

Untersuchung des Einflusses von Materialzusammensetzung und Herstellungsparametern auf Li/S₈-Kathoden

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefanie Diegelmann

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

angefertigt am Physikalisch-Chemischen Institut

der Justus-Liebig-Universität Gießen

unter der Anleitung von Prof. Dr. J. Janek

Gießen 2016

1. Gutachter Prof. Dr. Jürgen Janek

2. Gutachter Prof. Dr. Bernd Smarsly

Arbeit eingereicht am 09.02.2016

Ich gehöre zu jenen,
die glauben,
dass die Wissenschaft etwas sehr Schönes ist.

(Marie Curie)

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde systematisch der Einfluss der Probenpräparation auf die Zellperformance hin untersucht. Dazu wurden die Viskosität der Elektrodenpaste, der Binderanteil, das Beschichtungsverfahren sowie verschiedene Binder und Kohlenstoffe bei der Herstellung der Kathode variiert. Dabei wurde deutlich, dass in Abhängigkeit der durchgeführten Probenpräparation eine unterschiedliche Kathodenmorphologie entsteht. So konnten durch Veränderung der anderen Herstellungsverfahren die Kathoden, die mit SuperPLi als Leitadditiv hergestellt wurden, in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Die eine Gruppe bestand aus SuperPLi-Binder-Kugeln und die andere Gruppe aus einem Netzwerk aus SuperPLi und Binder mit vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln. Die höchsten Entladekapazitäten von ca. 1300 mAh/g wurden mit den Kathoden mit CMK-3 als Leitadditiv erhalten. Aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Porosität der erhaltenen Kathoden wurden entweder mittlere Kapazitäts-Werte mit einer guten Zyklenbeständigkeit (mittlerer Porosität) erhalten oder hohe Kapazitäts-Werte die im weiteren Zyklenverlauf hohe Kapazitätsverluste (hohe Porosität) aufwiesen.

Abstract

Within the scope of the present work the influence of electrode preparation on the cell performance was systematically studied. For that purpose the viscosity of the electrode slurry, the amount of binder, the coating process and different binders and carbons were used for electrode preparation. So it was shown that the cathode morphology is highly dependent on the applied coating process. By changing the other preparation steps electrodes with SuperPLi as a conductive agent could be divided into two groups. In one group the electrodes consisted of SuperPLi-binder-spheres and in the other group of a meshwork of SuperPLi and binder with only some several SuperPLi-binder-spheres. The electrodes with CMK-3 as a conducting agent showed the highest discharge capacities of 1300 mA/g. Due to the different degree of electrode porosity all electrodes showed either medium discharge capacities with good cycle stability (medium porosity) or high discharge capacities with a fast capacity fading (high porosity).

Inhaltsverzeichnis

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung.....	3
2.1	Allgemeine Kenndaten von Batterien	3
2.1.1	Spezifische Kapazität und spezifische Energie	4
2.1.2	Ladungsdichte und Energiedichte	6
2.1.3	C-Rate.....	7
2.1.4	Coulomb-Effizienz	9
2.2	Aufbau und Funktionsweise der Li/S ₈ -Batterie.....	9
2.2.1	Elektrochemische Charakterisierung von Li/S ₈ -Batterien.....	12
2.3	Herausforderungen	20
2.3.1	Polysulfidbildung und Shuttlemechanismus.....	20
2.3.2	Einfluss der Polysulfide auf die Kathodenstruktur.....	24
2.4	Lösungsansätze	25
2.4.1	Leitadditive.....	26
2.4.2	Binder	28
2.4.3	Elektrolyte für Li/S ₈ -Batterien.....	29
2.4.3.1	LiNO ₃ als Elektrolytadditiv.....	32
2.5	Aktueller Entwicklungsstand	33
3	Methoden.....	35
3.1	Verwendete Materialien	37
3.1.1	Kathode.....	37
3.1.2	Elektrolyt und Separator	38
3.1.3	Anode und Referenzelektrode.....	39
3.2	Herstellungsprozess der Kathoden.....	39
3.2.1	Vorbehandlung	40
3.2.1.1	Schwefel als Aktivmaterial.....	40
3.2.1.2	Herstellung der CMK-Kohlenstoffe (AK Fröba).....	40
3.2.2	Dispergierung.....	43
3.2.3	Beschichtung.....	46

Inhaltsverzeichnis

3.2.3.1	Filmziehgerät.....	46
3.2.3.2	Lackierpistole	47
3.2.4	Trocknung.....	48
3.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	49
3.3.1	Testzellen	49
3.3.1.1	Aufbau I-Zellen.....	50
3.3.1.2	Aufbau T-Zellen	51
3.3.2	Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentiallimitierung (GCPL).....	52
3.3.3	Zyklovoltammetrie (CV)	53
3.4	Weitere Charakterisierungsmethoden.....	54
4	Experimentelle Ergebnisse	55
4.1	Festlegung der Elektrolytzusammensetzung	56
4.2	Kathoden hergestellt mit Binder Solef 1013 (B1)	58
4.2.1	Kathode B1-10%.....	59
4.2.1.1	Der Aufbau der Kathode B1-10%.....	59
4.2.1.2	GCPL-Messungen der Kathode B1-10%	65
4.2.1.3	CV-Messungen der Kathode B1-10%.....	68
4.2.1.4	Differentielle Kapazität der Kathode B1-10%	71
4.2.2	Kathode B1-20%.....	74
4.2.2.1	Aufbau der Kathode B1-20%	74
4.2.2.2	GCPL-Messungen der Kathode B1-20%	77
4.2.3	Kathode B1-10%HV.....	79
4.2.3.1	Aufbau der Kathode B1-10%HV	79
4.2.3.2	GCPL-Messungen der Kathode B1-10%HV	82
4.2.4	Vergleich der Kathoden mit Solef 1013 untereinander	84
4.3	Kathoden mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik	86
4.3.1	B1-R.....	87
4.3.1.1	Aufbau der Kathode B1-R.....	87
4.3.1.2	GCPL-Messungen der Kathode B1-R.....	89
4.3.2	B1-S.....	91
4.3.2.1	Aufbau der Kathode B1-S.....	91
4.3.2.2	GCPL-Messungen der Kathode B1-S	93

Inhaltsverzeichnis

4.3.3	Vergleich der Kathoden hergestellt mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik mit B1-10%	94
4.4	Kathoden hergestellt mit Binder Solef 6020 (B2)	97
4.4.1	Kathode B2-10%	98
4.4.1.1	Aufbau der Kathode B2-10%	98
4.4.1.2	GCPL-Messungen der Kathode B2-10%	100
4.4.2	Kathode B2-20%	102
4.4.2.1	Aufbau der Kathode B2-20%	102
4.4.2.2	GCPL-Messungen der Kathode B2-20%	104
4.4.3	Vergleich der Kathoden mit Solef 6020 mit B1-10%	106
4.4.4	Vergleich der Kathoden mit SuperPLi als Leitadditiv	108
4.5	Kathoden hergestellt mit CMK-Kohlenstoff	111
4.5.1	Kathode CMK-3-A	111
4.5.1.1	Aufbau der Kathode CMK-3-A	111
4.5.1.2	GCPL-Messungen der Kathode CMK-3-A	113
4.5.2	Kathode CMK-3-B	115
4.5.2.1	Aufbau der Kathode CMK-3-B	115
4.5.2.2	GCPL-Messungen der Kathode CMK-3-B	117
4.5.3	Kathode CMK-8	119
4.5.3.1	Aufbau der Kathode CMK-8	119
4.5.3.2	GCPL-Messungen der Kathode CMK-8	121
4.5.4	Kathode CMK-3+S	123
4.5.4.1	Aufbau der Kathode CMK-3+S	123
4.5.4.2	GCPL-Messungen der Kathode CMK-3+S	125
4.5.5	Kathode CMK-8+S	127
4.5.5.1	Aufbau der Kathode CMK-8+S	127
4.5.5.2	GCPL-Messungen der Kathode CMK-8+S	129
4.5.6	Vergleich der Kathoden mit CMK als Leitadditiv	131
5	Zusammenfassung und Ausblick	139
6	Anhang	145
6.1	Berechnung der theoretischen Kapazität der Aktivmaterialien der Li/S ₈ -Batterie sowie einiger Polysulfide	145
6.2	Berechnung der EMK der Li/S ₈ -Batterie	146

Inhaltsverzeichnis

6.3	Berechnung der theoretischen spezifischen Energie der Li/S ₈ -Batterie	147
6.4	Berechnung der theoretischen Ladungsdichte der Li/S ₈ -Batterie	148
6.5	Berechnung der theoretischen Energiedichte der Li/S ₈ -Batterie.....	149
6.6	Leitfähigkeit von Schwefel.....	150
6.7	Benennung des Leitsalzes „LiTFSI“	150
6.8	BET-Isothermen und Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser.....	153
6.9	Viskositäten der Elektrodenpasten B1-10%, B1-20% und B1-10%HV.....	158
6.10	HREM-Aufnahme von SuperPLi mit Solef 1013.....	159
6.11	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	159
7	Literatur	165

1 Einleitung

Energie. Die Auswirkung ihrer Umwandlung zur rationellen Nutzung auf wirtschaftliche und ökologische Aspekte hat in den letzten Jahren für reichlich Zündstoff gesorgt. So wurde aufgrund von steigenden Energiepreisen und einem wachsenden Umweltbewusstsein in der Bevölkerung der Ruf nach einem Umbau der Energieversorgung laut. Zu dieser Energiewende gehören der Ausstieg aus der Kernkraft bis 2022 sowie die gezielte Förderung der Elektromobilität. So werden im „Nationalen Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung“ eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen bis 2020 angestrebt. Der dafür benötigte Energiebedarf soll aus Gründen des Klimaschutzes mit Strom aus fluktuierenden erneuerbaren Energien, besser als nachhaltige Energien bezeichnet, gedeckt werden. Dazu sieht das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in den kommenden Jahren eine drastische Steigerung der Stromerzeugung durch den Ausbau nachhaltiger Energien vor. Um Stromschwankungen im Netz, verursacht durch das volatil anfallende Stromangebot aus nachhaltigen Energien, auszugleichen, werden elektrochemische Speicher zur Regelung der Stromnetze benötigt. Dazu wurde gemeinsam vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die Förderinitiative „Energiespeicher“ gegründet. Ein Schwerpunkt dieser Initiative sind „Batterien in Verteilernetzen“. Ziel ist es Batterien in Zukunft sowohl für den Antrieb von Elektroautos als auch zum Einbau in die Verteilernetze zu nutzen.

Für diese Herausforderungen gelten lithiumbasierende Stromspeicher als Hoffnungsträger und Schlüsseltechnologie. Jedoch genügen die bereits wirtschaftlich genutzten Lithiumionen-Batteriesysteme nicht den Anforderungen für diese Einsatzbereiche. Hier herrscht noch Entwicklungsbedarf hinsichtlich ihrer spezifischen Energie, Gewicht, Lebensdauer, Ladegeschwindigkeit und Kosten. Ein vielversprechender Kandidat könnte die Lithium/Schwefel-Batterie (Li/S₈-Batterie) sein. Diese liegt mit ihrer hohen theoretischen Kapazität von 1672 mAh/g und der damit verbundenen hohen theoretischen spezifischen Energie von ca. 2600 Wh/kg weit über den Werten herkömmlicher Lithiumionen Batterien. Diese Batterien besitzen in der Praxis lediglich eine spezifische Energie von 120 Wh/kg – 200 Wh/kg. Li/S₈-Zellen von Oxis Energy und Sion Power dagegen erreichen schon jetzt Werte von 300 Wh/kg – 350 Wh/kg. Für einen kommerziellen Einsatz sollen diese jedoch in den nächsten Jahren auf 600 Wh/kg erhöht werden. Zwar liegt die Energiedichte der Li/S₈-Batterie im Bereich der von herkömmlichen Lithiumionen-Batterien, dennoch besitzt sie einen bedeutenden Vorteil. Bei der Erdölraffination fällt Schwefel als Abfallprodukt an und steht so kostengünstig zur Verfügung. Somit bieten die niedrigeren Rohstoffpreise den Vorteil, die Li/S₈-Batterie bei gleicher Größe leichter und preiswerter als die herkömmlichen Lithiumionen-Batterien herzustellen. Einer Kommerzialisierung der Li/S₈-Batterie steht aber zusätzlich noch ihre

Einleitung

unzureichende Lebensdauer im Weg. Aufgrund der löslichen Zwischenprodukte die sich während des Entladens und Ladens der Li/S₈-Batterie bilden, lagern sich auf der Lithiumfolie unlösliche Lithium-Schwefel-Verbindungen ab. Zusätzlich bildet sich der sogenannte Shuttleeffekt aus, bei dem während des Ladezyklus die Polysulfide höherer Ordnung an der Lithiumelektrode anstelle der Schwefelkathode reduziert werden. Dies verringert die Kapazität des Aktivmaterials, erniedrigt die Effizienz und ist schließlich für die geringe Zyklenzahl der Li/S₈-Batterie verantwortlich. So wird nun versucht, durch neue Materialkonzepte die löslichen Zwischenprodukte zu immobilisieren. Dabei findet sich in der Literatur bspw. eine Variation an verschiedenen Leitadditiven, Leitadditiv-Schwefel-Kompositen und Binder-Materialien. Inwieweit nun eine Änderung der Kathodenpräparation bzw. die Verwendung unterschiedlicher Elektrodenbestandteile die Kapazität der Li/S₈-Batterie beeinflussen kann, wird in der Literatur dagegen kaum diskutiert. Ziel dieser Arbeit ist es daher, systematisch den Einfluss der Probenpräparation auf die Zellperformance zu untersuchen. Dazu zählen die Änderung der Viskosität der Elektrodenpaste (Kapitel 4.2), die Variation des Binderanteils (Kapitel 4.2 und Kapitel 4.4), die Änderung des Beschichtungsverfahrens (Kapitel 4.3) sowie der Gebrauch von verschiedenen Bindern (Kapitel 4.2 und Kapitel 4.4) und Kohlenstoff Leitadditiven (Kapitel 4.2 und Kapitel 4.5). Deren Einfluss auf die Kathodenmorphologie und das elektrochemische Verhalten der Li/S₈-Batterie sollen detailliert untersucht werden.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen und untersuchten Zellen handelt es sich um galvanische Zellen bzw. Elemente. Das Wort „Batterie“ steht für mehrere solcher hintereinandergeschalteter Zellen. Mittlerweile hat sich allerdings sowohl im täglichen Sprachgebrauch als auch in der Fachliteratur der Begriff „Batterie“ für einzelne Zellen eingebürgert.¹ Somit werden die in dieser Arbeit beschriebenen galvanischen Zellen auch als Batterien bezeichnet.

Im folgenden Kapitel soll ein Einblick in die Grundlagen der Batterietechnologie und im speziellen der Li/S₈-Batterie gegeben werden.

Hierzu werden zunächst die allgemeinen Kenndaten, die zur Charakterisierung von Batterien verwendet werden, erklärt. Danach werden der Aufbau und die Funktionsweise der Li/S₈-Batterie, sowie die beim Zyklisieren auftretenden Herausforderungen besprochen. Durch den anschließenden Überblick über einige der verwendeten Zellbestandteile, sollen mögliche Lösungsansätze diskutiert werden. Zuletzt wird noch ein Einblick in den derzeitigen Stand der Entwicklung von Li/S₈-Batterien auf industrieller und Forschungsseite gegeben.

2.1 Allgemeine Kenndaten von Batterien

Batterien werden mittlerweile in weiten Bereichen eingesetzt, wo sie unterschiedlichste Anforderungen erfüllen müssen. Wesentliche Eigenschaften sind dabei Größe und Gewicht der Batterie, Schnelllade- und Entladefähigkeit, Lebensdauer, Preis, Sicherheit, Umweltverträglichkeit der eingesetzten Verbindungen und das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen. So müssen Batterien für mobile Anwendungen eine möglichst hohe Energiedichte bei kleinem Gewicht und Volumen aufweisen. Bei stationären Systemen stehen hingegen eine besonders lange Lebenszeit und niedrige Kosten im Vordergrund.

Um nun eine Batterie möglichst viele Zyklen lang sicher und materialfreundlich zu nutzen, ist es wichtig, ihren Einsatzbereich zu kennen. So kann es durch unsachgemäßen Gebrauch, wie Überladung oder zu hohe Entladeströme, zu einer starken Schädigung der Batterie kommen. Dies führt im harmlosesten Fall zu Einbußen in der Kapazität der Batterie. Im schlimmsten Fall kann es aber zu einer so starken Erwärmung beitragen, dass es zum Brand oder sogar zur Explosion kommt.² Für die geeignete Spezifikation und Untersuchung von Batterien sind daher eine Reihe von physikalischen Größen notwendig.

Grundlagen und Stand der Forschung

Hierbei ist zu beachten, dass viele Größen wie die Kapazität oder die spezifische Energie auf verschiedene Systeme bezogen werden können. So kann zum Beispiel der Energieinhalt einer Batterie in Joule bzw. Wh angegeben werden, oder sich auf das Gewicht der Aktivmaterialien aus Kathode und Anode ($\text{Wh}/\text{kg}_{\text{Aktiv}}$) oder der gesamten Batterie ($\text{Wh}/\text{kg}_{\text{Batterie}}$) beziehen. Hierbei werden alle Zellkomponenten wie Aktivmaterialien, Stromableiter, Verpackung, Separatoren, etc. mit eingerechnet. In der Forschung beziehen sich die physikalischen Größen meist nur auf die eingesetzten Aktivmaterialien bzw. auf die theoretisch erreichbaren Werte. Wenn nicht anders gekennzeichnet, beziehen sich die in der vorliegenden Arbeit verwendeten physikalischen Größen auf die in der Zelle eingesetzten Aktivmaterialien bzw. das Material einer einzelnen Elektrode.

2.1.1 Spezifische Kapazität und spezifische Energie

Die theoretische spezifische Kapazität (q_{th}) gibt den Stromwert an, der aus der Batterie entnommen werden kann. Dieser wird mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes bezogen auf das eingesetzte Aktivmaterial nach folgender Gleichung errechnet.

$$q_{\text{th}/\text{Aktiv}} = \frac{z \cdot F}{M_{\text{Aktiv}}} = \frac{z \cdot F \cdot n_{\text{Aktiv}}}{m_{\text{Aktiv}}} = \frac{Q}{m_{\text{Aktiv}}} = \frac{I \cdot t}{m_{\text{Aktiv}}} \quad (1)$$

$q_{\text{th}/\text{Aktiv}}$ = theoretische spezifische Kapazität des Aktivmaterials; z = Formelumsatz;

F = Faraday-Konstante; M_{Aktiv} = Molmasse des Aktivmaterials; m_{Aktiv} = Masse des Aktivmaterials;

n_{Aktiv} = Stoffmenge des Aktivmaterials; Q = Ladungsmenge; I = Strom; t = Zeit;

Die SI-Einheit der Kapazität ist $\frac{\text{C}}{\text{kg}}$, wird aber meist in $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ angegeben.³ Anhand Gleichung (1) erkennt man, dass die spezifische Kapazität ein Maß dafür ist, welche Ladungsmenge in einem Elektrodenmaterial pro Gewichtseinheit gespeichert werden kann.

Multipliziert man die theoretische spezifische Kapazität mit der Zellspannung, erhält man die theoretische spezifische Energie (w_{th}) der Batterie. Diese gibt den Energiegehalt an, der von der Batterie bereitgestellt wird.³ Bezogen auf die verwendeten Aktivmaterialien wird Sie nach folgender Formel berechnet:

Grundlagen und Stand der Forschung

$$w_z = \frac{W_c}{m_{A+K}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_{A+K}} = \frac{Q \cdot U}{m_{A+K}} = q_z \cdot U \quad (2)$$

w_z = spezifische Energie einer Batterie; W_c = elektrische Energie einer Batterie;

m_{A+K} = Masse der Anode und der Kathode; U = Zellspannung; I = Strom; t = Zeit;

Q = Ladungsmenge; q_z = spezifische Kapazität einer Batterie

Die SI-Einheit der spezifischen Energie ist $\frac{J}{kg}$, sie wird aber meist in $\frac{Wh}{kg}$ angegeben.

Die für die Berechnung benötigte Zellspannung ist die mittlere Spannung, welche die Batterie beim Entladen liefert. Im idealen Fall entspricht die Zellspannung der Ruhespannung und lässt sich so über die elektromotorische Kraft (EMK) aus den thermodynamischen Daten der Reaktionspartner errechnen. Jedoch aufgrund verschiedener Faktoren verringert sich die Zellspannung, sobald die Zelle von Strom durchflossen wird. Dies ist in Abb. 1 veranschaulicht.

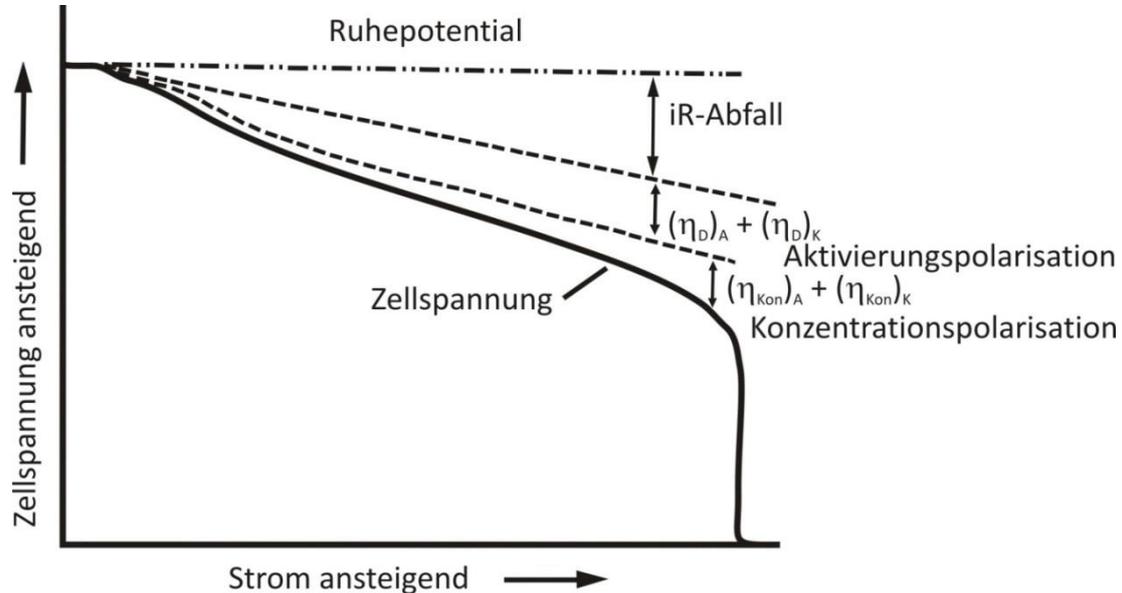


Abb. 1: Zellspannung als Funktion des Stroms (verändert nach Linden's Handbook of Batteries)⁴

So verhält sich zum Beispiel der Elektrolyt in einer elektrochemischen Zelle wie ein ohmscher Widerstand und trägt so zu einem Potentialabfall bei. Ebenfalls können Zersetzungsprodukte des Elektrolyten Deckschichten auf den Elektroden bilden, die den

Grundlagen und Stand der Forschung

Widerstand noch erhöhen können. Aus diesem Grund sollten Batterieelektrolyte immer über eine ausreichende Leitfähigkeit und chemische Stabilität verfügen, um den Spannungsabfall, auch IR-Abfall genannt, möglichst klein zu halten.⁴

Des Weiteren können Polarisierungseffekte und Überspannungen an den Elektroden die Zellspannung weiter verringern. So kann es z.B. durch einen langsamen Ladungsaustausch an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt zu einer Durchtrittsüberspannung kommen. Für diesen Ladungsdurchtritt muss oft eine bestimmte Aktivierungsenergie überwunden werden, wodurch eine Aktivierungspolarisation entsteht. Zusätzlich kann es durch einen unzureichenden Massentransport im Elektrolyten zu einer Konzentrationspolarisation kommen. Durch Verwendung geeigneter Elektrolyte und poröser Elektroden können diese Effekte verringert werden.⁴

Berechnet man nun die theoretische spezifische Kapazität von Schwefel, dann erhält man mit 1672 mAh/g eine der höchsten Werte für Elektrodenmaterialien (Berechnung siehe Kapitel 6.1). Um die theoretische spezifische Energie ausrechnen zu können, benötigt man neben der theoretischen spezifischen Kapazität noch die Zellspannung U . Diese beträgt im idealen Fall 2,27 V (Berechnung siehe Kapitel 6.2). Daraus ergibt sich eine theoretische spezifische Energie für die Reaktion $2 \text{Li} + 1/8 \text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ von 2645 Wh/kg (Berechnung siehe Kapitel 6.3).

2.1.2 Ladungsdichte und Energiedichte

Die Ladungsdichte gibt die im Elektrodenmaterial speicherbare Ladungsmenge bezogen auf ihr Volumen an. Sie wird analog zur Gleichung (1) berechnet, indem die Masse durch das Volumen ersetzt wird. Multipliziert man die Ladungsdichte mit der Zellspannung, dann erhält man den entsprechenden volumenbezogenen Energiegehalt der Batterie, genannt Energiedichte. Mit diesen beiden Parametern lassen sich somit leicht Aussagen über die Größe der Batterie treffen.

Betrachtet man nun die Dichten von Lithium $\rho_{\text{Li}} = 0,515 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$,⁵ Schwefel $\rho_{\text{S}} = 2,067 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ⁶ und Lithiumsulfid $\rho_{\text{Li}_2\text{S}} = 1,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$,⁶ fällt auf, dass im Gegensatz zu den Massen das Volumen der Aktivmaterialien im geladenen-Zustand ($2 \text{Li} + \text{S}$) von dem im entladenen-Zustand (Li_2S) stark abweicht. Aus diesem Grund muss hier im Gegensatz zur spezifischen Energie zwischen diesen beiden Zuständen unterschieden werden.

Berechnet man nun die theoretischen Werte der Ladungsdichte und der Energiedichte für eine Li/S₈-Batterie, dann erhält man für die Ladungsdichte im geladenen-Zustand ($2 \text{Li} + \text{S}$): $1262 \frac{\text{Ah}}{\text{l}}$ und im entladenen-Zustand (Li_2S): $1937 \frac{\text{Ah}}{\text{l}}$. Für die Energiedichte

Grundlagen und Stand der Forschung

ergeben sich für den geladenen-Zustand ($2\text{Li} + \text{S}$): $2865 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$ und den entladenen-Zustand (Li_2S): $4397 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$ (Berechnungen siehe Kapitel 6.4 und 6.5). Die Energiedichte der Li/S₈-Batterie im geladenen Zustand liegt damit im Bereich von Lithiumionen-Batterien mit anderen Elektrodenmaterialien wie z.B. Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) mit ca. $2000 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$ und Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) mit ca. $2600 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$.

In der Literatur finden sich häufiger Angaben über die spezifische Kapazität und Energie als über die Ladungs- und Energiedichte der Aktivmaterialien. Somit werden vorrangig diese in der vorliegenden Arbeit diskutiert.

2.1.3 C-Rate

Wie bereits im vorherigen Kapitel besprochen, erkennt man bei genauerer Betrachtung der Gleichung (1) zur Berechnung der spezifischen Kapazität, dass sie das Produkt aus Strom und Zeit, bezogen auf die Masse der Aktivmaterialien ist. Im idealen Fall sollten sich die spezifische Kapazität und die Masse der Aktivmaterialien bei der Entladung bzw. Ladung mit unterschiedlichen Stromstärken nicht verändern. Dies bedeutet, dass der Strom und die Zeit voneinander abhängig sind, d.h. die Entlade- bzw. die Ladezeit davon beeinflusst wird, in welchem Maße Strom aus dem System gezogen oder zugeführt wird. Dadurch ist es notwendig, bei der Entladung bzw. Ladung einer Batterie den jeweiligen Strom mit anzugeben. Um dies zu vereinfachen wurde die C-Rate eingeführt Sie gibt den Entlade- bzw. Ladestrom relativ zur Kapazität an.

Somit ist die C-Rate im Allgemeinen ein Faktor, mit dem die Kapazität multipliziert wird, um den benötigten Entladestrom zu erhalten. Sie ist dimensionslos. Jedoch wird in jüngster Zeit die Dimensionslosigkeit der C-Rate kontrovers diskutiert. Dies kommt dadurch zustande, da für die Berechnung der C-Rate einer Entladung oder Ladung der verwendete Strom durch die Kapazität geteilt werden muss. Dies ist in Gleichung (3) gezeigt.

$$\text{C-Rate} = \frac{\text{Entlade- bzw. Ladestrom}}{\text{Kapazität}} \quad (3)$$

Somit wäre es für die mathematisch korrekte Bestimmung der C-Rate sinnvoll, ihr die Einheit $\frac{1}{\text{h}}$ zu geben.

Grundlagen und Stand der Forschung

An einem Beispiel soll nun noch die Verwendung der C-Rate veranschaulicht werden.

Eine Batterie mit einer Kapazität von 1672 mAh soll mit einer C-Rate von 1, d.h. 1 C entladen werden. Diese Batterie liefert nun eine Stunde lang einen Strom von 1672 mA bis zu ihrer vollständigen Entladung. Bei einer 2 C Entladung dagegen dauert dies nur 0,5 Stunden bei einem Stromfluss von 3350 mA. Analog dazu benötigt man für eine 0,5 C-Rate zwei Stunden und einen Entladestrom von 837,5 mA.

Für eine gegebene Batterie sollte im idealen Fall sowohl mit einer großen als auch mit einer kleinen C-Rate immer die gleiche Kapazität erhalten werden. Erhöht man jedoch den Entladestrom, so nehmen auch die Polarisierungseffekte und der IR-Abfall über den Elektrolyten zu, der Widerstand der Zelle vergrößert sich. Dies führt dazu, dass bei Erhöhung des Entladestroms nicht nur die Zellspannung abnimmt, sondern sich auch die Kapazität der Zelle reduziert.⁴ Dies ist beispielhaft in Abb. 2 gezeigt.

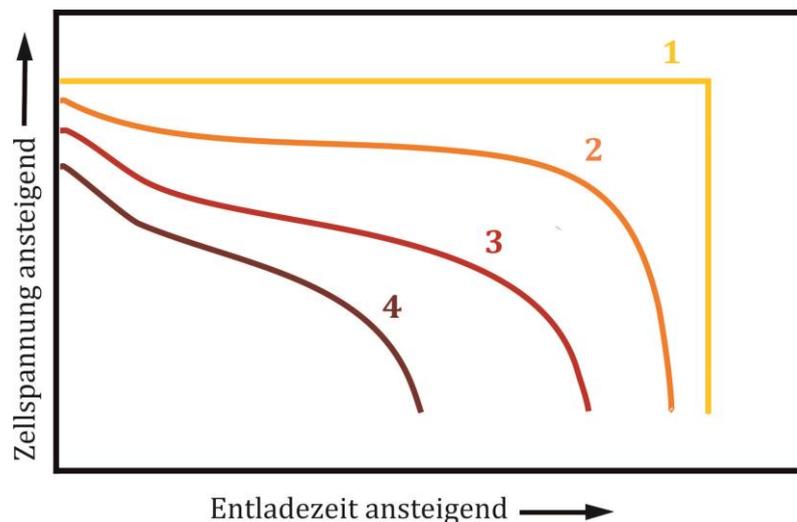


Abb. 2 Einfluss der C-Rate auf die Entladekurve einer Batterie (verändert nach Linden's Handbook of Batteries)⁴

Kurve 1 gibt den idealen Verlauf der Entladekurve einer Zelle wieder. Dabei liefert die Zelle während der gesamten Entladezeit über die theoretische Zellspannung, d.h. solange bis das gesamte Aktivmaterial verbraucht ist und ihre theoretische Kapazität erreicht wurde. Danach fällt die Spannung bis auf 0 ab. Die Kurven 2 - 4 geben den Spannungsverlauf während der Zellentladung unter größeren Strömen (höhere C-Rate) wieder. So kommt es durch die Steigerung des Entladestroms nicht nur zu einer immer weiteren Absenkung der Zellspannung sondern auch zu einer Verschlechterung der Ausbildung des Entladeplateaus.⁴ Somit muss abhängig vom System für jede Zelle die geeignete Entlade- bzw. Laderate ermittelt werden.

2.1.4 Coulomb-Effizienz

Wie bereits erwähnt wurde, kann sich durch verschiedene Effekte die Kapazität einer Zelle verändern. Auch während des Zyklisierens nimmt die Kapazität der Zelle aufgrund von Veränderungen der Elektroden sowie des Elektrolyten ab. Selbst die Entlade- und Ladekapazität eines Zyklus können sich voneinander unterscheiden, d.h. dass die Ladungsmenge, die aus dem Aktivmaterial gewonnen wird, ungleich der Ladungsmenge ist, die in das Aktivmaterial wieder eingebracht wird. Das Verhältnis aus der Entladekapazität durch die Ladekapazität nennt man Coulomb-Effizienz bzw. nur Effizienz, siehe Gleichung (4).³

$$\Phi_q = \frac{q_{\text{Entladung}}}{q_{\text{Ladung}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Φ_q = (Coulomb) Effizienz; $q_{\text{Entladung}}$ = Entladekapazität; q_{Ladung} = Ladekapazität

Bei einer Effizienz von 100% wird genauso viel Ladung aus der Zelle entnommen, wie beim Laden wieder aufgenommen werden kann. In der Praxis ist jedoch die elektrochemische Reaktion nie vollständig reversibel, was zu Werten ungleich von 100% führt und allgemein zur Alterung der Zelle beiträgt.

2.2 Aufbau und Funktionsweise der Li/S₈-Batterie

Wie jede Batterie besteht auch die Li/S₈-Batterie aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten.¹ Beim Entladen der Zelle findet an der Elektrode mit dem negativeren Redoxpotential, (negative Elektrode) die Oxidation, und bei der Elektrode mit dem positiveren Redoxpotential (positive Elektrode), die Reduktion statt. Da es sich bei den hier beschriebenen Testzellen um wiederaufladbare Zellen (Sekundärzellen) handelt,¹ finden während der Entlade-/Ladezyklen an jeder Elektrode abwechselnd Oxidations- und Reduktionsprozesse statt. Da die Bezeichnungen Anode und Kathode durch die Oxidation bzw. die Reduktion an den Elektroden definiert ist, ist die Vergabe dieser Begriffe für die verwendeten Elektroden leicht irreführend.¹ Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Elektroden entsprechend ihrer Funktion bei der Entladung benannt, d.h. dass die negative Elektrode beim Entladen als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet werden.

Grundlagen und Stand der Forschung

Im Allgemeinen besteht die Kathode einer Li/S₈-Batterie aus drei Bestandteilen.⁷ Erstens aus dem Aktivmaterial, welches elektrochemisch umgesetzt wird. Hierbei handelt es sich in den meisten Fällen um elementaren Schwefel. Da Schwefel ein Isolator ist (da die Angaben zu seiner Leitfähigkeit in der Literatur nicht ganz eindeutig sind wird dies in Kapitel 6.6 diskutiert), wird als zweiter Bestandteil noch ein Leitzusatz benötigt. Dieser bewerkstelligt eine gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit durch die gesamte Elektrode. Hier finden vor allem Kohlenstoffe oder leitfähige Polymere Verwendung. Als dritten Bestandteil enthält die Elektrode noch ein weiteres Polymer, welches als Binder dient und für eine ausreichende mechanische Stabilität der Elektrodenmasse und Kontaktierung mit dem Stromableiter sorgt. Bei dem Stromableiter handelt es sich um ein Stück Metallfolie, auf das die Elektrodenmasse aufgebracht wird, um so einen gleichmäßigen Ab- bzw. Rücktransport der Elektronen während des Ladens bzw. Entladens zu erhalten. Bei Kathoden wird hauptsächlich Aluminiumfolie als Stromableiter verwendet.⁸

Als Anode wird häufig eine Lithiumfolie eingesetzt. Diese hat den Vorteil, dass sie eine hohe Energiedichte besitzt und so nur wenig Material verwendet werden muss. So kann sowohl Volumen als auch Gewicht bei der Anode eingespart werden. Jedoch bringt der Gebrauch von elementarem Lithium in Batterien auch ein hohes Gefahrenpotenzial mit sich. Zum einen handelt es sich bei Lithium um ein sehr reaktives Metall, so dass es bei der Beschädigung der Batterie schnell zu ungewollten chemischen Reaktionen kommen kann. Zum anderen bildet es beim elektrochemischen Auflösen und Abscheiden Dendriten aus, die zum Kurzschluss der Zelle führen können.

Die ionische Verbindung zwischen der Anode und der Kathode ist der Elektrolyt. Als Grundlage für den Elektrolyten dient in vielen Fällen ein organisches Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Zur Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit wird darin noch ein lithiumhaltiges Salz, das so genannte Leitsalz, gelöst. Des Weiteren gibt es neben dem Ansatz des Flüssigelektrolyten noch Versuche mit Polymer- und Festelektrolyten. Die verschiedenen Elektrolyttypen werden im Kapitel 2.4.3 näher behandelt. Wichtig bei Verwendung eines Flüssigelektrolyten ist der Einsatz eines porösen Separators, der zwischen Anode und Kathode platziert wird und diese mechanisch voneinander trennt. In den meisten Fällen handelt es sich bei Separatoren um nichtleitende Polymere oder Glasfasermatten.⁹ Bei der Verwendung von Polymer- und Festelektrolyten kann gegebenenfalls auf einen zusätzlichen Separator verzichtet werden, da hier der Elektrolyt selbst als Separator dient. Jedoch wird hier in einigen Fällen zur Verbesserung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt sowie der Leitfähigkeit noch zusätzlich mit Flüssigelektrolyt gearbeitet.^{10,11}

Wird nun eine aus diesen Materialien hergestellte Zelle über einen äußeren Stromkreis geschlossen, erhält man eine Li/S₈-Batterie. Dabei ist der stromliefernde Prozess die Reduktion des Schwefels, d.h. das auf der Anodenseite Lithiumionen in Lösung gehen und durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert werden. Die dabei an der Anode freiwerdenden Elektronen wandern durch den äußeren Stromkreis ebenfalls zur Kathode, wo sie den Schwefel bis zum Li₂S reduzieren.⁷ Die Reduktion des Schwefels verläuft dabei

Grundlagen und Stand der Forschung

stufenweise über die Bildung verschiedener Polysulfide, welche im Elektrolyten löslich sind. In Abb. 3 ist schematisch die Entladung einer solchen Li/S₈-Batterie gezeigt.

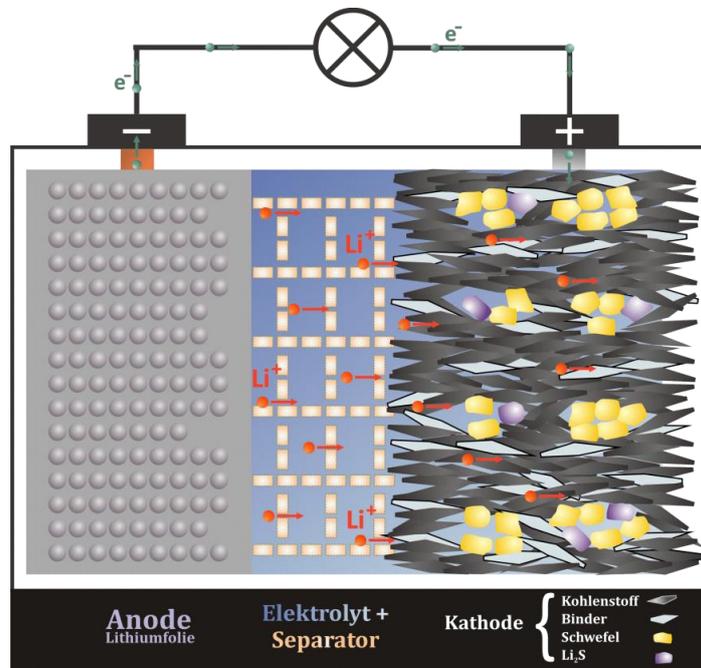
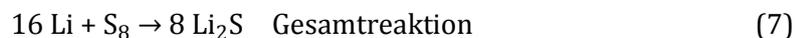


Abb. 3: Schematische Darstellung der Entladung einer Li/S₈-Batterie

Die dabei ablaufenden Elektrodenreaktionen sind:



Die Batterie wird nun so lange entladen, bis der gesamte Schwefel reduziert bzw. die Lithiumfolie aufgebraucht ist. Für die anschließende Ladung der Zelle kehren sich die Reaktionen um. Dabei wird das Sulfid wieder zum Schwefel oxidiert und die Lithiumionen scheiden sich an der Anode als elementares Lithium ab.

Der Entlade-/Lademechanismus der Li/S₈-Batterie unterscheidet sich stark von dem herkömmlicher Lithiumionen-Batterien. Dabei handelt es sich bei den gängigsten Materialien um sogenannte Interkalations-/Insertionsmaterialien.¹² Diese besitzen eine Schicht- oder Tunnelstruktur in die während des Zyklisierens der Zelle die Lithiumionen

ein- bzw. ausgelagert werden. Das bekannteste Beispiel für diesen Lithium-Batterie-Typ ist wohl die Graphit/LiCoO₂-Batterie. Nicht nur der Mechanismus der Li/S₈-Batterie ist verschieden von dem der Interkalations-/Insertionsmaterialien, sondern auch der Zustand der Zelle beim Zusammenbau. Diese Batterien haben im Allgemeinen das Lithiumreservoir in der Kathode und werden somit im entladen-Zustand zusammengebaut. Diese Zellen müssen im Gegensatz zur Li/S₈-Batterie erst aufgeladen werden.

2.2.1 Elektrochemische Charakterisierung von Li/S₈-Batterien

Um einen besseren Einblick in die während der Zyklisierung ablaufenden Teilschritte einer Li/S₈-Batterie zu bekommen, ist es hilfreich, ihr Zyklisierungsverhalten mittels elektrochemischer Messmethoden zu betrachten. Jedoch ist es schwierig, für Li/S₈-Batterien einheitliche elektrochemische Ergebnisse in der Literatur zu finden, da diese stark von den verwendeten Materialien, Zusammensetzung und Messparametern abhängig sind.¹³⁻¹⁸ So zeigt Abb. 4 den Schwefelanteil der Elektroden aus 87 Veröffentlichungen der letzten 10 Jahre.

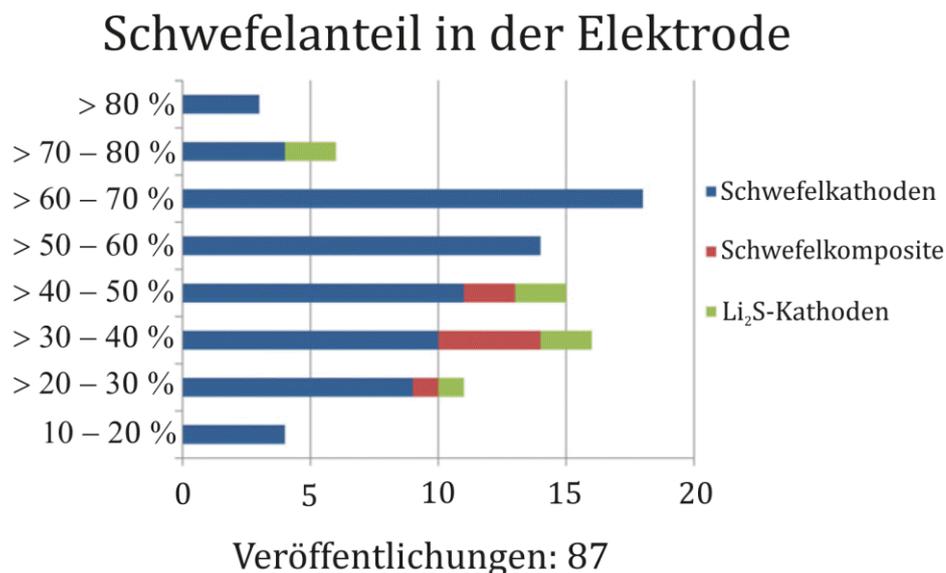


Abb. 4.: Publikationsübersicht des Schwefelanteils in Elektroden.
(verändert nach M. Hagen et al.)¹⁹

Grundlagen und Stand der Forschung

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass ein Großteil der Kathoden einen Schwefelanteil von unter 60% besitzt, welcher damit deutlich unter den mindestens 80% Aktivmaterial in Lithium-Insertions-Kathoden liegt. Der Schwefelanteil schwankt dabei insgesamt zwischen 10% bis über 80%. Dabei sind Schwefelbeladungen der Elektroden von unter 2 mg cm^{-2} üblich und es gibt nur wenig Arbeiten die Elektroden mit einer Schwefelbeladung von 4 mg cm^{-2} und mehr zeigen.^{20,21} Aufgrund dieser Uneinheitlichkeit bei der Charakterisierung von Li/S₈-Batterien in der Literatur variieren auch die vorhandenen Daten stark. So zeigen Zellen mit niedrigem Schwefelanteil sowie einem Überschuss an Elektrolyt meist eine hohe Schwefelausnutzung sowie eine gute Zyklisierbarkeit.^{16,17} Anschließend soll mittels der beiden am häufigsten verwendeten Methoden, dem galvanostatischen Zyklisieren mit Potentiallimitierung (**Galvanostatic Cycling with Potential Limitation GCPL**) und der Zyklovoltammetrie (CV), eine Übersicht über das elektrochemische Verhalten von Li/S₈-Batterien gegeben werden. Abschließend werden die aus beiden Messtechniken erhaltenen Informationen diskutiert.

Für die Ermittlung der Entlade-/Ladepkapazität sowie des Zyklisierverhaltens einer Batterie wird meist die Methode der galvanostatischen Zyklisierung, auch Chronopotentiometrie genannt, herangezogen. Dabei wird die Zelle bei konstantem Strom entladen bzw. geladen und die resultierende Spannung als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Wird nun noch durch ein Spannungsfenster festgelegt, in welchem Potentialintervall zyklisiert wird, spricht man von GCPL. Die daraus resultierenden Kurven sind die Entlade- bzw. Ladekurven der Batterie. Aufgetragen wird dabei häufig die Spannung gegen die Zeit, die Entladetiefe oder die Kapazität. In Abb. 5 ist eine typische Entlade-/Ladekurve einer Li/S₈-Batterie gezeigt. Dabei besitzt die am häufigsten in der Literatur gezeigte Entlade-/Ladekurve sowohl zwei Entlade- als auch zwei Ladeplateaus.

