shi, J. Zhang, C. Fu, J. Guo, Front. Chem. 2018, 6, 476.

[20] F. Ye, H. Noh, J. Lee, H. Lee, H.-T. Kim, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 6617.

[21] M. Yu, Z. Wang, Y. Wang, Y. Dong, J. Qiu, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700018.

[22] Z. W. Seh, H. Wang, P.-C. Hsu, Q. Zhang, W. Li, G. Zheng, H. Yao, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 672.

[23] P. T. Dirlam, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1635.

[24] J. Hassoun, B. Scrosati, Advanced Materials 2010, 22, 5198.

[25] G. Xu, B. Ding, J. Pan, P. Nie, L. Shen, X. Zhang, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 12662.

[26] a) M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, *J. Phys. Chem. C* 2011, *115*, 15703; b) Z. Zhang, W. Bao, H. Lu, M. Jia, K. Xie, Y. Lai, J. Li, *ECS Electrochem. Lett.* 2012, *1*, A34-A37; c) Z. W. Seh, Q. Zhang, W. Li, G. Zheng, H. Yao, Y. Cui, *Chem. Sci.* 2013, *4*, 3673.

[27] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu, Y. Cui, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2013**, *110*, 7148.

[28] Y. Deng, H. Xu, Z. Bai, B. Huang, J. Su, G. Chen, *Journal of Power Sources* **2015**, *300*, 386.

[29] X. Liu, C. Men, P. Gao, S. Zhuang, H. Tang, Z. Bao, RSC Adv. 2016, 6, 1902.

[30] L. Wang, Z. Dong, D. Wang, F. Zhang, J. Jin, *Nano letters* **2013**, *13*, 6244.

[31] H. Chen, W. Dong, J. Ge, C. Wang, X. Wu, W. Lu, L. Chen, Sci Rep 2013, 3, 1910.

[32] J. Lee, W. Choi, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A935-A939.

[33] W. Li, Q. Zhang, G. Zheng, Z. W. Seh, H. Yao, Y. Cui, Nano letters 2013, 13, 5534.

[34] A. B. Puthirath, A. Baburaj, K. Kato, D. Salpekar, N. Chakingal, Y. Cao, G. Babu, P. M. Ajayan, *Electrochimica Acta* **2019**, *306*, 489.

[35] Z. Dong, J. Zhang, X. Zhao, J. Tu, Q. Su, G. Du, RSC Adv. 2013, 3, 24914.

[36] Y. Fu, A. Manthiram, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5927.

[37] Y. Fu, A. Manthiram, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 8910.

[38] a) X. Liang, M. Zhang, M. R. Kaiser, X. Gao, K. Konstantinov, R. Tandiono, Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, J. Wang, *Nano Energy* **2015**, *11*, 587; b) G. Yuan, H. Wang, *Journal of Energy Chemistry* **2014**, *23*, 657; c) L. Jin, X. Huang, G. Zeng, H. Wu, M. Morbidelli, *Sci Rep* **2016**, *6*, 32800.

[39] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S. H. Ng, G. X. Wang, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4634.

[40] C. Erhardt, Ş. Sörgel, S. Meinhard, T. Sörgel, Journal of Power Sources 2015, 296, 70.

[41] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057.

[42] F. Wu, S. Wu, R. Chen, J. Chen, S. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010, 13, A29.

[43] L. Duan, J. Lu, W. Liu, P. Huang, W. Wang, Z. Liu, Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *414*, 98.

[44] H. Hu, H. Cheng, Z. Liu, G. Li, Q. Zhu, Y. Yu, Nano letters 2015, 15, 5116.

[45] G. Ma, Z. Wen, J. Jin, Y. Lu, X. Wu, M. Wu, C. Chen, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 10350.

[46] S. Sen, D. Dutta, A. J. Bhattacharyya, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 20958.

[47] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16736.

[48] M. Wang, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, L. Miao, X. Zhang, Y. Huang, Z. Yu, J. Qiu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10263.

[49] S. Zeng, L. Li, L. Xie, D. Zhao, N. Wang, S. Chen, *ChemSusChem* 2017, 10, 3378.

[50] S. Dou, L. Tao, R. Wang, S. El Hankari, R. Chen, S. Wang, *Advanced Materials* **2018**, *30*, e1705850.

[51] K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, *Plasma Process. Polym.* 2006, 3, 392.

[52] a) R. Scaffaro, A. Maio, S. Agnello, A. Glisenti, *Plasma Process. Polym.* 2012, *9*, 503; b) M.
V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, M. Maghrebi, *Carbon* 2010, *48*, 1369.

[53] Q. Guo, P. With, Y. Liu, R. Gläser, C. Liu, Catalysis Today 2013, 211, 156.

[54] a) T. Kojima, H. Takaku, Y. Urata, K. Gotoh, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48, 1395; b) J. Morales, M. G. Olayo, G. J. Cruz, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2000, 38, 3247; c) L. Kravets, S. Dmitriev, N. Lizunov, V. Satulu, B. Mitu, G. Dinescu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2010, 268, 485; d) B. Günaydın, N. Şir, S. Kavlak, A. Güner, M. Mutlu, Food Bioprocess Technol 2010, 3, 473.

[55] A. Kruth, S. Hansen, T. Beweries, V. Brüser, K.-D. Weltmann, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 152.

[56] B. Finke, K. Schröder, A. Ohl, *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, S70-S74.

[57] S. Li, B. Jin, X. Zhai, H. Li, Q. Jiang, *ChemistrySelect* 2018, 3, 2245.

[58] J. Shi, J. Zhang, Y. Zhao, Z. Yan, N. Hart, J. Guo, Front. Energy Res. 2019, 7, 53.

[59] N. Wang, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, C. He, F. He, L. Ma, *Electrochimica Acta* 2017, 256, 348.

[60] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 3973.

- [61] F. Y. Fan, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, Advanced Materials 2015, 27, 5203.
- [62] D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A1-A7.

[63] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15387.

[64] T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, Polymer 1999, 40, 5079.

[65] S. Eufinger, W. J. van Ooij, T. H. Ridgway, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61*, 1503.