Betrachtet man die Literatur, so lässt sich die Entladekurve einer Li/S₈-Batterie grob in zwei Bereiche unterteilen. Dies ist in Abb. 6 gezeigt. Im Bereich I wird der elementare Schwefel zum Li₂S₄ reduziert und besitzt eine Spannungslage von ca. 2,4 V – 2,0 V. Die Weiterreduktion bis zum Li₂S findet bei einer Spannung von ca. 2,0 V – 1,5 V statt und ist hier als Bereich II markiert.⁷ Beide Bereiche sind in Abb. 6 rot gekennzeichnet. Jedoch herrscht noch immer Unklarheit über die genauen Reduktionsmechanismen vom elementaren Schwefel zum S₄²⁻ sowie seine Weiterreduktion zum S²⁻: $\text{S}_8 \xrightarrow{?} \text{S}_4^{2-} \xrightarrow{?} \text{S}^{2-}$. Die orangegefärbten Polysulfide in Abb. 6 geben dabei die am häufigsten in der Literatur beschriebenen Polysulfidzwischenprodukte wieder. Diese werden anschließend diskutiert.

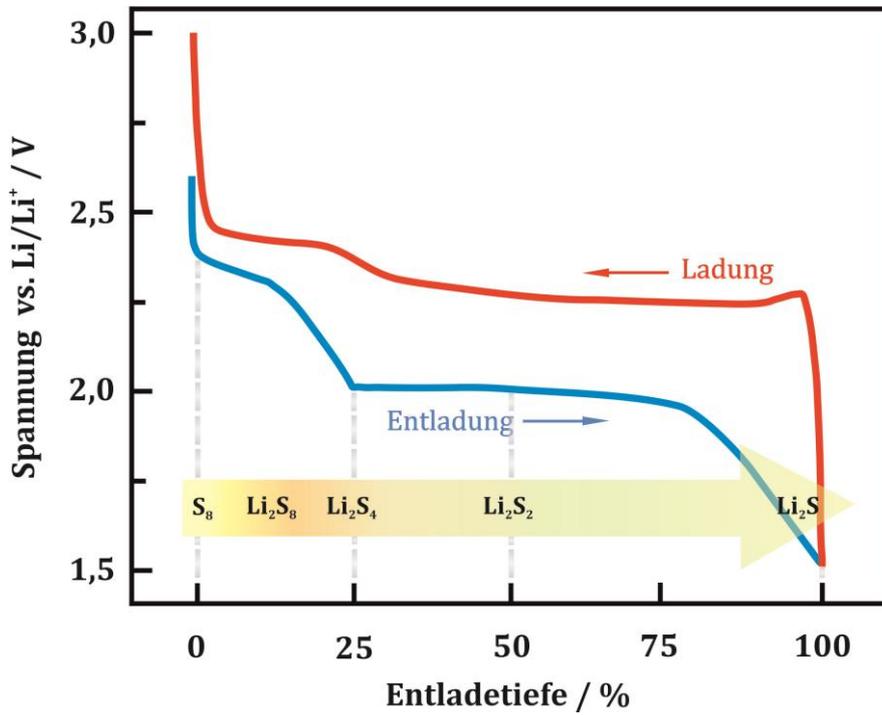


Abb. 5: Entlade-/Ladekurve einer Li/S₈-Batterie. (verändert nach X. Ji und L. F. Nazar)⁷

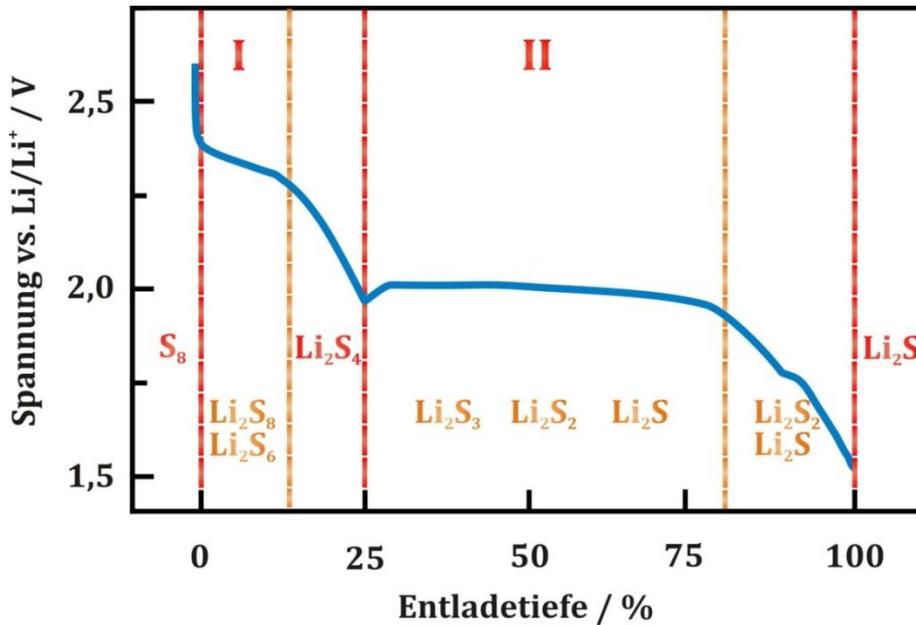


Abb. 6: Mögliche Unterteilung der Entladekurve einer Li/S₈-Batterie

Grundlagen und Stand der Forschung

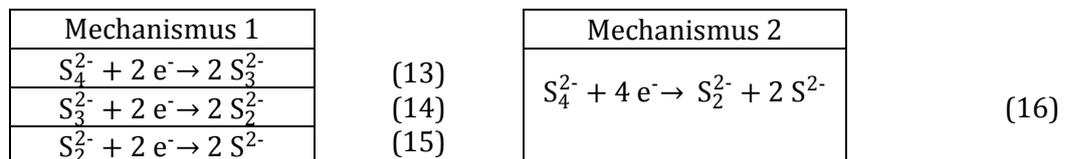
In einigen Arbeiten werden die beiden Plateaus in zwei Teilbereiche unterteilt, hier gekennzeichnet durch die orangefarbenen Linien. Dabei beginnt im ersten Plateau zwischen ca. 2,4 V – 2,3 V der Start der Schwefelreduktion. Das S₈ Molekül wird unter Ringöffnung zum kettenförmigen S₈²⁻ reduziert,²² welches anschließend zu S₆²⁻ und Schwefel disproportioniert, siehe Gleichung (8) und (9).²³⁻²⁶



Für die anschließende Reduktion von S₆²⁻ zu S₄²⁻ im Potentialbereich von 2,2 V – 2,1 V gibt es verschiedene Erklärungsansätze. So wird die direkte Reduktion von S₆²⁻ zu S₄²⁻²⁷ oder auch eine Reduktion von S₆²⁻ zu S₃²⁻ mit anschließender Synproportionierung zum S₄²⁻,²⁶ vorgeschlagen, siehe Gleichungen (10) - (12).



Auch das zweite Entladeplateau kann in einigen Fällen in zwei Abschnitte aufgeteilt werden. In Bereich II findet die Reduktion von S₄²⁻ zu S₂²⁻ bzw. zu S²⁻ statt. Hierfür finden sich in der Literatur wieder mehrere Möglichkeiten. So wird sowohl eine stufenweise Reduktion vom S₄²⁻ über S₃²⁻ und S₂²⁻ zum S²⁻ vorgeschlagen²⁷ als auch eine direkte Reduktion von S₄²⁻ zu S₂²⁻ bzw. S²⁻,^{28,29} siehe Gleichungen (13) - (16).



Dabei wird angenommen, dass das in einigen Entladekurven auftretende Minimum zwischen dem ersten und zweiten Plateau durch die Nukleation des entstehenden Li₂S ausgelöst wird.³⁰

Grundlagen und Stand der Forschung

In wenigen Arbeiten finden sich Entladekurven die am Ende der Entladung ein weiteres Plateau aufweisen. Dabei wird davon ausgegangen, dass hier die Fest-Fest-Phasenumwandlung von Li_2S_2 zu Li_2S stattfindet, siehe Gleichung (17).



Bei dem dabei umgesetzten Li_2S_2 handelt es sich um geringe Mengen, die aus der unvollständigen Reduktion des S_4^{2-} stammen, siehe Gleichung (16).

Jedoch werden in der Literatur noch weitere Polysulfide bei der Entladung von Li/ S_8 -Batterien vermutet. Es wird in einigen Arbeiten die Entstehung weiter Zwischenprodukte durch die Disproportionierung von S_6^{2-} zu S_5^{2-} und S_7^{2-} angenommen.^{27,31} Sowie das Vorhandensein von S_3^- aufgrund eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts mit S_6^{2-} .^{23-25,32}

Der Vergleich der theoretischen Kapazitäten von S_8^{2-} , S_4^{2-} , S_2^{2-} und S^{2-} in Tabelle 1 (Berechnungen siehe Kapitel 6.1) mit der Entladekurve zeigt eine gute Übereinstimmung für die Unterteilung der Polysulfidbildung in die beiden Plateaus.

Tabelle 1: Theoretische Kapazitäten einer Auswahl verschiedener Schwefelspezies, die als Zwischen- bzw. Endprodukt während der Entladung nachgewiesen werden.

Reaktion	Kapazität / mAh/g	Prozent / %
$\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_8^{2-}$	209	≈12,5
$\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_4^{2-}$	419	≈25
$\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_2^{2-}$	839	≈50
$\text{S}_8 \rightarrow \text{S}^{2-}$	1672	100

Im Gegensatz zur Entladung wird jedoch der Ladeprozess kaum diskutiert. In den meisten Fällen wird eine sehr schnelle Oxidation bis hin zu S_8^{2-} vermutet, auf welche die vollständige Oxidation zum elementaren Schwefel folgt.^{7,31} Jedoch gibt es auch die Vermutung, dass die Oxidation zurück zum Schwefel über S_4^{2-} anstelle des S_8^{2-} verläuft.²⁶ Es ist jedoch auch noch nicht vollständig geklärt, ob die Rückoxidation überhaupt bis hin zum elementaren Schwefel führt, oder auf der Stufe von Polysulfiden höherer Ordnung stehen bleibt.

Grundlagen und Stand der Forschung

Trotz vieler Bemühungen, die während des Zyklisierens einer Li/S₈-Batterie auftretenden Zwischenprodukte zu bestimmen, ist der genaue Entlade-/Lademechanismus noch immer unklar. Dies kommt vor allem daher, da die Polysulfide in Lösung oft nicht stabil sind und leicht disproportionieren. Dadurch sind ihre Analysen oft fehlerbehaftet. Außerdem ist die Unterscheidung der verschiedenen Polysulfide aufgrund ihres ähnlichen Aufbaus schwierig. Dabei kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien oder Elektrolyte unterschiedliche Entlade-/Lademechanismen auftreten können.^{33,34} Der exakte Verlauf der Kurven ist dabei abhängig von der Elektrodenzusammensetzung und den Messparametern. So können je nach Material die Entladekurven ein,³⁵ zwei¹⁵ oder drei³⁶ Plateaus oder auch nur ein stetiges Absinken bzw. Ansteigen der Spannung aufweisen.³⁷

Um herauszufinden, in welchem Spannungsbereich Stoffe elektrochemisch aktiv sind, eignen sich CV-Messungen. Dazu wird während des CV-Experimentes zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode ein aufsteigendes bzw. absteigendes Potential angelegt und der sich einstellende Strom gemessen. Aus Anzahl, Position und Intensität der auftretenden Maxima und deren Änderung mit der Zyklenzahl bzw. der Scanrate ($v = \frac{dU}{dt}$) lassen sich Aussagen über die stattfindenden Reaktionsmechanismen treffen. Der Potentialbereich, der bei Li/S₈-Batterien durchlaufen wird, liegt dabei zwischen ca. 1,0 V - 3,5 V gegen Lithium. Bei genauer Betrachtung der Literatur fällt auf, dass die gezeigten Zyklovoltammogramme von Li/S₈-Batterien oft einen unterschiedlichen Verlauf aufweisen. In Abb. 7 sind die 3 häufigsten Typen gezeigt.

Das am häufigsten beschriebene CV-Diagramm für Li/S₈-Batterien ist Diagramm A. Dieses besitzt im kathodischen Bereich zwei Peaks. Davon liegt der Erste bei ungefähr 2,4 V und der Zweite bei ca. 2,0 V. Wie schon erwähnt wurde, wird während des Entladens der elementare Schwefel in der Kathode zu Li₂S reduziert. Dies geschieht allerdings nicht in einem Schritt, sondern über Zwischenprodukte. Dabei wird im Allgemeinen angenommen, dass während des ersten Peaks der elementare Schwefel zu höheren Polysulfiden S_n²⁻ (n = 8 - 4) reduziert wird, welche anschließend beim zweiten Peak zum Sulfid reagieren.⁷ Im anodischen Bereich dagegen findet sich hier nur ein Peak, welcher bei ca. 2,5 V liegt. Hier wird in den meisten Fällen davon ausgegangen, dass das Li₂S in einem Schritt bis zum S₈²⁻ oxidiert wird.¹⁵

Vergleicht man Diagramm A mit Diagramm B fällt auf, dass hier der erste Peak im kathodischen Bereich nur sehr schwach ausgeprägt ist und nach dem ersten Zyklus komplett verschwindet. Dies wird auf die Verarbeitung des Schwefels mit dem Leitzusatz zurückgeführt, da solche Kurvenverläufe meist für Li/S₈-Batterien erhalten werden, bei denen der Schwefel in die Poren des Kohlenstoffs eingeschmolzen wurde. Es wird nun vermutet, dass die Umsetzung des Schwefels in den Poren des Kohlenstoffs erst bei ca. 2 V

Grundlagen und Stand der Forschung

stattfindet. Der im ersten Zyklus auftretende Peak bei ca. 2,4 V wird durch Restschwefel, der sich auf der Oberfläche des Kohlenstoffs befindet, verursacht. Dieser ist nach dem ersten Zyklus nicht mehr vorhanden und somit verschwindet auch der Peak.³⁵

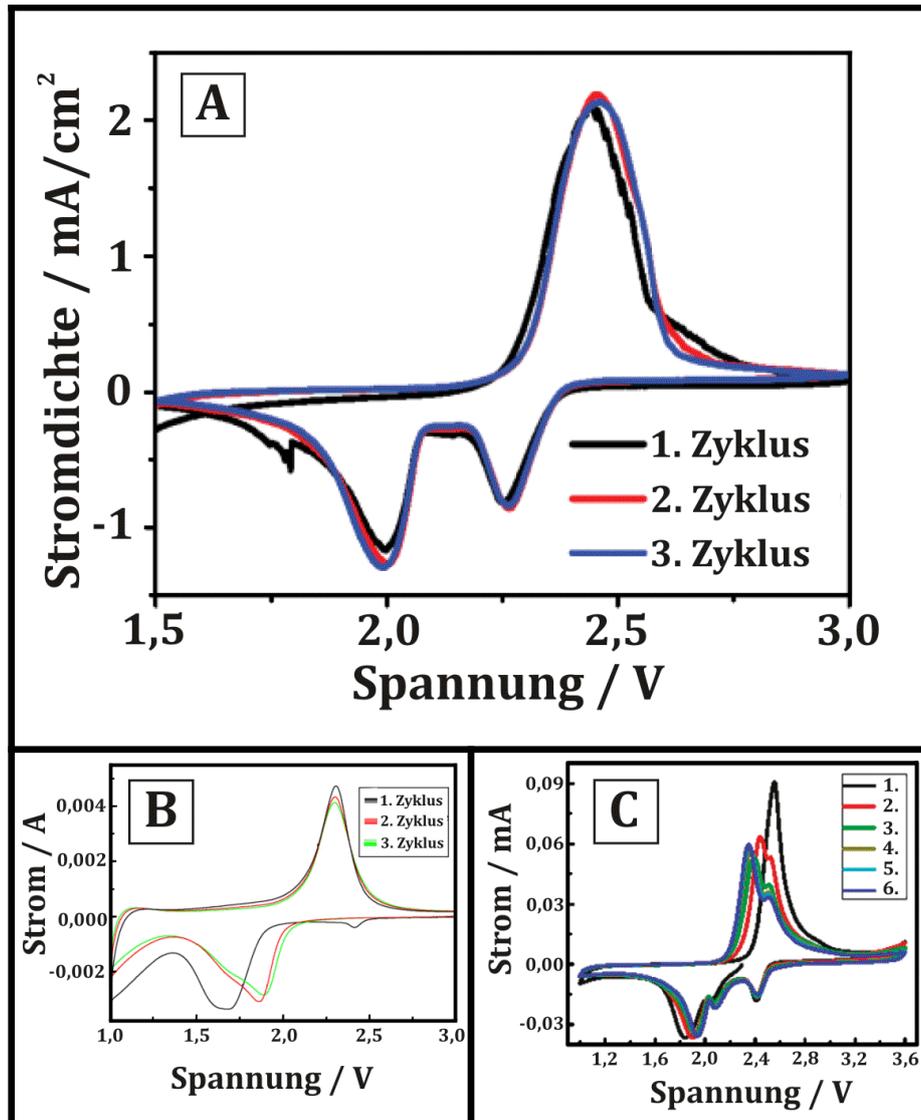


Abb. 7: Verschiedene CV-Diagramme von Li/S₈-Batterien
(verändert nach Y. Fu et al. A;¹⁵ B. Zhang et al. B;³⁵ L. Ji et al. C³⁶)

Im CV-Diagramm C findet man dagegen sowohl im kathodischen³¹ als auch im anodischen Bereich einen zusätzlichen Peak. Im kathodischen Bereich zeigen sich Peaks bei ca. 2,4 V, 2,1 V und 2,0 V. Dabei wird wie bei Diagramm A davon ausgegangen, dass der Peak bei 2,4 V durch die Reduktion des Schwefels zu längerkettigeren Polysulfiden hervorgerufen

Grundlagen und Stand der Forschung

wird und bei 2,0 V die Entstehung von Li_2S bzw. Li_2S_2 stattfindet. Der Peak bei 2,1 V soll dagegen durch instabile Zwischenprodukte hervorgerufen werden, da er bei langsamen Scanraten kaum zu erkennen ist und bei schnellen Scanraten stark ausgeprägt vorliegt. Im anodischen Bereich zeigen sich Peaks bei ca. 2,3 V und 2,4 V. Dabei wird der erste Peak durch die Oxidation von Li_2S_2 verursacht und der zweite von der Weiteroxidation der Polysulfide.³⁶

Ein Vergleich der verschiedenen Diagramme miteinander ist jedoch schwierig. Bei den drei gezeigten CV-Diagrammen unterscheiden sich sowohl die Materialien, wie Kathodenbestandteile und Elektrolyt, die Elektrodenherstellung, als auch die Messparameter, wie Potentialbereich und Scanraten. Diese haben aber sowohl einen Einfluss auf die Peak-Lage als auch auf ihre Breite.^{11,29} So wurden z.B. neben den unterschiedlichen Elektroden alle drei gezeigten CV-Diagramme mit unterschiedlichen Scanraten gemessen: A = 0,2 mV/s, B = 0,1 mV/s und C = 0,05 mV/s. Eine höhere Scanrate bedeutet aber für ein Material, dass es bei der stattfindenden Reaktion einer höheren Strombelastung ausgesetzt ist. Dadurch können sich nicht nur die Peaks verbreitern, sondern sich ebenfalls die Peaklagen verschieben. Somit ist es möglich, dass bspw. die beiden zusätzlichen Peaks im Diagramm C sich im Diagramm A mit dem Nachbarpeak überlagern und so nicht zu erkennen sind. Auf Grund der zahlreichen Faktoren, die die Messungen beeinflussen, ist es schwierig ein für Li/S_8 -Batterien allgemein gültiges CV-Diagramm zu bestimmen. Jedoch belegen die Messungen, dass die Zellreaktion über Zwischenschritte stattfindet.

Zwar werden bei beiden Messtechniken jeweils Strom und Spannung gemessen, dennoch sind die erhaltenen Informationen unterschiedlich. Bei CV-Messungen ist die Änderung der Spannung über die gesamte Messzeit konstant, während der Strom stark variiert. Bei GCPL-Messungen dagegen wird der Strom konstant gehalten was zu einer Spannungsänderung führt. Dadurch werden dem System unterschiedliche Randbedingungen gegeben, was einen direkten Einfluss auf die Information hat, die man aus der jeweiligen Messung erhält. Somit ist es bei GCPL-Messungen möglich Spannungsspitzen, die während der Entladung oder Ladung auftreten, zu messen. Bei CV-Messungen mit einer kontinuierlichen Scanrate ist jedoch ein Rückwärtslaufen der Spannung nicht möglich. Da bei Li/S_8 -Batterien häufig Spannungsspitzen in den Entlade-/Ladepkurven auftreten, ist es wichtig, sich ihren Einfluss auf CV-Messungen bewusst zu machen. Beide Methoden unterscheiden sich in ihrer Darstellung. Während bei der CV-Messung die Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen wird, wird bei der GCPL-Messung die Spannung gegen die geflossene Ladung aufgetragen. Die Darstellungen lassen sich durch Integrieren der CV-Daten bzw. Differenzieren der GCPL-Daten in eine vergleichbare Form überführen.

Die in der Literatur beschriebene elektrochemische Charakterisierung von Li/S_8 -Batterien mittels GCPL- und CV-Messungen zeigt, dass ihr Entlade-/Lademechanismus stark von den

verwendeten Materialien und Messparametern abhängig ist. Im Vergleich zu den GCPL-Messungen sind die CV-Messungen jedoch nur bedingt zur Aufklärung des Entlade-/Lademechanismus hilfreich, da hier das Auftreten von Spannungsspitzen nicht berücksichtigt wird. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich sowohl bei der Entladung als auch bei der Ladung um einen mehrstufigen Prozess handelt. Die Aufklärung der dabei entstehenden Polysulfide wird jedoch aufgrund ihres ähnlichen chemischen Aufbaus noch Jahre dauern.

2.3 Herausforderungen

Trotz der intensiven Forschung innerhalb der letzten Jahre auf dem Gebiet der Li/S₈-Batterie stehen noch zahlreiche Herausforderungen einem breiten kommerziellen Einsatz dieses Systems im Weg. Die größte Herausforderung bildet dabei wohl die im Kapitel 2.3.1 gezeigte Entstehung der verschiedenen Polysulfide während des Entladens und Ladens. Im anschließenden Kapitel soll die Auswirkung dieser Polysulfidbildung auf das Zyklierverhalten der Li/S₈-Batterie näher betrachtet werden.

2.3.1 Polysulfidbildung und Shuttlemechanismus

Sowohl der elementare Schwefel als auch die Entladeprodukte Li₂S₂ und Li₂S sind größtenteils als Feststoff in den Li/S₈-Batterien zu finden. Ganz im Gegensatz zu den gebildeten Zwischenprodukten. Die während des Entladens und Ladens entstehenden Polysulfide, vor allen Dingen die Polysulfide höherer Ordnung, besitzen in den gängigen Elektrolyten eine hohe Löslichkeit.^{33,38,39} In Abb. 8 A ist eine selbstgebaute, gläserne Li/S₈-Batterie gezeigt. Die Kathode ist ein Schwefel-Kohlenstoff-Komposit und als Anode dient eine Lithiumfolie. Der Elektrolyt ist 1 M LiTFSI in DME/DOL (1:1), welcher einen gängigen Elektrolyten für Li/S₈-Batterien darstellt. Beim Entladen dieser Zelle erkennt man deutlich die von der Kathode ausgehende gelblich/rötliche Schlierenbildung. Dabei handelt es sich um die aus elementarem Schwefel gebildeten Polysulfide, die sich im Elektrolyten lösen. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, verändern sich mit der Entladezeit auch die vorliegenden Polysulfide. Die verschieden langen Polysulfidketten besitzen unterschiedliche Farben im Elektrolyten.⁴⁰ Abb. 8 B zeigt die Farbveränderung des Elektrolyten mit der Entladedauer

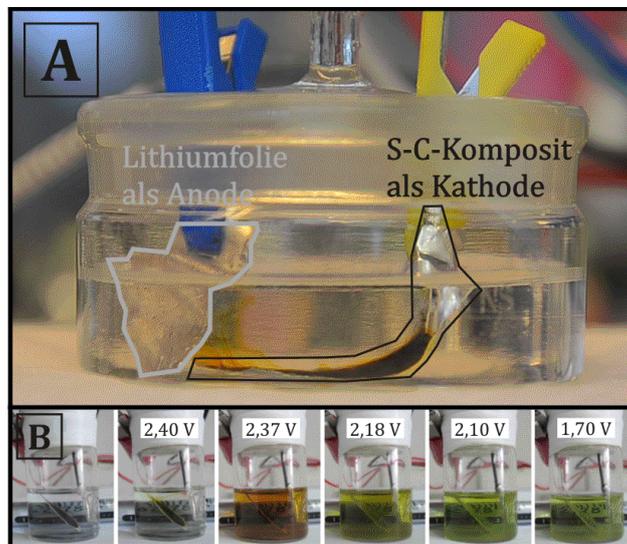


Abb. 8: „Auslaufen“ von Polysulfiden aus einer Schwefelkathode (A);
Farbänderung des Elektrolyten beim Entladen (verändert nach Y. Li et al. B)⁴⁰

Das Vorliegen der Polysulfide in Lösung erhöht zwar ihre Reaktivität im Vergleich zu Feststoffen, wirft aber andere Schwierigkeiten auf. Aufgrund der hohen Reaktivität der Lithiumelektrode wird diese durch eine passivierende Schicht, bestehend aus Lösungsmittel- und Leitsalzfragmenten des Elektrolyten, überzogen.⁴¹ Bei Li/S₈-Batterien verändert sich diese Schicht während des Zyklisierens noch weiter. Die im Elektrolyten gelösten Polysulfide höherer Ordnung S_{np}^{2-} diffundieren in ihrem Konzentrationsgradienten im Elektrolyten durch den Separator bis zur Anode. Dort werden sie zunächst als Li₂S₂ und Li₂S auf der Anodendecksicht abgeschieden.^{41,42} Anschließend kommt es zur Ausbildung des sogenannten Shuttleeffekts. Beim Shuttleeffekt reagieren die S_{np}^{2-} mit den Sulfiden der Anodendeckschicht und werden so zu Polysulfiden niedrigerer Ordnung S_{np}^{2-} reduziert. So kommt es an der Anode zu einer Konzentrationserhöhung der S_{np}^{2-} , wodurch diese anschließend aufgrund des Konzentrationsgradienten wieder zurück zur Kathode wandern. An der Kathode werden diese wieder zu S_{np}^{2-} rückoxidiert, welche anschließend wieder zur Anode diffundieren usw. So kommt es zur Ausbildung eines Kreisprozesses. Dies ist schematisch in Abb. 9 gezeigt. Dieser Kreisprozess hat sowohl einen Einfluss auf die Ladung als auch auf die Entladung der Zelle. Bei der Entladung der Zelle kommt es durch den Shuttleeffekt zu einer Verringerung der Kapazität. Die S_{np}^{2-} werden nicht an der Kathode sondern an der Anode zu S_{np}^{2-} oxidiert, somit ist dieser Schritt für den elektrochemischen Prozess verloren gegangen. Beim Laden dagegen kann die durch den Shuttleeffekt bewirkte Selbstentladung ein vollständiges Aufladen der Zelle verhindern. Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass der Shuttleeffekt stark mit einer Verringerung der C-Rate bzw. einer Erhöhung der Temperatur zunimmt.⁴³

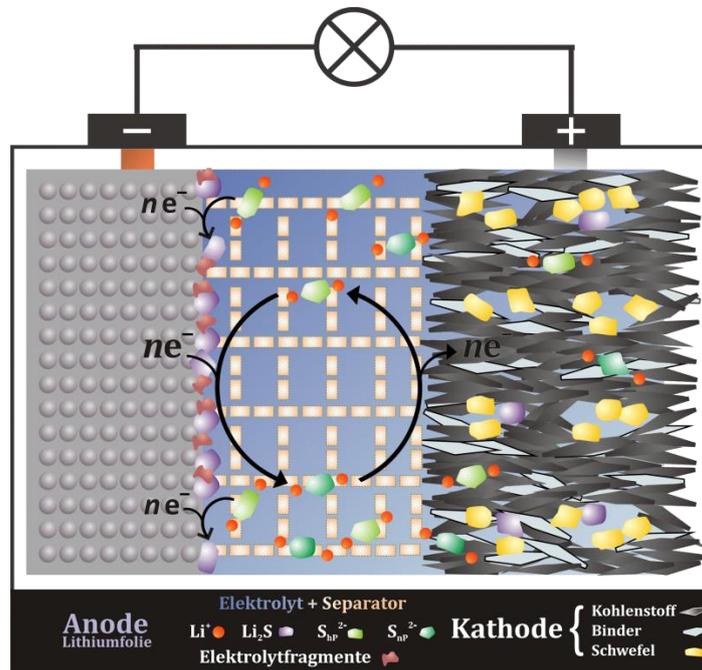


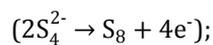
Abb. 9: Schematische Darstellung des Shuttleeffekts einer Li/S₈-Batterie

Wie stark sich der Shuttleeffekt auf die Zelle auswirkt, lässt sich mit Hilfe des Shuttlefaktors beschreiben.²⁸ Beispielhaft soll dies für die Ladung der Zelle gezeigt werden, siehe Gleichung (18).

$$f_{\text{Ladung}} = \frac{k_S \cdot q_1 \cdot [S_{\text{total}}]}{I_{\text{Ladung}}} \quad (18)$$

f_{Ladung} = Lade-Shuttle-Faktor; k_S = Shuttle-Konstante;

q_1 = spezifische Kapazität von Schwefel bezogen auf das Plateau bei hoher Spannung



$[S_{\text{total}}]$ = gesamt Schwefelkonzentration; I_{Ladung} = Ladestrom

Abhängig vom Lade-Shuttle-Faktor lassen sich zwei unterschiedliche Ladekurventypen beschreiben. Ist $f_{\text{Ladung}} < 1$ d.h., ist der Ladestrom hoch genug bzw. die Shuttle-Konstante klein genug, lässt sich die Zelle vollständig aufladen. Dies zeigt sich durch einen starken Spannungsanstieg am Ende der Ladekurve. Ist jedoch $f_{\text{Ladung}} > 1$, bedeutet dies, dass die Zelle nicht vollständig aufgeladen werden kann. Die Ladung der Zelle wird von der durch

den Shuttleffekt ausgelösten Selbstentladung überlagert. Dies zeigt sich in der Ladekurve daran, dass es keinen starken Spannungsanstieg gibt. Die zum Beenden des Ladens benötigte Abbruchspannung wird nicht erreicht. Dadurch können Kapazitäten, die die theoretische Kapazität von Schwefel übertreffen, erhalten werden. Die Ladekurve nähert sich vielmehr einer bestimmten Spannung an. Dabei gilt: Je größer der Lade-Shuttle-Faktor, desto geringer ist die Spannung. Ist $f_{\text{Ladung}} = 1$, so steigt die Ladekurve am Ende des Ladevorgangs linear an. Hierbei entscheidet jedoch schon eine kleine Veränderung des Lade-Shuttle-Faktors, ob es zu einem abrupten Spannungsanstieg oder zu einer Spannungsannäherung kommt.²⁸ Dies ist graphisch in Abb. 10 gezeigt.

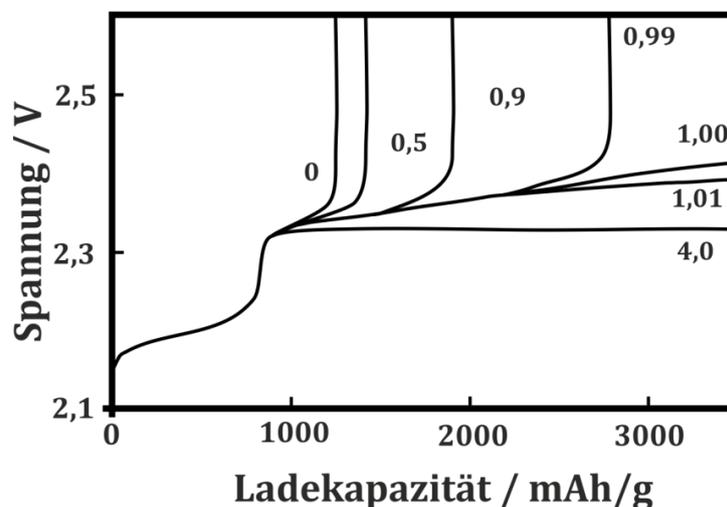


Abb. 10: simulierte Ladekurven mit unterschiedlichem Lade-Shuttle-Faktor (verändert nach Y. V. Mikhaylik und J. R. Akridge)²⁸

Es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, dass der Shuttle-Faktor während des Zyklisierens konstant bleibt. So verändert sich beispielsweise während des Ladens und Entladens die Konzentration der Polysulfide im Elektrolyten. Mit der Erhöhung der Polysulfidkonzentration nimmt auch die Viskosität des Elektrolyten zu,⁴⁴ was mit einer Erhöhung des Elektrolytwiderstandes einhergeht.⁴⁵ Dies bewirkt eine Erwärmung der Zelle, wodurch ebenfalls die Shuttle-Konstante und somit auch der Lade-Shuttle-Faktor beeinflusst wird.²⁸ So kann es auch während des Zyklisierens zu einer Änderung des Lade-Shuttle-Faktors kommen.

Um nun eine maximale spezifische Energie sowie Effizienz der Li/S₈-Batterie zu erhalten, sollte somit ein Elektrolyt mit einem möglichst niedrigen Shuttle-Faktor gewählt werden. Dabei hängt dieser nicht nur von dem bzw. den verwendeten Lösungsmitteln ab, sondern auch von seiner Leitsalzkonzentration. Dabei ist jedoch noch nicht geklärt, wie die Leitsalzkonzentration Einfluss auf die Shuttle-Konstante und somit auf den Shuttle-Faktor nimmt. Es wurde jedoch experimentell gezeigt, dass ein und derselbe Elektrolyt mit einer

höheren Salzkonzentration eine geringere Korrosion der Lithiumanode sowie eine kleinere Shuttle-Konstante hervorruft.²⁸

2.3.2 Einfluss der Polysulfide auf die Kathodenstruktur

Die Löslichkeit der Polysulfide im Elektrolyten wirkt sich nicht nur auf den Elektrolyten und die Anode aus, sondern auch auf die Kathodenstruktur. Das sich abwechselnde Lösen und Wiederausfällen der Reaktionsprodukte während des Zyklisierens verursacht mechanische Spannungen in der Kathode. Dies führt zu drei maßgeblichen Veränderungen der Kathode: 1. Mechanische Destabilisierung der Kathodenstruktur; 2. Bildung einer isolierenden Hülle aus Li_2S und Li_2S_2 um elementaren Schwefel innerhalb der Elektrode; 3. Passivierung der Elektrodenoberfläche sowie der Kohlenstoffpartikel mit Li_2S und Li_2S_2 , siehe Abb. 11.

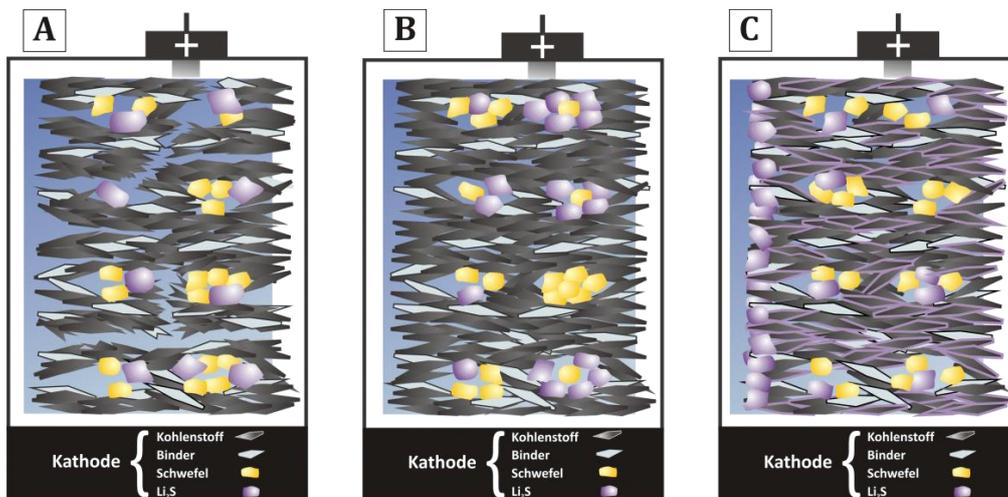


Abb. 11: Auswirkungen der Polysulfidbildung auf die Kathodenstruktur:
Mechanische Destabilisierung (A); isolierendes Li_2S und Li_2S_2 innerhalb der Elektrode (B);
Passivierung der Elektrodenoberfläche (C)

A: Die unterschiedliche Dichte von Schwefel und Lithiumsulfid kann Auswirkung auf die Kathodenstruktur haben. Das Entladeprodukt Li_2S besitzt eine geringere Dichte als das Ladeprodukt Schwefel. Dadurch kommt es beim Entladen aufgrund der Abscheidung von Li_2S zu einer Volumenausdehnung des Aktivmaterials, was Spannungen in der Elektrode hervorrufen kann. Ein weiterer kritischer Faktor für die Stabilität der Kathodenstruktur ist die Entstehung von Hohlräumen durch das Auflösen der Polysulfide. Diese Hohlräume

Grundlagen und Stand der Forschung

können zu Instabilitäten in der Leitadditivmatrix führen und so einen Zusammenbruch der Struktur verursachen. So kommt es im Laufe des Zyklisierens zu einer immer stärkeren Rissbildung in der Kathode. Dies muss nicht zwingend zu einer Einbuße des elektrischen Kontakts in der Elektrode führen.⁴⁶ Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass aus diesen Gründen ganze Elektrodenteile abgetrennt werden können. Dieser Zerfall der Kathode kann dazu führen, dass diese Segmente anschließend nicht mehr elektrochemisch genutzt werden können und es zum Kapazitätsverlust kommt,⁴⁷ siehe Abb. 11 A.

B: Sind die Schwefelpartikel bei der Elektrodenfertigung nicht ausreichend gut verteilt, führt dies zu einem unzureichenden Kontakt mit dem Leitadditiv. Des Weiteren kann sich der anfangs gleichmäßig verteilte Schwefel durch das Zyklisieren zu Agglomeraten zusammenlagern¹³. So kommt es während des Zyklisierens dazu, dass sich isolierende Inseln von Li_2S oder Schwefel bilden und es somit nicht möglich ist, den gesamten Schwefel während des Entladens elektrochemisch anzusprechen,⁴⁶ siehe Abb. 11 B.

C: Des Weiteren haben Untersuchungen gezeigt, dass sich die Oberfläche der Kathode während des Zyklisierens stark verändert. So nimmt nach dem ersten Zyklus die Leitfähigkeit der Kathodenoberfläche extrem ab. Mit steigender Zyklenzahl findet zusätzlich eine zunehmende Glättung der Oberfläche statt.⁴⁶ Es wird vermutet, dass sich die gelösten Polysulfide vermehrt auf der Kathodenoberfläche ablagern und dort eine isolierende Schicht aus Li_2S_2 und Li_2S bilden. Ähnliche Prozesse finden auch innerhalb der Kathode statt. Hier wird der als Leitadditiv genutzte Kohlenstoff während des Zyklisierens mit einer schwefelreichen Schicht überzogen. Dabei wird ebenfalls davon ausgegangen, dass es sich um Li_2S_2 bzw. Li_2S handelt,⁴⁷ siehe Abb. 11 C.

Die Kathode ist der Ort der Entstehung und der Rückreaktion der Polysulfide. Ihre Morphologie und Zusammensetzung entscheidet somit ausschlaggebend über die Leistung und Lebensdauer der Zelle. Aufgrund der Löslichkeit der beim Laden und Entladen entstehenden Zwischenprodukte durchläuft die Kathode während des Zyklisierens eine große strukturelle Veränderung. Die Änderung des Kathodenaufbaus bedeutet jedoch auch gleichzeitig eine Einflussnahme auf ihr Zyklierverhalten. Dies kann durch ihre mechanische Zerstörung oder Bildung isolierender Schichten stark verringert werden. Somit ist es von großem Interesse zu verstehen, wie sich die Veränderungen in der Kathodenmorphologie auf die einzelnen Elektrodenbestandteile bzw. ihr Zusammenspiel auswirken.

2.4 Lösungsansätze

Aufgrund der Polysulfidbildung und der damit verbundenen Folgen, wie Entstehung des Shuttleeffekts und strukturelle Veränderungen der Kathode, werden die Lebensdauer und

Grundlagen und Stand der Forschung

die erreichbare spezifische Energie der Zelle drastisch verringert. So wird bei der Li/S₈-Batterie nur ein Bruchteil der Zyklenzahl im Vergleich zu handelsüblichen Lithiumionen-Batterien erreicht. Im nachfolgenden Kapitel soll ein Überblick darüber vermittelt werden, wie durch die Verwendung spezieller Materialien die Leistungsfähigkeit der Li/S₈-Batterie verbessert werden kann.

2.4.1 Leitadditive

Das Leitadditiv hat die Aufgabe, ein stabiles Grundgerüst zu bilden, in welches das Aktivmaterial eingebettet ist. Die Anforderung an das Leitadditiv ist dabei dreifach: 1. Eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode sicherzustellen; 2. Die Verringerung des Verlustes an Aktivmaterial durch Abwandern der löslichen Polysulfide; 3. Die Kompensation der Volumenausdehnung des Entladeproduktes Li₂S. In der Literatur werden vor allem zwei verschiedene Materialien als Leitadditive für Li/S₈-Batterien beschrieben: Kohlenstoffe und organische Polymere, siehe Abb. 12.

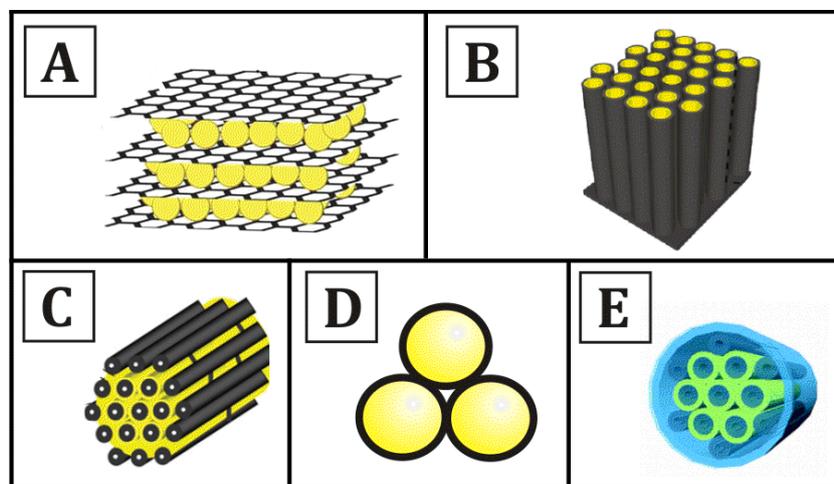


Abb. 12: Verschiedene Leitadditive mit Schwefel: Graphit (A),⁴⁸ hohle Kohlenstofffasern (B),⁴⁹ mesoporöser Kohlenstoff (C),⁵⁰ organisches Polymer (D),¹⁵ mesoporöser Kohlenstoff mit organischem Polymer (E)⁵¹

Aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und chemischen Inertheit sind Materialien aus Kohlenstoff sehr beliebt für die Anwendung in Batterien. Dabei finden verschiedene Kohlenstoffarten wie Graphit bzw. Graphen (siehe Abb. 12 A),^{36,48,52-58} Kohlenstofffasern (siehe Abb. 12 B),^{11,49,59-61} Kohlenstoffnanoröhren^{56,58,59,62-68} und poröse

Grundlagen und Stand der Forschung

Kohlenstoffe (siehe Abb. 12 C)^{10,35,50,69-71} ihren Einsatz. Die einfachste Möglichkeit, eine kohlenstoffhaltige Gerüststruktur für die Li/S₈-Kathode zu erhalten, ist es, den Kohlenstoff mit dem Schwefel zu vermischen.^{60,72-74} Eine gleichmäßigere Verteilung erhält man jedoch, wenn der Schwefel in die Poren des Kohlenstoffs eingebracht wird. Hierbei gibt es zwei Arten der Infiltration. Zum einen die häufigere „Schmelzinfiltration“,^{10,35,70} bei der das Kohlenstoff-Schwefel-Gemisch für mehrere Stunden über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt wird. Zum anderen die seltenere „Flüssiginfiltration“,^{69,75} indem der Kohlenstoff mit einer schwefelhaltigen Lösung behandelt und anschließend getrocknet wird. Für die Befüllung der Poren ist nun entscheidend, ob der flüssige Schwefel bzw. die schwefelhaltige Lösung die Kohlenstoffoberfläche benetzt. Für Kontaktwinkel unter 90° unterstützen Kapillarkräfte die Befüllung der Poren. Im Fall von Kohlenstoffnanoröhren konnte eine Benetzung durch flüssigen Schwefel gezeigt werden.⁷⁶ Jedoch hat sich die Charakterisierung von infiltrierten Kohlenstoffen als schwierig erwiesen. So wurde aufgrund der hohen Mobilität des Schwefels selbst bei Raumtemperatur und Normaldruck eine Infiltration des Schwefels in den Kohlenstoff nach einer längeren Lagerungszeit festgestellt.⁷⁷ Der Grundgedanke, den Schwefel in den Kohlenstoff zu füllen ist der, dass die Poren als Reservoir für die löslichen Polysulfide dienen sollen und diese so daran hindern aus der Kathode abzuwandern.⁷⁸ Zusätzlich vergrößern die Poren die Oberfläche des Kohlenstoffs, wodurch dieser mehr aktive Stellen zur Reduktion und Oxidation der Polysulfide bereitstellen kann. Jedoch muss hier bedacht werden, dass aufgrund des beschränkten Porenvolumens auch nur eine begrenzte Menge an Schwefel infiltriert werden kann. Bei gleicher Schwefelmenge zeigen Kathoden mit infiltriertem Schwefel meist eine höhere Entladekapazität und eine verbesserte Zyklenbeständigkeit als nicht-infiltrierte Kathoden.⁵⁰

Eine Alternative zu Kohlenstoffen als Leitadditive sind organische Polymere. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um Polyacrylnitril (PAN),⁷⁹⁻⁸⁴ Polythiophen (PTh)^{85,86} oder Polypyrrol (PPy).^{15,87-91} Diese sollen aufgrund ihrer Struktur eine verbesserte Nutzung von Schwefel ermöglichen und zusätzlich die Polysulfide besser in der Kathode zurückhalten.^{87,88} Auch hier gibt es Versuche, den Schwefel durch die Herstellung von Core-Shell-Partikeln, im Leitadditiv einzuschließen⁸⁵ (siehe Abb. 12 D).¹⁵ Um nun die Vorteile beider Leitadditivgruppen auszunutzen, wird in einigen Arbeiten eine Kombination aus organischem Polymer und einem Kohlenstoff eingesetzt,^{52,92} (siehe Abb. 12 E).⁵¹

Ein höherer Leitadditivanteil verbessert zwar meist die Eigenschaften der Elektrode, jedoch auf Kosten der Energiedichte der Zelle. Somit ist es wichtig, die richtige Zusammensetzung für das verwendete Material zu finden, um zwischen Energiedichte und Zyklenfestigkeit der Zelle abwägen zu können. Denn trotz der vielen verschiedenen Materialien, die auf ihre Nützlichkeit in Li/S₈-Batterien hin untersucht wurden, ist es noch nicht gelungen, das ideale Leitadditiv zu finden.

2.4.2 Binder

Die primäre Aufgabe des Binders ist es, die verschiedenen Kathodenbestandteile, vorrangig Aktivmaterial und Leitadditiv, miteinander zu verbinden und diese an den Stromableiter zu binden. Nur durch eine gute Haftung der Elektrodenbestandteile untereinander und an den Stromableiter können während des Zyklisierens die Elektronen ausreichend schnell und gleichmäßig auf das Aktivmaterial verteilt werden. Dabei sollte jedoch der Binder selbst während des Zyklisierens chemisch und elektrochemisch stabil bleiben.

Materialien, die in Batterien als Binder eingesetzt werden, gehören der Stoffklasse der Polymere an. Dabei werden meist Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF),^{67,85,93} Polyethylenoxid (PEO)^{29,94,95} oder Polytetrafluorethylen (PTFE)^{10,81,96} eingesetzt.

Die Wahl des Binders hängt jedoch nicht nur von seiner Fähigkeit ab, verschiedene Materialien miteinander zu verbinden. Untersuchungen haben gezeigt, dass der verwendete Binder auch Auswirkung auf die Struktur der Kathode hat. So kann der Binder die gleichmäßige Verteilung des Aktivmaterials mit dem Leitadditiv unterstützen und die Stabilität der Kathodenstruktur erhöhen,^{94,97-99} indem er z.B. zusammen mit der Leitadditivmatrix die Volumenänderungen während des Zyklisierens kompensiert.¹⁰⁰ Weiterhin hat der Binder Einfluss auf die in der Elektrode entstehenden Poren und somit auch auf die Elektrodenoberfläche. Dabei wird angenommen, dass mit einer größeren Elektrodenoberfläche der Grenzflächenwiderstand abnimmt. Dies bedeutet für die Kathode, dass sie beim Entladen eine höhere Spannung sowie eine größere Entladekapazität besitzt.¹⁰¹ Zusätzlich dazu wird durch einen Anstieg der Kathodenporosität auch die Schwefelausnutzung erhöht.^{99,102} Weiterhin kann der verwendete Binder Einfluss auf den Shuttleeffekt nehmen. So wurde gezeigt, dass die Verwendung einer Bindermischung aus lithiiertem Nafion (Li⁺-Nafion/ sulfoniertes PTFE), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Siliciumdioxid (SiO₂) die Polysulfide besser in der Kathode zurück hält und so die erhaltene Entladekapazität der Zelle erhöht.¹⁰³

Um den Binder bestmöglich mit dem Schwefel und Leitadditiv zu dispergieren, wird dieser vorher gelöst. Dazu müssen häufig giftige und gesundheitsschädliche organische Lösungsmittel wie N-Methyl-pyrrolidon (NMP) oder Acetonitril verwendet werden. Um auf diese verzichten zu können, wurden in einigen Arbeiten wasserlösliche Polymere, wie z.B. die natürlichen Polymere Gelatine^{98,99,102,104,105} und Cellulose¹⁰⁰ oder das Polymer Nafion¹⁰⁶ sowie ein Gemisch aus PEO und PVP¹⁰⁷ eingesetzt. Zusätzlich zu seiner gefahrloseren Handhabung besitzt die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel den weiteren Vorteil, dass es einen niedrigeren Siedepunkt als die gängigen organischen Lösungsmittel besitzt. Dies erleichtert die anschließende Trocknung der Elektroden. Um Gewicht zu sparen gibt es seit kurzem auch Versuche, binderfreie Elektroden herzustellen.^{59,108}

Trotz der vielen unterschiedlichen Polymere hat sich noch kein Binder für die Verwendung in Li/S₈-Batterien durchgesetzt.

2.4.3 Elektrolyte für Li/S₈-Batterien

Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, besteht ein Elektrolyt für eine Lithiumionen-Batterie aus einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, in dem ein Leitsalz gelöst ist. Dieser sollte folgende Eigenschaften besitzen. Er sollte 1. ein ionischer Leiter, aber elektronischer Isolator sein; 2. eine hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität im verwendeten Spannungsbereich besitzen; 3. einen niedrigen Dampfdruck aufweisen; 4. über eine gute Benetzung des Separators und der Elektroden verfügen; 5. eine Passivierung des Aluminiumstromableiters sowie bei Bedarf der Elektroden sicherstellen; 6. ungiftig und preisgünstig in der Herstellung sein.

Standard Elektrolytlösungsmittel sind Carbonate wie z.B. Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC) und Propylencarbonat (PC).^{70,71} Die Löslichkeit der Polysulfide in diesen Carbonat-Lösungsmitteln ist jedoch sehr hoch. Zusätzlich reagieren diese carbonat-basierenden Lösungsmittel mit den während des Zyklisierens entstehenden Polysulfiden.¹⁰⁹ Aus diesem Grund werden bei Li/S₈-Batterien eher etherbasierende Lösungsmittel wie Tetraethylenglykoldimethyleter (Tetra-Glyme)^{110,111} und 1,2-Dimethoxyethan (DME)^{73,98} oder Sulfonate^{26,50} verwendet. Ähnlich abwechslungsreich wie die verschiedenen Leitadditive finden sich auch in der Literatur die verschiedensten Elektrolytzusammenstellungen.¹¹² So gibt es Arbeiten, in denen nur ein Lösungsmittel für den Elektrolyten eingesetzt wurde.^{110,111} Häufiger findet man jedoch den Gebrauch eines Lösungsmittelgemisches.^{113,114} Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften wie Viskosität, Widerstand, Schmelzpunkt und Dielektrizitätszahl der verschiedenen Lösungsmittel miteinander kombinieren. So erreicht bspw. Tetra-Glyme aufgrund seiner großen Solvatationskraft bereits bei moderaten Leitsalzkonzentrationen das Maximum der ionischen Leitfähigkeit.⁴⁴ Jedoch besitzt Tetra-Glyme im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln eine relativ hohe Viskosität. Es wird aber davon ausgegangen, dass eine geringe Viskosität die Grenzflächeneigenschaften zwischen Elektrode und Elektrolyt verbessert, da dies den Transport der Lithiumionen und die Benetzung der Elektrodenoberfläche erleichtert. Durch das Mischen mit Lösungsmitteln mit einer niedrigeren Viskosität wie z.B. 1,3-Dioxolan (DOL) kann die Viskosität von Tetra-Glyme gesenkt werden. Zusätzlich zu der niedrigeren Viskosität besitzt der gemischte Elektrolyt auch eine höhere ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu den Elektrolyten, bestehend aus den einzelnen Lösungsmitteln. Die maximale Leitfähigkeit für Tetra-Glyme beträgt ca. 1 mS/cm bei 1,5 M LiCF₃SO₃, die von DOL ca. 2,4 mS/cm bei 3 M LiCF₃SO₃ und bei einer Mischung aus Tetra-Glyme/DOL (30/70) über 3 mS/cm bei 1,5M LiCF₃SO₃.⁴⁴ Die Verwendung von DOL hat allerdings noch weitere Vorteile. Bei den Li/S₈-Batterien wird in

Grundlagen und Stand der Forschung

den meisten Fällen Lithiumfolie als Anodenmaterial verwendet. Die Nutzung von metallischem Lithium als Anodenmaterial ist jedoch mit einem Dendritenwachstum verbunden, welches im schlimmsten Fall einen Kurzschluss der Zelle verursachen kann. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Verwendung von DOL als Elektrolytlösungsmittel auf der Lithiumfolie ein passivierender Oberflächenfilm gebildet wird.^{115,116} Diese mit DOL zyklisierten Lithiumelektroden zeigen ein verbessertes elektrochemisches Verhalten im Vergleich zu der Verwendung anderer Lösungsmittel. Dies wird auf die Minimierung der Dendritenbildung zurückgeführt.¹¹⁷ Eine weitere Reduktion der Dendritenbildung sowie eine Unterdrückung des Shuttleeffekts konnte durch die Verwendung eines sogenannten „solvent in salts“-Elektrolyten von Suo et al. gezeigt werden.¹¹⁸ Der verwendete Elektrolyt enthielt eine hohe Konzentration an Leitsalz. Ebenfalls konnten Cuisinier et al. durch die Verwendung eines Elektrolyten mit einem solvent-salt-Komplex eine geringere Löslichkeit der Polysulfide in ihrem Elektrolyten feststellen.¹¹⁹ Solch ein Elektrolyt hat zwar eine höhere Viskosität dafür könnte aber so das Abwandern der Polysulfide aus der Kathode verhindert werden. Weiterhin nimmt der Elektrolyt Einfluss auf die Potentiallagen der erhaltenen Entlade-/Ladepkurven was auf die unterschiedlichen Solvatationsenergien der bei der Entladung/Ladung entstehenden Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln zurückgeführt wird. So soll durch die Verwendung von polareren Lösungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO) eine höhere Zellspannung erhalten werden.¹²⁰

Eine andere Klasse von Elektrolytlösungsmitteln sind ionische Flüssigkeiten (**ionic liquids** ILs). Deren Gebrauch soll zu einer höheren Elektrolytleitfähigkeit und Coulomb-Effizienz in Li/S₈-Batterien führen.^{96,121-123} Des Weiteren besitzen IL's eine sehr hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität. Zusätzlich zu den herkömmlichen Elektrolytlösungsmitteln besteht ein weiterer Sicherheitsaspekt. ILs sind nicht brennbar und haben einen geringen Dampfdruck,¹²⁴ jedoch sollte man darauf achten, ILs zu verwenden, die schon bei Raumtemperatur flüssig sind (**room temperature ionic liquids**; RTILs).¹²⁵ Diese können bereits bei moderaten Temperaturen eingesetzt werden. Jedoch steigt bei Ihnen auch wie bei den gängigen Elektrolytlösungsmitteln die Viskosität mit der Menge an gelöstem Salz und somit vermutlich auch mit der Polysulfidkonzentration.¹²⁴ ILs besitzen zwar eine relativ hohe ionische Leitfähigkeit jedoch ist der Anteil der Lithiumionen noch unklar.¹²⁶

Das mit am häufigsten verwendete und auch kommerziell am meisten eingesetzte Leitsalz ist das Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆). Es zeigt jedoch ein Stabilitätsproblem. Schon bei Spuren von Wasser hydrolysiert es und es entsteht giftiger Fluorwasserstoff (HF).¹²⁷ In der Literatur zu Li/S₈-Batterien findet man es eher selten, hier werden vorrangig Salze wie Lithium Trifluormethansulfonat (LiCF₃SO₃; auch Triflat genannt) und LiTFSI (die Benennung dieses Salzes ist in der Literatur nicht eindeutig, aus diesem Grund wird sie in Kapitel 6.7 genauer diskutiert) benutzt. Das LiCF₃SO₃ Salz besitzt auf Grund der Sulfonatgruppe eine hohe thermische Stabilität und ist nicht giftig. Ebenso zeigt es eine gute Beständigkeit gegenüber Oxidationen und Spuren von Wasser. So besitzt es eine Stabilität gelöst in PC gegenüber Platinelektroden von 4,8 V.¹²⁷ Jedoch liegt seine

Grundlagen und Stand der Forschung

Leitfähigkeit nur bei 1,7 mS/cm bei PC¹²⁷ basierenden und bei über 3 mS/cm bei DOL/Tetra-Glyme⁴⁴ basierenden Elektrolyten im Vergleich zu LiPF₆ in EC/DEC mit 10,7 mS/cm.¹²⁷ Des Weiteren reagiert es mit dem Aluminiumstromableiter zu Aluminium Trifluormethansulfonat (Al(SO₃CF₃)₃), was zu dessen Auflösung führt.¹²⁷ Im Gegensatz dazu wird das TFSI-Ion durch zwei elektronenziehende Gruppen (Sulfonylgruppen) stabilisiert, wodurch es stärker dissoziiert. Es erhöht zwar aufgrund des größeren Anions die Viskosität des Lösungsmittels, hat aber dennoch eine höhere Leitfähigkeit als das Triflat.¹²⁸ So besitzt die jeweils 1 M Lösung in DME/DOL (1:1) für das Triflat eine Leitfähigkeit von ca. 2 mS/cm und für LiTFSI ca. 11 mS/cm bei Raumtemperatur.¹²⁹ Es besitzt ebenfalls eine hohe thermische Stabilität und ein Oxidationspotential von 4,3 V gegen Lithium in einem Gemisch aus EC/DEC. Jedoch ähnlich zum LiCF₃SO₃-Salz bildet LiTFSI keine schützende Schicht von Aluminiumfluorid (AlF₃) und Lithiumfluorid (LiF) auf dem Aluminiumstromableiter, sondern zersetzt diesen ebenfalls mit der Zeit.¹³⁰ Diese Zersetzung kann durch die Zugabe von Aluminium(III)-oxid (Al₂O₃) oder HF unterbunden werden.¹³¹ Dieses Problem könnte durch die Verwendung anderer Stromableitermaterialien umgangen werden.^{132,133}

Obwohl die meisten Elektrolyte eine Oxidationsstabilität von über 4 V besitzen,^{134,135} findet trotz des moderaten Zyklisierungsfensters von ca. 1 – 3 V bei Li/S₈-Batterien eine teilweise Zersetzung des Elektrolyten unter Bildung eines Oberflächenfilms auf den Elektroden statt. Diese Schicht sollte im Idealfall für Lithiumionen durchlässig für Elektronen aber undurchlässig sein. So wird die weitere Zersetzung des Elektrolyten gestoppt. Zwar ist die Bildung einer so genannten solid electrolyte interphase (SEI) für kohlenstoffbasierende Anoden recht gut untersucht. Bei Li/S₈-Batterien besteht jedoch noch weiterer Forschungsbedarf.

Ein Versuch, das Abwandern der Polysulfide durch den Flüssigelektrolyten zu verhindern, ist der Einsatz von Polymer-,¹³⁶⁻¹³⁹ Polymer- mit Keramikfüllern¹⁴⁰⁻¹⁴² und Festelektrolyten.¹⁴³⁻¹⁴⁶ Da sich in diesen Elektrolyten die Polysulfide nicht lösen können, zeigen solche Zellen oft eine höhere Effizienz.¹⁴⁷ Jedoch weisen diese Elektrolyte geringere Leitfähigkeiten als Flüssigelektrolyte auf und zwar zwischen 10⁻⁴ – 10⁻³ S/cm.^{143,146,148} So benötigen vor allem Zellen mit Festelektrolyten meist höhere Temperaturen, um geeignete Leitfähigkeiten aufzuweisen.¹⁴⁹

Bei dem Großteil der in der Literatur beschriebenen Li/S₈-Batterien werden noch Flüssigelektrolyte verwendet. Bei diesen muss aber zusätzlich beachtet werden, dass die Leistung der Zelle nicht allein von den enthaltenen Elektrolytbestandteilen abhängt,^{108,129} sondern auch von seiner Menge.¹⁵⁰ Es muss somit darauf geachtet werden, ein Maß zu finden, dass zum einen die Zelle nicht austrocknet und zum anderen, dass nicht zu viel Elektrolyt verwendet wird, der die Polysulfide aus der Elektrode heraus schwemmt.

2.4.3.1 LiNO_3 als Elektrolytadditiv

Um die Eigenschaften des Flüssigelektrolyten zu verbessern, werden in einigen Fällen Zusatzstoffe (Additive) zum Elektrolyten hinzugegeben.¹⁵¹⁻¹⁵³ Dabei kann es sich bspw. um Toluol,^{150,154} γ -Butyrolacton¹⁵⁰ oder Imidazoliumsalze^{155,156} handeln. Das wohl bekannteste Elektrolytadditiv für Li/S₈-Batterien ist das Lithiumnitrat (LiNO_3).¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Durch die Zugabe dieses Salzes in den Elektrolyten konnten Aurbach et al. zeigen, dass der Shuttleeffekt reduziert wird.⁴¹ Dies ist schematisch in Abb. 13 gezeigt. Wie schon erwähnt, bildet sich während des Zyklisierens eine passivierende Schicht aus Elektrolytbestandteilen und Entladeprodukten (Li_2S und Li_2S_2) auf der Anode aus. Dieser Oberflächenfilm kann jedoch nicht den Elektronentransfer von der Lithiumfolie zu den Polysulfiden höherer Ordnung verhindern. Befindet sich allerdings LiNO_3 in dem Elektrolyten, wird dieses an der Lithiumanode zu Li_xNO_y reduziert. Dieses oxidiert sowohl die in der Lösung befindlichen Polysulfide sowie die Sulfide in der Oberflächenschicht zu Li_xSO_y . So wird die Anode so stark passiviert, dass die Elektronenübertragung von der Lithiumfolie zu den Polysulfiden im Elektrolyten unterdrückt wird.⁴¹ Es muss jedoch dabei beachtet werden, dass LiNO_3 ab Spannungen unter 1,6 V irreversibel an den Kohlenstoffpartikeln der Kathode reduziert wird. Aus diesem Grund muss bei der Verwendung von LiNO_3 als Elektrolytadditiv die Grenze der Entladespannung von 1,4 V auf mindestens 1,6 V angehoben werden.¹⁵⁸

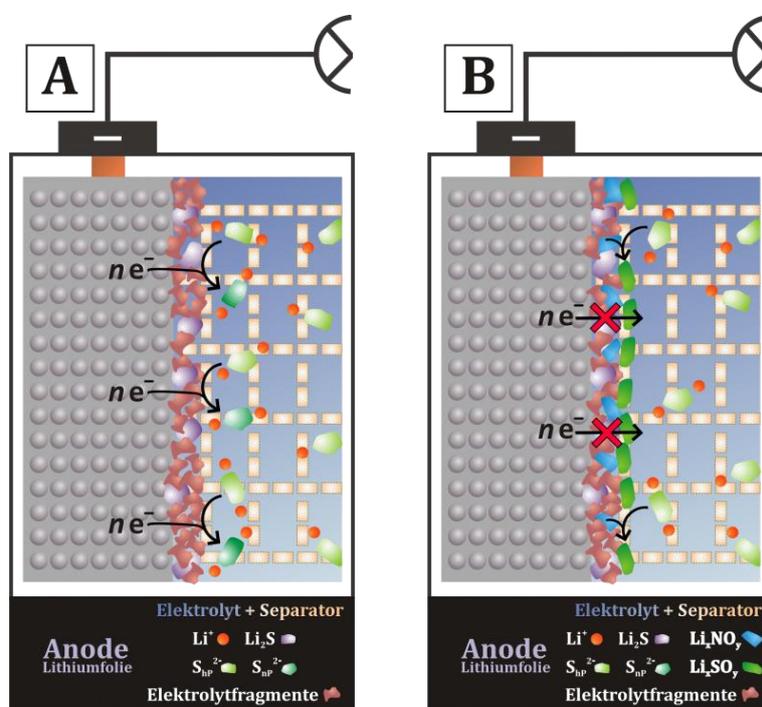


Abb. 13: Schematische Darstellung der Auswirkung auf den Shuttleeffekt an der Anode ohne (A) und mit (B) LiNO_3 als Additiv

2.5 Aktueller Entwicklungsstand

In dem folgenden Kapitel soll ein allgemeiner Überblick über den Entwicklungsstand von Li/S₈-Batterien in der Literatur als auch auf industrieller Seite gegeben werden.

In der Literatur wird die Vergleichbarkeit der verschiedenen Zellen durch die vielen unterschiedlichen Zusammensetzungen und Herstellungsverfahren erschwert.¹⁶⁰ Ende der 60-iger Anfang der 70-iger Jahre wurden die ersten Li/S₈-Batterien beschrieben.¹⁶¹⁻¹⁶³ Seitdem wurden vor allem verschiedene Leitadditive untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf verschiedenen Kohlenstoffen, in deren Poren der Schwefel infiltriert wird. Jedoch wird nur in wenigen Arbeiten darauf eingegangen, wie die unterschiedlichen Präparationsarten die Kathodenstruktur und damit ihre Kapazität und Zyklenbeständigkeit beeinflussen. Da als Anode im Regelfall Lithiummetall benutzt wird, steigt auch zunehmend die Anwendung von DOL-haltigen Elektrolyten. Zusätzlich hat sich die Verwendung von LiNO₃ als Elektrolytadditiv in Flüssigelektrolyten zur Steigerung der Effizienz etabliert. Somit besteht der zurzeit am meisten verwendete Elektrolyt aus DME, DOL, LiTFSI und LiNO₃.¹⁶⁴ In jüngster Zeit wird auch vermehrt der Einsatz von Redox-Mediatoren in Li/S₈-Zellen untersucht, um so eine erhöhte Schwefelausnutzung¹⁶⁵ sowie einen Rückhalt der Polysulfide in der Kathode^{166,167} zu erhalten. Um den Shuttleeffekt von Beginn an zu unterdrücken, wird in den letzten Jahren verstärkt an Polymer- und vor allen Dingen an All-Solid-State-Zellen¹⁶⁸⁻¹⁷¹ geforscht. Weiterhin steigt auch die Anzahl der Versuche Lithiummetall in diesen Zellen zu ersetzen, indem anstelle von elementarem Schwefel Li₂S eingesetzt wird.¹⁷² Abgesehen von den verwendeten Materialien rückt auch immer mehr die Charakterisierung der verschiedenen Polysulfide, die während des Zyklisierens entstehen, in den Vordergrund. Jedoch ist es aufgrund ihrer Instabilität und ihres ähnlichen Aufbaus schwierig, diese zu unterscheiden.

Im nachfolgenden Abschnitt sollen nun sowohl die typischen als auch die Maximalwerte für Kapazitäten, Schwefelgehalt, Zyklenzahlen und C-Raten angegeben werden. In der Literatur besitzt eine Vielzahl von Zellen in den ersten Zyklen eine Entladekapazität von über 1000 mAh/g. Diese Zellen werden jedoch mit C-Raten von 0,1 C und kleiner zyklisiert. So zeigten schon Nazar et al. im Jahre 2009 eine Elektrode, in der Schwefel in einen mesoporösen Kohlenstoff eingeschmolzen war, deren Kapazität noch nach 20 Zyklen bei über 1000 mAh/g lag.⁵⁰ Die Kapazitäten werden allerdings im Regelfall nur auf den Schwefel und nicht auf die Elektrodenmasse bezogen. Der bei solchen Elektroden übliche Schwefelanteil ist jedoch eher gering, er liegt meistens bei 45%- 60%.^{108,173-175} Ein höherer Schwefelgehalt führt dagegen meist zu einer geringeren Kapazität. Die höchsten Schwefelanteile liegen bei 78%¹⁷⁶ und 90%¹⁰⁸ in der Elektrode. Hier verringern sich die Kapazitäten auf 600 bzw. 700 mAh/g. Die veröffentlichten Zyklenzahlen liegen meist zwischen 20 – 50 Zyklen. Jedoch werden in einigen Arbeiten mittlerweile bis zu 100 Zyklen gezeigt.^{177,178} So besitzen Elektroden mit hohlen Kohlenstoffkugeln von Archer et al. nach 100 Zyklen noch 974 mAh/g bei einer Zyklisierung von 0,5 C. Zyklenzahlen von 500 Zyklen werden in der Arbeit von Liu et al gezeigt, wobei PAN Nanotubes als Leitadditiv verwendet werden. Die dort gezeigten Zellen liefern im 500-sten Zyklus noch über 400 mAh/g und dies bei einer Entladung von 1 C.¹⁷⁹ Mittlerweile finden sich sogar in einigen Arbeiten bis zu 1000 Zyklen.¹⁸⁰ Z.B. in der Arbeit von Seh et al. mit Schwefel-Titanoxidnanopartikel als Leitadditiv. Hier werden noch Kapazitäten von über 600 mAh/g nach 1000 Zyklen erhalten bei einer Entladung von 0,5 C.¹⁸¹ Wie die Erhöhung des

Grundlagen und Stand der Forschung

Schwefelanteils vermindert auch eine höhere C-Rate die erhaltene Kapazität.^{36,55,182} Abb. 14 zeigt eine Literaturübersicht der Verteilung der erhaltenen Kapazitäten bei der jeweiligen C-Rate.

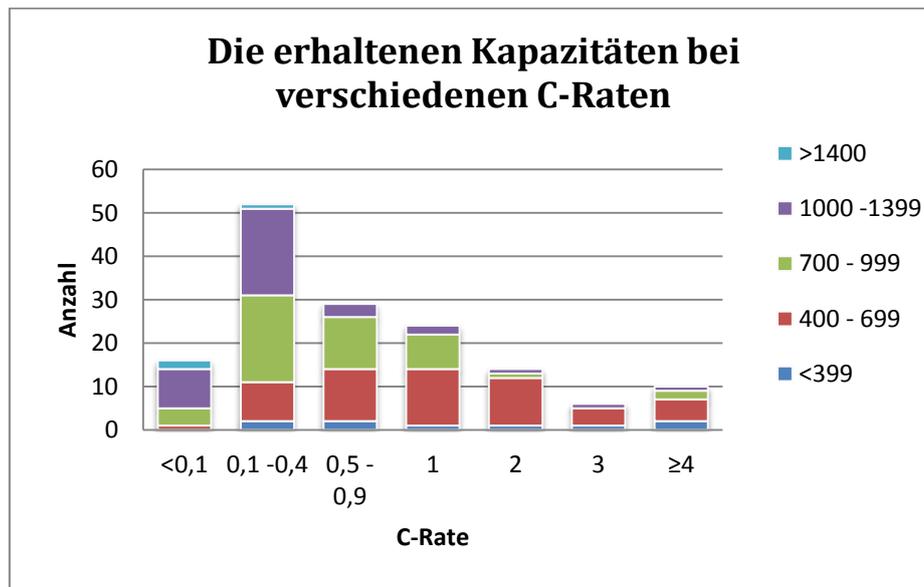


Abb. 14: Literaturübersicht über die Häufigkeit der erhaltenen Kapazitäten in Abhängigkeit von der C-Rate

Dazu wurden die Daten aus insgesamt 33 Literaturstellen^{36,55,62,65,78,92,170,175,178,179,181-202,204} gegenübergestellt, wobei die hier gezeigten Batterien bei mehreren C-Raten zyklisiert wurden. Für Li/S₈-Batterien liegen die gängigsten Raten bei ca. 0,1 C – 0,4 C. Mittlerweile gibt es aber immer mehr Arbeiten, die versuchen höhere C-Raten^{177,203,204} zu nutzen bis hin zu 4 C⁹² und mehr.^{205,206}

Führend in der Entwicklung von Li/S₈-Batterien auf industrieller Seite ist die Firma Sion Power mit Sitz im US-Bundestaat Arizona. Sie besitzt mittlerweile weit über 100 Patente. Im Jahr 2004 erreichten ihre Zellen eine spezifische Energie von über 350 Wh/kg. Für die Zukunft sind Zellen mit über 600 Wh/kg geplant. Dies soll durch ein spezielles Elektrodendesign erreicht werden. Dadurch soll eine Erhöhung der Schwefelausnutzung, eine Verbesserung der Zyklenbeständigkeit und eine Verkürzung der Ladezeit ermöglicht werden. Des Weiteren entwickeln sie in Zusammenarbeit mit der BASF eine schützende Membran, die der Zelle zu einer besseren thermischen Stabilität verhelfen soll. Durch die Nutzung von NO₃⁻-haltigen Elektrolytadditiven unterdrücken sie in ihren Zellen das Einsetzen des Shuttleeffekts. Diese Batterien sind jedoch bis jetzt noch nicht kommerziell erhältlich.²⁰⁷

Mit einer Markteinführung einer Li/S₈-Batterie wird laut dem Technologie-Roadmap Lithiumionen Batterien 2030 im Jahre 2020 gerechnet.²⁰⁸

3 Methoden

In diesem Kapitel wird das Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Elektroden vorgestellt. Um den Einfluss des Herstellungsverfahrens und der Materialzusammensetzung auf die Struktur der Kathode und somit auf ihre Kapazität und ihr Zyklierverhalten hin zu untersuchen wurden verschiedene Kathoden hergestellt. Dabei wurde zum einen die Viskosität der Elektrodenpaste variiert als auch das Beschichtungsverfahren selbst. Zum anderen fanden unterschiedliche Binder und Kohlenstoffe Verwendung. Ebenfalls wurde der Bindergehalt als auch die Art der Mischung des Kohlenstoffs mit dem Schwefel geändert. Um nun die verschiedenen Kathoden besser miteinander vergleichen zu können, werden Sie für die anschließende Diskussion der experimentellen Ergebnisse in vier Gruppen aufgeteilt, siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Einteilung der Kathoden in verschiedene Gruppen

Gruppe 1	Hergestellt mit Binder Solef 1013
Gruppe 2	Hergestellt mit Binder Solef 6020
Gruppe 3	Hergestellt mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik
Gruppe 4	Hergestellt mit CMK-Kohlenstoff

Auf diese Weise ist es möglich den Einfluss der Änderung eines Parameters bzw. Kathodenbestandteils sowohl innerhalb einer Gruppe als auch in den Gruppen untereinander zu untersuchen.

Um nun die Herstellung der Kathoden und ihre anschließende Charakterisierung zu beschreiben werden zuerst alle verwendeten Materialien aufgelistet und beschrieben. Danach werden die einzelnen Schritte zur Fertigung der untersuchten Elektroden sowie ihre Vermessung in Testzellen erklärt. Um einen Überblick über die einzelnen Verfahrensabläufe von der Elektrodenherstellung bis zum Vermessen der Testzellen zu bekommen, ist in Abb. 15 schematisch die Reihenfolge der verschiedenen Arbeitsschritte gezeigt. Zuletzt wird noch kurz auf die verwendeten Geräte und die Charakterisierungsmethoden eingegangen, mit denen die Materialien und die Elektroden bearbeitet und strukturell untersucht wurden.

Methoden

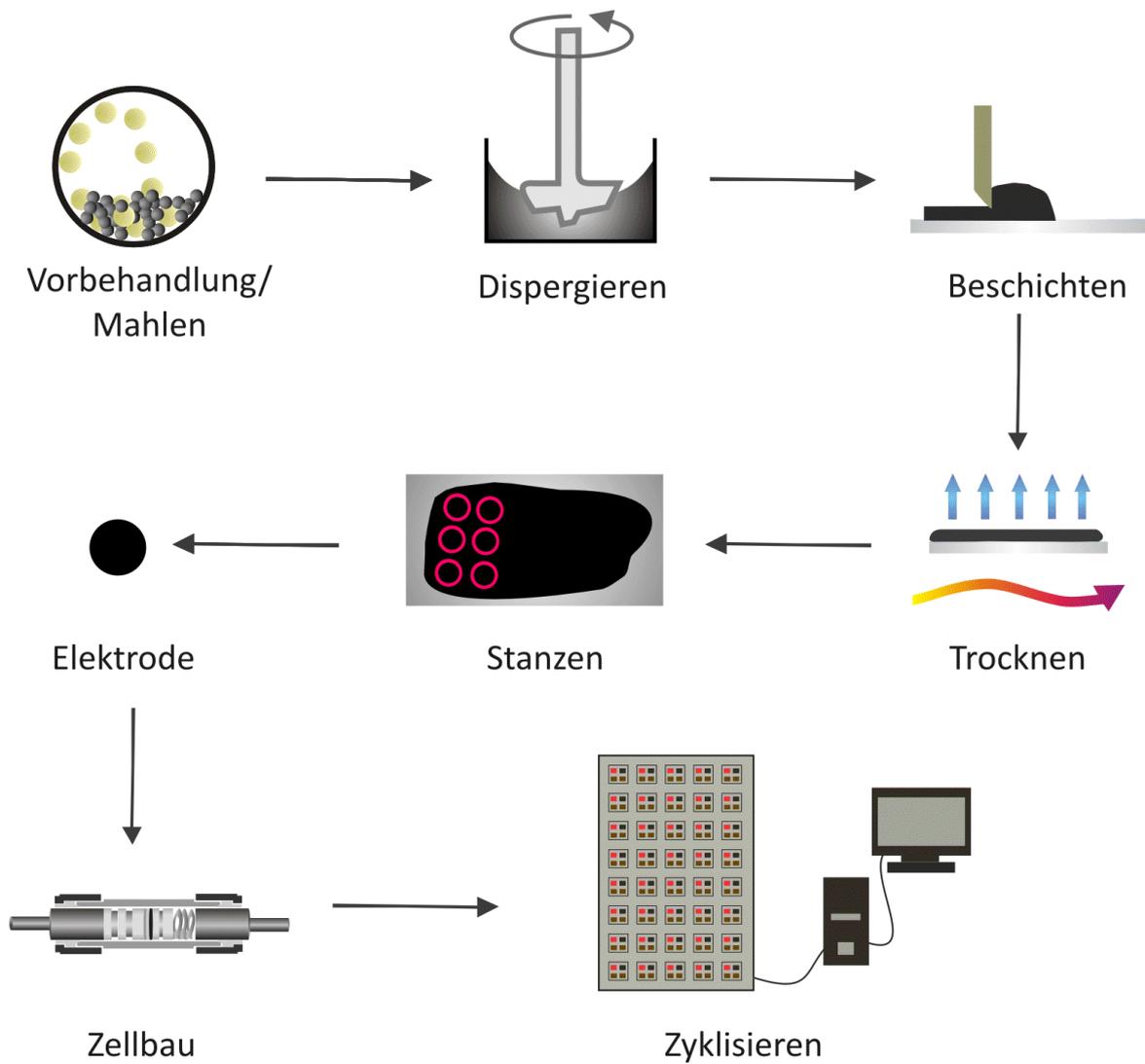


Abb. 15: Schematische Darstellung der Elektrodenherstellung und deren Messung

3.1 Verwendete Materialien

Die für die Li/S₈-Zellen benötigten Materialien lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Gruppe: Materialien für die Kathode;
2. Gruppe: Materialien für den Elektrolyten und den Separator;
3. Gruppe: Materialien für die Anode und die Referenzelektrode.

3.1.1 Kathode

Die in dieser Arbeit für die Präparation der Kathode verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Materialien zur Herstellung der Kathode

Bestandteil	Name	Typ / Reinheit	Hersteller / Vertrieb
Aktivmaterial	Elementarer Schwefel	Orthorhombischer Schwefel; 99,998%	Sigma Aldrich
Leitadditiv	SuperPLi	Carbon black	Timcal
	SFG 6	Graphit	Timcal
	CMK-3	Mesoporöser Kohlenstoff	Universität Hamburg AK Fröba
	CMK-8	Mesoporöser Kohlenstoff	Universität Hamburg AK Fröba
Binder	Solef 1013	Polymer (PVDF)	Solvay
	Solef 6020	Polymer (PVDF)	Solvay
Lösungsmittel	NMP	≥ 98%	Sigma Aldrich
	Aceton	≥ 99,9%	Sigma Aldrich
Stromableiter	Aluminiumfolie	Hochreine Aluminiumfolie	Evonik

Als Aktivmaterial wurde elementarer Schwefel mit orthorombischer Struktur, auch α -Schwefel genannt, eingesetzt. Hierbei handelt es sich um die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Modifikation.

Methoden

Als Leitadditiv wurden verschiedene Kohlenstoffe benutzt. Zum einen die kommerziell erhältlichen Kohlenstoffe SuperPLi und SFG 6 und zum anderen CMK-3 und CMK-8 Kohlenstoffe, welche in der Arbeitsgruppe Fröba hergestellt wurden. SuperPLi ist ein Industrieruß (carbon black) mit einer Primärpartikelgröße von 40 nm und einer Dichte von 1,8 - 2,0 g/cm³ bei 25 °C. SFG 6 ist ein Graphit, bestehend aus nichtporösen Plättchen. Diese haben laut Hersteller eine Größenverteilung von D10 = 1,7 µm, D50 = 3,7 µm und D90 = 6,8 µm. CMK-3 bzw. CMK-8 sind mesoporöse Kohlenstoffe mit einer hexagonalen bzw. kubischen Struktur. Deren strukturelle Daten werden in Kapitel 3.2.1.2 ausführlicher diskutiert.

Als Binder wurde ausschließlich das Polymer PVDF verwendet. Der Binder Solef 1013 besitzt ein Molekulargewicht von 430.000 Da¹ und der Binder Solef 6020 von 700.000 Da. Der Binder wurde als eine 5- oder 10%-ige Lösung eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde NMP verwendet.

Als Stromableiter diente eine 20 µm dicke Aluminiumfolie. Um die Haftung der Elektrodenmasse an der Aluminiumfolie noch zu erhöhen, wurde diese vorher mit ca. 5%iger Natriumhydroxidlösung (NaOH) angeätzt.

3.1.2 Elektrolyt und Separator

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien für die Elektrolytlösungen und den Separator sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Materialien zur Herstellung der Elektrolyte und des Separators

Bestandteil	Name	Typ / Reinheit	Hersteller / Vertrieb
Lösungsmittel	DME	99,5%	Sigma Aldrich
	DOL	99,8%	Sigma Aldrich
Leitsalz	LiTFSI	99%	io-li-tec
Elektrolytadditiv	LiNO ₃	99,9%	Sigma Aldrich
Separator	Glasfaser Mikrofilter GF/A	Glasfaser (Whatman)	Sigma Aldrich

Für die Messungen wurden zwei unterschiedliche Elektrolyte hergestellt: A) 1M LiTFSI in DME/DOL (1:1), und B) 0,7 M LiTFSI+ 0,3 M LiNO₃ in DME/DOL (1:1) Als

¹ Da: Das Dalton ist eine atomare Masseneinheit. Dabei gilt: 1 Da = 1 u = 1,66 · 10⁻²⁴ g.

Methoden

Elektrolytlösungsmittel diente ein 1:1 Gemisch (Gewichtsprozent) aus wasserfreiem DME und wasserfreiem DOL. Das verwendete Leitsalz LiTFSI wurde vor seiner Verwendung unter Vakuum bei 120°C über Nacht getrocknet. Einer Elektrolytlösung wurde wasserfreies LiNO₃ zugefügt. Die selbst gemischten Elektrolyte wurden in der Handschuhbox gelagert.

Als Separatoren wurden kreisrunde Glasfaser Mikrofilter der Firma Whatman genutzt. Diese wurden mit einem Durchmesser von 12 mm als Separator zwischen Anode und Kathode und 4 mm als Separator für die Referenzelektrode aus dem Filterpapier ausgestanzt. Vor ihrem Gebrauch wurden sie unter Vakuum bei ca. 120 °C für 24 h getrocknet.

3.1.3 Anode und Referenzelektrode

Als Anode sowie als Referenzelektrode wurde Lithium verwendet, siehe Tabelle 5.

Tabelle 5: Materialien zur Herstellung der Anode und Referenzelektrode

Bestandteil	Name	Typ	Hersteller / Vertrieb
Anode/Referenz-Elektrode	Lithiumfolie	> 98%	Chemetall

Die Lithiumfolie besaß eine Dicke von ca. 50 µm. Für die Anode wurde daraus ein Kreis mit einem Durchmesser von 12 mm und für die Referenzelektrode mit 10 mm ausgestanzt.

3.2 Herstellungsprozess der Kathoden

Im folgenden Abschnitt wird die Herstellung der untersuchten Kathoden ausgehend von der Präparation der Kathodenpaste bis hin zur fertigen Kathode beschrieben.

3.2.1 Vorbehandlung

Zum Herstellen der Elektroden wurden einige Kathodenbestandteile vorbehandelt bzw. hergestellt. Dies betraf zum einen den verwendeten Schwefel und zum anderen die CMK-Kohlenstoffe.

3.2.1.1 Schwefel als Aktivmaterial

Die Schwefelplättchen wurden zuerst mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert und anschließend mit einer Vibrations-Mikromühle für ca. 2 h - 3 h gemahlen.

3.2.1.2 Herstellung der CMK-Kohlenstoffe (AK Fröba)

Die Kohlenstoffe CMK-3 und CMK-8 wurden wie in der Literatur²⁰⁹ beschrieben im Arbeitskreis von Prof. Dr. Fröba hergestellt. Der CMK-8 Kohlenstoff wurde analog zum CMK-3 Kohlenstoff synthetisiert, wobei das SBA-15 Silicatemplat durch KIT-6 ersetzt wurde.

Einzelne Proben des CMK-3 und des CMK-8 Kohlenstoffes wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Fröba direkt mit Schwefel versetzt. Dabei wurden die Poren der Kohlenstoffe mittels Schmelzinfiltration mit Schwefel gefüllt. Hierzu wurde der Schwefel mit dem jeweiligen Kohlenstoff vermischt und im Umluftofen für 24 h auf 155 °C erhitzt. Das Schwefel/Kohlenstoff-Verhältnis wurde dabei so gewählt, dass 63% des Porenvolumens gefüllt waren. Der Schwefelanteil des jeweiligen Kohlenstoffes wurde im AK Fröba mittels Thermogravimetrischer Massenspektrometrie (TG-MS) bestimmt. Dabei ergab sich für den CMK-3 Kohlenstoff ein Wert von 56 Gew-% und für den CMK-8 Kohlenstoff ein Wert von 59 Gew-%.

Mit Hilfe von Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden die spezifischen Oberflächen sowie die Porenvolumina der CMK-Kohlenstoffe bestimmt. Dazu wurden vor Beginn der Messung alle Proben für 24 h ausgegast. Die Temperatur betrug bei den nicht schwefelhaltigen Proben 120 °C (Ölpumpen-Vakuum) und bei den schwefelhaltigen

Methoden

Proben Raumtemperatur. Die Messung selbst erfolgt bei 77 K. Die errechnete BET-Oberfläche ergibt sich dabei direkt aus den BET-Daten. Das kumulative Porenvolumen und die Porengrößenverteilung wurden anhand der BJH-Methode aus den Daten des Adsorptionszweiges ermittelt. Das totale Porenvolumen wird aus dem letzten Punkt der Isotherme berechnet. Die Einwaagen der Proben lagen zwischen 30 mg und 50 mg.

Um zu überprüfen, ob die Struktur des Kohlenstoffs bei der Herstellung der Elektrodenpaste nicht zerstört wird, wurde ein Teil des CMK-3 analog zur Herstellung der Elektrodenpaste mit Lösungsmittel versetzt und mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer gerührt. Nach anschließendem Trocknen wurden erneut die Oberfläche und das Porenvolumen bestimmt. Dieser Kohlenstoff ist als CMK-3-gerührt gekennzeichnet. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Oberflächen und Porenvolumina der CMK-Kohlenstoffe

	Oberfläche / $\text{m}^2/\text{g}_{\text{carbon}}$	Porenvolumen $\text{cc}/\text{g}_{\text{carbon}}$
CMK-3-gerührt	897	1,74
CMK-3	1180	1,82
CMK-3+S	200	1,00
CMK-8	1151	1,63
CMK-8+S	134	0,80

Anhand der erhaltenen Daten erkennt man, dass die Struktur des CMKs durch das Rühren verändert wird. Dabei verringert sich die Oberfläche um ca. 24% und das Porenvolumen um ca. 4%. Weiterhin sieht man bei den Proben, in die Schwefel eingeschmolzen wurde, eine deutliche Abnahme der Oberfläche sowie des Porenvolumens im Vergleich zu den reinen CMKs. Dies gilt in der Literatur als ein Indiz für das erfolgreiche Einschmelzen des Schwefels in die Poren des Kohlenstoffs. Ein weiterer Nachweis des erfolgreichen Einschmelzens des Schwefels in die Poren des Kohlenstoffs ist laut Literatur das Verschwinden der Schwefelreflexe in den XRD-Messungen der infiltrierten Probe. Um auszuschließen, dass der Schwefel durch das beim Einschmelzen benötigte Erhitzen verändert wird, sind in Abb. 16 die XRD-Daten von Schwefel der mittels eines theoretischen Beugungsdiagramms erhalten wurde (simuliert), die von unbehandeltem Schwefel sowie die von Schwefel, der analog zum Infiltrationsprozess behandelt wurde, gezeigt.

Methoden

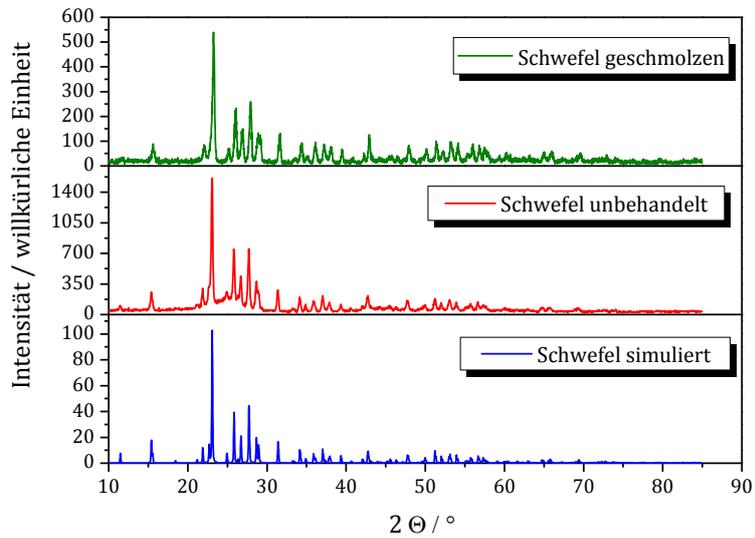


Abb. 16: XRD-Daten von α -Schwefel simuliert, Schwefel unbehandelt und Schwefel geschmolzen

In Abb. 17 und Abb. 18 sind jeweils die erhaltenen XRD-Daten des CMK-3 bzw. des CMK-8 Kohlenstoffes, des mit Schwefel behandelten CMK-3 bzw. CMK-8 Kohlenstoffes sowie des geschmolzenen Schwefels gezeigt. Dabei erkennt man, dass bei den schwefelinfiltrierten Proben die Schwefelreflexe verschwinden.

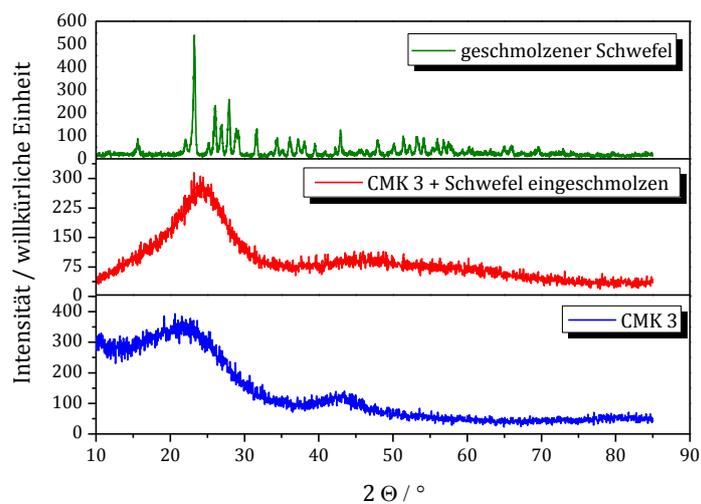


Abb. 17: XRD-Daten der Proben CMK-3, CMK-3+S und Schwefel geschmolzen

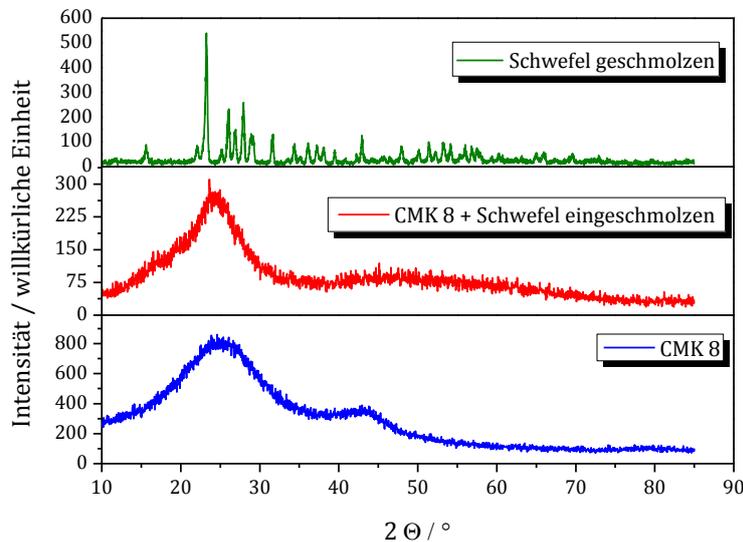


Abb. 18: XRD-Daten der Proben CMK-8, CMK-8+S und Schwefel geschmolzen

3.2.2 Dispergierung

In diesem Abschnitt wird die Herstellung der verschiedenen Kathodenpasten beschrieben. Diese unterscheiden sich dabei in den verwendeten Kohlenstoffen und der Anzahl der verwendeten Lösungsmittel. Die exakte Beschreibung findet sich in den Methoden 1 – 3.

Methode 1:

Der vorgemahlene Schwefel und das SuperPLi wurden für ca. 1 h - 2 h in einer Vibrations-Mikromühle vermischt. Anschließend wurde die Binderlösung sowie etwas NMP dazugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde für ca. 30 min. mit einem Hochleistungsrührer homogenisiert. Währenddessen wurde weiter NMP hinzugefügt. Zum Entgasen wurde die so erhaltene Suspension noch für ca. 24 h auf einem Magnetrührer langsam nachgerührt. Anschließend wurde die erhaltene Elektrodenpaste auf den Stromableiter aufgerakelt.

Die nach dieser Methode hergestellten Kathodenpasten sind in Tabelle 7 A und B aufgelistet

Methoden

Tabelle 7 A: Kathodenpasten hergestellt nach Methode 1 mit Binder Solef 1013 (B1)

Verwendeter Binder	Solef 1013	Solef 1013	Solef 1013	Solef 1013
Schwefel / %	40	50	50	50
SuperPLi / %	50	40	30	40
Binder / %	10	10	20	10
NMP / ml (pro g Elektrodenmasse)	≈ 5	≈ 4,5	≈ 6,5	≈ 4
Abkürzung	B1-NO ₃	B1-10%	B1-20%	B1-10%HV

Von den Kathodenpasten B1-10%, B1-20% und B1-10%HV wurde zusätzlich die Viskosität bestimmt. Diese sind in Kapitel 6.9 gezeigt.

Tabelle 7 B: Kathodenpasten hergestellt nach Methode 1 mit Binder Solef 6020 (B2)

Verwendeter Binder	Solef 6020	Solef 6020
Schwefel / %	50	50
SuperPLi / %	40	30
Binder / %	10	20
NMP / ml (pro g Elektrodenmasse)	≈ 5	≈ 6,5
Abkürzung	B2-10%	B2-20%

Methode 2:

Der vorgemahlene Schwefel, SuperPLi und SFG 6 wurden für ca. 3 h in einer Vibrations-Mikromühle vermischt. Anschließend wurden die Binderlösung sowie NMP und Aceton dazugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde für ca. 30 min. mit einem Hochleistungsrührer homogenisiert. Währenddessen wurde weiter NMP und Aceton hinzugefügt. Zum Entgasen wurde die so erhaltene Suspension noch für ca. 24 h auf einem Magnetrührer langsam nachgerührt. Anschließend wurde eine Hälfte der Suspension auf den Stromableiter aufgesprüht. Bei der anderen Hälfte wurde ein Teil des Lösungsmittels wieder entfernt und anschließend auf den Stromableiter aufgerakelt.

Die nach dieser Methode hergestellten Kathodenpasten sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Methoden

Tabelle 8: Kathodenpasten hergestellt nach Methode 2

Binder	Solef 1013	Solef 1013
Schwefel / %	60	60
SuperPLi / %	20	20
SFG 6 / %	10	10
Binder / % (Solef 1013)	10	10
NMP / ml (pro g Elektrodenmasse)	≈ 4	≈ 4
Aceton / ml (pro g Elektrodenmasse)	-	≈ 15
Abkürzung	B1-R	B1-S

Methode 3a:

Der vorgemahlene Schwefel, der CMK-Kohlenstoff und das SuperPLi wurden für ca. 2 h in einer Vibrations-Mikromühle vermischt. Anschließend wurden die Binderlösung sowie etwas NMP dazugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde für ca. 30 min. mit einem Hochleistungsrührer homogenisiert. Währenddessen wurde weiter NMP hinzugefügt. Zum Entgasen wurde die so erhaltene Suspension noch für ca. 24 h auf einem Magnetrührer langsam nachgerührt. Anschließend wurde die erhaltene Elektrodenpaste auf den Stromableiter aufgerakelt.

Die nach dieser Methode hergestellten Kathodenpasten sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Kathodenpasten hergestellt nach Methode 3a

Verwendeter CMK	CMK-3	CMK-3	CMK-8
Schwefel / %	50	50	50
CMK / %	33,5	39,1	33,5
SuperPLi / %	6,5	0,9	6,5
Binder / % (Solef 1013)	10	10	10
NMP / ml (pro g Elektrodenmasse)	5,5	5,5	3
Abkürzung	CMK-3-A	CMK-3-B	CMK-8

Methode 3b:

Methoden

Das Schwefel-CMK-Kompositmaterial und SuperPLi wurden für ca. 2 h in einer Vibrations-Mikromühle vermischt. Anschließend wurden die Binderlösung sowie etwas Lösungsmittel dazugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde für ca. 30 min. mit einem Hochleistungsrührer homogenisiert. Währenddessen wurde weiter Lösungsmittel dazugegeben. Zum Entgasen wurde die so erhaltene Suspension noch für ca. 24 h auf einem Magnetrührer langsam nach gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Elektrodenpaste auf den Stromableiter aufgerakelt.

Die nach dieser Methode hergestellten Kathodenpasten sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Kathodenpasten hergestellt nach Methode 3b

Verwendeter CMK	CMK-3	CMK-8
Schwefel / %	50	50
CMK / %	39,3	33,5
SuperPLi / %	0,7	6,5
Binder / % (Solef 1013)	10	10
NMP / ml (pro g Elektrodenmasse)	7	4
Abkürzung	CMK-3+S	CMK-8+S

3.2.3 Beschichtung

Zum Beschichten des Stromableiters wurden zwei unterschiedliche Verfahren gewählt. Zum einen das Aufbringen der Elektrodenpaste mittels eines Filmziehgerätes und zum anderen das Aufsprühen mittels einer Lackierpistole.

3.2.3.1 Filmziehgerät

Methoden

Die Kathodenpasten B1-10%; B1-20%; B1-10%HV; B2-10%; B2-20%; B1-R; CMK-3-A; CMK-3-B; CMK-8; CMK-3+S und CMK-8+S wurden mit Hilfe eines motorischen Filmziehgerätes, auf die Aluminiumfolie aufgebracht. Dies ist in Abb. 19 gezeigt.

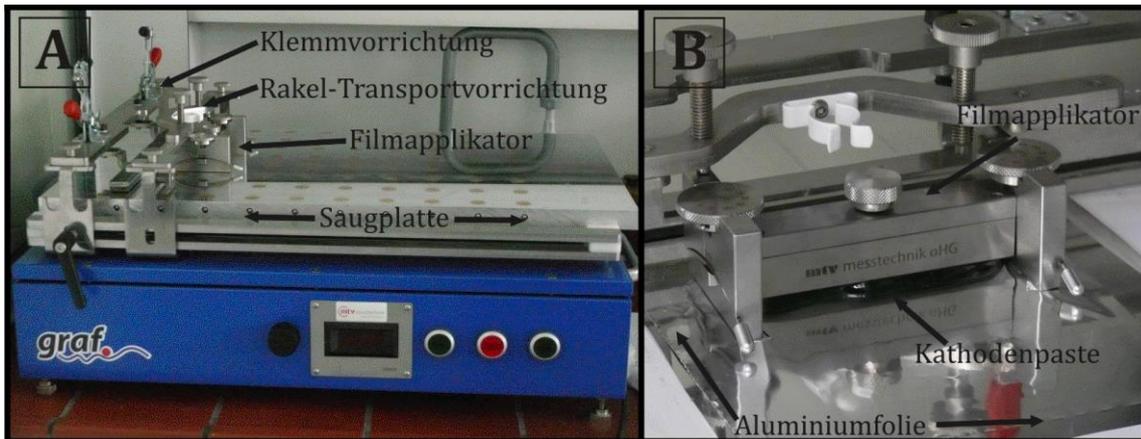


Abb. 19: Motorisches Filmziehgerät (A); Frontalansicht Filmapplikation (B)

Zum Beschichten wurde zuerst die Aluminiumfolie auf die Saugplatte des Filmziehgerätes gelegt und mit Klemmen befestigt. Weiterer Halt wurde durch das Anschließen einer Vakuumpumpe erzeugt, die so die Folie zusätzlich durch die Sintermetalleinsätze in der Vakuum-Saugplatte fixierte. Nach dem Aufsetzen des Filmapplikators (Rakel) auf die Aluminiumfolie wurde die Kathodenpaste aufgetragen. Durch die Rakel-Transportvorrichtung wurde der Filmapplikator über die Kathodenpaste gezogen und beschichtete so die Aluminiumfolie. Dabei wurde eine Filmziehgeschwindigkeit zwischen 10 mm/s - 20 mm/s gewählt. Der Filmapplikator wurde so eingestellt, dass die Kathodenfolien eine Nassschichtdicke von 350 μm besaßen.

3.2.3.2 Lackierpistole

Die Kathodenpaste B1-S wurde mit Hilfe der Lackierpistole „minijet 3000B“ der Firma Sata auf die Aluminiumfolie aufgebracht, siehe Abb. 20.

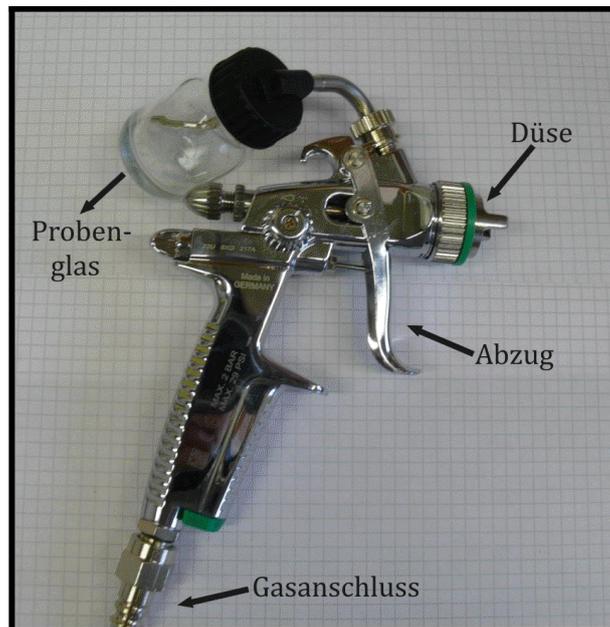


Abb. 20: Lackierpistole mit Probenglas

Zum Beschichten wurde die Aluminiumfolie im Abzug fixiert. Das Probenglas wurde mit der Kathodenpaste befüllt und die Lackierpistole wurde an die Druckluft angeschlossen. Nach betätigen des Abzuges wurde ein feiner Probenstrahl aus der Düse erhalten. Dazu musste die Elektrodenpaste eine ausreichend niedrige Viskosität besitzen, damit sie von der Lackierpistole angesaugt werden konnte. Anschließend wurde die Lackierpistole gleichmäßig über die Aluminiumfolie bewegt. Dies wurde mehrere Male wiederholt.

3.2.4 Trocknung

Die hergestellten Kathodenfolien wurden für ca. 24 h mit einem Uhrglas abgedeckt. So sollte eine langsame Trocknung sichergestellt werden, welche ein zu starkes Aufplatzen der Schichten verhindern sollte. Anschließend trockneten die Schichten noch weitere fünf Tage im Abzug. Danach wurden aus den Folien kreisrunde Kathoden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt. Diese wurden für 2 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet und anschließend in der Handschuhbox gelagert.

Die Trockenschichtdicken der verschiedenen Kathoden wurden mit einer Messuhr bestimmt und sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Methoden

Tabelle 11: Trockenschichtdicken der verschiedenen Kathoden ohne Aluminiumfolie

Kathode	Schichtdicke / μm
B1-10%	≈ 70
B1-20%	≈ 65
B1-10%HV	≈ 80
B2-10%	≈ 70
B2-20%	≈ 60
B1-R	≈ 50
B1-S	≈ 40
CMK-3-A	≈ 100
CMK-3-B	≈ 80
CMK-8	≈ 120
CMK-3+S	≈ 120
CMK-8+S	≈ 150

3.3 Elektrochemische Untersuchungen

Inhalt dieses Abschnitts sind der Aufbau der eingesetzten Testzellen sowie die für die GCPL- und die CV-Messungen gewählten Messparameter.

3.3.1 Testzellen

Zur Untersuchung der Elektroden wurden zwei unterschiedliche Testzellensysteme verwendet, die sogenannten I- und T-Zellen. Bei den Zellgehäusen handelt es sich um gerade und T-Verschraubungen der Firma Swagelok, welche auf die benötigte Größe aufgebohrt wurden. Die restlichen Bestandteile der Zellen wurden in der universitätseigenen Werkstatt hergestellt. Dabei galt als Vorlage eine T-Zelle der Universität Graz. Der Zusammenbau der Testzellen fand unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox statt.

Methoden

3.3.1.1 Aufbau I-Zellen

Mit Hilfe der I-Zellen können 2-Elektrodenmessungen durchgeführt werden. Diese wurden für die GCPL-Messungen genutzt. In Abb. 21 sind die Einzelteile sowie der schematische Aufbau der I-Zelle gezeigt.

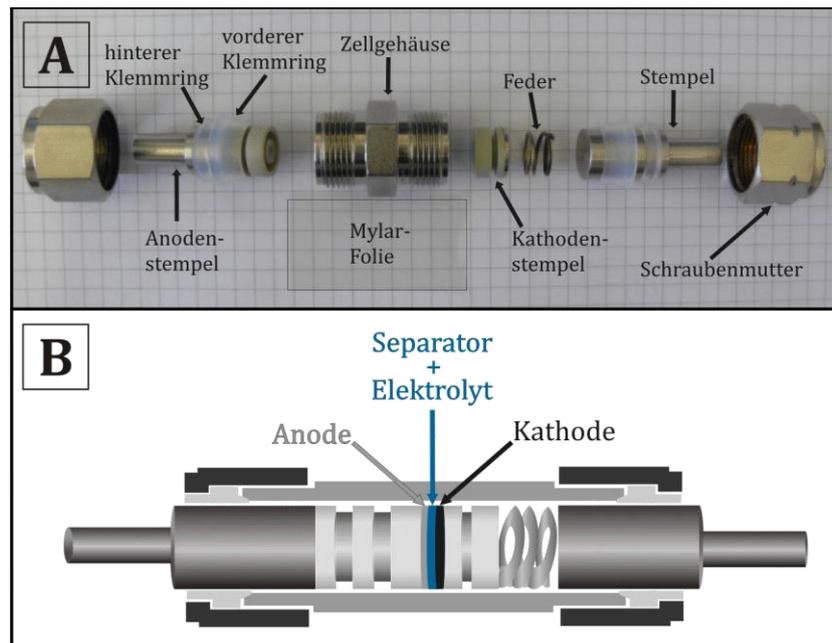


Abb. 21: Einzelteile (A) und schematische Darstellung der I-Zelle (B)

Das Zellgehäuse bestand aus Edelstahl 316. Zur Isolation wurde es mit einer 75 μm dicken Mylar-Folie (Polyethylenterephthalat (PET)) ausgelegt. In dieses so isolierte Rohr wurde der Anodenstempel möglichst mittig eingeführt und mit einer Mutter festgeschraubt. Um die Testzelle besser abzudichten, wurde jeder Stempel vorher mit einem hinteren und einem vorderen Klemmring versehen. Die Klemmringe bestanden aus einem Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) und die Stempel aus Edelstahl und Polypropylen (PP). Auf dem Anodenstempel wurde nun die Anode platziert. Diese wurde mit drei elektrolythaltigen Separatoren verdeckt. Danach wurde auf den Separatoren die Kathode positioniert. Um das Zellgehäuse nun zu verschließen wurden zuerst der Kathodenstempel, dann die Feder und zuletzt der Stempel in das Zellgehäuse eingebracht und mit Hilfe der Mutter verschlossen. Durch die Feder sollte dabei ein möglichst immer gleicher Anpressdruck des Anoden-Separator-Kathoden-Pakets erreicht werden. Um auch von außen Anoden- und Kathodenseite unterscheiden zu können, wurde die Mutter auf der Kathodenseite markiert.

Methoden

3.3.1.2 Aufbau T-Zellen

Für zykl voltammetrische Untersuchungen wurden T-Zellen mit einer 3-Elektrodenanordnung eingesetzt. In Abb. 22 sind die Einzelteile sowie der schematische Aufbau der T-Zelle gezeigt.

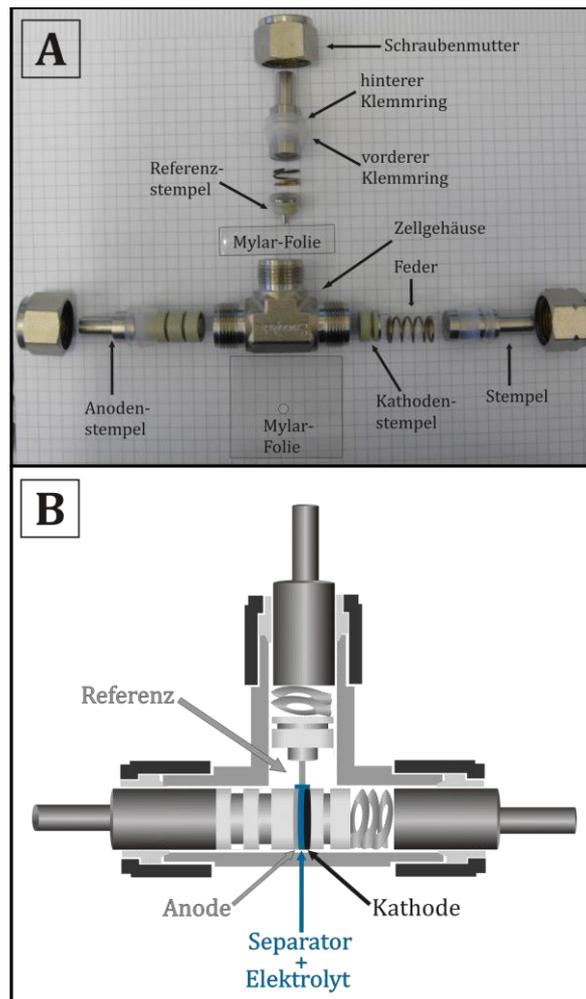


Abb. 22: Einzelteile (A) und schematische Darstellung der T-Zelle (B)

Der Aufbau erfolgte weitgehend analog zur I-Zelle. Zusätzlich befand sich hier allerdings in der isolierenden Mylar-Folie noch ein Loch, durch das die Referenzelektrode kontaktiert werden konnte. Dieses Loch wurde mit drei elektrolythaltigen Separatoren bedeckt. Auf diese Separatoren wurde nun vorsichtig die Referenzelektrode gesetzt, um deren Stift vorher die Lithiumfolie gewickelt wurde. Zum Schluss wurde die Referenzelektrode noch mit einer Feder und einem Stempel verschlossen.

Methoden

3.3.2 Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung (GCPL)

Die Testzellen wurden galvanostatisch mit einer 0,1 C-Rate (dabei variierte die Schwefelbeladung der Kathoden zwischen ca. 1,43 mg – 3,78 mg. Dies entspricht einem Strom zwischen 0,24 mA – 0,63 mA bzw. 0,22 mA/cm² – 0,56 mA/cm²) in einem Potentialfenster von 1,4 V - 2,7 V zyklisiert. Bei Testzellen deren Elektrolyt LiNO₃ enthielt, wurde das Potentialfenster auf 1,75 V – 2,7 V verkleinert. Die genauen Werte der verschiedenen Kathoden sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Angabe der Schwefelbeladung, Strom und Stromdichte der verschiedenen Kathoden

Kathode		Schwefelbeladung der Kathode / mg	Strom / mA	Stromdichte / mA/cm ²
B1-NO ₃ mit LiNO ₃	1	1,98	0,33	0,29
	2	1,53	0,26	0,23
	3	2,08	0,35	0,31
	4	2,13	0,36	0,31
B1-NO ₃ ohne LiNO ₃	1	2,03	0,34	0,30
	2	2,03	0,34	0,30
	3	1,86	0,31	0,27
	4	2,14	0,36	0,32
B1-10%	1	2,00	0,33	0,30
	2	2,00	0,33	0,30
	3	2,10	0,35	0,31
	4	2,00	0,33	0,30
B1-20%	1	1,48	0,25	0,22
	2	1,98	0,33	0,29
	3	2,18	0,36	0,32
	4	2,13	0,36	0,31
B1-10%HV	1	2,43	0,41	0,36
	2	2,48	0,41	0,37
	3	2,58	0,43	0,38
	4	2,58	0,43	0,38
B2-10%	1	2,13	0,36	0,31
	2	2,75	0,46	0,41
	3	1,98	0,33	0,29
	4	2,23	0,37	0,33
B2-20%	1	3,48	0,58	0,51
	2	3,47	0,58	0,51
	3	3,09	0,52	0,46
	4	3,31	0,55	0,49

Methoden

B1-R	1	1,88	0,31	0,28
	2	1,83	0,31	0,27
	3	2,25	0,38	0,33
	4	1,65	0,28	0,24
B1-S	1	2,49	0,42	0,37
	2	2,00	0,33	0,30
	3	2,19	0,37	0,32
	4	1,77	0,30	0,26
CMK-3A	1	2,11	0,35	0,31
	2	2,26	0,38	0,33
	3	1,78	0,30	0,26
	4	2,18	0,36	0,32
CMK-3B	1	1,43	0,24	0,21
	2	1,58	0,26	0,23
	3	1,73	0,29	0,26
	4	2,18	0,36	0,32
CMK-8	1	3,78	0,63	0,56
	2	3,63	0,61	0,54
	3	3,03	0,51	0,45
	4	3,27	0,55	0,48
CMK-3+S	1	2,73	0,46	0,40
	2	2,73	0,46	0,40
	3	2,52	0,42	0,37
	4	2,68	0,45	0,40
CMK-8+S	1	3,08	0,51	0,46
	2	3,53	0,59	0,52
	3	3,38	0,57	0,50
	4	3,13	0,52	0,46

Um die Zellen vollständig aufzuladen, wurde nach dem Erreichen der 2,7 V diese Spannung noch eine Stunde lang gehalten. Dabei wird in die beiden Ladetechniken konstanter Strom (cc; constant current) und konstante Spannung (cv; constant voltage) unterschieden. Dies wurde mehrere Zyklen lang wiederholt.

Als Messgerät diente ein Batterie- und Zelltester der Serie 4000 der Firma Maccor.

3.3.3 Zykvoltammetrie (CV)

Für die zykvoltammetrischen Messungen wurde der Spannungsbereich von 1,4 V – 3 V durchlaufen. Die Scanrate betrug 1 $\mu\text{V/s}$; 5 $\mu\text{V/s}$; 10 $\mu\text{V/s}$; 25 $\mu\text{V/s}$ oder 50 $\mu\text{V/s}$.

Als Messgerät diente ein VMP3 der Firma BioLogic.

3.4 Weitere Charakterisierungsmethoden

Neben der elektrochemischen Charakterisierung wurde eine Reihe weiterer Verfahren zur strukturellen Charakterisierung der Materialien bzw. Elektroden eingesetzt. Die Spezifikationen der wichtigsten Geräte sind nachstehend aufgeführt.

Untersuchungen zur Porosität und Oberfläche der Proben wurden mittels Stickstoff-Physisorption durchgeführt. Als Messgerät diente ein Autosorb-6 poreanalyzer von Quantachrome Instruments.

Zum Zerkleinern und Mischen der Proben wurde die Vibrations-Mikromühle „Pulverisette 0“ mit einer Endfeinheit von 10 µm der Firma Fritsch verwendet.

Zum Anrühren der Elektrodenpasten wurde der Laborantrieb x10/25 mit einer maximalen Drehzahl von ca. 24.000 min⁻¹ mit dem Mikroschaft 6G mit einer Statorschlitzbreite von 0,5 mm benutzt.

Die Viskositätsmessungen wurden mit dem R/S-CPS+ Rheometer von Brookfield durchgeführt.

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer „Diffrac 500“ von Siemens aufgenommen (Cu-K α / Schrittweite 0,02).

Die hochaufgelösten Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (HREM-Aufnahmen) sowie die energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Aufnahmen (EDX-Aufnahmen) der Kathoden wurden mit einem „Merlin“ von Zeiss mit eingebautem EDX-Detektor „INCA X-Max“ von Oxford Instruments aufgenommen.

Die Oberflächenaufnahmen und Profilschnitte der verschiedenen Kathoden wurden mit einem Konfokalmikroskop „PLu NEOX“ der Firma Sensofar aufgenommen. Dabei wurden die Konfokalobjektive 20X mit einer vertikalen Auflösung von < 20 nm und einer lateralen Auflösung von 0,31 µm sowie das Objektiv 50X mit einer vertikalen Auflösung von < 3 nm und einer lateralen Auflösung von 0,17 µm verwendet.

4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel wird zuerst der Gebrauch von LiNO_3 als Elektrolytadditiv diskutiert. Anschließend werden die verschiedenen Kathoden nach ihrem Aufbau und ihrem elektrochemischen Verhalten charakterisiert. Besonders ausführlich wird dabei die Kathode B1-10% beschrieben.

Die Struktur der hergestellten Kathoden wurde anhand von HREM- und Konfokalmikroskopie-Aufnahmen untersucht. Zusätzlich wurden zur Unterscheidung der verschiedenen Kathodenbestandteile bei einigen Kathoden noch EDX-Messungen aufgenommen.

Das Zyklierverhalten wurde mit Hilfe von GCPL-Messungen charakterisiert. Zum einen werden dazu die Entladekapazität und die Effizienz gegen die Zyklenzahl aufgetragen und zum anderen werden von ausgewählten Zyklen die Entlade-/Ladepkurven gezeigt. Bei den elektrochemischen Messungen wurde für die Bestimmung der Entladekapazität und der Effizienz, wenn nicht anders beschrieben, der Mittelwert aus jeweils vier Messungen errechnet. Als Fehler wurde die Standardabweichung angenommen. Dies wurde aufgrund von Schwankungen in den Entladekapazitäten der Kathoden einer Reihe durchgeführt. Als Beispiel sind in Abb. 23 die erhaltenen Entladekapazitäten der vier Kathoden der Reihe B1-20% gezeigt

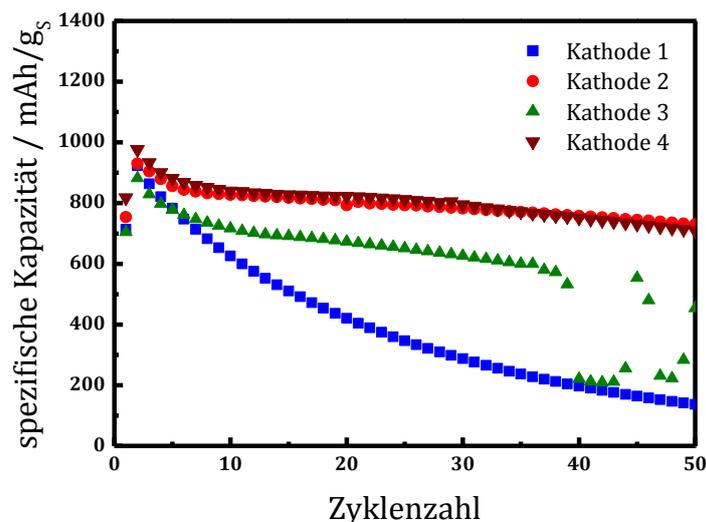


Abb. 23: Vier Entladekapazitäten von Kathoden der Reihe B1-20%

Experimentelle Ergebnisse

Vor dem Zyklisieren wurden einige der Testzellen für ca. 12 h gelagert, damit sich der Elektrolyt gleichmäßig in der Kathode verteilen konnte. Dies führte jedoch zu einer teilweisen Selbstentladung der Testzellen, welches sich im Verlust des ersten Ladeplateaus darstellt. Aus diesem Grund wird bei diesen Kathoden bei den Entlade-/Ladekurven anstelle des ersten Zyklus der zweite Zyklus aufgetragen. Zusätzlich zu den GCPL-Messungen werden von der Kathode B1-10% noch verschiedene CV-Messungen gezeigt.

4.1 Festlegung der Elektrolytzusammensetzung

In der Literatur wird mittlerweile Lithiumnitrat als gängiges Elektrolytadditiv bei Li/S₈-Batterien genutzt. Um nun seinen Einfluss auf die in dieser Arbeit verwendeten Kathoden hin zu untersuchen, wurden die Kathoden der Reihe B1-NO₃ zum einen mit dem Elektrolyten 1M LiTFSI in DME/DOL (1:1) und zum anderen mit dem Elektrolyten 0,7 M LiTFSI + 0,3 M LiNO₃ in DME/DOL (1:1) vermessen. Die daraus erhaltenen Entladekapazitäten sowie Effizienzen sind in Abb. 24 gezeigt. Dabei zeigen die Testzellen mit den beiden unterschiedlichen Elektrolyten deutliche Unterschiede in ihren Effizienzen. Die Testzellen ohne LiNO₃ als Elektrolytadditiv zeigen im ersten Zyklus eine Effizienz von ca. 53% und verbessern sich bis zum 50. Zyklus auf 89%. Ganz im Gegensatz zu den Testzellen mit LiNO₃ als Elektrolytadditiv. Hier wird schon im ersten Zyklus eine Effizienz von ca. 92% erhalten und bereits ab dem dritten Zyklus ist diese auf ca. 98% gestiegen und verbleibt dort. Aufgrund dieser unterschiedlichen Effizienzen würde man nun auch einen abweichenden Verlauf ihrer Entladekapazitäten vermuten. Jedoch zeigen die Testzellen mit den beiden verschiedenen Elektrolyten nur geringe Unterschiede in ihren Entladekapazitäten. Sowohl die Entladekapazitäten der Testzellen mit LiNO₃ als Elektrolytadditiv als auch die Testzellen ohne LiNO₃ als Elektrolytadditiv beginnen bei ca. 1000 mAh/g_s und erreichen nach 50 Zyklen noch über 500 mAh/g_s.

Experimentelle Ergebnisse

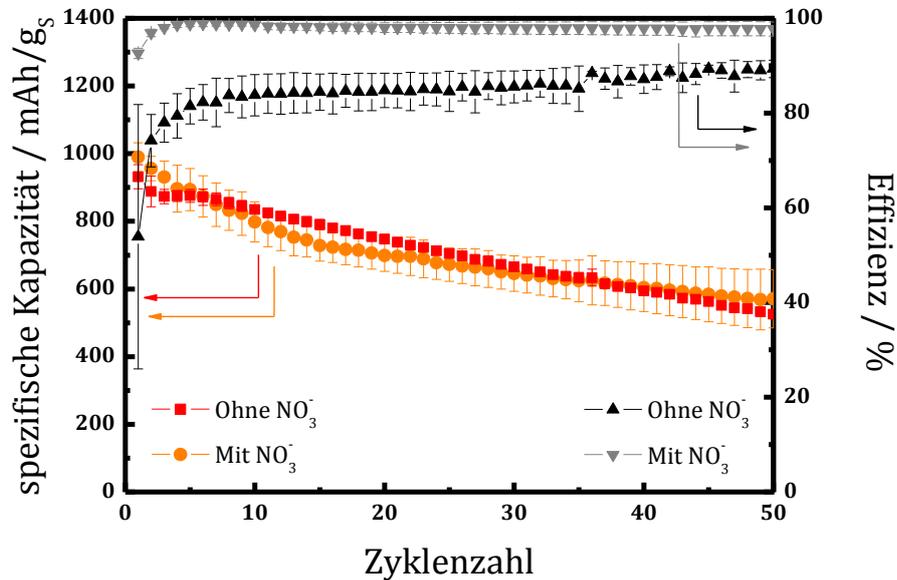


Abb. 24: Entladekapazität und Effizienz bei Verwendung des Elektrolyten mit und ohne LiNO₃. Schwefelbeladung und Stromdichte der jeweiligen Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Dies kommt dadurch zustande, da das LiNO₃ den Shuttlemechanismus im Ladeprozess verringert. Dies wird ebenfalls in den Entlade-/Ladeprozessen sichtbar. Abb. 25 gibt nun die Entlade-/Ladeprozesse des ersten und 50. Zyklus dieser Testzellen mit und ohne LiNO₃ als Elektrolytadditiv wieder. Dabei zeigen die Ladeprozesse, dass sich ohne die Verwendung von LiNO₃ die Ladeprozesse deutlich erhöhen. Kein Einfluss kann dabei auf die Gestalt der Entlade-/Ladeprozesse durch die Verwendung von LiNO₃ als Elektrolytadditiv erkannt werden. Die Entladekurven zeigen alle zwei Plateaus sowie eine Spannungsspitze vor dem zweiten Plateau. Diese weisen im ersten Zyklus eine Spannung von ca. 2,29 V bzw. 2,00 V und nach 50 Zyklen ca. 2,25 V bzw. 2,01 V auf. Die Ladeprozesse zeigen ebenfalls zwei Plateaus. Deren Spannung liegt im ersten Zyklus bei ca. 2,28 V und 2,46 V und im 50. Zyklus bei ca. 2,29 V und 2,44 V. Weiterhin ist den beiden Ladeprozessen des ersten Zyklus gemein, dass sie zu Beginn der Ladung starke Spannungsschwankungen aufweisen.

Experimentelle Ergebnisse

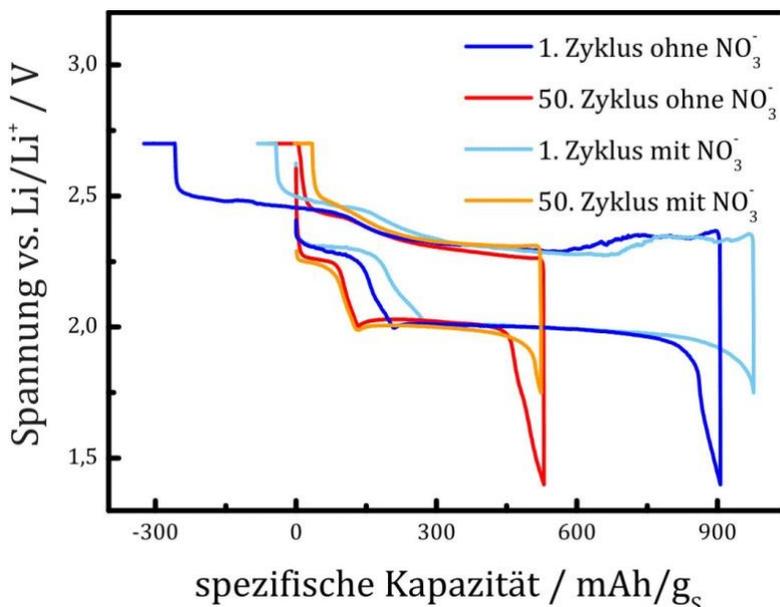


Abb. 25: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 4 B1-NO₃ mit LiNO₃ und der Kathode 1 B1-NO₃ ohne LiNO₃ im Elektrolyten. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die genaue Rolle des Lithiumnitrats ist noch nicht vollständig geklärt. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass es während des Zyklisierens kontinuierlich verbraucht wird. Anhand der gezeigten Ergebnisse lässt sich erkennen, dass die Verwendung von LiNO₃ vor allen Dingen die Effizienz der Testzellen verbessert. Dagegen scheint es keinen Einfluss auf die Entladekapazitäten und die Entlade-/Ladepkurven zu besitzen. Da das LiNO₃ somit nur den Shuttlemechanismus beeinflusst und nicht das elektrochemische Verhalten der Kathode, wird in den anschließenden Messungen auf seine Verwendung verzichtet. So wird zum einen kein weiterer Parameter der Messung hinzugefügt und zum anderen kann so der Einfluss der jeweiligen Kathode auf den Shuttleeffekt gezeigt werden.

4.2 Kathoden hergestellt mit Binder Solef 1013 (B1)

Zuerst werden die Kathoden, hergestellt mit PVDF Solef 1013 (B1) als Binder, SuperPLi als Leitadditiv und einem Schwefelanteil von 50%, besprochen. Dabei wurden bei den Kathoden zum einen der Binderanteil und zum anderen die Viskosität der Elektrodenpaste variiert. Dazu gehören die Kathoden B1-10%; B1-20% und B1-10%HV. Der Ausdruck B1 steht dabei für den Binder Solef 1013, die folgende Zahl für den Anteil des Binders in der Kathode in Prozent und das Kürzel „HV“ für hohe Viskosität, welches die Elektrodenpaste beschreibt.

4.2.1 Kathode B1-10%

4.2.1.1 Der Aufbau der Kathode B1-10%

Neben dem Schwefel besteht die Kathode B1-10% noch aus SuperPLi und PVDF. In Abb. 26 ist eine HREM-Aufnahme gezeigt, in der die 40 nm großen sphärischen SuperPLi Partikel teilweise von dem PVDF bedeckt sind.

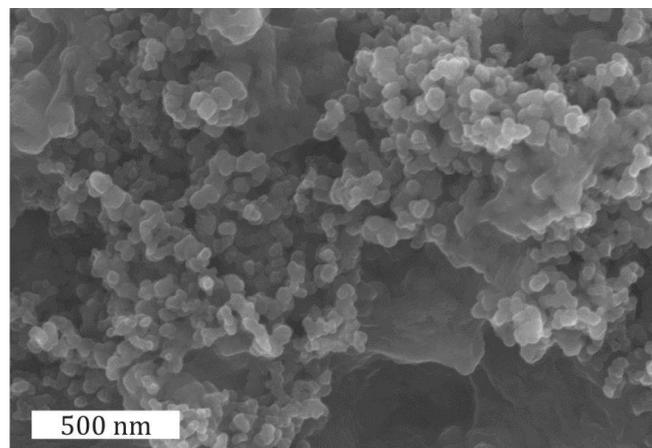


Abb. 26: HREM-Aufnahme von SuperPLi mit PVDF

Zum Vergleich ist nun in Abb. 27 eine HREM-Aufnahme der Kathode B1-10% gezeigt. Hier erkennt man, dass ihre Oberfläche mehrere Risse aufweist.

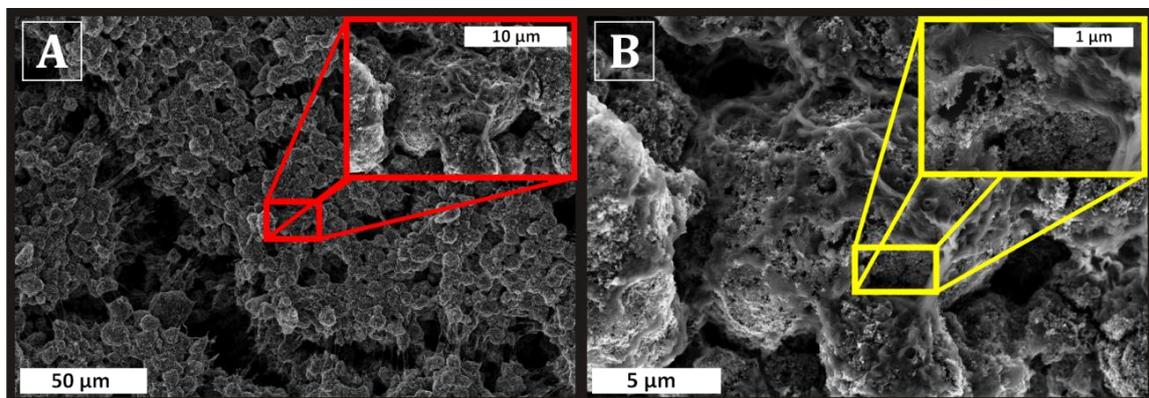


Abb. 27: HREM-Aufnahme der Oberfläche (A) und der gebildeten SuperPLi-Binder-Kugeln (B) der Kathode B1-10%

Experimentelle Ergebnisse

In den entstandenen Rissstellen sind deutlich Fäden des Binders zu erkennen, was vermutlich durch das Aufreißen der Schicht beim Trocknen entstanden ist. Weiterhin fällt auf, dass die Kathode aus ca. 10 μm – 15 μm großen, runden Partikeln aufgebaut ist, siehe Abb. 27 A. Durch die vergrößerte Aufnahme eines solchen Partikels wird deutlich, dass es sich hier um sphärische Aggregate aus SuperPLi handelt, welche von dem Binder zusammengehalten werden, siehe Abb. 27 B. Dabei ist die gesamte Kathode aus diesen SuperPLi-Binder-Kugeln aufgebaut. Eine abgeschwächte Form dieser Kugelbildung findet sich auch bei HREM-Aufnahmen von SuperPLi mit Binder ohne die Verwendung von Schwefel wieder, siehe Kapitel 6.10.

Schon die HREM-Aufnahmen lassen erahnen, dass die Oberfläche der Kathode sehr uneben ist. Dies wird durch Konfokalmikroskopie-Aufnahmen noch weiter untermauert. Die in Abb. 28 A und D gezeigten Topographie-Aufnahmen sind mit unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen worden. Die Abb. 28 A zeigt eine 20-fache und Abb. 28 D eine 50 fache Vergrößerung der Kathodenoberfläche. Die Nulllinie der Oberfläche wurde durch die Mittelung aller Messpunkte erhalten. Die orangen bzw. roten Bereiche geben Erhöhungen wieder, die bläulich eingefärbten Bereiche weisen auf Vertiefungen in der Oberfläche hin. Anhand der beiden Abbildungen wird deutlich, dass die Kathodenoberfläche ungleichmäßig von Rissen und Erhebungen übersät ist. Ein Profilschnitt über diese Oberfläche zeigt, dass die Kathode Risse mit ca. 30 μm Tiefe sowie Erhebungen von ca. 40 μm aufweisen, siehe Abb. 28 B und C. Dies entspricht in etwa der mit der Messuhr bestimmten Trockenschichtdicke von ca. 70 μm . Weiterhin zeigt sich auch in diesen Aufnahmen die Kugelbildung des SuperPLis. Dies wird vor allem bei der Topographie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung deutlich.

Experimentelle Ergebnisse

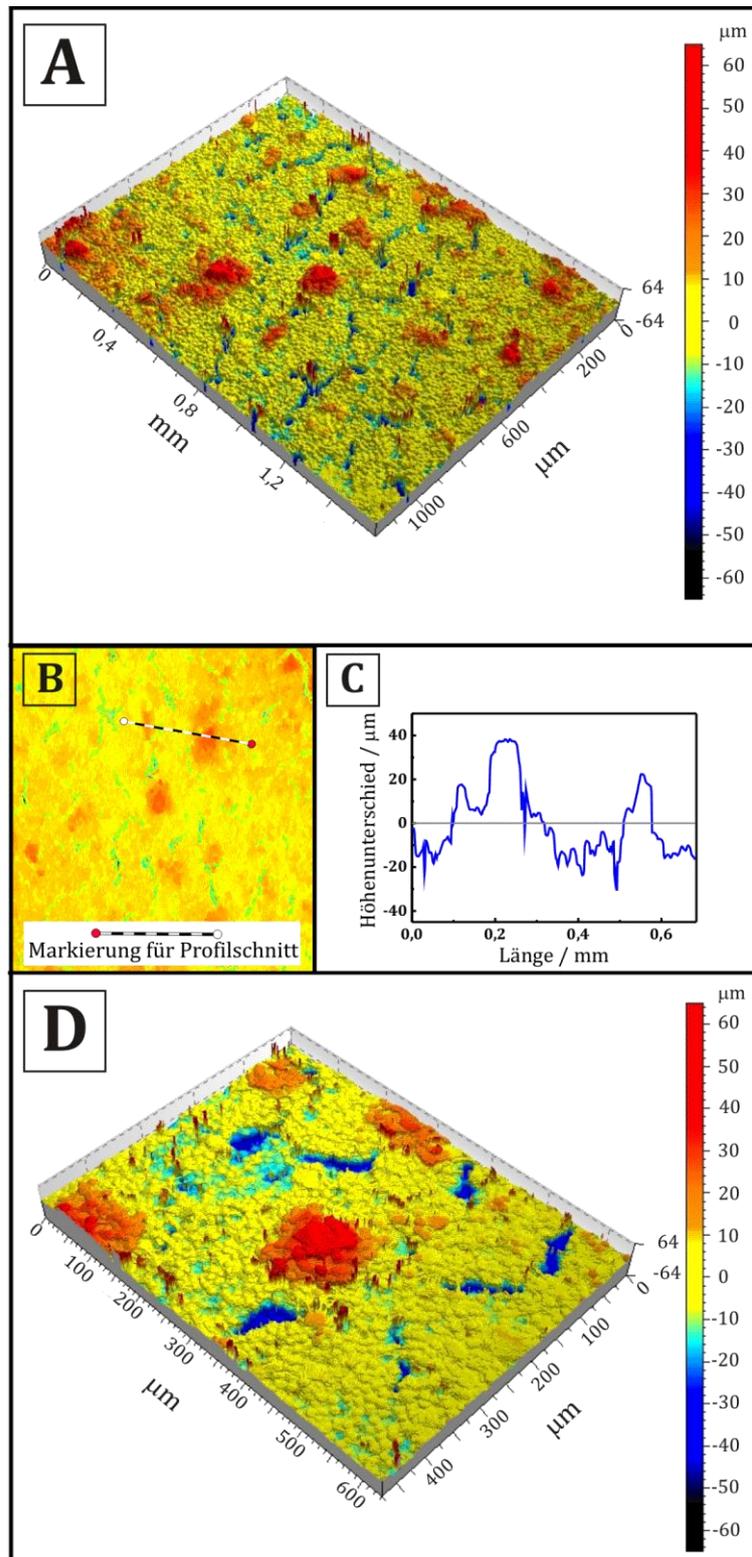


Abb. 28: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B1-10%

Experimentelle Ergebnisse

Mit der Hilfe einer EDX-Analyse lässt sich die Elementverteilung in der Kathode sichtbar machen. So kann der in der Probe enthaltene Schwefel leicht von dem Kohlenstoff und Binder unterschieden werden. Dafür wurde in Abb. 29 A zusätzlich zu einer HREM-Aufnahme ein EDX-Mapping aufgenommen. Um nun die Verteilung von Kohlenstoff (C), Fluor (F) und Schwefel (S) in der Probe deutlich zu machen wurden diese blau, rot und gelb eingefärbt. Die Aufnahme zeigt deutlich einen etwa 50 μm großen Schwefelpartikel (gelb), der von SuperPLi-Binder Kugeln (blau/rot) umgeben ist.

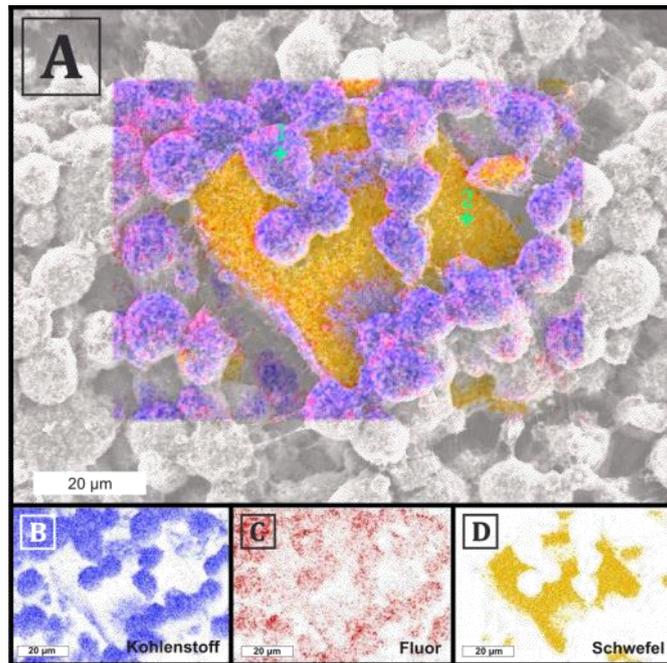


Abb. 29: HREM- und EDX-Aufnahme eines Schwefelpartikels der Kathode B1-10% (A) und Verteilung Kohlenstoff (blau; B), Fluor (rot; C) und Schwefel (gelb; D) ermittelt durch EDX-Messung

Die jeweiligen Einzelverteilungen von Kohlenstoff, Fluor und Schwefel sind in Abb. 29 C - D wiedergegeben. Anhand dieser erkennt man, dass der Schwefel stark lokal begrenzt vorliegt. Im Gegensatz zum Kohlenstoff und Fluor welche breit auf der Probe verteilt vorkommen. Diese finden sich zwar hauptsächlich an den Stellen der SuperPLi-Binder-Kugeln wieder, jedoch auch auf dem Schwefelpartikel. Dies kann von Spuren des Binders herrühren, der sich auf dem Schwefelpartikel abgelagert hat, da dieser sowohl Fluor als auch Kohlenstoff enthält.

Zusätzlich wurden noch zwei Punktspektren an unterschiedlichen Stellen aufgenommen. Spektrum 1 gibt dabei die Elementverteilung in Atomprozent von Kohlenstoff, Fluor und Schwefel auf einer SuperPLi-Binder-Kugel und Spektrum 2 auf einem Schwefelpartikel wieder, siehe Tabelle 13.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 13: Elementverteilung von C, F und S

	Element in Atomprozent		
	C	F	S
Spektrum 1	97,82	1,09	1,09
Spektrum 2	62,01	0,68	37,31

Wie erwartet unterscheiden sich die Elementverteilungen der beiden Spektren stark. Das Spektrum von der SuperPLi-Binder-Kugel (Spektrum 1) besteht fast vollständig aus Kohlenstoff. Fluor und Schwefel werden nur in geringen Mengen detektiert. In dem Spektrum des Schwefelpartikels (Spektrum 2) steigt der Schwefelanteil deutlich an, jedoch werden noch immer über 60 at% Kohlenstoff gemessen. Dies kann zum einen von der unebenen Oberfläche der Probe stammen. Zum anderen kann es ebenfalls daraufhin weisen, dass sich auf dem Schwefelpartikel noch eine dünne Schicht Binder und SuperPLi befindet.

Eine einfachere Variante, den Schwefel in der Kathode sichtbar zu machen, ist die Verwendung eines anderen Detektors. So werden z.B. mit dem Inlens- und dem SE2 (Sekundär Elektronen 2)-Detektor sekundäre Elektronen detektiert. Diese Elektronen zeigen eine vergleichsweise eher niedrige Energie und geben so Aussagen über die Topologie der Probe wieder. Anders beim ESB-Detektor (Energy and angle selective BSE detection) der die von der Probe rückgestreuten Elektronen detektiert. Aufgrund ihrer höheren Energie zeigen diese Aufnahmen keine Informationen über die Struktur der Probe, sondern viel mehr über ihre Zusammensetzung. Dies kommt dadurch zustande, da mit zunehmender Ordnungszahl mehr Primärelektronen von dem Material zurückgestrahlt werden. Bereiche mit schwereren Elementen erscheinen so heller. Vergleicht man nun die HREM-Aufnahmen dieser beiden Detektoren miteinander, so lässt sich mit Hilfe des ESB-Detektors der Schwefel gut vom Kohlenstoff und Binder unterscheiden, siehe Abb. 30 A und B.

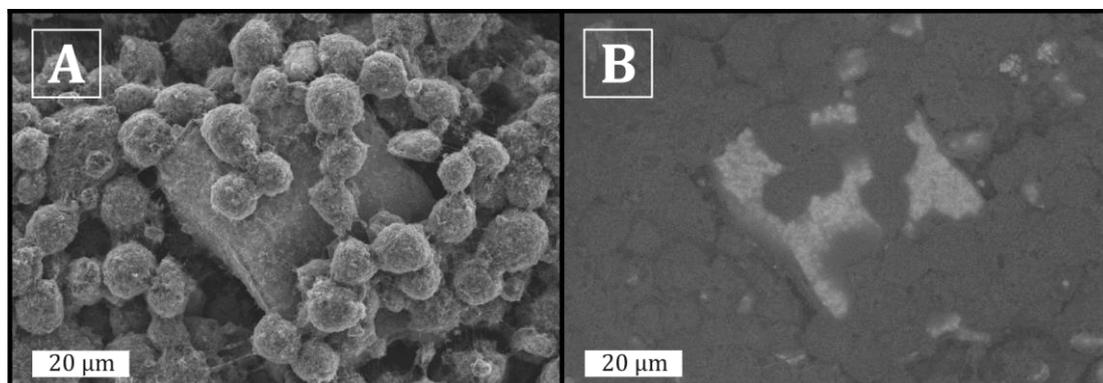


Abb. 30: HREM-Aufnahme eines freien Schwefelpartikels der Kathode B1-10% aufgenommen mit SE2 Detektor (A) und ESB Detektor (B)

Experimentelle Ergebnisse

Bei näherer Betrachtung der Kathodenoberfläche zeigen sich nicht nur Schwefelpartikel, die zwischen den SuperPLi-Binder-Kugeln liegen, sondern sich innerhalb der SuperPLi-Binder-Kugeln befinden. Dies ist in Abb. 31 A und B gezeigt.

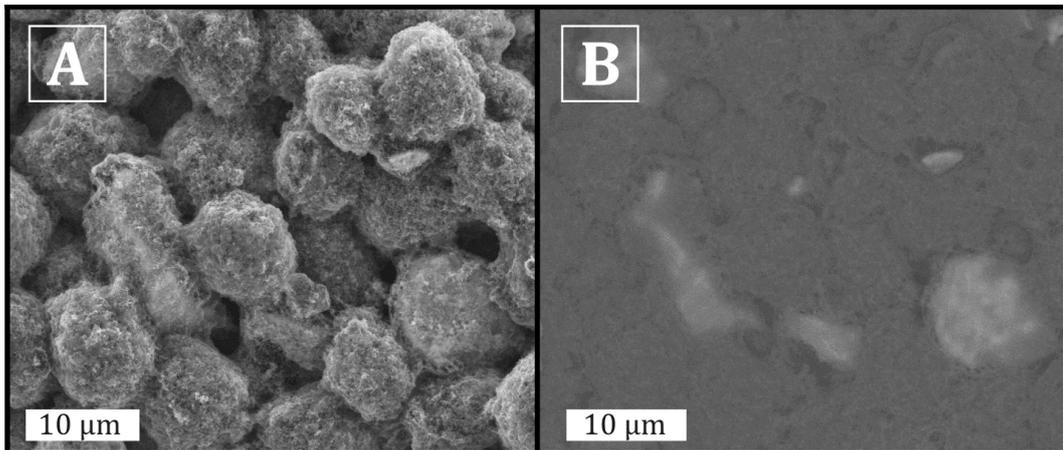


Abb. 31: HREM-Aufnahme eines umhüllten Schwefelpartikels der Kathode B1-10% aufgenommen mit SE2 Detektor (A) und ESB Detektor (B)

Mit dem SE2-Detektor sind die hier gezeigten Schwefelpartikel nur schwer zu erkennen, da sie von einer Hülle aus SuperPLi und Binder umgeben sind. Erst mit Hilfe des ESB-Detektors wird der Schwefel deutlich sichtbar gemacht.

Die Verteilung des Schwefels innerhalb der Kathode lässt sich gut mit Hilfe eines Querschnittes zeigen, siehe Abb. 32. Mit Hilfe des in Abb. 32 A aufgenommenen Inlens-Detektors sind die Schwefelpartikel in der Kathodenschicht kaum zu erkennen. Erst durch die Verwendung des ESB-Detektors wird deutlich, dass die Schwefelpartikel auch innerhalb der Kathodenschicht weit verteilt vorliegen. Es findet weder ein Absinken der Partikel auf den Stromableiter noch eine Anreicherung auf der Oberfläche statt.

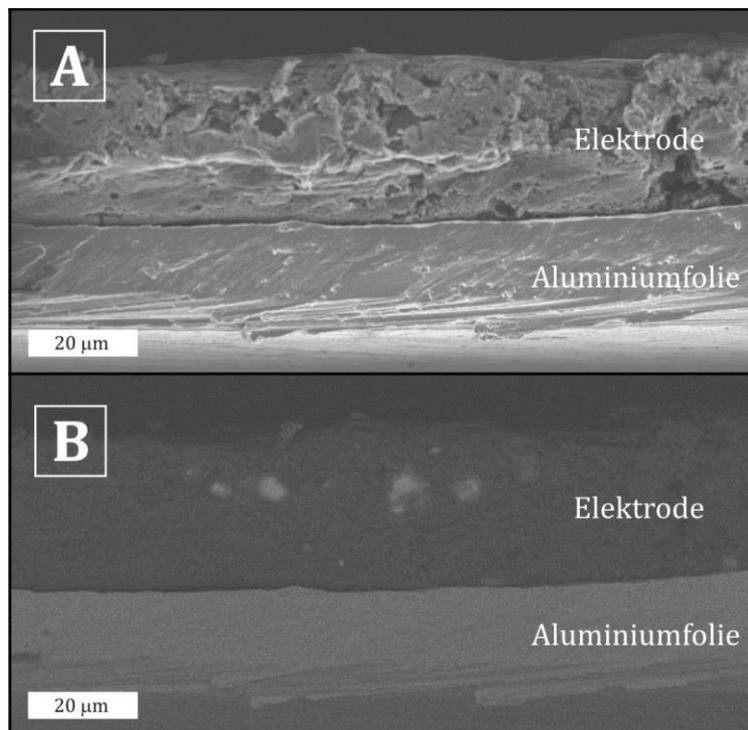


Abb. 32: Querschnitt der Kathode B1-10%
aufgenommen mit InLens Detektor (A) und ESB Detektor (B)

In Abb. 32 sind trotz der 50 Gew-% Schwefel in der Kathode nur wenige Schwefelpartikel zu erkennen. Dies kann dadurch zustande kommen, dass viele Schwefelpartikel so klein sind, dass sie nicht detektiert werden können. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass durch das Anlegen des Hochvakuums für die REM-Messungen der Schwefel sublimiert.

4.2.1.2 GCPL-Messungen der Kathode B1-10%

Die Entladekapazitäten und Effizienzen der Kathode B1-10% für die ersten 50 Zyklen sind in Abb. 33 aufgetragen. Zu Beginn zeigen die Kathoden der Reihe B1-10% eine Entladekapazität von über 600 mAh/g_s bezogen auf den Schwefel in der Kathodenmasse. Nach 50 Zyklen erreichen sie immer noch ca. 560 mAh/g_s. Es handelt sich um einen Kapazitätsverlust im Verlauf der 50 Zyklen von ungefähr 70 mAh/g_s.

Experimentelle Ergebnisse

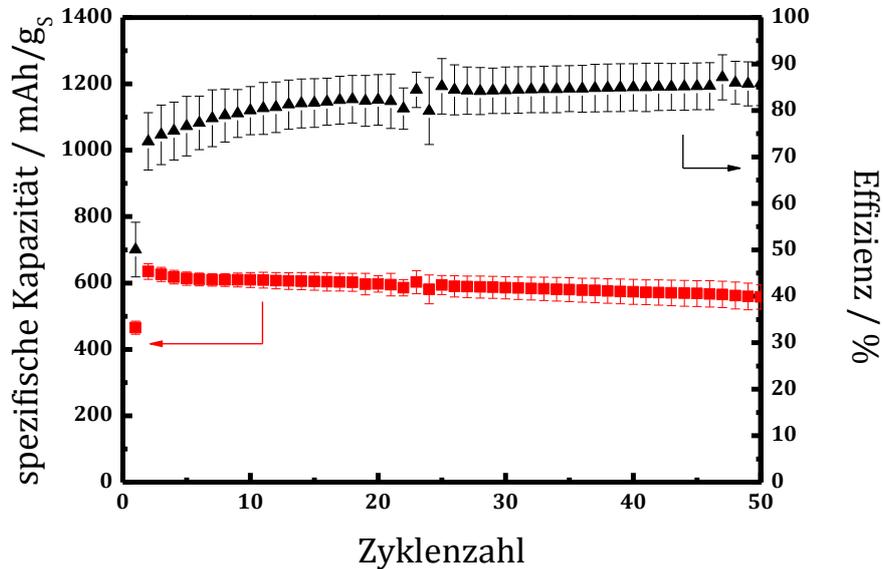


Abb. 33: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B1-10%. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Ebenfalls fällt auf, dass die Kathoden alle zu Beginn der Messung ähnliche Entladekapazitäten aufweisen und erst ab Zyklus 20 beginnen diese leicht voneinander abzuweichen. Die Effizienz dieser Kathoden liegt am Anfang der Messung bei rund 70% und verbessert sich anschließend auf ca. 85%. Jedoch zeigt sich anhand der Messungen, dass die jeweiligen Ladekapazitäten der Kathoden stärker variieren als die Entladekapazitäten.

Um ein genaueres Bild über die Änderung des Entlade-Lade-Verhaltens der Kathoden zu bekommen, sind in Abb. 34 die Entlade-/Ladekurven einer Kathode der Reihe B1-10% bei Zyklus 2, 25, 100 und 150 gezeigt. Alle Entladekurven weisen die aus der Literatur bekannten zwei Plateaus auf. Die Spannungslage des ersten Plateaus sinkt dabei von ca. 2,23 V im zweiten Zyklus auf ca. 2,15 V im 25. Zyklus ab. Anschließend steigt sie wieder auf ca. 2,21 V im 150. Zyklus an. Ähnlich verhält es sich mit dem 2. Plateau, das während des Zyklisierens von ca. 1,90 V auf 1,86 V abfällt und anschließend auf 1,97 V steigt.

Experimentelle Ergebnisse

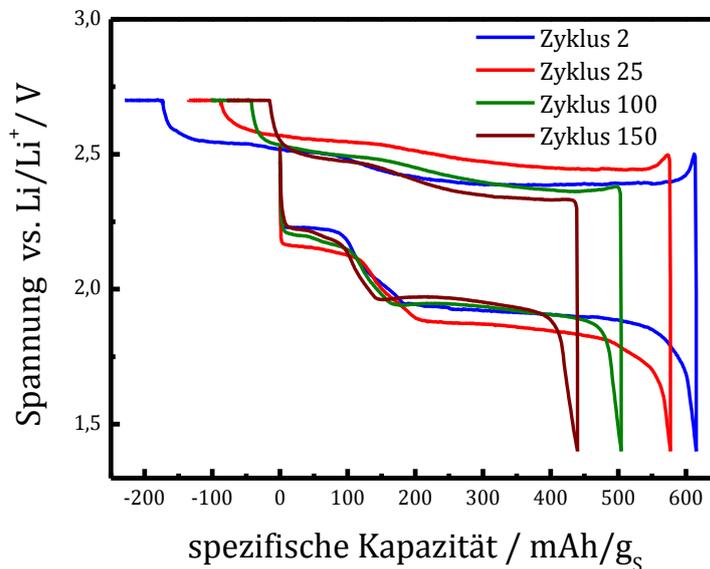


Abb. 34: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 2 B1-10% bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Etwas anders verhält es sich mit den Ladepkurven. Hier findet man im zweiten Zyklus vor Erreichen des ersten Ladeplateaus eine Spannungsspitze. Diese nimmt mit steigender Zyklenzahl ab und verschwindet bis zum 150. Zyklus vollständig. Weiterhin zeigt der zweite Zyklus drei Plateaus: bei ca. 2,39 V, 2,50 V und 2,54 V. Dabei sind die beiden letzteren weniger stark ausgeprägt. Die Ladepkurven des 25., 100. und 150. Zyklus weisen jedoch nur noch zwei Plateaus auf. Bei diesen Kurven ist das zweite oder dritte Lade-Plateau verschwunden. Wie bei den Entladepkurven verändert sich die Spannungslage der Plateaus mit der Zyklenzahl. So steigen im 25. Zyklus die Plateaus auf 2,45 V und 2,56 V an. Im 150. fallen sie jedoch wieder auf 2,33 V und 2,49 V ab.

Die Abnahme der Entladespannung sowie die Zunahme der Ladespannung vom zweiten zum 25. Zyklus zeigen, dass sich in den ersten Zyklen der Innenwiderstand der Zelle erhöht. Dies könnte z.B. durch die Bildung isolierender Schichten auf der Anode oder Kathode verursacht werden oder durch eine Leitfähigkeitserniedrigung des Elektrolyten durch das Lösen der Polysulfide. Da sich in den anschließenden Zyklen jedoch die Entladespannung wieder erhöht und die Ladespannung wieder abnimmt, lässt dies Schlussfolgern, dass es sich hier um einen reversiblen Prozess handelt.

Experimentelle Ergebnisse

4.2.1.3 CV-Messungen der Kathode B1-10%

Zur weiteren Analyse wurden von der Kathode B1-10% noch Zyklovoltammogramme (3-Elektrodenanordnung) mit bis zu drei Zyklen bei unterschiedlichen Scanraten im Spannungsbereich von 1,4 V – 3 V gemessen.

In Abb. 35 sind beispielhaft die ersten drei Zyklen eines Zyklovoltammogramms mit einer Scanrate von 25 $\mu\text{V/s}$ gezeigt. Dabei ist deutlich eine Verschiebung der Peakpotentiale zu sehen.

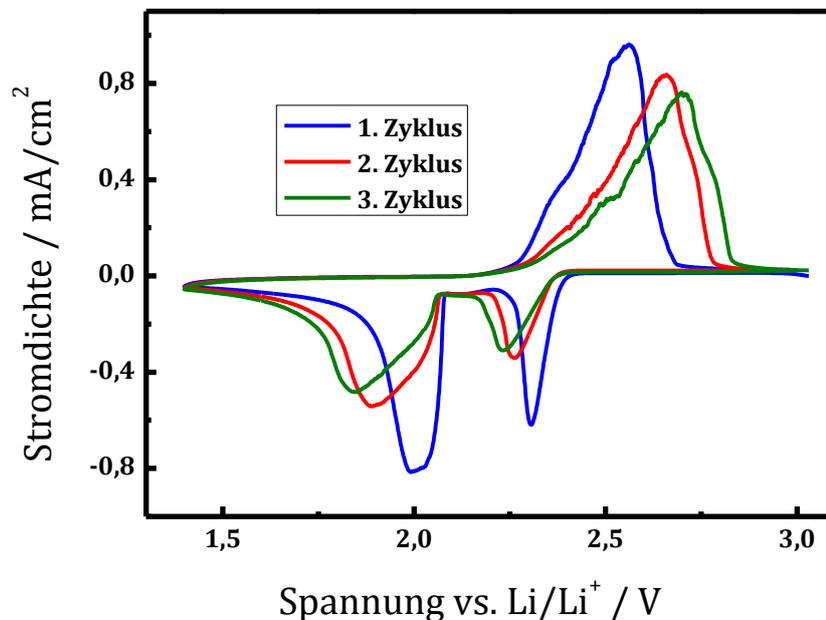


Abb. 35: CV-Messung der ersten drei Zyklen der Kathode B1-10% mit $v = 25 \mu\text{V/s}$

Ähnlich wie bei den gezeigten Plateaus der Entlade-/Ladekurven verschieben sich mit steigender Zyklenzahl die Peakpotentiale im kathodischen Bereich zu niedrigeren und im anodischen Bereich zu höheren Spannungen. Des Weiteren ist es aufgrund der Breite und Form der Peaks, nicht auszuschließen, dass sich hier mehrere Prozesse überlagern. Vor allem die anodischen Peaks und die zweiten kathodischen Peaks weisen Bereiche auf, die als eine Schulter gedeutet werden können.

Experimentelle Ergebnisse

Aus diesem Grund wurden noch weitere Messungen mit unterschiedlichen Scanraten durchgeführt. In Abb. 36 ist jeweils der erste Zyklus einer CV-Messung bei $1 \mu\text{V/s}$, $5 \mu\text{V/s}$, $10 \mu\text{V/s}$, $25 \mu\text{V/s}$ und $50 \mu\text{V/s}$ zu sehen.

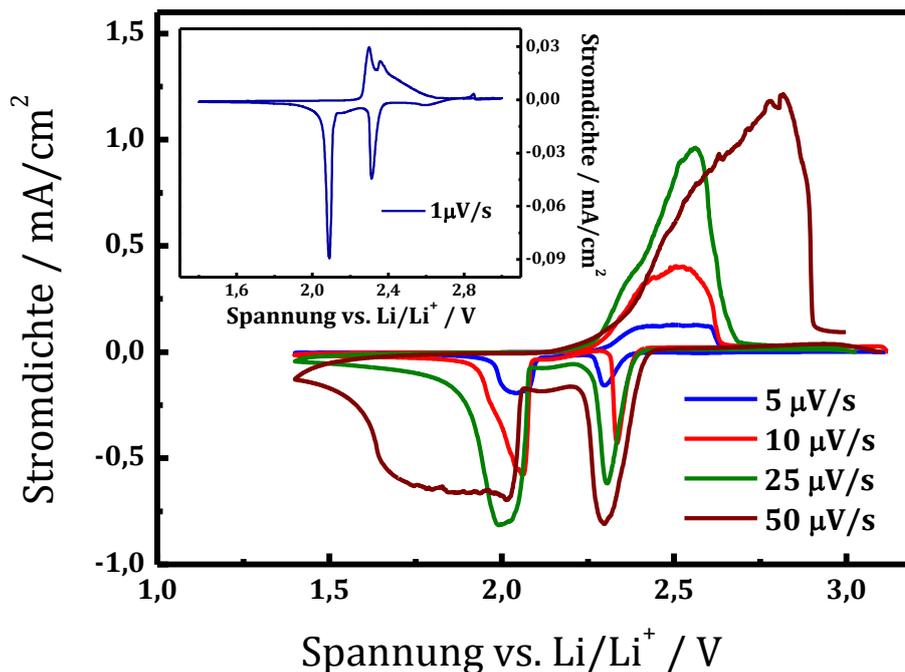


Abb. 36: CV-Messung der Kathode B1-10% mit verschiedenen Scanraten

In der Auftragung ist deutlich zu erkennen, dass für alle Messungen jeweils zwei Peaks im kathodischen Ast vorliegen. Der anodische Peak dagegen wird bei einer Scanrate von $1 \mu\text{V/s}$ in zwei Peaks aufspaltet. Das könnte daraufhin deuten, dass auch bei der Oxidation des Schwefels zwei Prozesse stattfinden, diese jedoch so eng beieinander liegen, dass sie bei schnellen Scanraten nicht aufgelöst werden können.

Trägt man die Peakpotentiale der verschiedenen Messungen auf, zeigt sich, dass sich für die kathodischen Peaks die Potentiallagen bei den verschiedenen Scanraten kaum ändern. Der anodische Peak verschiebt sich dagegen mit steigender Scanrate zu höheren Potentiallagen.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 14: Peaklagen bei verschiedenen Scanraten

Scanrate / $\mu\text{V/s}$	Kathodische Peaks / V		Anodische Peaks / V	
	1. Peak	2. Peak	1. Peak	2. Peak
1	2,09	2,31	2,30	2,36
5	2,04	2,30	2,49	-
10	2,06	2,33	2,51	-
25	1,99	2,31	2,56	-
50	2,01	2,30	2,82	-

Während das Konstantbleiben der Peakpotentiale für einen ungehemmten Ladungsdurchtritt spricht, verschieben sich diese bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt abhängig vom Potentialdurchlauf. Dies kommt daher, dass sich bei dem gehemmten Ladungsdurchtritt die Konzentrationen an den Elektroden langsamer einstellen. Dadurch wird der Maximalwert des Konzentrationsgradienten später erreicht und die Spitze der Peakstromdichte zu höheren Spannungen verschoben. Zusätzlich muss im gehemmten Fall noch der Durchtrittsfaktor α berücksichtigt werden. Dies würde für den hier gezeigten Fall bedeuten, dass es sich bei der statt findenden Reduktion des Schwefels um einen ungehemmten Prozess handelt, wohingegen seine anschließende Oxidation eher gehemmt abläuft.

Weiterhin fällt auf, dass sich mit steigender Scanrate die Stromdichte der Peaks erhöht. Die Erhöhung der Peakstromdichte i_p mit steigender Scanrate wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung mit $i_p \sim v^{1/2}$ beschrieben. Berechnet man mit Hilfe der maximalen Peakströme die Strombelastung der jeweiligen Kathode bezogen auf den Schwefel, erhält man bei den verschiedenen Scanraten maximale C-Raten von $0,03 \frac{1}{h}$ – $0,3 \frac{1}{h}$. Ebenso zeigt sich bei dem Vergleich ihrer Ladungsmenge im Entlade- und Ladeschritt, dass sich diese bei der Messung mit $1 \mu\text{V/s}$ stark voneinander unterscheiden. Bei dieser Messung ist die Entlademenge deutlich größer als die Lademenge, was eine Effizienz von 179% zur Folge hat. Das könnte durch die höhere Messzeit zustande kommen. Bei der Messung mit einer Scanrate von $1 \mu\text{V/s}$ wird für einen Zyklus 37 Tage benötigt. Das ist eine deutlich höhere Messdauer im Vergleich mit den anderen Scanraten. Dadurch können zum einen die während der Entladung gebildeten Polysulfide vermehrt parasitäre Nebenreaktionen eingehen. Bei der anschließenden Ladung können diese Polysulfide nicht wieder zurück oxidiert werden. Zum anderen könnte durch die lange Messdauer die Testzelle langsam austrocknen. Dies könnte die Ladekapazität ebenfalls verringern.

Die maximalen C-Raten, Messzeiten und Coulomb-Effizienzen der verschiedenen CV-Messungen bei unterschiedlichen Scanraten sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 15: Maximale C-Rate, Messzeit und Effizienz der CV-Messungen

Scanrate / $\mu\text{V/s}$	Maximale C-Rate / 1/h	Zeit für einen Zyklus / d	Effizienz / %
1	0,03	37,04	179
5	0,06	7,41	108
10	0,14	3,70	74
25	0,27	1,48	96
50	0,30	0,75	95

Vergleicht man nun die Ergebnisse der CV-Messungen mit den Entlade-/Ladepkurven, so stimmen GCPL- und CV-Messungen nur in der Entladung überein. Die Entladekurve besitzt zwei Plateaus, welche in der CV-Messung als zwei Peaks im kathodischen Ast auftreten. Jedoch sind in den Ladepkurven drei bzw. zwei Plateaus zu erkennen. Die CV-Messungen zeigen jedoch im anodischen Teil, außer bei einer Scanrate von $1 \mu\text{V/s}$, nur einen Peak. Dies wird vermutlich durch die am Beginn der Ladung entstandene Spannungsspitze verursacht. Die Spannungsspitze erreicht ein Potential von 2,49 V. Bei der GCPL-Messung wird aber das erste Ladeplateau unterhalb der Spannungsspitze bei 2,39 V und das zweite bei ca. 2,50 V erhalten. Da bei der CV-Messung jedoch mit einer kontinuierlichen Scanrate gemessen wird ist es hier nicht möglich die zwei Peaks bei 2,39 V und 2,49 V zu erhalten, wenn zum Starten der Reaktionen eine Spannung von 2,50 V benötigt wird. Nur bei der CV-Messung mit $1 \mu\text{V/s}$ scheint es während der Ladung keine Überspannung zu geben, so dass hier zwei Peaks erhalten werden.

4.2.1.4 Differentielle Kapazität der Kathode B1-10%

Durch Differenzieren der Entlade-/Ladepkurve erhält man die differentielle Kapazität ($C_p = \frac{dQ}{dU}$). Trägt man diese gegen die Spannung auf, erhält man einen Graphen ähnlich der CV-Messung. In Abb. 37 ist in Bild A die Entlade-Ladepkurve des zweiten Zyklus der Kathode B1-10% und in Bild B die dazugehörige Auftragung der differentiellen Kapazität gegen die Spannung gezeigt. Dabei wurde für eine bessere Unterscheidung der Entladung und Ladung bei der Entlade-/Ladepkurve die Kapazität der Ladung kontinuierlich weitergeführt und bei der Auftragung der differentiellen Kapazität die Spannung bei der Entladung mit einem negativen Vorzeichen versehen. Um nun den Zusammenhang zwischen der Entlade-/Ladepkurve und der differentiellen Kapazität zu verdeutlichen, wurden diese unterschiedlich markiert. Dazu wurden die Plateaus in der Entladekurve rot und Bereiche mit einem starken Spannungsabfall blau markiert. Für die Ladepkurve wurden Plateaus braun und Bereiche mit einer starken Spannungsänderung grün markiert. Anhand der Abb. 37 wird nun deutlich, dass Bereiche mit großer

Experimentelle Ergebnisse

Spannungsänderung mit einer differentiellen Kapazität nahe Null und Plateaus als Peaks wiedergegeben werden. Dabei werden negative differentielle Kapazitäten bei kleinen Spannungsänderungen während der Spannungsabnahme und positive differentielle Kapazitäten bei kleinen Spannungsänderungen während eines Spannungsanstieg erhalten.

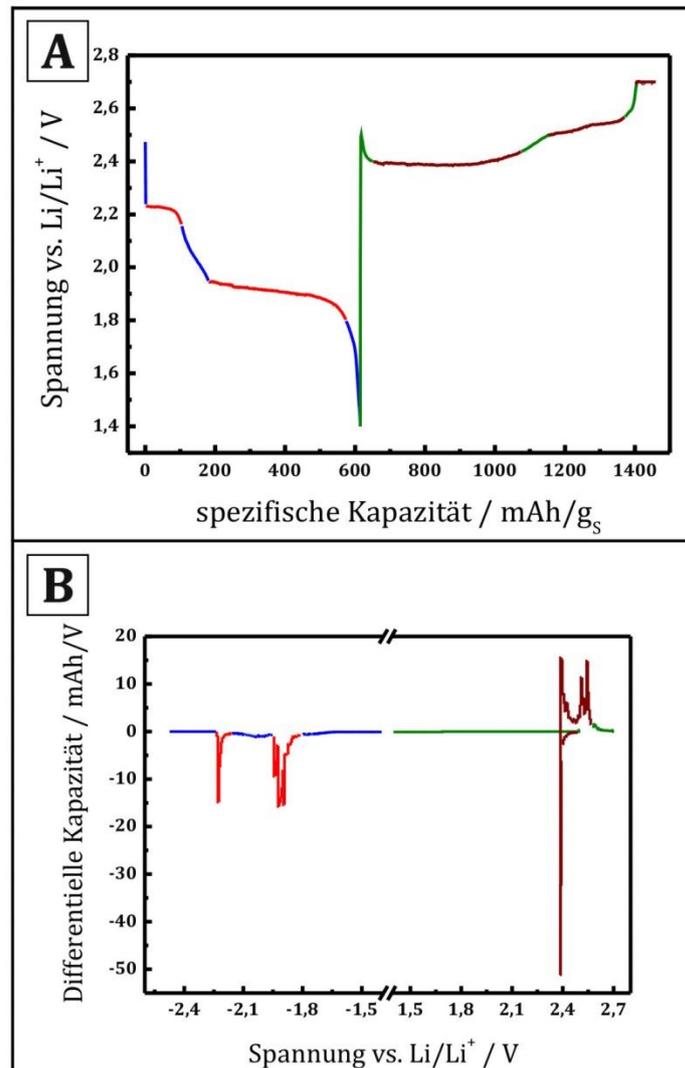


Abb. 37: Vergleich der Entlade-/Ladekurve mit der dazugehörigen differentiellen Kapazität gegen die Spannung des zweiten Zyklus der Kathode B1-10%-2. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathode finden sich in Tabelle 12.

Die Auftragung der differentiellen Kapazität gegen die Spannung zeigt zwei Peaks mit einer negativen differentiellen Kapazität während der Entladung, analog zu den beiden Entladeplateaus. Bei näherer Betrachtung des Peaks bei ca. 1,90 V wird deutlich, dass dieser aus insgesamt drei Peaks besteht. Diese werden durch Spannungsschwankungen

Experimentelle Ergebnisse

während des Plateaus hervorgerufen. Dies könnte durch die Bildung unterschiedlicher Polysulfide oder durch Schwankungen in der Messapparatur hervorgerufen werden. Für die Ladekurve werden insgesamt vier Peaks erhalten. Dabei entsprechen die drei Peaks mit einer positiven differentiellen Kapazität den drei Plateaus aus der Ladekurve. Der Peak mit einer negativen differentiellen Kapazität kommt aufgrund der Spannungsspitze zustande. Der zu Beginn starke Spannungsabfall flacht immer mehr ab. Dieser schwache Spannungsabfall (kleine Werte für dU) führt zu großen negativen differentiellen Kapazitäten. Erst während des langsamen Spannungsanstiegs im Plateau werden positive differentielle Kapazitäten erhalten.

In Abb. 38 sind die differentiellen Kapazitäten gegen die Spannung für die Zyklen 2, 25 und 150 von der Kathode B1-10% aufgetragen. Dabei erkennt man analog zu den Entlade-/Ladekurven zwei Peaks für die Entladung der Li/S₈-Batterie und drei bzw. zwei Peaks für die Ladung.

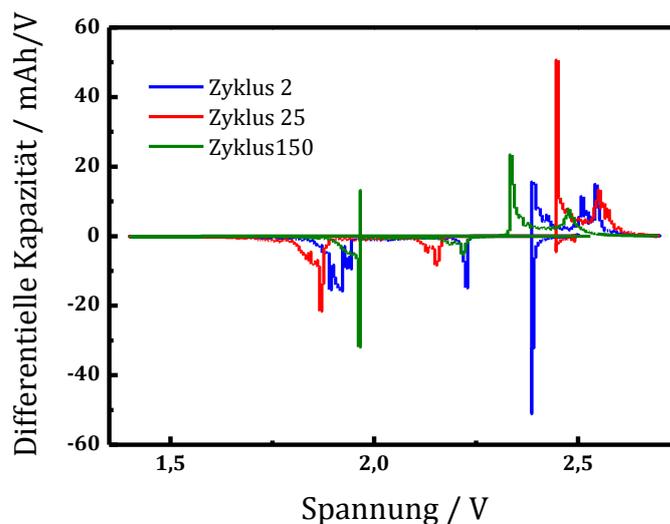


Abb. 38: Differentielle Kapazitäten von Zyklus 2, 25 und 150 der Kathode B1-10%

Zusätzlich erkennt man in Zyklus 150 vor dem 2. Entladepeak bei ca. 1,97 V einen weiteren Peak mit positiver differentieller Kapazität. Dies bedeutet, dass hier ein Spannungsanstieg stattgefunden haben muss. Schaut man genauer in die Entladekurve, erkennt man vor dem zweiten Plateau ein kleines Spannungsminimum. Dies ist hier jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und kann so leicht übersehen werden. Die differentielle Kapazität ist so eine gute Methode, um schon kleine Spannungsschwankungen in Zellen sichtbar zu machen.

4.2.2 Kathode B1-20%

4.2.2.1 Aufbau der Kathode B1-20%

Bei der Betrachtung von HREM-Aufnahmen der Kathode B1-20% erkennt man, dass sie analog zur Kathode B1-10% eine Bildung von Kugeln aus SuperPLi und Binder zeigt.

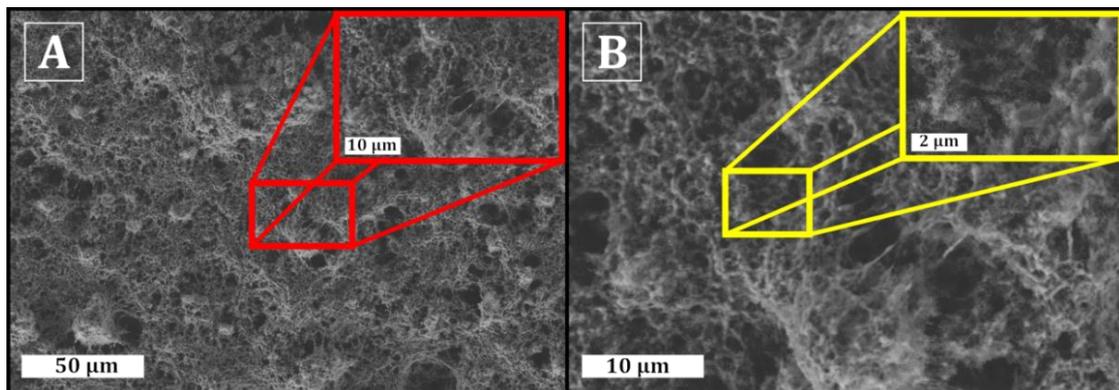


Abb. 39: HREM-Aufnahme der Oberfläche (A) und des gebildeten Netzes aus SuperPLi und Binder (B) der Kathode B1-20%

In Abb. 39 A ist die Oberfläche der Kathode B1-20% zu sehen. Auf dieser sind deutlich in unregelmäßigen Abständen ebenfalls SuperPLi-Binder-Kugeln zusehen. Diese Kugeln haben eine Größe von ca. 5 µm– 10 µm. Jedoch wird in diesem Fall nicht das gesamte SuperPLi zusammen mit dem Binder zu Kugeln geformt. Bei höherer Auflösung der Oberfläche erkennt man, dass zwischen den gebildeten Kugeln ein Netzwerk aus SuperPLi und Binder besteht, siehe Abb. 39 B. Neben den Rissen, die sich auf der Oberfläche befinden, weist dieses Netzwerk zusätzlich kreisförmige Löcher mit unterschiedlichem Durchmesser auf.

In den Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abb. 40 sind deutlich die Risse in der Kathode zu erkennen. In der 20-fachen (A) und der 50-fachen (D) Vergrößerung der Kathodenoberfläche finden sich neben Rissen mit unterschiedlicher Tiefe, hier dunkelblau und türkis gekennzeichnet, auch einige Erhebungen.

Experimentelle Ergebnisse

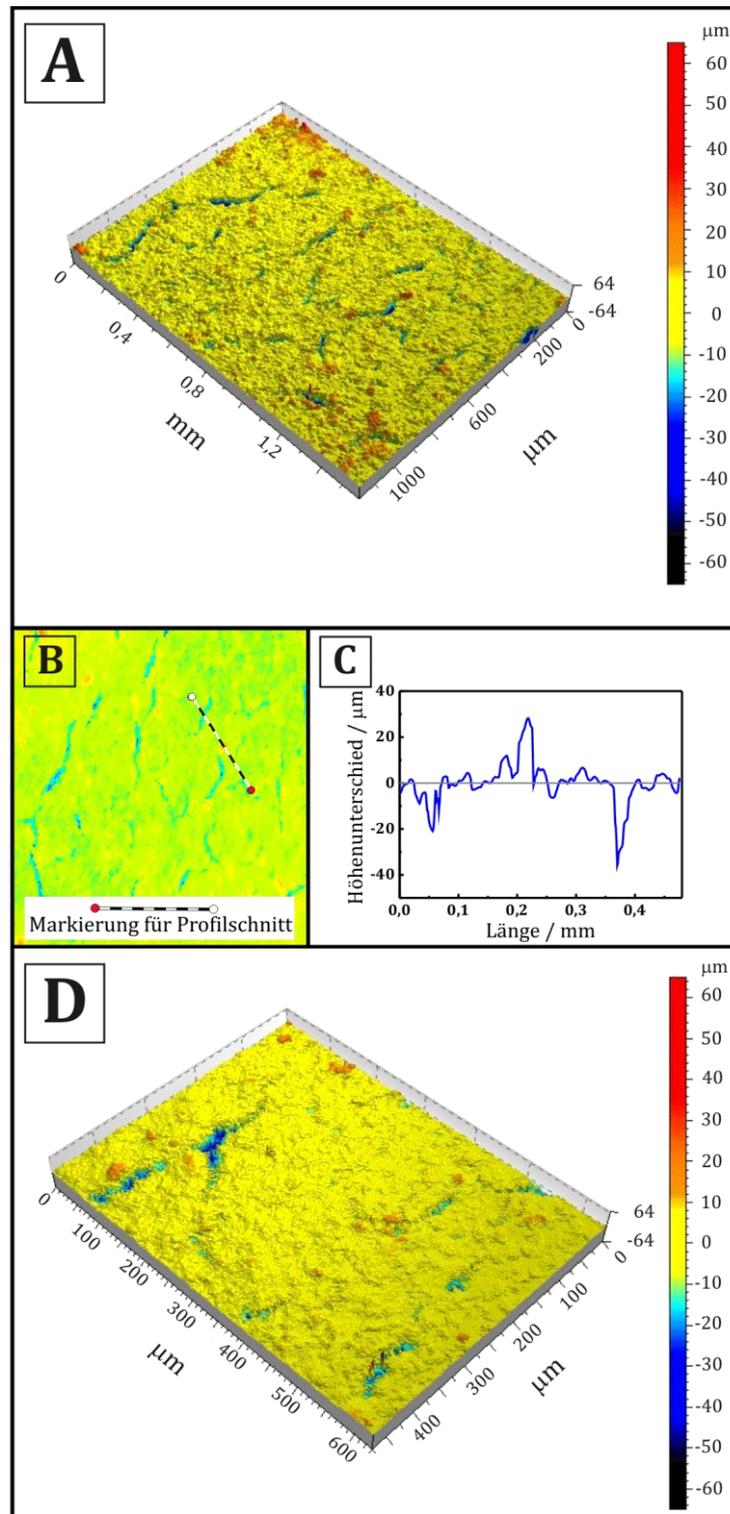


Abb. 40: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B1-20%

Experimentelle Ergebnisse

Jedoch im Vergleich mit der Kathode B1-10% sind die Erhebungen kleiner und weniger zahlreich. Ähnlich ist es mit den Rissen. Diese sind hier weniger stark ausgeprägt und seltener. Mit Hilfe eines Profilschnitts (B und C) lässt sich erkennen, dass die Erhöhungen bis zu 25 μm hoch sind. Die Risse weisen eine maximale Tiefe von ca. 40 μm auf. Dies entspricht insgesamt in etwa ihrer Trockenschichtdicke von 65 μm .

Der Querschnitt der Kathode B1-20% zeigt wieder die Schwefelverteilung innerhalb der Elektrodenmasse, siehe Abb. 41. Dazu ist in Abb. 41 A die Aufnahme mit dem InLens-Detektor und in Abb. 41 B mit dem ESB-Detektor gegenüber gestellt.

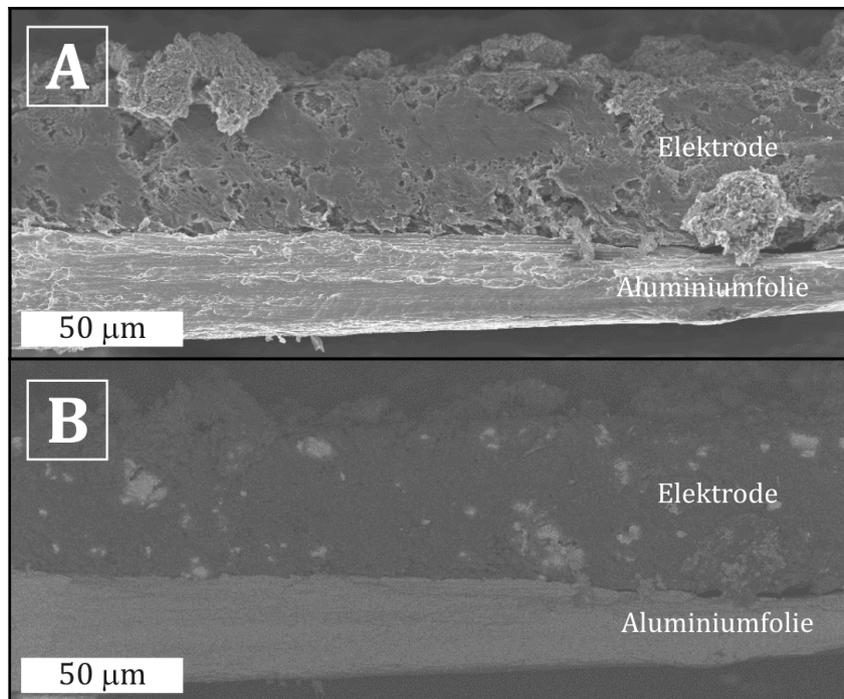


Abb. 41: Querschnitt der Kathode B1-20%
aufgenommen mit InLens Detektor (A) und ESB Detektor (B)

Mittels der Aufnahme mit dem InLens-Detektor sind die Schwefelpartikel nur schwer in der Elektrode zu erkennen. Erst mit Hilfe des ESB-Detektors sind diese deutlich als helle Bereiche in der Elektrode zu sehen. Ebenfalls ist hier weder ein Absinken des Schwefels noch eine Anreicherung auf der Elektrodenoberfläche zu erkennen. Aufgrund des geringeren SuperPLi Anteils in dieser Kathode sind hier deutlich mehr Schwefelpartikel zu erkennen, als in der Kathode B1-10%.

Experimentelle Ergebnisse

4.2.2.2 GCPL-Messungen der Kathode B1-20%

In Abb. 42 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode B1-20% für die ersten 50 Zyklen gezeigt.

Zu Beginn der Messungen werden Kapazitäten von über 900 mAh/g_s erhalten. Nach 50 Zyklen sind diese auf ca. 500 mAh/g_s gesunken. Dies ist ein Kapazitätsverlust von ca. 400 mAh/g_s. Des Weiteren wird aufgrund der Fehlerbalken deutlich, dass mit steigender Zyklenzahl die Entladekapazitäten immer stärker variieren, d.h. die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Kathoden nimmt mit zunehmender Zyklenzahl signifikant ab. Zusätzlich fällt auf, dass ab dem ca. 40. Zyklus Schwankungen in der Entladekapazität und somit auch in der Effizienz auftreten. Die Effizienz der Kathode B1-20% liegt während den 50 Zyklen bei ca. 85%.

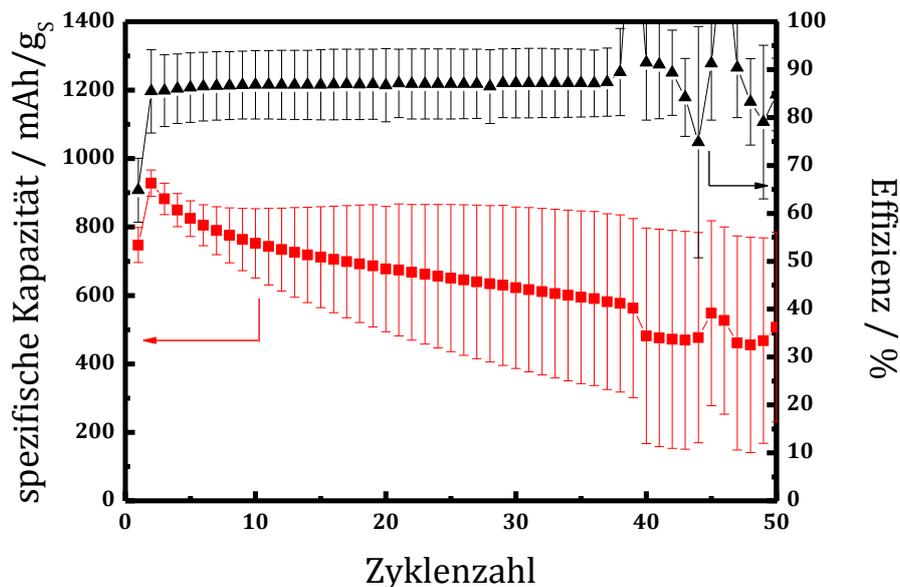


Abb. 42: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B1-20%. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Entlade-/Ladepkurven von Zyklus 2, 25, 100 und 150 einer dazugehörigen Kathode sind in Abb. 43 gezeigt. Alle Entlade- und auch Ladepkurven weisen jeweils zwei Plateaus auf. Dabei sinkt die Entladespannung von 2,30 V bzw. 2,00 V im zweiten Zyklus auf 2,21 V bzw. 1,95 V im 150. Zyklus. Somit steigt bei dieser Kathode beim Entladen der Innenwiderstand der Zelle an und bleibt dann konstant. Beim Laden findet sich jedoch ein

Experimentelle Ergebnisse

komplexeres Verhalten. Analog zu den beiden Entladeplateaus verhält sich das zweite Ladeplateau. Dies steigt von 2,45 V im zweiten Zyklus bis auf 2,50 V in den anschließenden Zyklen an. Etwas anders verhält sich dagegen das erste Ladeplateau. Dieses steigt zwar ebenfalls von 2,32 V im zweiten Zyklus auf 2,36 V im 25. Zyklus an, fällt jedoch anschließend auf 2,34 V im 150. Zyklus wieder ab. Zusätzlich findet man bei höheren Zyklen Spannungsschwankungen im cv-Ladeschritt.

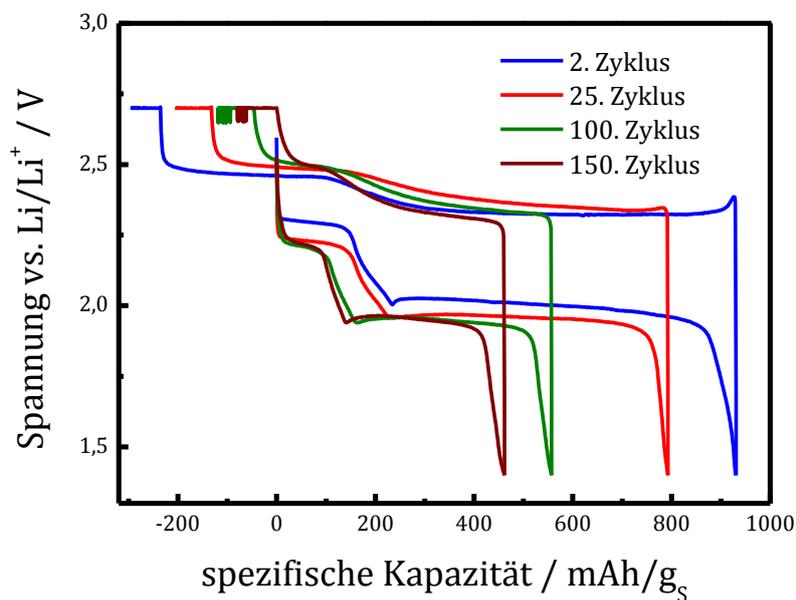


Abb. 43: Entlade-/Ladepotentialkurven der Kathode 2 B1-20% bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Alle Entladekurven weisen vor dem zweiten Plateau eine Spannungsspitze auf, welche laut Literatur der Nukleation des Li_2S zugeschrieben wird. Im Gegensatz zu den Ladepotentialkurven. Hier findet sich im zweiten Zyklus vor dem ersten Plateau eine Spannungsspitze. Diese verkleinert sich in den folgenden Zyklen und ist im 100. Zyklus nicht mehr zu erkennen.

4.2.3 Kathode B1-10%HV

4.2.3.1 Aufbau der Kathode B1-10%HV

In Abb. 44 ist die HREM-Aufnahme der Kathode B1-10%HV abgebildet. Diese weist große Ähnlichkeit mit der Kathode B1-20% auf.

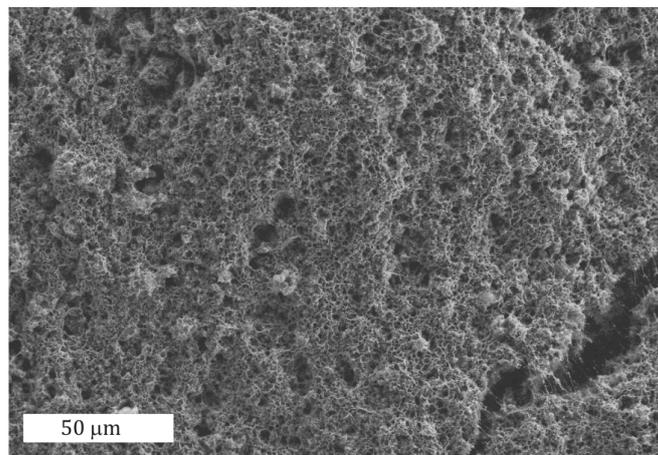


Abb. 44: HREM-Aufnahme der Kathode B1-10%HV

Auch hier finden sich Kugeln aus SuperPLi und Binder auf der Kathodenoberfläche wieder, zwischen denen sich ein Netzwerk aus SuperPLi und Binder ausgebildet hat.

Zur weiteren Charakterisierung der Kathodenmorphologie werden noch Konfokalmikroskopie-Aufnahmen, gezeigt in Abb. 45, hinzugezogen. Anhand dieser erkennt man, dass die Oberfläche der Kathode stark von Rissen durchzogen ist. Dies zeigt sich besonders deutlich in den Topographie-Aufnahmen mit der 20-fachen (A) und der 50-fachen (D) Vergrößerung. Die gebildeten Risse sind sehr tief und breit. Dies wird durch die dunkelblaue bis schwarze Färbung verdeutlicht. Mit Hilfe eines Profilschnitts (B und C) erkennt man, dass sie eine Tiefe von bis zu 60 µm aufweisen. Weiterhin fällt auf, dass diese Kathode nur sehr wenige Erhebungen aufzeigt. Diese zeigen auch nur eine geringe Höhe von ca. 20 µm. Rechnet man die Tiefe der Risse und die Höhe der Erhebungen zusammen, kommt man auf die mit der Messuhr bestimmte Trockenschichtdicke von 80 µm.

Experimentelle Ergebnisse

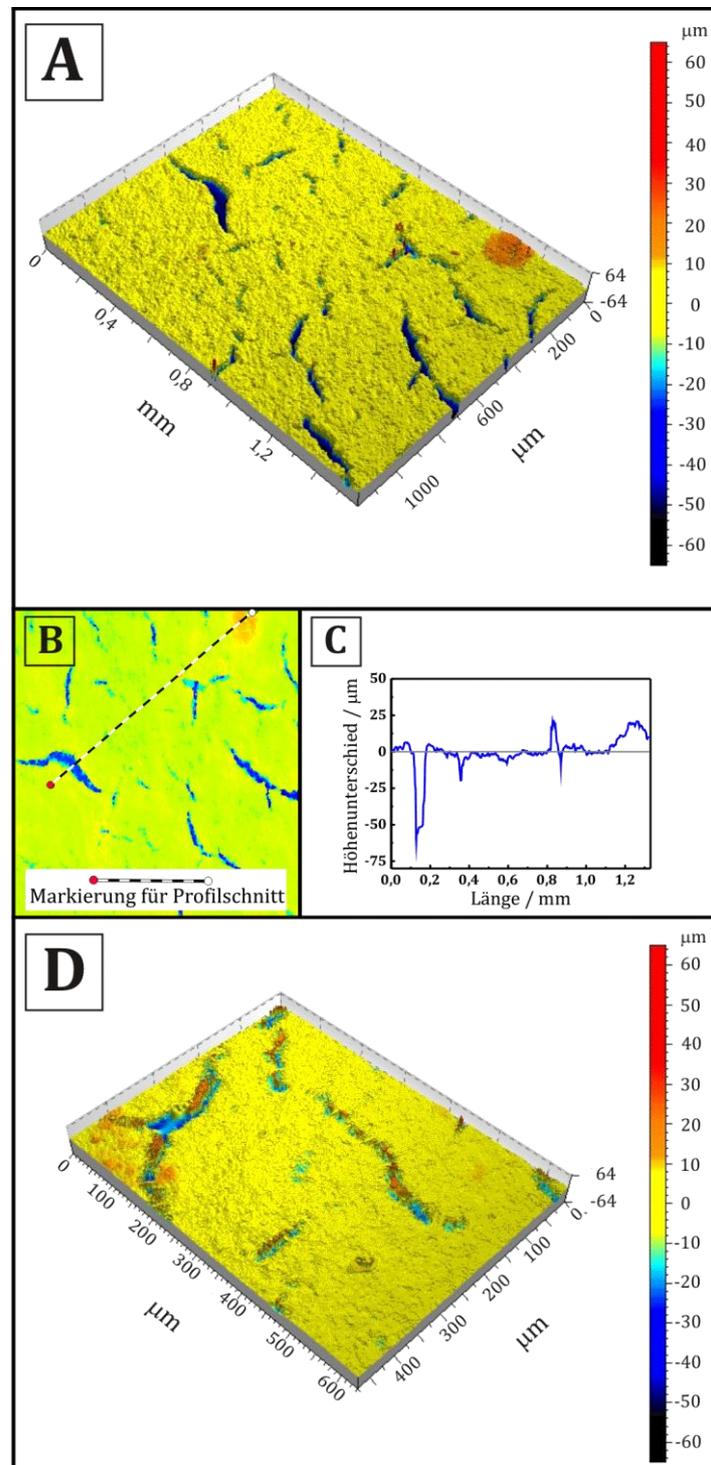


Abb. 45: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B1-10%HV

Experimentelle Ergebnisse

Mit Hilfe von EDX-Messungen wurde auch in dieser Kathode die Verteilung von Schwefel, Kohlenstoff und Fluor sichtbar gemacht. So kann auch bei dieser Kathode verdeutlicht werden, wie die Schwefelpartikel in der Kathodenstruktur eingebunden sind. In Abb. 46 ist ein Schwefelpartikel auf der Oberfläche der Kathode B1-10%HV gezeigt.

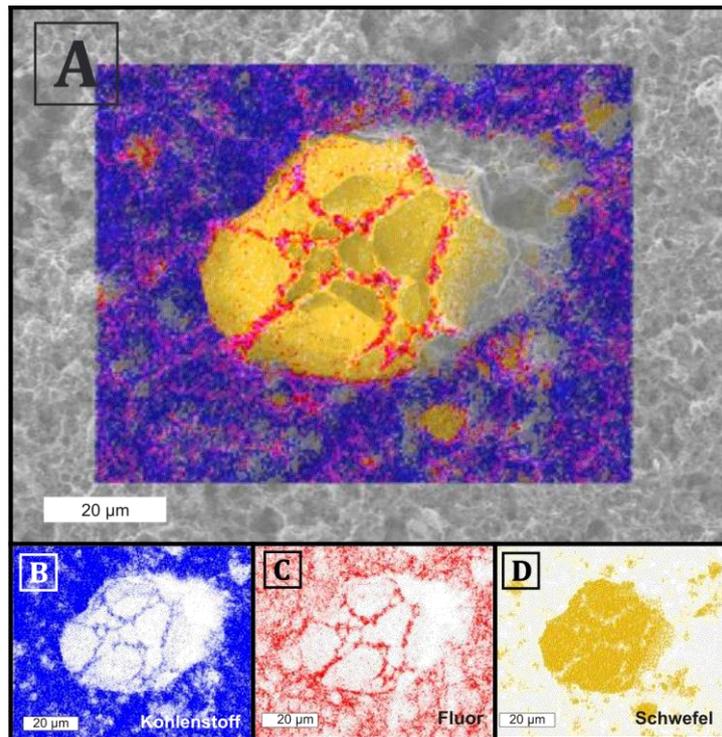


Abb. 46: HREM- und EDX-Aufnahme eines Schwefelpartikels der Kathode B1-10%HV (A) und Verteilung C (blau; B), F (rot; C) und S (gelb; D) ermittelt durch EDX-Messung

Analog zur Kathode B1-10% wurde auch für die Kathode B1-10%HV ein EDX-Mapping durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls der Kohlenstoff blau, das Fluor rot und der Schwefel gelb markiert, siehe Abb. 46 B – D. In Abb. 46 A wurden anschließend diese drei Bilder über eine vorher aufgenommene HREM-Aufnahme gelegt. In der Mitte der Aufnahme ist deutlich ein ca. 40 µm - 50 µm großer Schwefelpartikel zusehen. Dieser Partikel ist in das Netzwerk aus SuperPLi mit Binder eingebettet. Zusätzlich ist der Partikel von Fäden bestehend aus Binder und wahrscheinlich auch Kohlenstoff bedeckt. Deutlich sind noch weitere kleine Schwefelpartikel um diesen Partikel herum zu sehen. Weiterhin fällt rechts neben dem Schwefelpartikel ein grauer Bereich auf, von dem keine Messsignale detektiert werden konnten. Dies kommt vermutlich dadurch zustande, dass aufgrund der Höhe des Schwefelpartikels der Röntgenstrahl diesen Bereich nicht erreichen konnte.

Experimentelle Ergebnisse

4.2.3.2 GCPL-Messungen der Kathode B1-10%HV

Die Abb. 47 zeigt die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode B1-10%HV für die ersten 50 Zyklen.

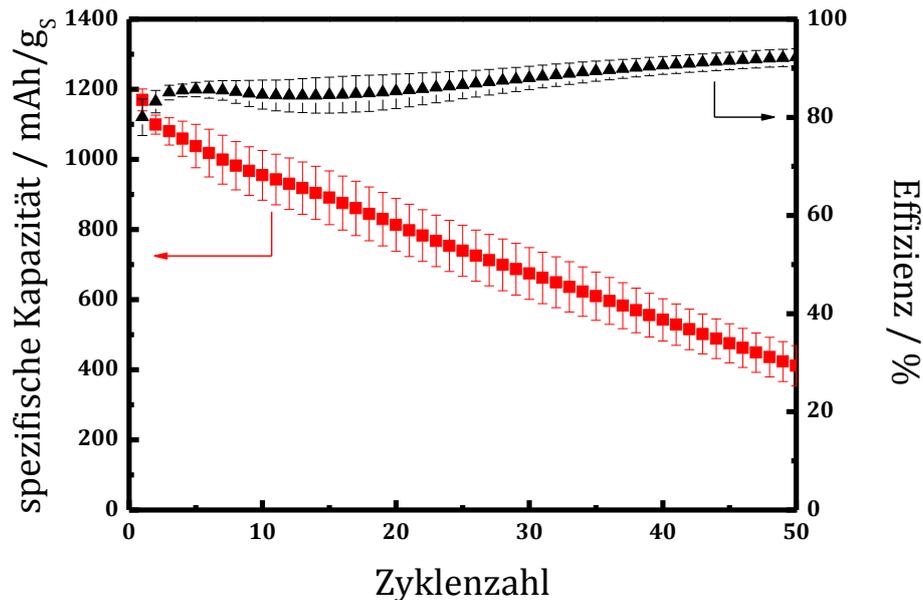


Abb. 47: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B1-10%HV. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Kathode B1-10%HV erreicht im ersten Zyklus Entladekapazitäten von fast 1200 mA h/g_s. Jedoch sinken diese während des Zyklisierens rapide und nach 50 Zyklen werden nur noch knapp über 400 mA h/g_s erhalten. Dies ist ein Verlust von über 750 mA h/g_s. Die Effizienz der Kathode liegt zu Beginn der Messung bei ca. 79% und verbessert sich im Laufe der 50 Zyklen auf ca. 92%.

In Abb. 48 sind die Entlade-/Ladepkurven von Zyklus 1, 10, 25 und 50 einer Kathode B1-10%HV gezeigt. Es wird dabei verzichtet, die Entlade-/Ladepkurven von Zyklen nach dem 50. Zyklus zu zeigen, da deren Kapazitäten schon sehr stark abgefallen sind.

Die Entlade-/Ladepkurven ähneln denen der Kathode B1-20%. Wie diese weisen sowohl die Entlade- als auch die Ladepkurven zwei Plateaus auf. Dabei sinken die Entladeplateaus nach dem ersten Zyklus von 2,35 V bzw. 2,09 V auf ca. 2,26 V bzw. 2,00 V ab. Ebenso das zweite Ladeplateau, welches von 2,40 V im ersten Zyklus auf ca. 2,45 V im 50. Zyklus

Experimentelle Ergebnisse

steigt. Anders verhält sich das erste Ladeplateau. Hier steigt das erste Ladeplateau von 2,25 V auf ca. 2,31 V im 10-ten und 25. Zyklus. Im 50. Zyklus sinkt es wieder auf 2,27 V ab. Dabei ist das Ansteigen und Abfallen der Spannung des ersten Ladeplateaus deutlich ausgeprägter als bei der Kathode B1-20%.

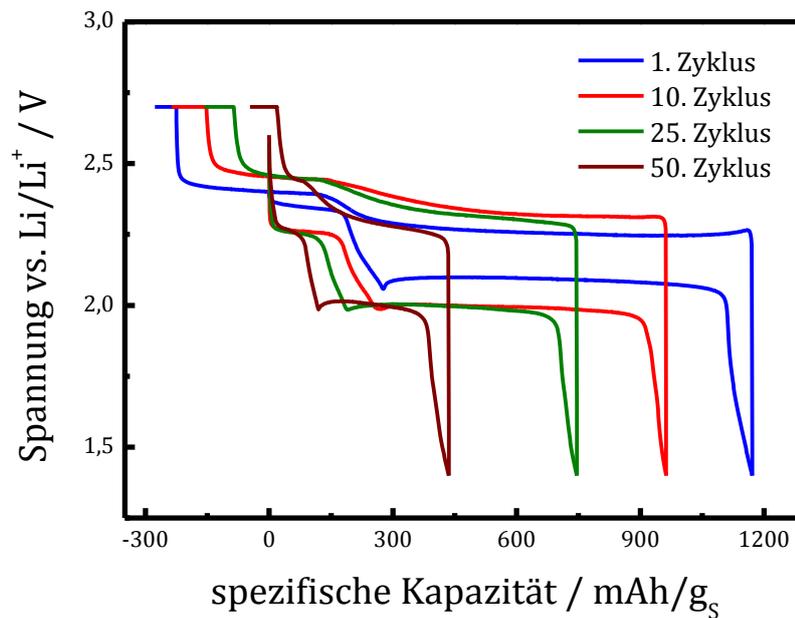


Abb. 48: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 3 B1-10%HV bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Ein weiterer Unterschied in den Entlade-/Ladepkurven ist das Vorkommen von Spannungsspitzen. Alle gezeigten Entladekurve weisen vor dem zweiten Plateau eine Spannungsspitze auf. Bei den Ladepkurven dagegen findet sich keine Spannungsspitze.

4.2.4 Vergleich der Kathoden mit Solef 1013 untereinander

Ein Vergleich der Kathoden B1-10%, B1-20% und B1-10%HV zeigt deutliche Unterschiede sowohl in ihrer Morphologie als auch in ihrem elektrochemischen Verhalten.

In Abb. 49 sind die HREM-Aufnahmen der Kathoden B1-10% (A und D), B1-20% (B und E) und B1-10%HV (C und F) bei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt.

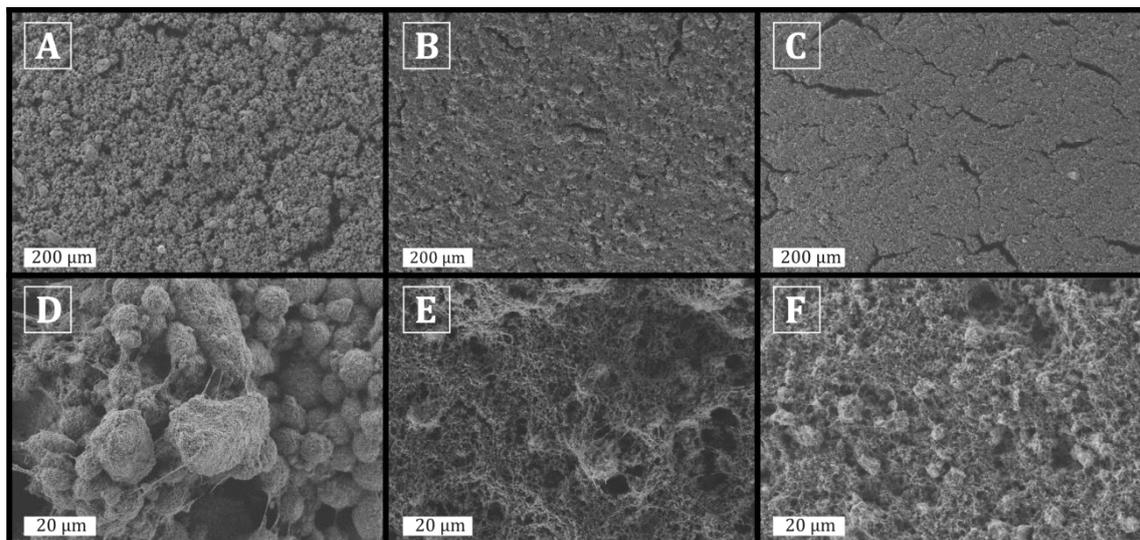


Abb. 49: Vergleich der HREM-Aufnahmen der Kathoden B1-10% (A und D), B1-20% (B und E) und B1-10%HV (C und F)

Anhand der Abbildungen A, B und C erkennt man deutlich eine Zunahme der Anzahl der Risse von Kathode B1-20% (B) über Kathode B1-10% (A) zur Kathode B1-10%HV (C). Ebenfalls nimmt die Breite der entstandenen Risse in derselben Reihenfolge zu. Somit tritt eine vermehrte Rissbildung der getrockneten Kathode mit steigender Viskosität der Elektrodenpaste auf. Bei einer stärkeren Vergrößerung der Kathodenoberfläche wird zusätzlich noch die unterschiedliche Ausprägung der Bildung der SuperPLi-Binder-Kugeln sichtbar. Bei der Kathode B1-10% (D) hat es den Anschein, dass sich das gesamte SuperPLi mittels des Binders zu Kugeln formt. Eine etwas abgeschwächte Bildung dieser Kugeln ist bei der Kathode B1-10%HV (F) zu sehen. Hier wird ein Teil des SuperPLis zur Formation eines Netzwerkes verwendet. Die geringste Anzahl an SuperPLi-Binder-Kugeln findet sich bei der Kathode B1-20% (E). Auf ihrer Oberfläche befinden sich nur vereinzelt einige Kugeln, welche auch nur schwach ausgeprägt vorliegen. Hier wird das SuperPLi hauptsächlich zur Formierung eines Netzwerkes genutzt. Das Ausmaß der Bildung der SuperPLi-Binder-Kugeln hängt somit stark von dem Verhältnis Binder und Lösungsmittelmenge in der Elektrodenpaste ab.

Experimentelle Ergebnisse

Ähnlich starke Unterschiede findet man auch bei der elektrochemischen Charakterisierung dieser drei Kathoden. Um dies zu verdeutlichen sind in Abb. 50 die Entladekapazitäten der drei Kathoden für die ersten 50 Zyklen gezeigt.

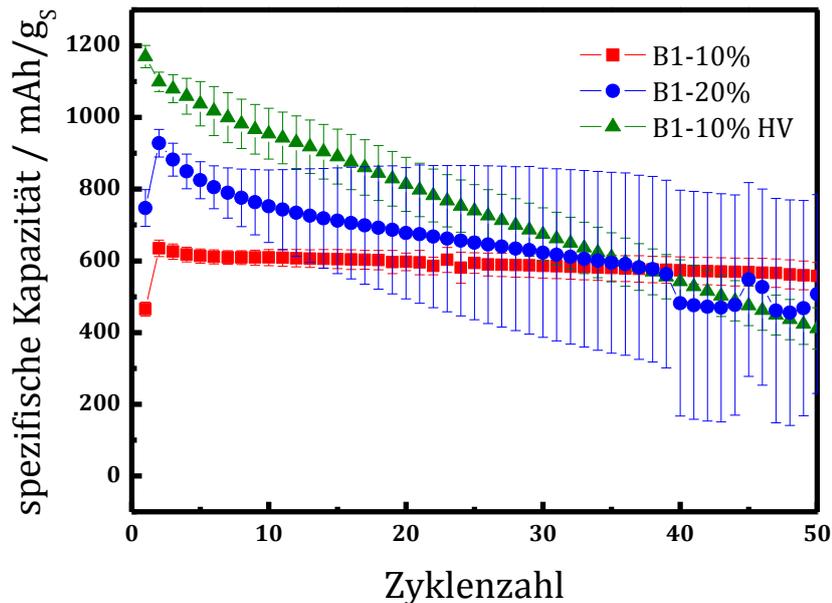


Abb. 50: Vergleich der Entladekapazitäten der Kathoden B1-10%, B1-20% und B1-10%HV. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die höchste Entladekapazität mit fast 1200 mAh/g_s besitzt die Kathode B1-10%HV. Jedoch fällt die Entladekapazität innerhalb der ersten 50 Zyklen auf ca. 400 mAh/g_s ab. Die Kathode B1-20% erreicht dagegen nur Entladekapazitäten von knapp 1000 mAh/g_s, besitzt aber nach 50 Zyklen noch über 500 mAh/g_s. Das stabilste Zyklierverhalten der drei Kathoden zeigt Kathode B1-10%. Diese erreicht im Vergleich mit den Kathoden B1-20% und B1-10%HV die niedrigste Entladekapazität von ca. 630 mAh/g_s, liefert aber nach den 50 Zyklen immer noch 560 mAh/g_s. Weiterhin fällt auf, dass die Kathode B1-10% auch die beste Reproduzierbarkeit der Elektroden aufweist. Im Gegensatz zur Kathode B1-20% bei der mit steigender Zyklenzahl die erhaltenen Entladekapazitäten der einzelnen Elektroden immer stärker voneinander abweichen.

Ebenfalls große Unterschiede lassen sich in den Entlade-/Ladepkurven bei den drei Kathoden erkennen. Abb. 51 zeigt jeweils den 1. bzw. 2. Zyklus der Kathoden B1-10%, B1-20% und B1-10%HV. Alle drei Entladekurven zeigen zwei Plateaus. Bei den Kathoden B1-

Experimentelle Ergebnisse

20% und B1-10%HV bildet sich zusätzlich noch eine Spannungsspitze vor dem zweiten Entladeplateau aus. Dieses fehlt bei der Kathode B1-10%.

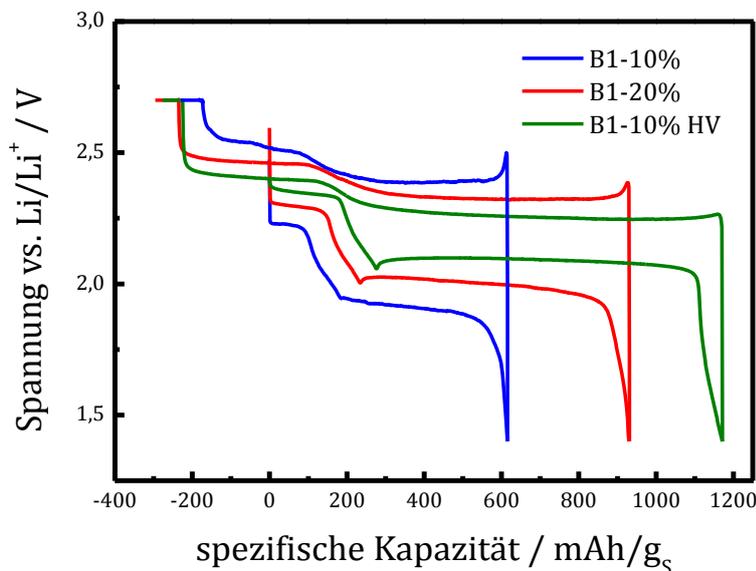


Abb. 51: Vergleich der Entlade-/Ladepkurven der Kathoden 2 B1-10%, 2 B1-20% und 3 B1-10%HV. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Bei den Ladepkurven zeigen die Kathode B1-20% und B1-10%HV zwei Plateaus, die Kathode B1-10% dagegen drei Plateaus. Zusätzlich bildet die Kathode B1-10% vor dem ersten Ladeplateau eine stark ausgeprägte Spannungsspitze aus. Diese findet sich ebenfalls bei der Kathode B1-20%. Im Gegensatz zur Kathode B1-10%HV. Hier ist in der Ladepkurve keine Spannungsspitze zu sehen. Weiterhin wird deutlich, dass die Überspannung beim Zyklisieren von der Kathode B1-10%HV über die Kathode B1-20% bis zur Kathode B1-10% stark zunimmt.

4.3 Kathoden mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik

Als nächstes werden die Ergebnisse der Kathoden, die auf den Stromableiter aufgerakelt und aufgesprüht wurden, gezeigt. Die Kathoden enthielten 60 Gew-% Schwefel, 30 Gew-% Kohlenstoff (20 Gew-% SuperPLi und 10 Gew-% SFG6) und 10 Gew-% Solef 1013 (B1) als Binder. Dazu gehören die Kathoden B1-R, wobei das „R“ für rakeln steht, und B1-S, wobei das „S“ für sprühen steht. Anschließend werden diese mit der Kathode B1-10% verglichen.

4.3.1 B1-R

4.3.1.1 Aufbau der Kathode B1-R

Die Abb. 52 zeigt eine HREM-Aufnahme der Oberfläche der Kathode B1-R. Es sind deutlich kugelförmige Zusammenlagerungen des SuperPLis mit dem Binder zu erkennen. Zwischen diesen Kugeln befindet sich ein Netzwerk aus SuperPLi, Graphit und Binder.

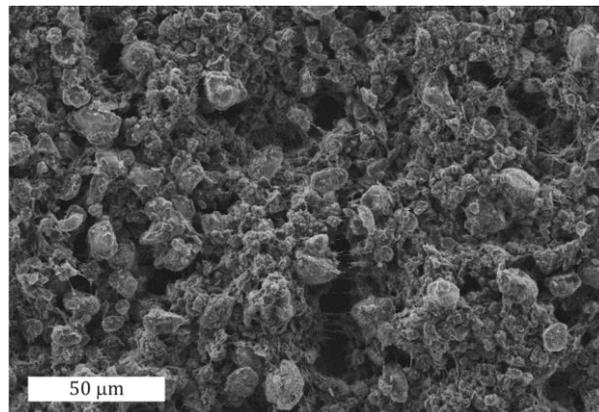


Abb. 52: HREM-Aufnahme der Kathode B1-R

Zusätzlich weist die Oberfläche wenige kleine Löcher bzw. Risse auf. Dies spiegelt sich auch in den Messungen mit dem Konfokalmikroskop wieder. Betrachtet man die Topographie-Aufnahmen bei 20- und 50-facher Vergrößerung in Abb. 53, werden die auf der Oberfläche befindlichen Löcher bzw. Risse als türkis gefärbte Bereiche wiedergegeben. Es finden sich nur wenige dieser Vertiefungen auf der Elektrode wieder.

Experimentelle Ergebnisse

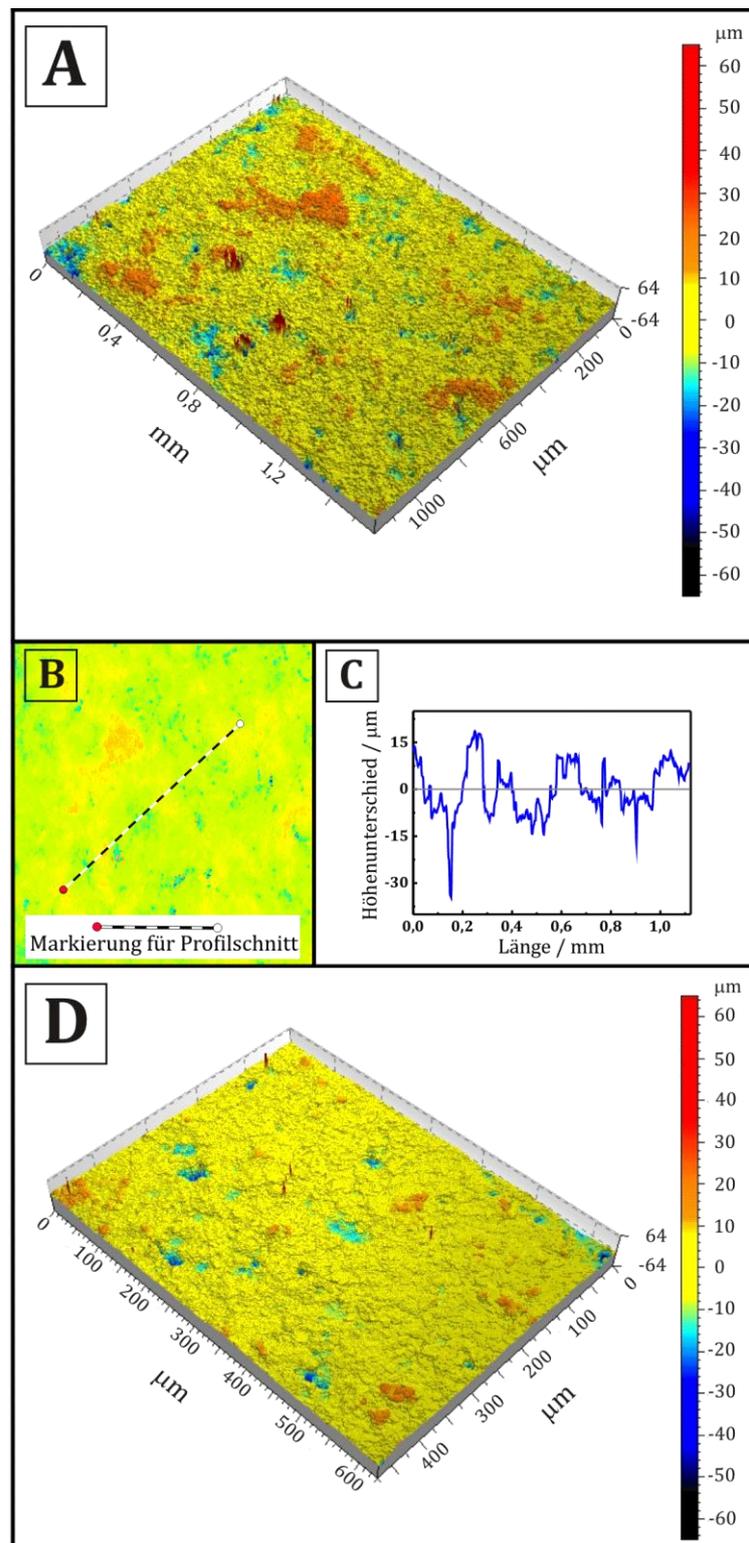


Abb. 53: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B1-R

Experimentelle Ergebnisse

Ein Profilschnitt der Kathode zeigt, dass die Löcher bzw. Risse in der Kathode bis zu ca. 30 μm tief sind, siehe Abb. 53 B und C. Die auf der Oberfläche befindlichen Erhebungen sind dagegen nur annähernd 20 μm hoch. Dies entspricht der mit der Messuhr bestimmten Trockenschichtdicke der Kathode von 50 μm .

4.3.1.2 GCPL-Messungen der Kathode B1-R

Die in Abb. 54 gezeigten Entladekapazitäten der Kathode B1-R erreichen zu Beginn der Messung ca. 500 mAh/g_S . Diese sind nach 15 Zyklen auf 300 mAh/g_S gesunken und nach 50 Zyklen erreichen sie nur noch über 200 mAh/g_S .

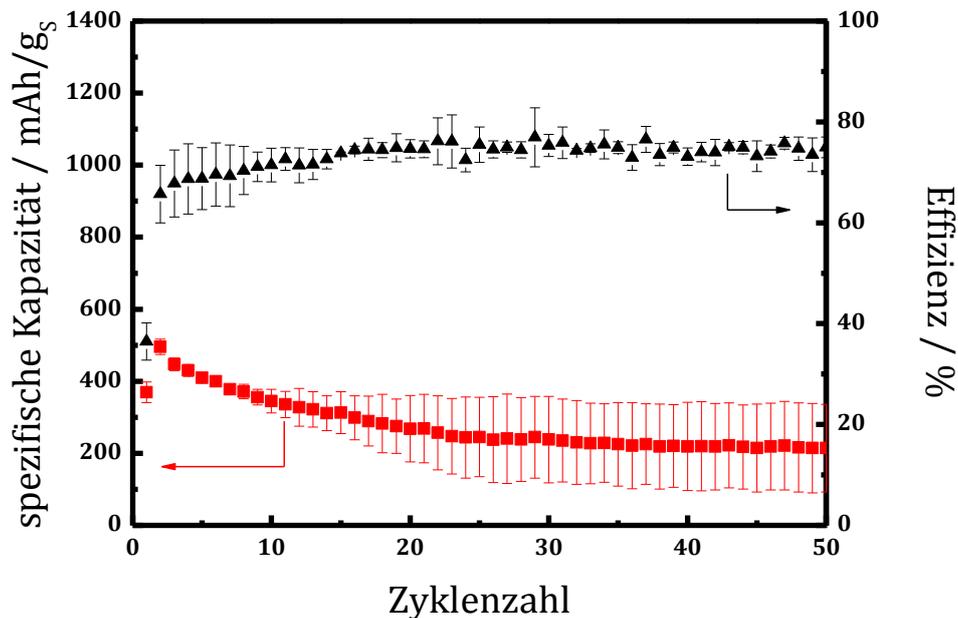


Abb. 54: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B1-R. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Des Weiteren fällt auf, dass nach 10 Zyklen die erhaltenen Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden stärker voneinander abzuweichen beginnen. Die Effizienz der Kathode liegt zu Beginn der Messung unter 70% und steigt nach 50 Zyklen bis auf 75% an.

Experimentelle Ergebnisse

Dabei fällt auf, dass die Ladekapazitäten der einzelnen Elektroden während des Zyklisierens unterschiedlich stark schwanken.

Die in Abb. 55 gezeigten Entlade-/Ladepkurven des 2., 10., 25. und 50. Zyklus einer B1-R Kathode weisen alle zwei Plateaus in ihren Entladekurven auf. Dabei nimmt die Ausprägung der Plateaus vom 2. bis zum 50. Zyklus deutlich ab. Weiterhin sinkt auch die erhaltene Entladespannung mit zunehmender Zyklisierung der Kathode. Die Ladepkurve des zweiten Zyklus zeigt zwei Plateaus. Diese Ladeplateaus verkürzen sich mit steigender Zyklenzahl so stark, dass sie in ein kontinuierliches Ansteigen der Spannung übergehen. Zusätzlich steigt die Ladespannung mit der Zyklenzahl weiter an.

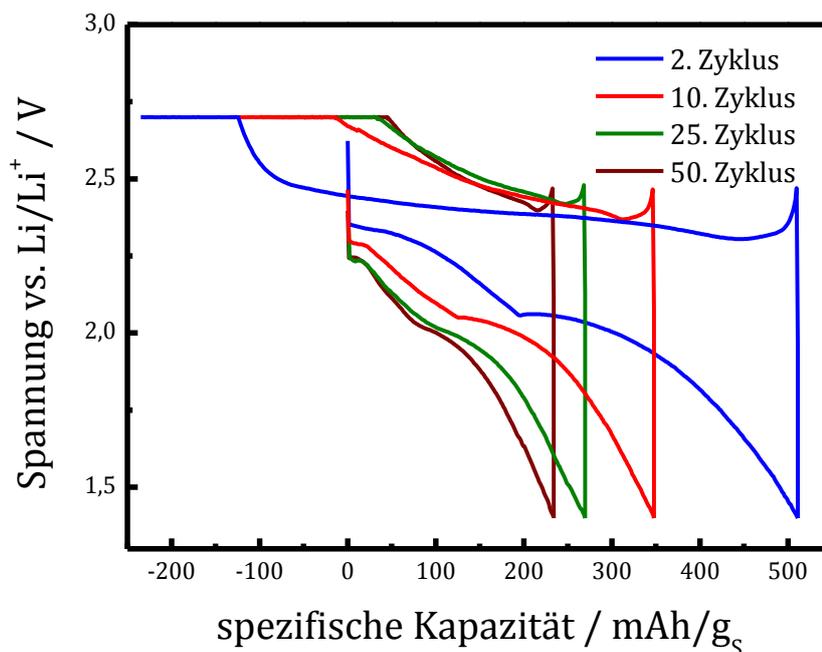


Abb. 55: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 1 B1-R bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Des Weiteren weisen alle Ladepkurven zu Beginn eine Spannungsspitze auf, deren Intensität mit steigender Zyklenzahl abnimmt. Zusätzlich folgt auf dieses Spannungsmaximum mit steigender Zyklenzahl ein ausgeprägtes Spannungsminimum.

4.3.2 B1-S

4.3.2.1 Aufbau der Kathode B1-S

In Abb. 56 ist eine HREM-Aufnahme der Oberfläche der Kathode B1-S zu sehen.

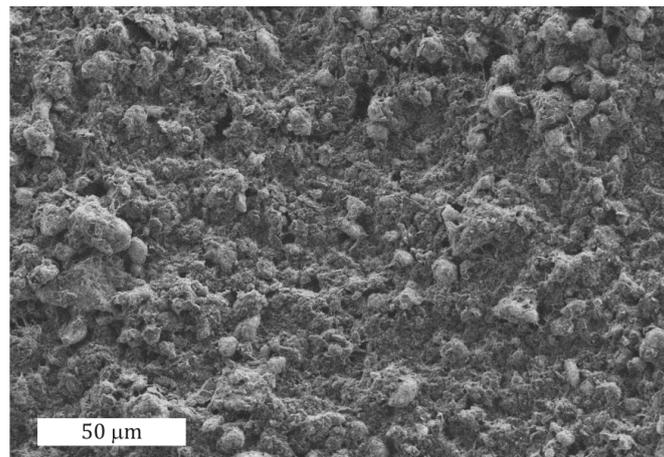


Abb. 56: HREM-Aufnahme der Kathode B1-S

Die Abbildung zeigt, dass die Ausbildung der SuperPLi-Binder-Kugeln bei der Kathode B1-S stark vermindert ist. Die einzelnen Kugeln werden durch ein aus SuperPLi und Binder bestehendes Netzwerk zusammen gehalten. Dieses Netzwerk bedeckt die Kathode so stark, dass in der Oberfläche der Kathode B1-S nur wenige kleine Risse bzw. Löcher zu erkennen sind.

Ähnliches zeigen die Konfokalmikroskopie-Messungen. In Abb. 57 A und D sind die Topographie-Aufnahmen der Kathode bei 20- und 50-facher Vergrößerung gezeigt. Dabei sind sowohl wenige Erhebungen als auch Vertiefungen auf der Oberfläche zusehen. Ein Profilschnitt (B und C) der Kathode zeigt, dass die Unebenheiten eine Größe von ca. $\pm 10 \mu\text{m}$ aufweisen.

Experimentelle Ergebnisse

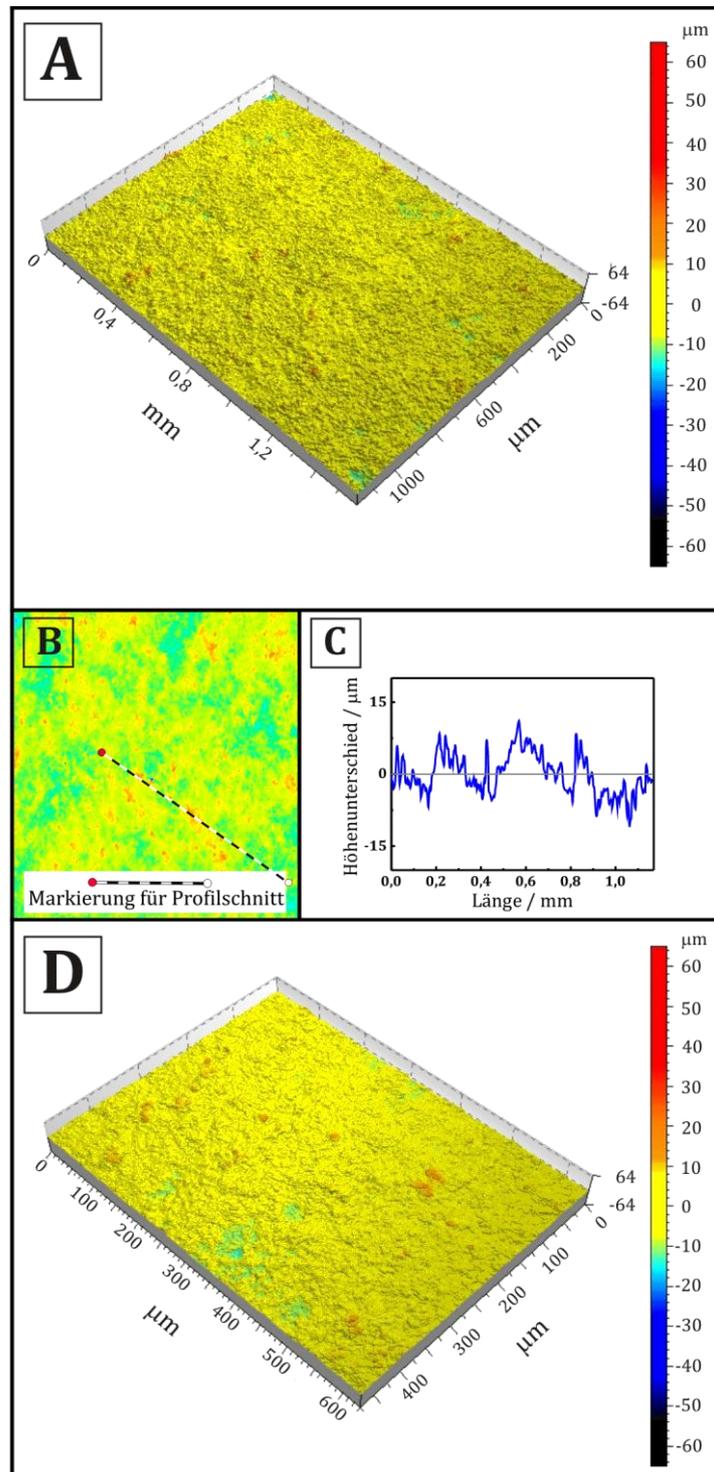


Abb. 57: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B1-S

Experimentelle Ergebnisse

4.3.2.2 GCPL-Messungen der Kathode B1-S

In Abb. 58 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode B1-S für die ersten 50 Zyklen gezeigt.

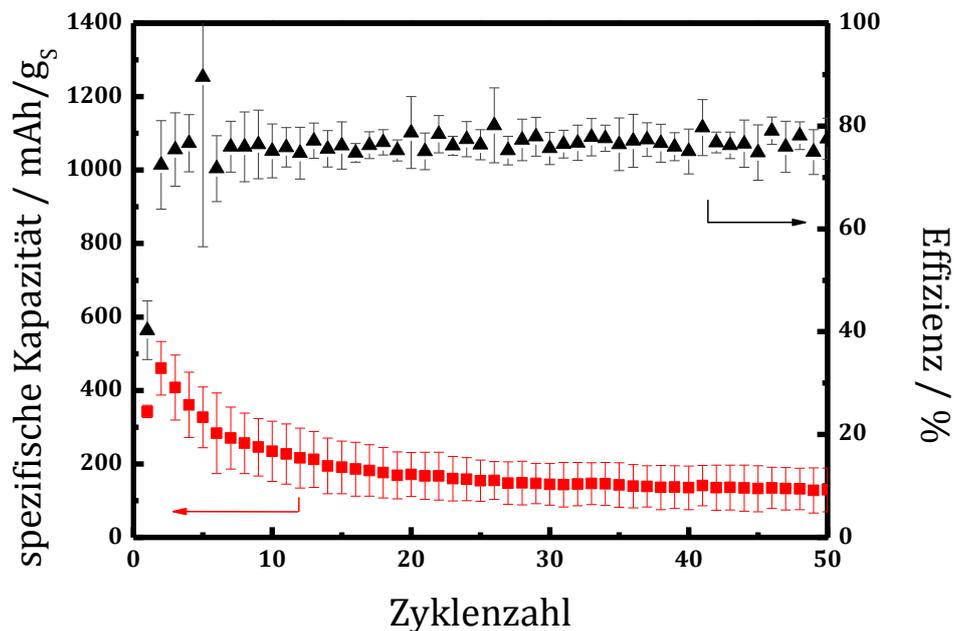


Abb. 58: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B1-S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Zu Beginn der Messung der Kathode B1-S werden Entladekapazitäten von über 400 mA/g_S erhalten. Nach 50 Zyklen sind diese jedoch auf ca. 130 mA/g_S abgesunken. Die Effizienz der Kathoden beträgt während der ersten Messungen ca. 72% und erhöht sich mit steigender Zyklenzahl auf ca. 76%. Anhand der Fehlerbalken fällt auf, dass die Ladekapazitäten der einzelnen Elektroden stärker schwanken als die Entladekapazitäten.

Die in Abb. 59 gezeigten Entlade-/Ladekurven des 2., 10., 25. und 50. Zyklus der Kathode B1-S unterscheiden sich stark von den bisher erhaltenen Entlade-/Ladekurven. Die Entlade-/Ladekurve des 2. Zyklus besitzt sowohl zwei Entlade- als auch zwei Ladeplateaus. Mit steigender Zyklenzahl verkleinern sich diese Plateaus soweit, dass die Entladekurve schließlich nur noch einen kontinuierlichen Spannungsabfall wiedergibt. Zusätzlich verringert sich die erhaltene Entladespannung mit der Zyklenzahl. Ähnlich

Experimentelle Ergebnisse

verändert sich die Ladekurve. Hier verschwinden mit steigender Zyklenzahl ebenfalls die beiden Plateaus und die Ladekurve geht in einen kontinuierlichen Spannungsanstieg über.

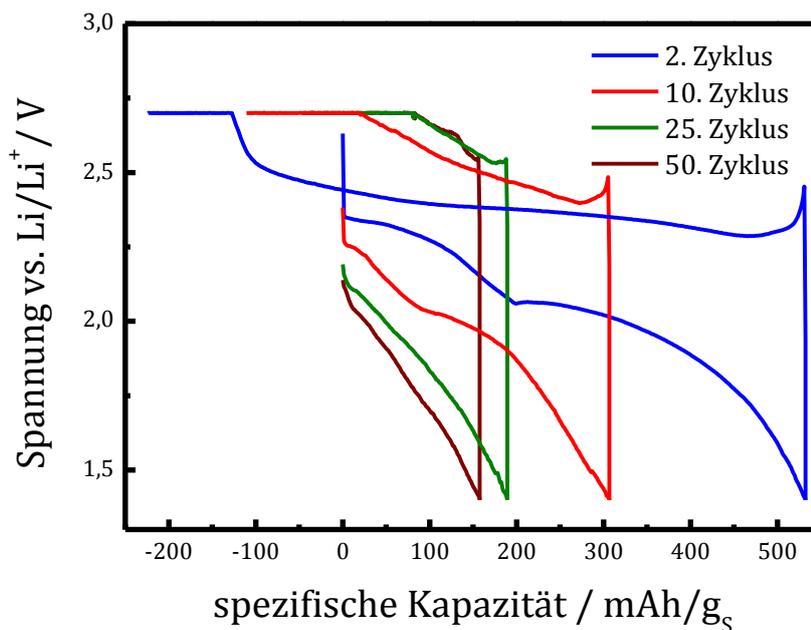


Abb. 59: Entlade-/Ladekurven der Kathode 3 B1-S bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Aufgrund der großen Erhöhung der Ladespannung während des Zyklisierens verschwindet auch die Spannungsspitze zu Beginn des Ladevorganges.

4.3.3 Vergleich der Kathoden hergestellt mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik mit B1-10%

Anschließend werden die morphologischen und elektrochemischen Ergebnisse der Kathoden B1-10%, B1-R und B1-S miteinander verglichen.

Die HREM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen der Kathoden B1-10%, B1-R und B1-S in Abb. 60 zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Struktur. So besitzt Kathode B1-10% (A) die meisten Risse und Löcher in ihrer Oberfläche. Kathode B1-R (B) dagegen

Experimentelle Ergebnisse

zeigt deutlich weniger und auch deutlich kleinere Risse in ihrer Oberfläche. Die glatteste Oberfläche hat aber die Kathode B1-S (C). Bei dieser Kathode sind anstelle von Rissen eher kleine Löcher in der Oberfläche zu finden.

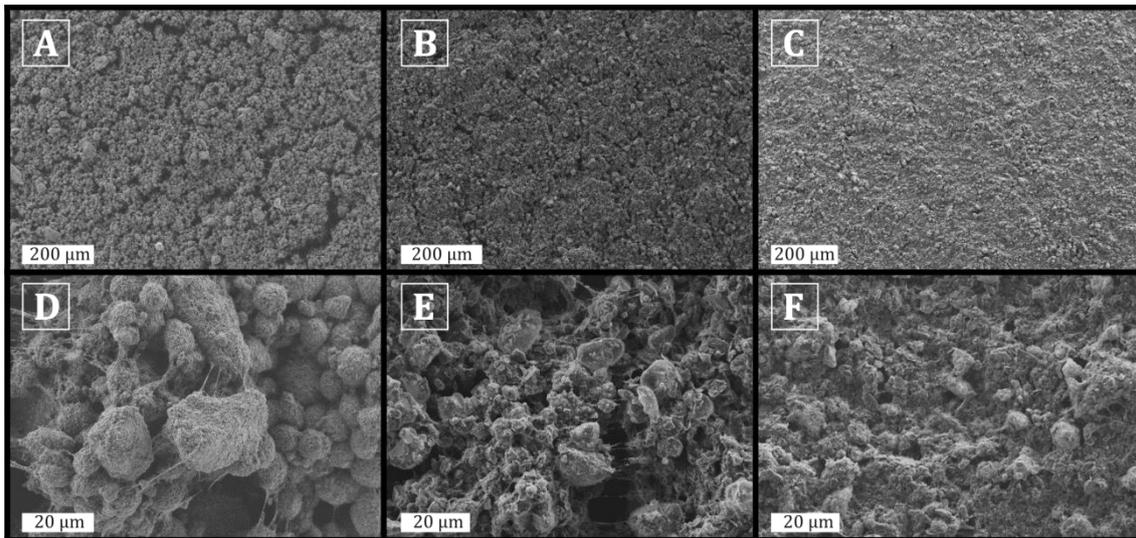


Abb. 60: Vergleich der HREM-Aufnahmen der Kathoden B1-10% (A und D), B1-R (B und E) und B1-S (C und F)

Durch eine stärkere Vergrößerung der jeweiligen Kathode wird auch der Unterschied in ihrem Aufbau deutlich. Im Gegensatz zur Kathode B1-10%, die eine sehr ausgeprägte Bildung der SuperPLi-Binder-Kugeln besitzt (D), bilden die Kathoden B1-R und B1-S deutlich weniger und deutlich kleinere SuperPLi-Binder-Kugeln aus. Bei diesen beiden Kathoden entsteht zusätzlich noch ein Netzwerk, bestehend aus SuperPLi, Graphit und Binder. Dieses Netzwerk ist bei der Kathode B1-S (F) etwas stärker ausgebildet als bei der Kathode B1-R (E).

Auch die elektrochemischen Messungen der drei Kathoden weisen deutliche Unterschiede auf. In Abb. 61 sind die Entladekapazitäten der ersten 50 Zyklen der Kathoden B1-10%, B1-R und B1-S gegenübergestellt. Die Kathode B1-10% besitzt zu Beginn der Zyklisierung Entladekapazitäten von über 600 mAh/gs. Während der 50 Zyklen verliert sie nur wenig von dieser Anfangskapazität. Auch die Reproduzierbarkeit der Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden der Reihe B1-10% ist sehr gut und nimmt im Laufe der Zyklisierung nur wenig zu. Im Gegensatz zu den Kathoden B1-R und B1-S. Hier betragen die Anfangskapazitäten maximal ca. 500 mAh/gs. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Kathoden B1-R und B1-S im Vergleich zu den anderen Kathoden einen Schwefelanteil von 60% aufweisen. Weiterhin fallen diese Kapazitäten während der Messungen stark ab. Auch die Reproduzierbarkeit der Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden ist deutlich schlechter, wie an den Fehlerbalken zu sehen ist.

Experimentelle Ergebnisse

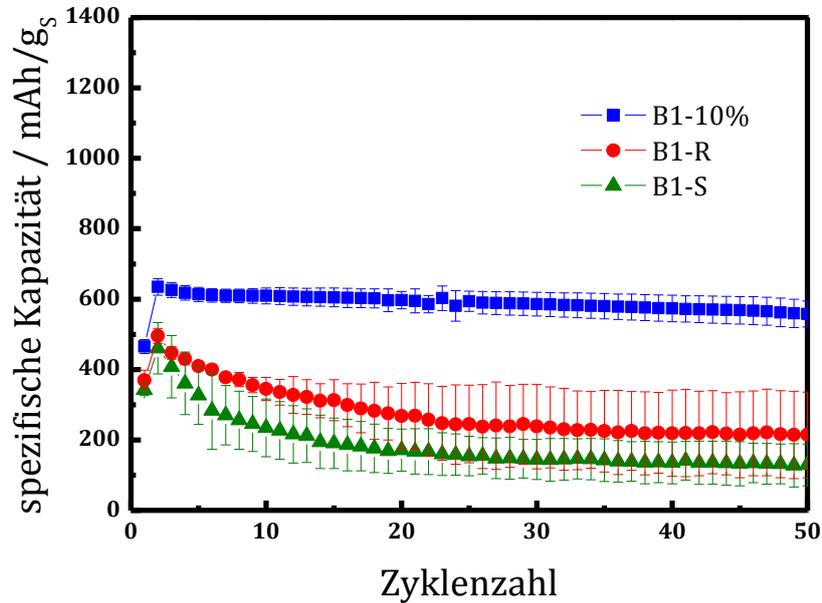


Abb. 61: Vergleich der Entladekapazitäten der Kathoden B1-10%, B1-R und B1-S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Beim Vergleich der Entlade-/Ladepkurven des 2. Zyklus der drei Kathoden in Abb. 62 zeigen die Kathoden B1-R und B1-S ein ähnliches Verhalten. Die Kathoden B1-R und B1-S weisen wie die Kathode B1-10% zwei Entladeplateaus auf. Jedoch sind diese weniger stark ausgeprägt und liegen bei höheren Spannungen. Bei den Ladepkurven besitzt die Kathode B1-10% drei Plateaus, die Kathoden B1-R und B1-S jeweils zwei Plateaus. Allen drei Ladepkurven gemeinsam ist die Spannungsspitze vor dem ersten Ladepplateau. Weiterhin fällt auf, dass die Ladepkurven der Kathoden B1-R und B1-S bei niedrigeren Spannungen als die der Kathode B1-10% liegen. Die höhere Spannung der Entladepkurve sowie die niedrigere Spannung der Ladepkurve zeigt, dass die Testzellen mit den Kathoden B1-R und B1-S einen geringeren Innenwiderstand besitzen als die Testzellen mit der Kathode B1-10%.

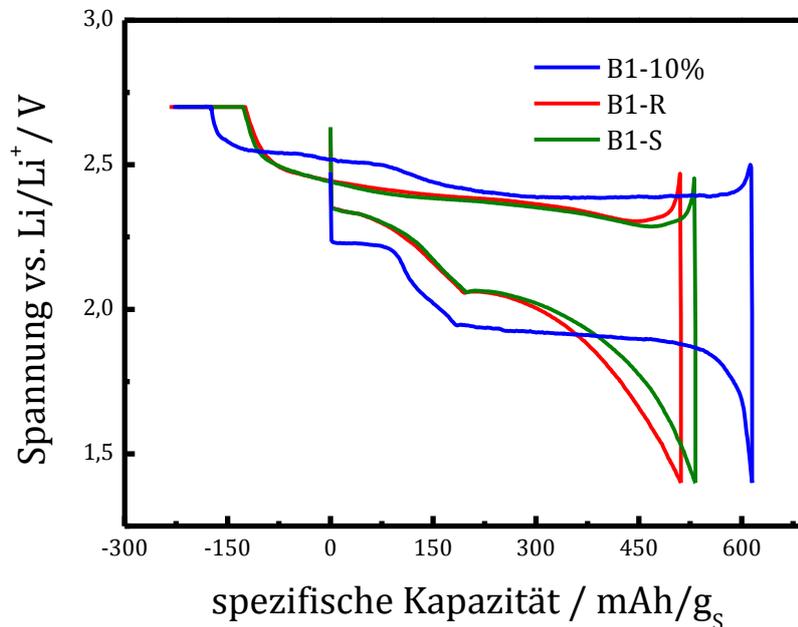


Abb. 62: Vergleich der Entlade-/Ladepkurven der Kathoden 2 B1-10%, 1 B1-R und 3 B1-S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

4.4 Kathoden hergestellt mit Binder Solef 6020 (B2)

Als nächstes werden die Kathoden, hergestellt mit PVDF Solef 6020 (B2) als Binder, SuperPLi als Kohlenstoff und einem Schwefelanteil von 50%, besprochen. Dabei wurde bei diesen Kathoden der Binderanteil variiert. Dazu gehören die Kathoden B2-10% und B2-20%. Dabei steht der Ausdruck B2 für den Binder Solef 6020 und die anschließende Zahl steht für den Anteil des Binder in der Kathode in Prozent.

4.4.1 Kathode B2-10%

4.4.1.1 Aufbau der Kathode B2-10%

Anhand der HREM-Aufnahme in Abb. 63 ist zu erkennen, dass die Kathode B2-10% ähnlich der Kathode B1-10% fast vollständig aus Kugeln bestehend aus SuperPLi und Binder aufgebaut ist.

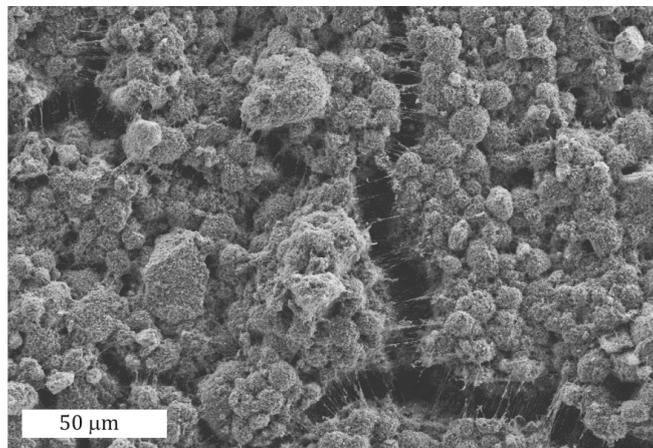


Abb. 63: HREM-Aufnahme der Kathode B2-10%

Des Weiteren ist die Oberfläche von mehreren kurzen Rissen durchzogen. Dies wird besonders in den Konfokalmikroskopie-Aufnahmen deutlich. In Abb. 64 sind die Topographie-Aufnahmen der Oberfläche der Kathode B2-10% bei 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung zu sehen. Besonders in Abbildung A ist gut zu erkennen, dass die Oberfläche durch viele kurze Risse aufgebrochen ist. Neben den Rissen sind auch mehrere Erhebungen auf der Kathodenoberfläche verteilt. Ein Profilschnitt (B und C) zeigt, dass die Risse eine Tiefe von ca. 45 µm aufweisen und die Erhebungen bis zu ca. 30 µm hoch sind.

Experimentelle Ergebnisse

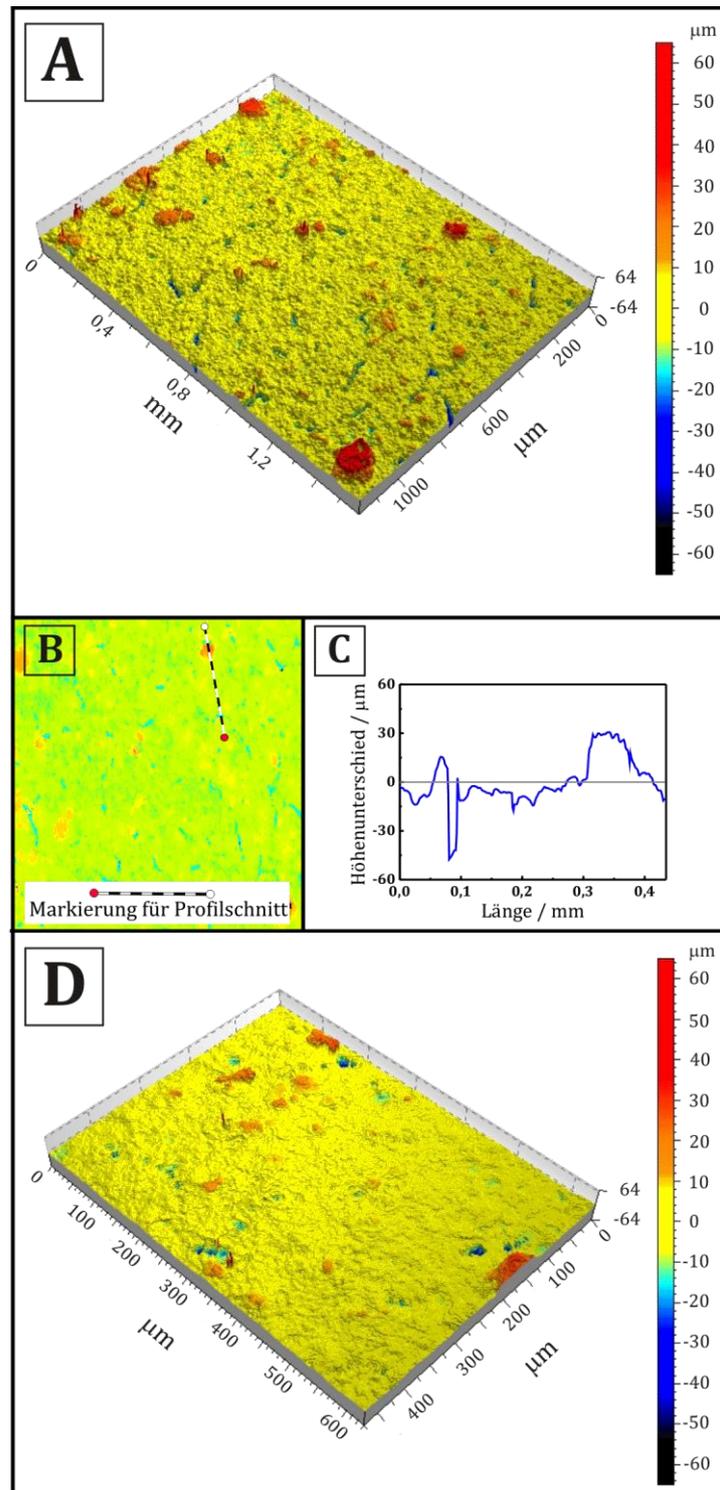


Abb. 64: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B2-10%

Experimentelle Ergebnisse

4.4.1.2 GCPL-Messungen der Kathode B2-10%

Die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der ersten 50 Zyklen der Kathode B2-10% sind in Abb. 65 gezeigt.

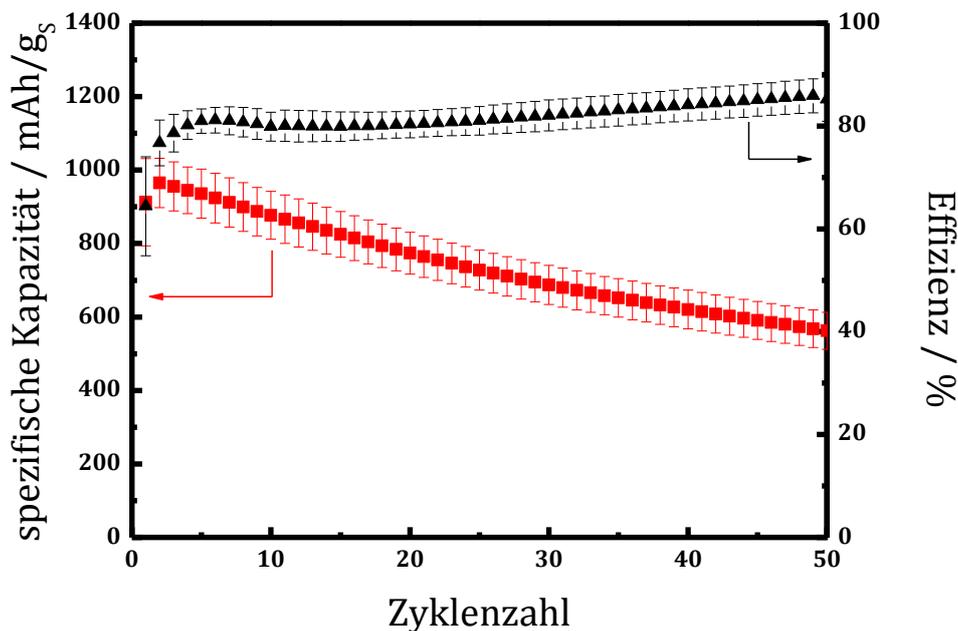


Abb. 65: Entladekapazität und Effizienz der Kathode B2-10%. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Zu Beginn der Messung erreicht die Kathode B2-10% Entladekapazitäten von knapp 1000 mAh/g_s. Diese fallen jedoch innerhalb der ersten 50 Zyklen kontinuierlich auf ca. 560 mAh/g_s ab. Die Reproduzierbarkeit der Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden der Reihe B2-10% ist während der 50 Zyklen annähernd konstant. Die Effizienz der Kathoden verbessert sich während des Zyklisierens um 10% von anfänglich 76% auf 86%.

In Abb. 66 sind nun die dazugehörigen Entlade-/Ladekurven des 1., 10., 25. und 50. Zyklus einer Kathode der Reihe B2-10% gezeigt.

Experimentelle Ergebnisse

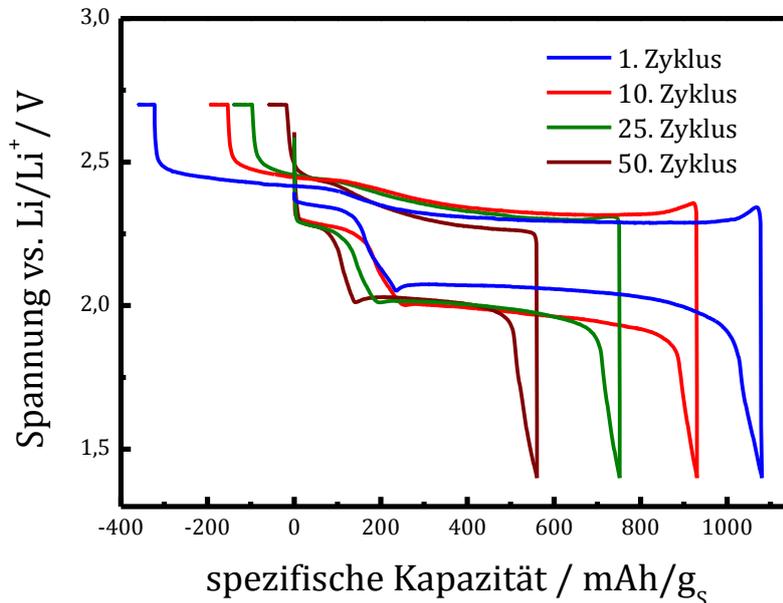


Abb. 66: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 2 B2-10% bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die erhaltenen Entlade-/Ladepkurven der Kathode B2-10% zeigen alle sowohl zwei Entlade- als auch zwei Ladeplateaus. Die Entladespannung des ersten Entladeplateaus sinkt vom 1. Zyklus von 2,35 V bis zum 25. Zyklus auf 2,27 V herab. Die des zweiten Entladeplateaus von 2,07 V auf 2,01 V nach 25 Zyklen. Im Gegensatz zu den Ladeplateaus. Diese steigen vom ersten Zyklus von 2,29 V bzw. 2,43 V auf 2,31V bzw. 2,45 V im 10. Zyklus und 25. Zyklus an. Anschließend fallen sie bis zum 50. Zyklus auf 2,27 V bzw. 2,43 V zurück.

Bei den Entladekurven findet man bei allen vier Kurven vor dem zweiten Entladeplateau eine Spannungsspitze. Dabei nimmt ihre Intensität vom 1. Zyklus zum 10. und 25. Zyklus ab und steigt anschließend bis zum 50. Zyklus wieder. Bei den dazugehörigen Ladepkurven findet man bei der ersten Ladepkurve vor dem ersten Ladeplateau eine Spannungsspitze. Deren Intensität nimmt nun bis zum 25. Zyklus ab und ist im 50. Zyklus verschwunden.

4.4.2 Kathode B2-20%

4.4.2.1 Aufbau der Kathode B2-20%

Die HREM-Aufnahme in Abb. 67 zeigt, dass die Kathode B2-20% vorrangig aus einem Netzwerk aus SuperPLi und Binder besteht. Nur vereinzelt finden sich SuperPLi-Binder-Kugeln auf ihrer Oberfläche.

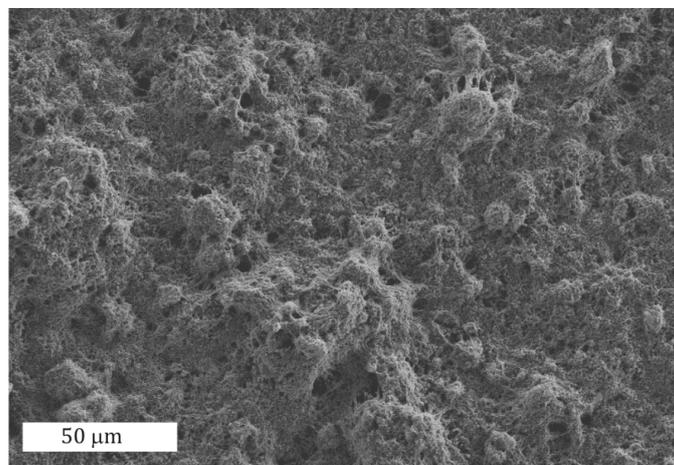


Abb. 67: HREM-Aufnahme der Kathode B2-20%

Ebenfalls wird deutlich, dass diese Kathode keine Risse besitzt, sondern sich stattdessen kleine Löcher in ihrer Oberfläche finden lassen. Dies wird ebenfalls durch die Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abb. 68 gezeigt. Die Topographie-Aufnahmen bei 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung zeigen nur wenige Vertiefungen in der Oberfläche. Diese sind als türkisfarbene Bereiche gekennzeichnet. Häufiger dagegen sind Erhebungen zusehen. Diese sind orange bzw. rot gekennzeichnet. Ein Profilschnitt dieser Oberfläche (B und C) zeigt, dass die Vertiefungen ca. 15 µm tief sind und die Erhebungen eine Größe von ca. 30 µm erreichen.

Experimentelle Ergebnisse

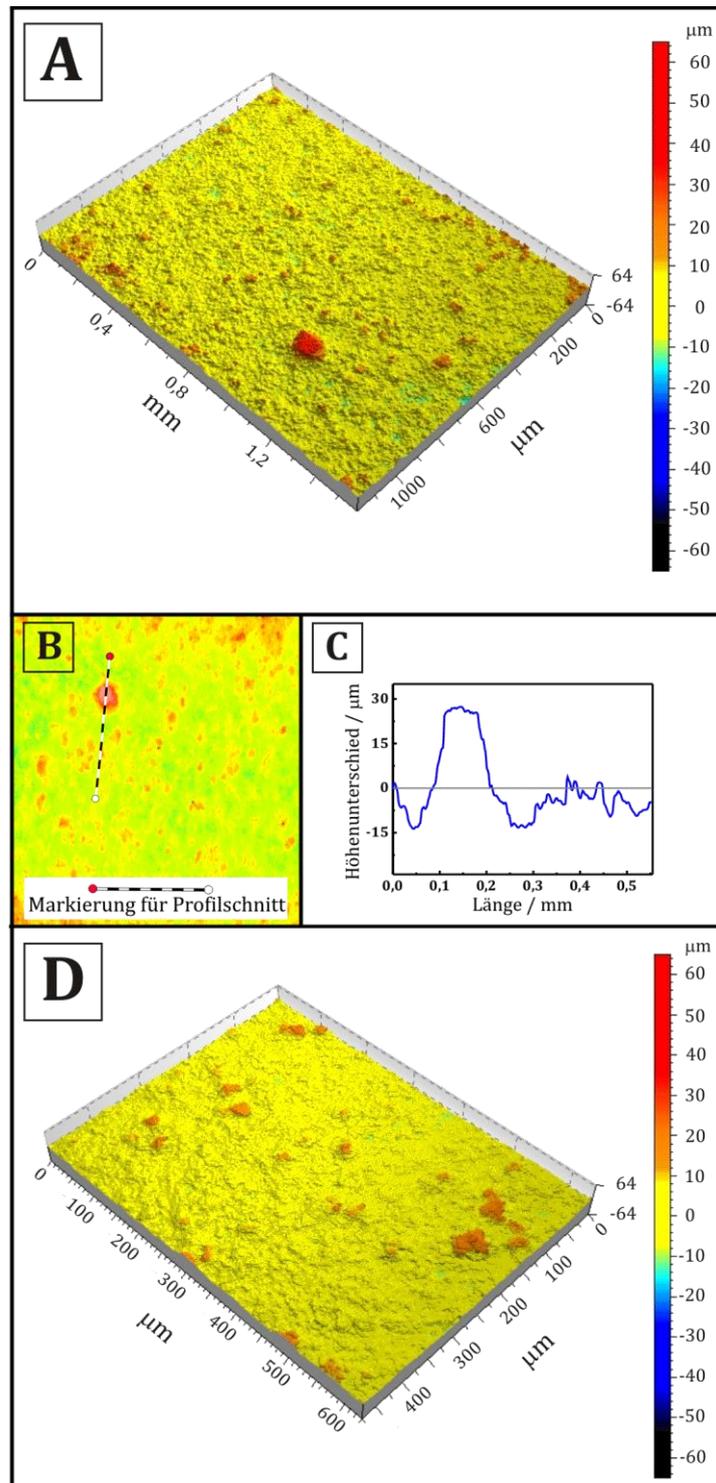


Abb. 68: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode B2-20%

Experimentelle Ergebnisse

4.4.2.2 GCPL-Messungen der Kathode B2-20%

In Abb. 69 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode B2-20% für die ersten 50 Zyklen gezeigt. Dabei ist hier zu beachten, dass im Fall der Kathode B2-20% die gezeigten Entladekapazitäten und Effizienzen von nur einer Kathode stammen. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Kathoden, bei denen jeweils aus Messungen von vier Kathoden gemittelt wurde. Dies kommt dadurch zustande, dass die Kathoden der Reihe B2-20% zwar alle in den ersten Zyklen Entladekapazitäten zwischen 500 mAh/g_s – 600 mAh/g_s erreichen, jedoch schon nach wenigen Zyklen zusammen brechen. Es konnte trotz größter Bemühungen nur eine Testzelle gebaut werden, die 50 Zyklen erreichte.

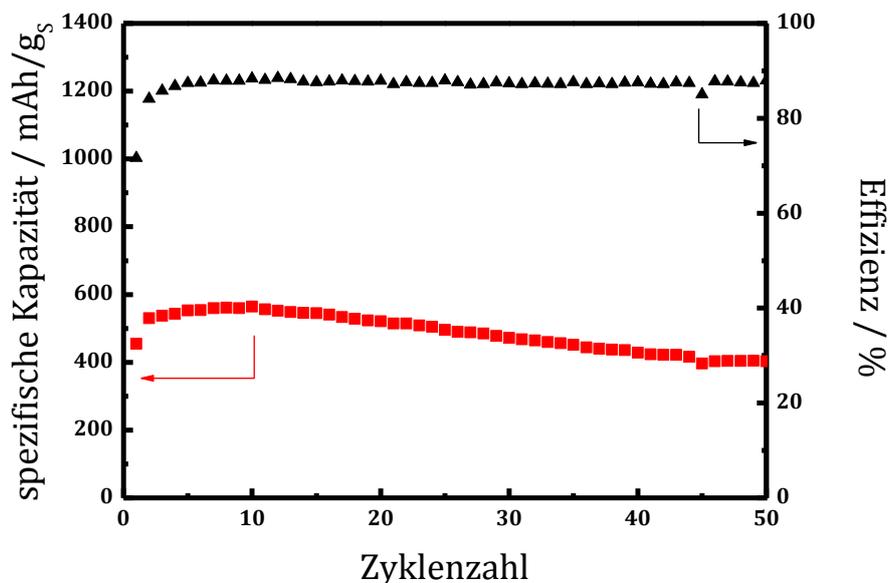


Abb. 69: Entladekapazität und Effizienz der Kathode 4 B2-20%

Die Kathode B2-20% erreicht im 10. Zyklus ihre maximale Entladekapazität von 564 mAh/g_s. Diese nimmt im Laufe der weiteren Zyklen ab und liefert nach 50 Zyklen noch eine Entladekapazität von ca. 400 mAh/g_s. Die Effizienz der Kathode liegt zu Beginn der Messung bei 84% und steigert sich bis zum 50. Zyklus auf 87%.

Die Entlade-/Ladepkurven des 1., 10., 25. und 50. Zyklus der Kathode B2-20% sind in Abb. 70 gezeigt. Alle dort gezeigten Entladekurven weisen zwei Entladeplateaus auf. Dabei

Experimentelle Ergebnisse

sinken diese beiden Plateaus von 2,19 V bzw. 2,02 V im 1. Zyklus auf 2,13 V bzw. 1,83 V im 25. Zyklus ab. Anschließend steigen sie im 50. Zyklus wieder auf 2,18 V bzw. 1,92 V an. Dabei fällt auf, dass das zweite Entladeplateau einen deutlich größeren Spannungsabfall als das erste Plateau zeigt.

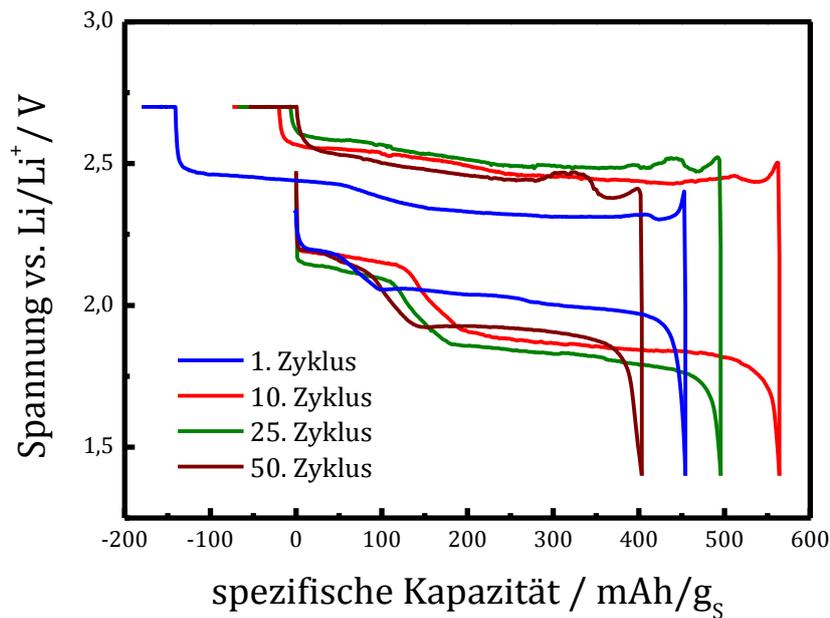


Abb. 70: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 4 B2-20% bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Ladepkurve des 1. Zyklus besitzt zwei Ladeplateaus. Diese liegen bei einer Spannung von 2,32 V und 2,45 V. In den folgenden Ladepkurven sind starke Spannungsschwankungen zusehen, die ein Erkennen von Ladeplateaus erschweren. Es ist jedoch zu erkennen, dass sich die Ladepkurven zu höheren Spannungen verschieben.

Im Gegensatz zu den Entladekurven weisen alle gezeigten Ladepkurven der Kathode B2-20% eine Spannungsspitze auf. Die vor dem ersten Ladeplateau befindliche Spannungsspitze nimmt jedoch im Laufe der Zyklisierung ab.

4.4.3 Vergleich der Kathoden mit Solef 6020 mit B1-10%

Anschließend werden die morphologischen und elektrochemischen Ergebnisse der Kathoden B1-10%, B2-10% und B2-20% miteinander verglichen.

Anhand der HREM-Aufnahmen in Abb. 71 sind deutliche Unterschiede in der Morphologie der Kathoden zu erkennen. So besitzt die Oberfläche der Kathode B2-20% ausschließlich kleine Löcher anstelle von Rissen (C). Die Oberfläche der Kathode B2-10% ist dagegen von Rissen übersät (B) und weist deutlich mehr Risse als die Kathode B1-10% auf (A).

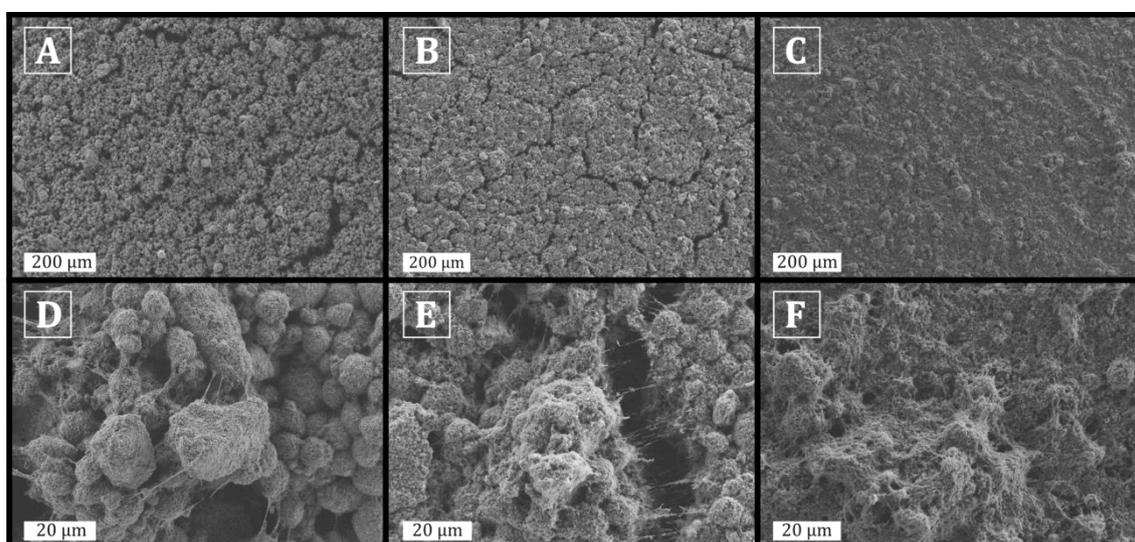


Abb. 71: Vergleich der HREM-Aufnahmen der Kathoden B1-10% (A und D), B2-10% (B und E) und B2-20% (C und F)

Bei stärkerer Vergrößerung wird auch der unterschiedliche Aufbau der Kathoden sichtbar. So besitzt die Kathode B2-10% einen ähnlichen Aufbau wie die Kathode B1-10%. Jedoch ist bei der Kathode B2-10% die SuperPLi-Binder-Kugel Bildung etwas weniger stark ausgeprägt. Die Kathode B2-20% hat dagegen nur vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln auf der Oberfläche. Sie besteht hauptsächlich aus einem Netzwerk aus SuperPLi und Binder.

Die Kathoden zeigen auch große Unterschiede in ihrem elektrochemischen Verhalten. In Abb. 72 sind die Entladekapazitäten der Kathoden B1-10%, B2-10% und B2-20% einander gegenübergestellt. Dabei besitzt die Kathode B2-10% mit fast 1000 mAh/g_s die höchste Entladekapazität. Nach 50 Zyklen ist diese jedoch auf die Entladekapazität der Kathode B1-10% von ca. 550 mAh/g_s gefallen. Die Kathode B1-10% hat zwar eine geringere Entladekapazität von maximal 635 mAh/g_s besitzt jedoch eine bessere

Experimentelle Ergebnisse

Zyklenbeständigkeit als die Zelle B2-10%. Eine Ausnahmestellung nimmt die Kathode B2-20% ein. Diese besitzt sowohl Entladekapazitäten unter denen der Kathode B1-10% als auch eine deutlich schlechtere Zyklenbeständigkeit. Dazu ist ebenfalls die Reproduzierbarkeit der Elektroden der Reihe B2-20% sehr schwierig. Hier kommt es oft zum frühzeitigen Zusammenbrechen der Testzellen.

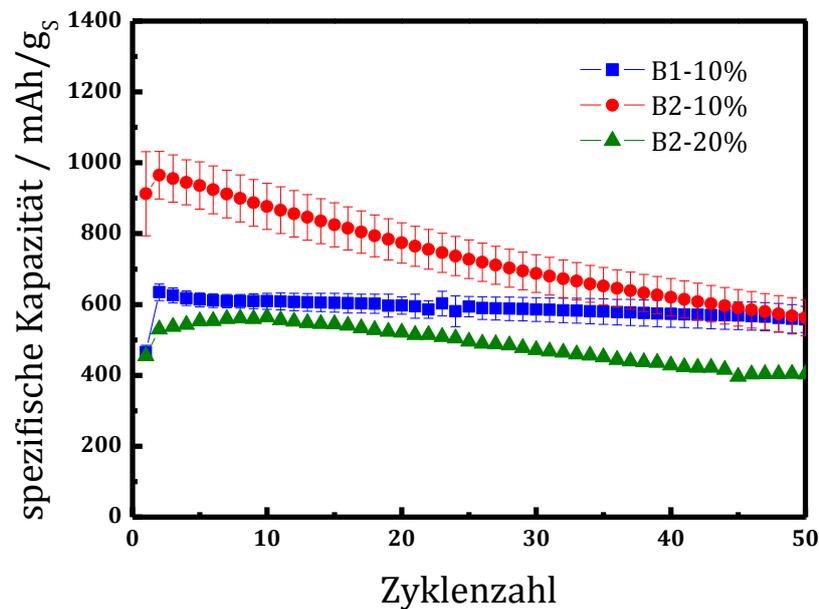


Abb. 72: Vergleich der Entladekapazitäten der Kathoden B1-10%, B2-10% und B2-20%. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Der Vergleich der Entlade-/Ladepkurven des 1. bzw. 2. Zyklus der drei Kathoden in Abb. 73 zeigt, dass die Kathoden B1-10% und B2-20% ein ähnliches Entlade-Lade-Profil aufweisen. Die beiden Kathoden erreichen zu Beginn der Zyklisierung ähnliche Entladekapazitäten. Die Kathode B1-10% besitzt jedoch eine geringer Überspannung. Die Kathode B2-10% liefert dagegen zu Beginn nahezu die doppelte Entladekapazität. Zusätzlich liegt ihre Entladekurve bei deutlich höheren Spannungen bzw. ihre Ladepkurve bei niedrigeren Spannungen als die der beiden anderen Kathoden.

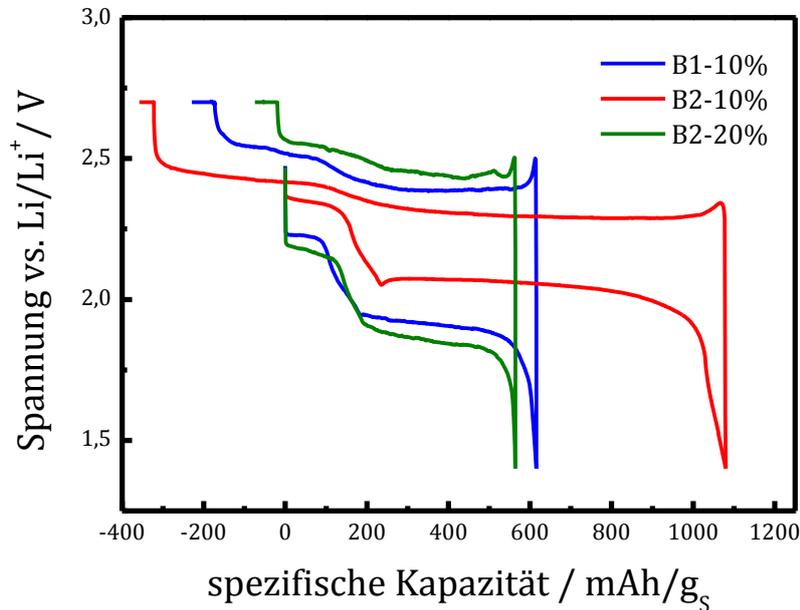


Abb. 73: Vergleich der Entlade-/Ladekurven der Kathoden 2 B1-10%, 2 B2-10% und 4 B2-20%. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

4.4.4 Vergleich der Kathoden mit SuperPLi als Leitadditiv

Anschließend sollen die zuvor besprochenen Kathoden B1-10%, B1-20%, B1-10%HV, B1-R, B1-S, B2-10% und B2-20%, die den Kohlenstoff SuperPLi als Leitadditiv beinhalten, miteinander verglichen werden. Dazu ist in Tabelle 16 eine Auflistung von verschiedenen Daten dieser Kathoden aufgeführt.

Aus diesen Daten lassen sich nun Rückschlüsse auf den Einfluss der Kathodenmorphologie auf das elektrochemische Verhalten der verschiedenen Kathoden ziehen. So könnte beispielsweise die geringe Überspannung der Kathoden B1-10%HV und B2-10% dadurch zustande kommen, dass sie im Vergleich mit den anderen Kathoden eine deutlich stärkere Rissbildung aufweisen. Dabei könnte diese offene Porosität die Bildung einer passivierenden Decksicht aus den isolierenden Verbindungen Li_2S_2 und Li_2S auf der Kathodenoberfläche verringern. Ebenso könnte dies eine gleichmäßigere Verteilung des Elektrolyten in der Kathode unterstützen und so zu einem geringeren Widerstand der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt führen. Diese verbesserte Elektrolytverteilung innerhalb der Kathode könnte ebenfalls dazu beitragen, dass beim Entladen deutlich mehr Schwefel in den Kathoden angesprochen wird. So erreichen die Kathoden die hohen

Experimentelle Ergebnisse

Entladekapazitäten von 1200 mAh/g_s und ca. 1000 mAh/g_s. Zusätzlich würde dies den rapiden Kapazitätsverlust dieser Kathoden während des Zyklisierens erklären. Aufgrund der vielen Risse könnten die löslichen Polysulfide besser mit dem Elektrolyten aus der Kathode ausgeschwemmt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Kathoden B1-R, B1-S und B2-20% mit wenig oder keinen Rissen ein schlechteres Zyklisierungsverhalten. Die Kathoden B1-R und B1-S haben mit 500 Ah/g_s und 450 mAh/g_s, die während der 50 Zyklen auf 200 mAh/g_s und 130 mAh/g_s abfallen; deutlich kleinere Entladekapazitäten. Weiterhin haben die beiden Kathoden mit ca. 70% bis 75% die niedrigsten Effizienzen. Die Kathode B2-20% erreicht zwar mit anfänglichen Entladekapazitäten von 550 mAh/g_s durchschnittliche Werte. Jedoch brechen hier die meisten Testzellen schon nach wenigen Zyklen zusammen.

Es kann jedoch kein Zusammenhang zwischen der Bildung der SuperPLi-Binder-Kugeln und dem Netzwerk aus SuperPLi und Binder mit dem elektrochemischen Verhalten der Kathoden gefunden werden. Ähnlich ist es mit dem Auftreten der Spannungsspitzen in den Entlade-/Ladepkurven. Auffällig dabei ist jedoch, dass die Kathode B1-10%HV als einzige dieser Kathoden keine Spannungsspitze in der Ladepkurve besitzt.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 16 : Vergleich der einzelnen Kathoden mit SuperPLi als Leitadditiv

Name	B1-10%	B1-20%	B1-10%HV	B1-R	B1-S	B2-10%	B2-20%
Beschichtungsmethode	Rakeln	Rakeln	Rakeln	Rakeln	Sprühen	Rakeln	Rakeln
Binder	Solef 1013	Solef 1013	Solef 1013	Solef 1013	Solef 1013	Solef 6020	Solef 6020
Morphologie	Kugeln	Kugeln + Netzwerk	Kugeln + Netzwerk	Kugeln + Netzwerk	Kugeln + Netzwerk	Kugeln	Kugeln + Netzwerk
Häufigkeit Risse	mittel	mittel	stark	wenig	keine	stark	keine
Kapazität / mAh/gs (1. bzw. 2. Zyklus → 50. Zyklus)	>600 → 560	>900 → 500	1200 → >400	500 → 200	>450 → 130	<1000 → 560	550 → 400
Plateau-Lage / V	Entladung	2,30 / 2,00	2,35 / 2,09	2,33 / 2,05	2,33 / 2,05	2,35 / 2,07	2,19 / 2,02
	Ladung	2,23 / 1,90 2,39 / 2,50 / 2,54	2,32 / 2,45	2,25 / 2,40	2,31 / 2,39	2,29 / 2,38	2,32 / 2,45
Überspannung	groß	mittel	klein	mittel	mittel	klein	groß
Effizienz / %	70 → 85	85	79 → 92	70 → 75	72 → 76	76 → 86	84 → 87
Spannungsspitzen	Entladung	Ja (mittel)	Ja (stark)	Nein	Nein	Ja (stark)	Nein
	Ladung	Ja (stark)	Ja (mittel)	Nein	Ja (stark)	Ja (stark)	Ja (stark)
Reproduzierbarkeit der einzelnen Kathoden	Sehr gut	Sinkt mit Zyklenzahl	gut	Sinkt mit Zyklenzahl	gut	gut	Sehr schlecht

4.5 Kathoden hergestellt mit CMK-Kohlenstoff

Als nächstes werden die Kathoden, hergestellt mit einem CMK-Kohlenstoff als Leitadditiv, PVDF Solef 1013 als Binder und einem Schwefelanteil von 50%, besprochen. Dazu gehören die Kathoden CMK-3-A, CMK-3-B; CMK-8; CMK-3+S und CMK-8+S. Dabei ergibt sich der Name der Kathode aus dem verwendeten CMK-Kohlenstoff, hier CMK-3 oder CMK-8. Der CMK-Kohlenstoff wurde dabei vorher entweder mit Schwefel gemischt oder mit Schwefel infiltriert. Die mit Schwefel infiltrierten Proben sind mit dem Kürzel „+S“ versehen. Die CMK-3-A Kathode hat dabei das CMK/SuperPLi Mischungsverhältnis wie die Kathode CMK-8 und die Kathode CMK-3-B hat das CMK/SuperPLi Mischungsverhältnis wie die Kathode CMK-3+S.

4.5.1 Kathode CMK-3-A

4.5.1.1 Aufbau der Kathode CMK-3-A

In Abb. 74 ist die Oberfläche der Kathode CMK-3-A bei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. In Abb. 74 A sieht man, dass die Oberfläche der Kathode CMK-3-A aus vielen kleinen Partikeln besteht und mehrere Löcher aufweist. Durch eine stärkere Vergrößerung in Abb. 74 B kann man nun deutlich zwischen den CMK-3 Partikeln und den SuperPLi Partikeln unterscheiden. Die kleineren SuperPLi Partikel setzen sich dabei zwischen die CMK-3 Partikel und verbinden diese miteinander.

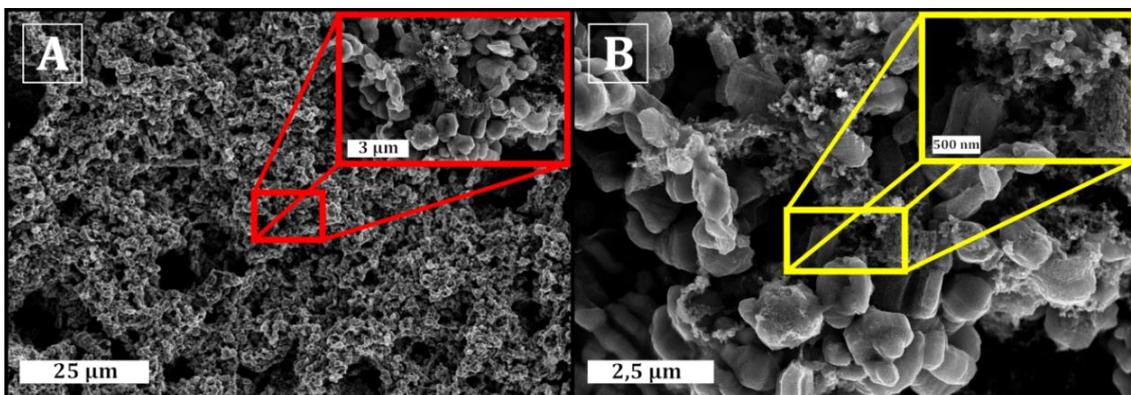


Abb. 74: HREM-Aufnahme der Kathode CMK-3-A

Experimentelle Ergebnisse

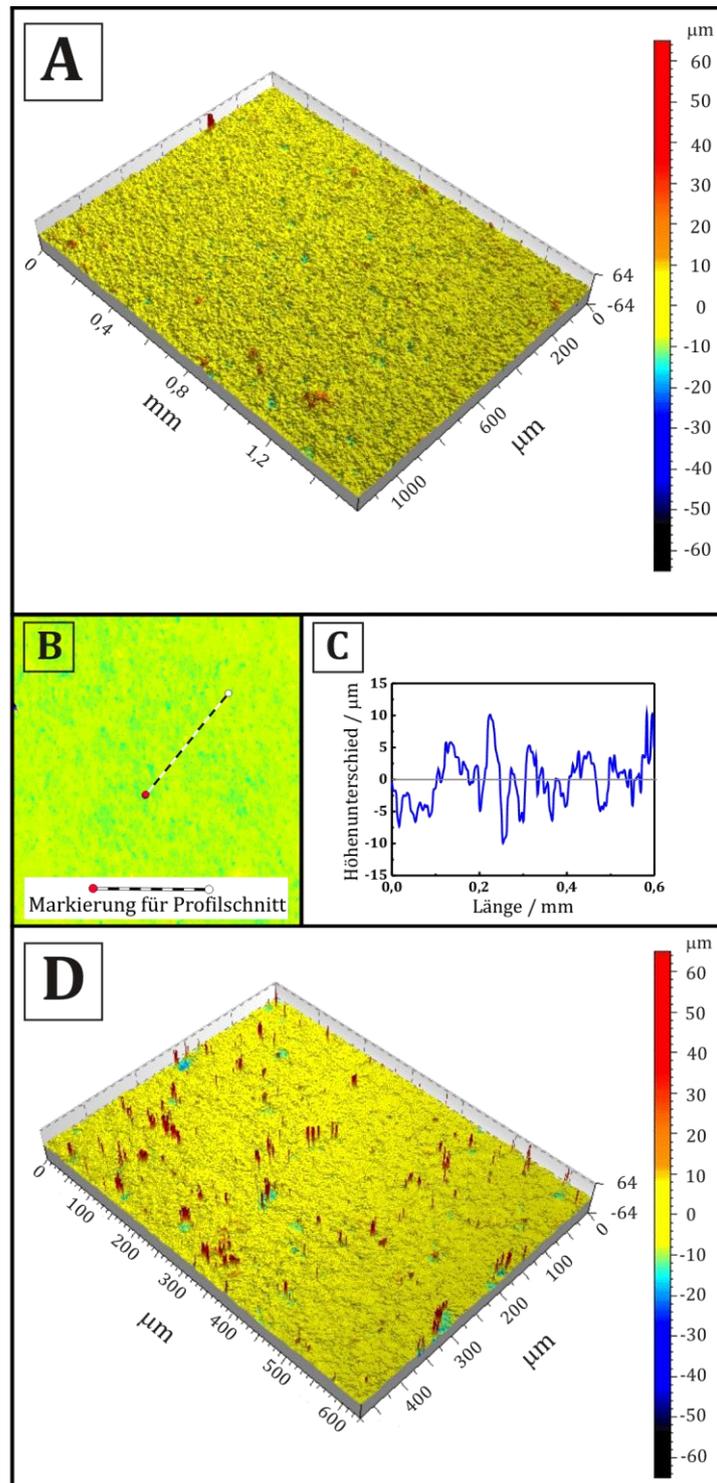


Abb. 75: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode CMK-3-A

Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 75 sind Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der Kathode CMK-3-A gezeigt. Die so aufgenommenen Topographie-Aufnahmen mit 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung zeigen nur wenige Löcher, als türkisfarbene Bereiche gekennzeichnet, und Erhebungen, als orangefarbene Bereiche gekennzeichnet. Die Messung bei 50-facher Vergrößerung weist dabei viele Messartefakte auf, die als rote Linien gekennzeichnet sind. Durch einen Profilschnitt der Oberfläche (B und C) wird sichtbar, dass die Unebenheiten auf der Oberfläche eine maximale Größe von $\pm 10 \mu\text{m}$ aufweisen.

4.5.1.2 GCPL-Messungen der Kathode CMK-3-A

In Abb. 76 sind nun die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode CMK-3-A gezeigt.

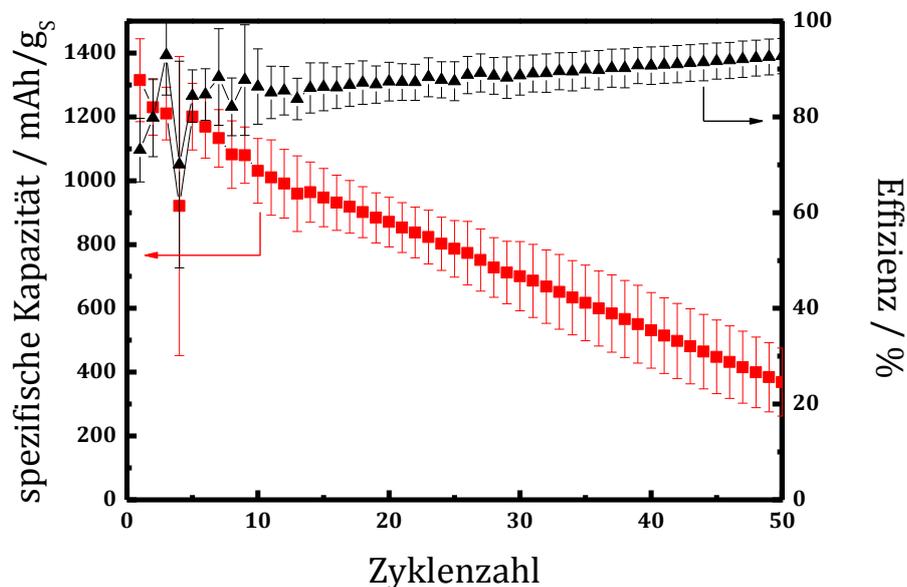


Abb. 76: Entladekapazität und Effizienz der Kathode CMK-3-A. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Kathode CMK-3-A erreicht im ersten Zyklus eine Entladekapazität von über 1300 mAh/g_s. Jedoch zeigen diese Kathoden mit zunehmender Zyklenzahl einen starken Kapazitätsverlust. So werden nach den 50 Zyklen nur noch ca. 380 mAh/g_s erhalten. Dies ist ein Verlust von fast 1000 mAh/g_s innerhalb der ersten 50 Zyklen. Anhand der

Experimentelle Ergebnisse

Fehlerbalken fällt auf, dass es innerhalb der ersten 5 Zyklen zu starken Schwankungen in den Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden der Reihe CMK-3-A kommen kann. Die Effizienz der Kathoden liegt zu Beginn bei ca. 72%, verbessert sich jedoch im Laufe der Zyklisierung auf ca. 92%.

Die dazugehörigen Entlade-/Ladepkurven einer Kathode der Reihe CMK-3-A sind in Abb. 77 gezeigt.

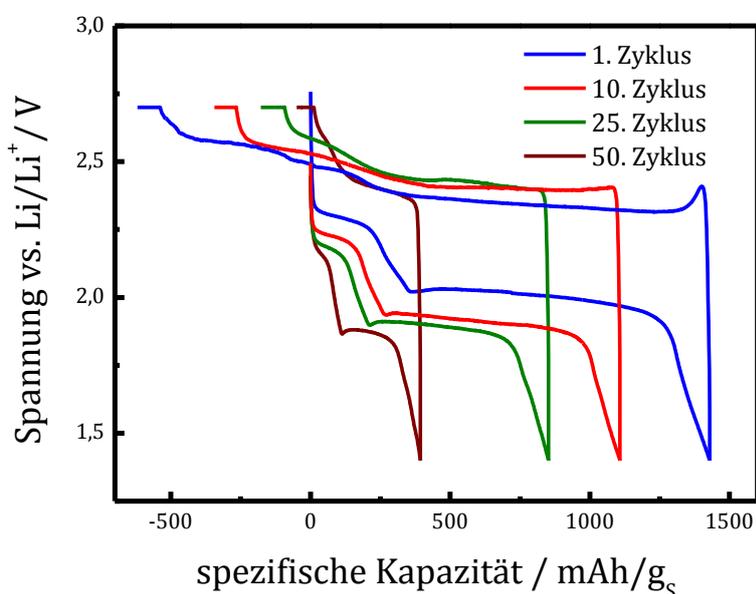


Abb. 77: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 3 CMK3-A bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Alle Entladekurven der Kathode CMK-3-A zeigen zwei Plateaus. Dabei sinken die Plateaus im ersten Zyklus von 2,29 V bzw. 2,02 V auf 2,15 V bzw. 1,87 V im 50. Zyklus ab. Weiterhin verstärkt sich die Spannungsspitze vor dem zweiten Entladeplateau mit steigender Zyklenzahl. Die Ladepkurven zeigen jedoch ein komplizierteres Verhalten. Die Ladepkurve des ersten Zyklus besitzt insgesamt drei Plateaus, bei ca. 2,34 V, 2,47 V und 2,57 V. Im 10. und 25. Zyklus dagegen treten nur noch 2 Plateaus auf. Deren Spannungslage besitzt ihr Maximum im 25. Zyklus bei 2,43 V und 2,57 V. Im 50. Zyklus findet sich dann nur noch ein Plateau bei ca. 2,40 V. Nach diesem Plateau setzt bis zur Abbruchspannung ein kontinuierlicher Spannungsanstieg ein. Weiterhin verschwindet die im ersten Zyklus vorhandene Spannungsspitze mit steigender Zyklenzahl.

4.5.2 Kathode CMK-3-B

4.5.2.1 Aufbau der Kathode CMK-3-B

In Abb. 78 ist die HREM-Aufnahme der Oberfläche der Kathode CMK-3-B gezeigt.

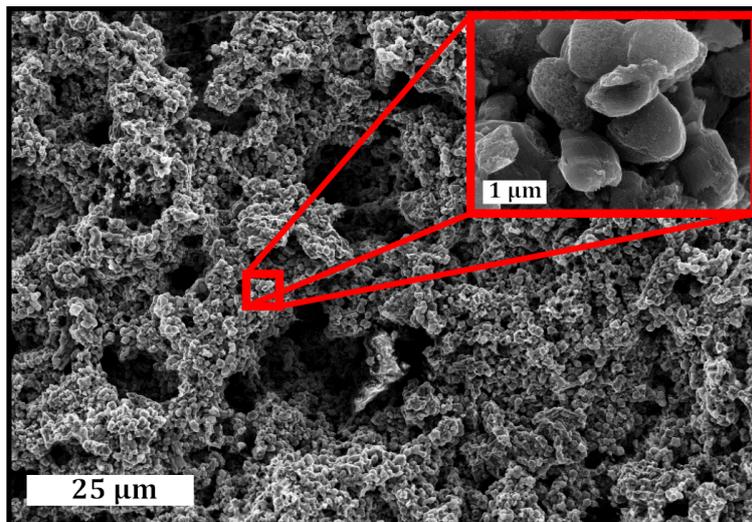


Abb. 78: HREM-Aufnahme der Kathode CMK-3-B

Wie bei der Kathode CMK-3-A erkennt man auch bei der Kathode CMK-3-B, dass sie aus vielen kleinen Partikeln aufgebaut ist. Durch eine stärkere Vergrößerung sind die einzelnen CMK-3 Partikel gut zu erkennen. Jedoch ist bei der Kathode CMK-3-B der SuperPLi-Anteil deutlich geringer als bei der Kathode CMK-3-A und so sind auch nur wenige SuperPLi Partikel zu sehen. Auch bei den Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abb. 79 ist der Unterschied zur Kathode CMK-3-A zu erkennen.

Experimentelle Ergebnisse

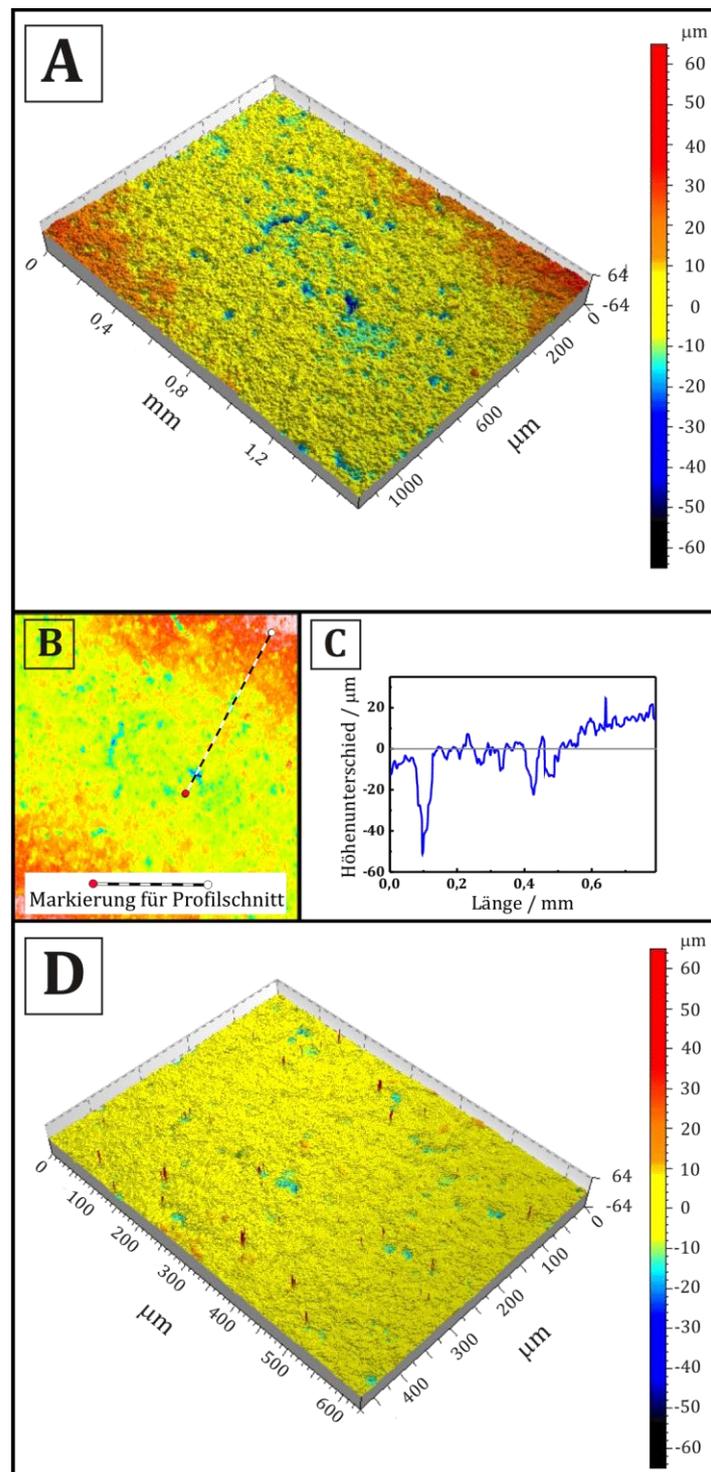


Abb. 79: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode CMK-3-B

Experimentelle Ergebnisse

Die Topographie-Aufnahmen mit 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung zeigen mehr Unebenheiten auf der Oberfläche. Ebenfalls weisen diese Unebenheiten eine größere Abweichung von der Oberfläche auf. Dies zeigen die blauen Bereiche für Löcher und die roten Bereiche für Erhebungen. Mittels eines Profilschnitts (B und C) erkennt man, dass die Erhebungen eine Größe von knapp 30 μm erreichen und die Löcher bis zu ca. 50 μm tief sind.

4.5.2.2 GCPL-Messungen der Kathode CMK-3-B

In Abb. 80 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen für die ersten 50 Zyklen der Kathode CMK-3-B gezeigt.

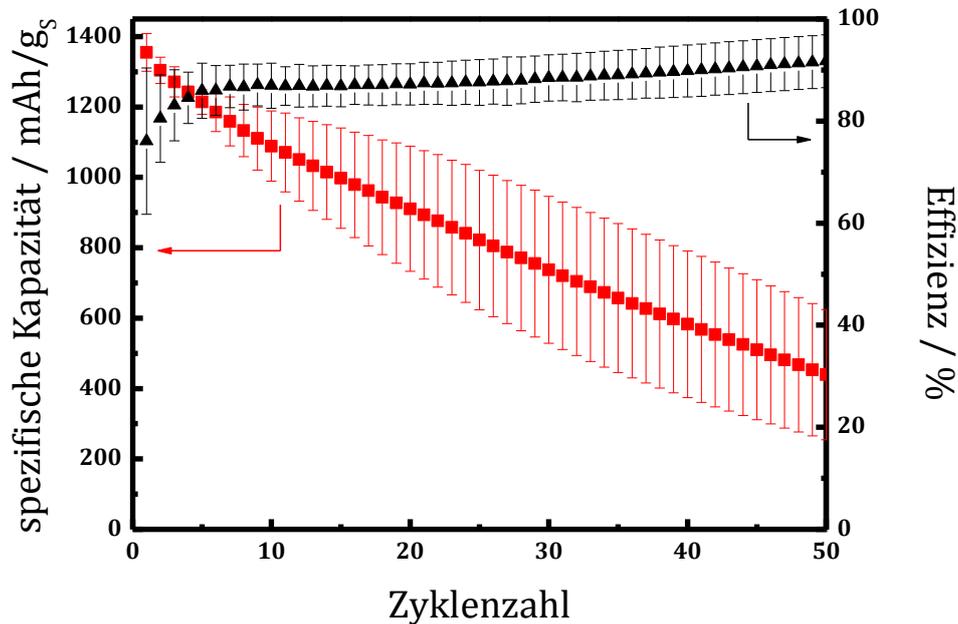


Abb. 80: Entladekapazität und Effizienz der Kathode CMK3-B.
Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Kathode CMK-3-B erreicht in den ersten Zyklen Entladekapazitäten von über 1300 mAh/g_s. Diese fallen jedoch im Laufe der Zyklisierung immer weiter ab, so dass nach 50 Zyklen nur noch knapp über 400 mAh/g_s erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit der

Experimentelle Ergebnisse

Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden der Reihe CMK-3-B ist bis zum fünften Zyklus sehr gut. Bei höheren Zyklenzahlen beginnen jedoch die Entladekapazitäten immer mehr voneinander abzuweichen. Die Effizienz der Kathode liegt im ersten Zyklus bei ca. 76% und steigert sich bis zum 50. Zyklus auf 92%.

In Abb. 81 sind die dazugehörigen Entlade-/Ladepkurven einer Kathode CMK-3-B vom 1., 10., 25. und 50. Zyklus gezeigt. Alle Entladekurven weisen zwei Plateaus auf. Im ersten Zyklus liegen diese bei 2,34 und 2,07 V und sinken bis zum 50. Zyklus auf 2,26 V und 1,97 V herab. Die Ladepkurven zeigen ebenfalls zwei Plateaus. Die Plateaus im ersten Zyklus liegen bei ca. 2,27 V und 2,43 V. Sie verschieben sich jedoch zu höheren Spannungen und liegen im 10. Zyklus bei 2,39 V und 2,49 V. In den Zyklen 25 und 50 dagegen sind keine Plateaus mehr zu erkennen. Vielmehr kommt es hier während des Ladevorganges zu einem kontinuierlichen Spannungsanstieg.

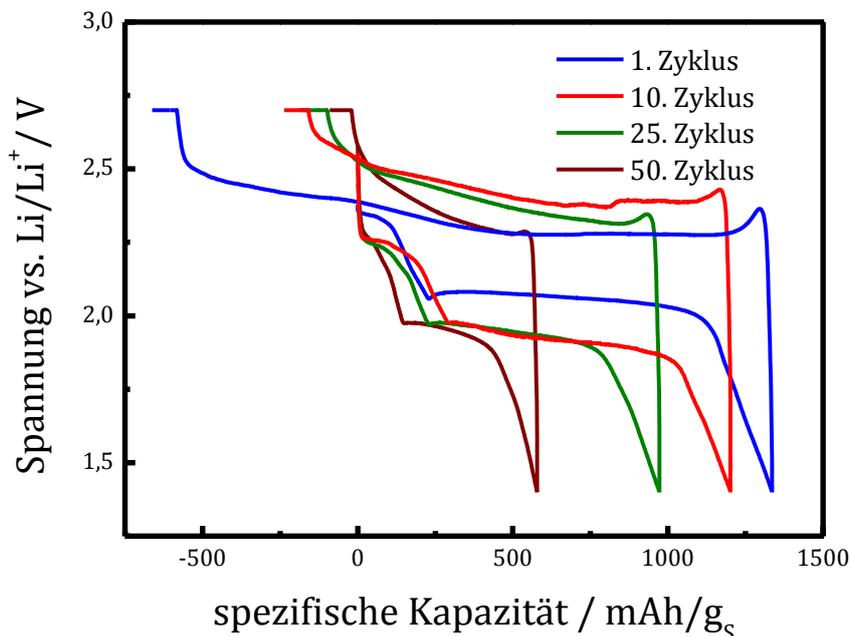


Abb. 81: Entlade-/Ladepkurven der Kathode 4 CMK3-B bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Sowohl die Entlade- als auch die Ladepkurve weisen eine Spannungsspitze auf. Deren Intensität nimmt jedoch mit steigender Zyklenzahl ab.

4.5.3 Kathode CMK-8

4.5.3.1 Aufbau der Kathode CMK-8

Die Abb. 82 zeigt die Oberfläche der Kathode CMK-8. Dabei sind viele Löcher in ihrer Oberfläche zu sehen.

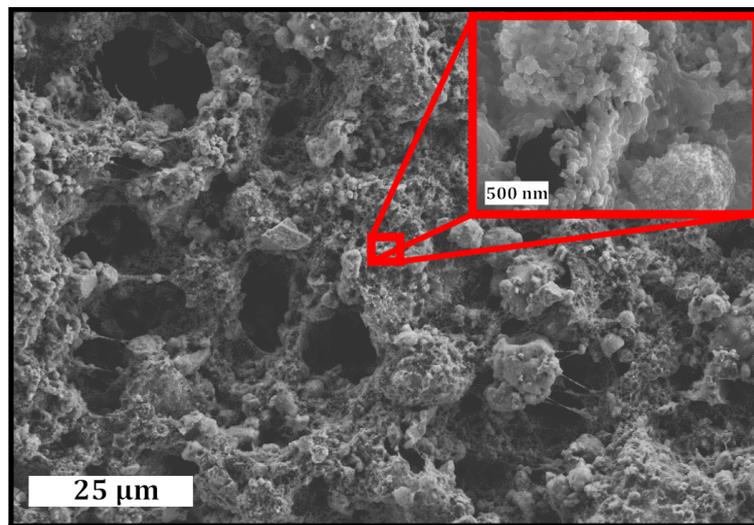


Abb. 82: HREM-Aufnahme der Kathode CMK-8

Aufgebaut ist sie aus vielen verschiedenen großen Partikeln. Durch eine stärkere Vergrößerung sind die CMK-8 Partikel besser von den SuperPLi Partikeln zu unterscheiden.

Mit Hilfe der Konfokalmikroskopie- Aufnahmen in Abb. 83 lässt sich die Beschaffenheit der Oberfläche näher betrachten. Dazu zeigen die Topographie-Aufnahmen mit 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung viele Löcher, als türkise und blaue Bereiche markiert, sowie einige Erhebungen, als orange und rote Bereiche markiert. Ein Profilschnitt der Kathode ergibt, dass die Löcher eine Tiefe von bis zu 30 µm aufweisen und die Erhebungen ca. 15 µm hoch sind.

Experimentelle Ergebnisse

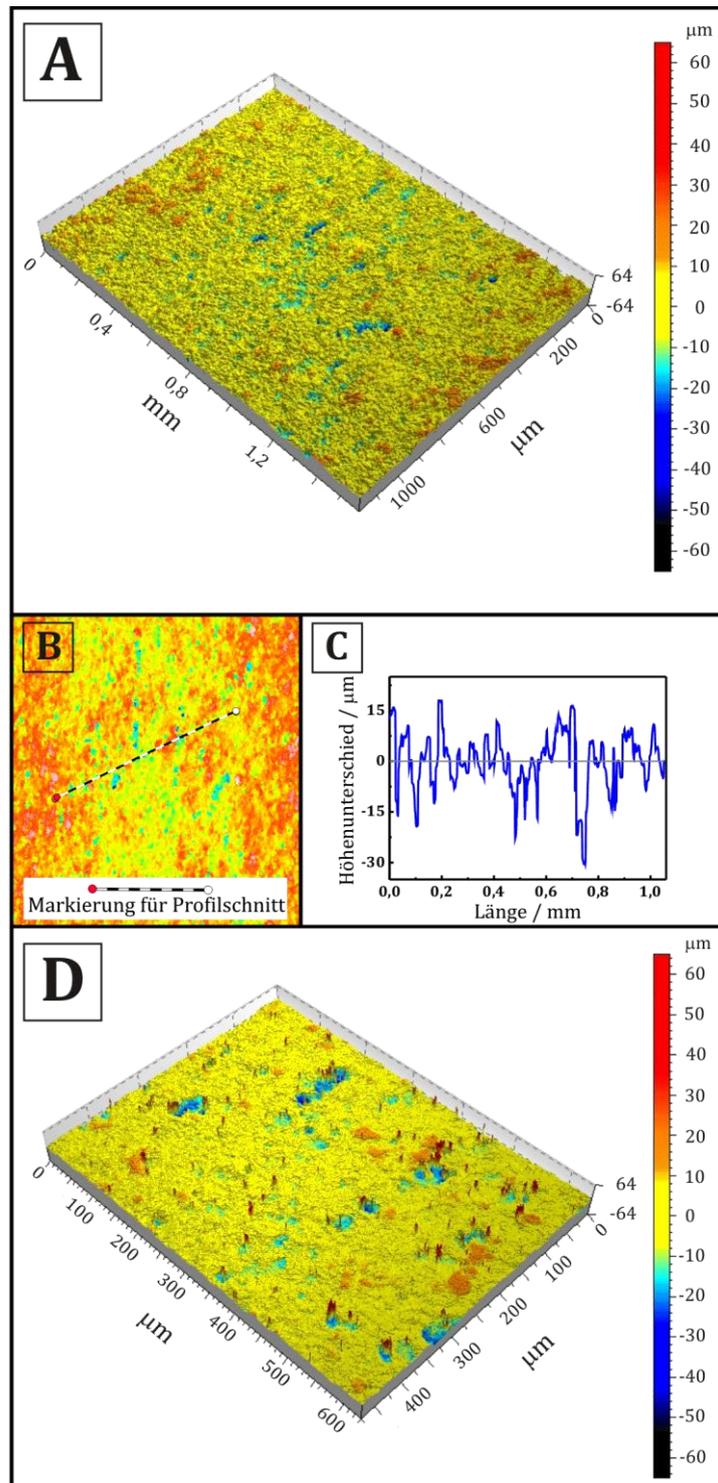


Abb. 83: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode CMK-8

Experimentelle Ergebnisse

4.5.3.2 GCPL-Messungen der Kathode CMK-8

In Abb. 84 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode CMK-8 für die ersten 50 Zyklen gezeigt.

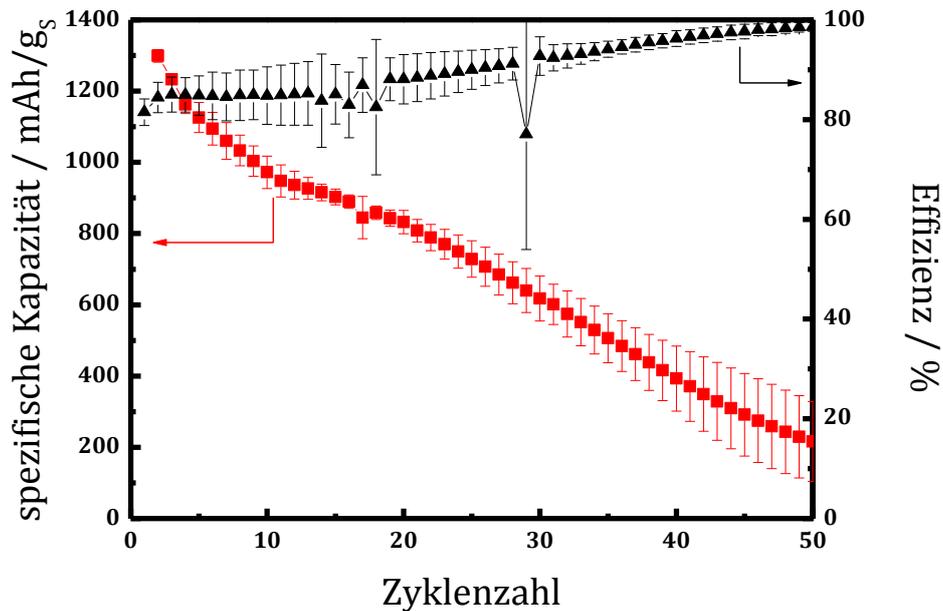


Abb. 84: Entladekapazität und Effizienz der Kathode CMK-8. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Die Kathode CMK-8 besitzt im ersten Zyklus eine Entladekapazität von knapp 1300 mAh/g_s. Diese verringert sich jedoch im Laufe der Zyklisierung so stark, dass im Mittel nach 50 Zyklen nur noch etwas über 200 mAh/g_s erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kathoden der Reihe CMK-8 ist bis zum Zyklus 20 sehr gut, danach beginnen die Entladekapazitäten der Kathoden stärker zu variieren. Die Effizienz der Kathode beträgt im ersten Zyklus ca. 81% und verbessert sich bis zum 50. Zyklus auf 98%.

In Abb. 85 sind die dazugehörigen Entlade-/Ladepkurven des 1., 10., 25. und 50. Zyklus einer Kathode der Reihe CMK-8 gezeigt. Die dort gezeigten Entladekurven weisen alle zwei Plateaus auf. Im ersten Zyklus liegen diese bei 2,32 V und 2,09 V. Mit zunehmender Zykluszahl fallen die Entladespannungen herab und erreichen im 50. Zyklus noch 2,27 V

Experimentelle Ergebnisse

und 1,94 V. Ein komplizierteres Verhalten zeigen die Ladekurven. Hier besitzt die Ladekurve des ersten Zyklus insgesamt drei Plateaus, bei 2,27 V, 2,34 V und 2,38 V. Der 10. und 25. Zyklus weisen aber nur noch 2 Plateaus auf. Im 10. Zyklus steigt dabei die benötigte Ladespannung auf 2,33 V und 2,39 V an. Bis zum 25. Zyklus dagegen fällt sie auf 2,31 V und 2,40 V herab. Im 50. Zyklus ist dann kein Ladeplateau mehr zu erkennen. Hier steigt die Ladespannung vielmehr kontinuierlich an, bis sie die Abbruchspannung erreicht hat.

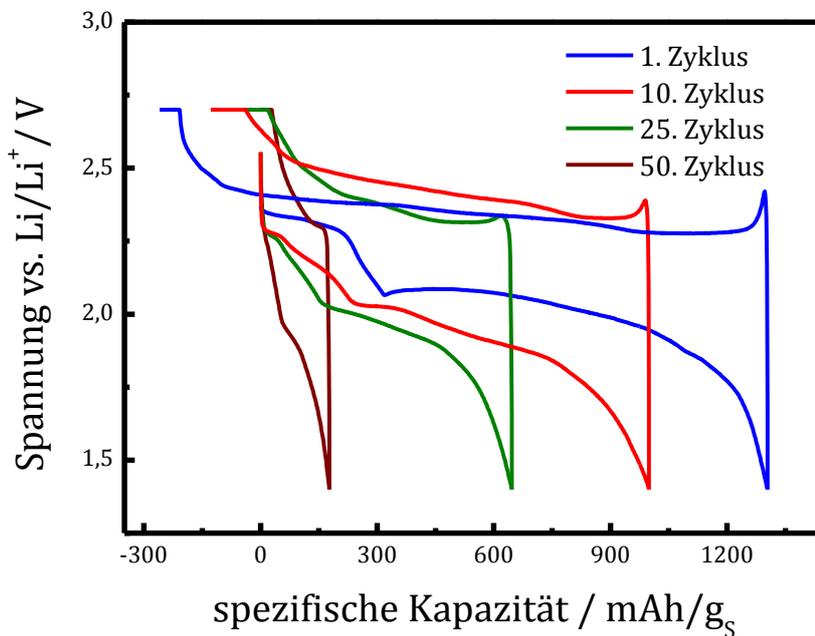


Abb. 85: Entlade-/Ladekurven der Kathode 4 CMK-8 bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Sowohl die Entlade- als auch die Ladekurve weisen eine Spannungsspitze auf. Deren Intensität nimmt jedoch mit steigender Zyklenzahl ab.

4.5.4 Kathode CMK-3+S

4.5.4.1 Aufbau der Kathode CMK-3+S

Die HREM-Aufnahme in Abb. 86 zeigt, dass die Oberfläche der Kathode CMK-3+S verschieden große Löcher besitzt. Die Öffnungen der Löcher können dabei einen Durchmesser von ca. 1 μm bis hin zu mehreren μm haben (A).

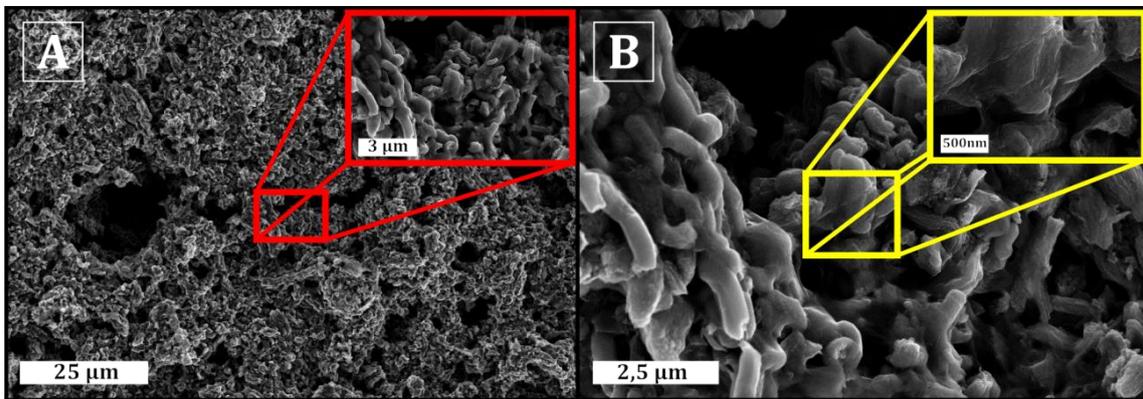


Abb. 86: HREM-Aufnahme der Kathode CMK-3+S

Erst durch eine stärkere Vergrößerung der Probe lassen sich die einzelnen CMK-3 Partikel erkennen (B). Dabei bilden die CMK-3 Partikel in diesem Fall ca. 2 μm lange Stäbchen. Die Änderung der CMK-3 Partikel wird vermutlich durch die thermische Behandlung bei der Schwefelinfiltration hervorgerufen.

Mittels der Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abb. 87 kann nun eine bessere Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode CMK-3+S getroffen werden. Die Topographie-Aufnahmen bei 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung zeigen nur wenige Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche. So lassen sich nur wenige Vertiefungen die als türkise Bereiche markiert sind, sowie Erhebungen, die als orange Bereiche markiert sind, erkennen. Durch einen Profilschnitt (B und C) werden Löcher von einer Tiefe bis zu ca. 30 μm und Erhebungen mit einer Größe von ca. 10 μm gemessen.

Experimentelle Ergebnisse

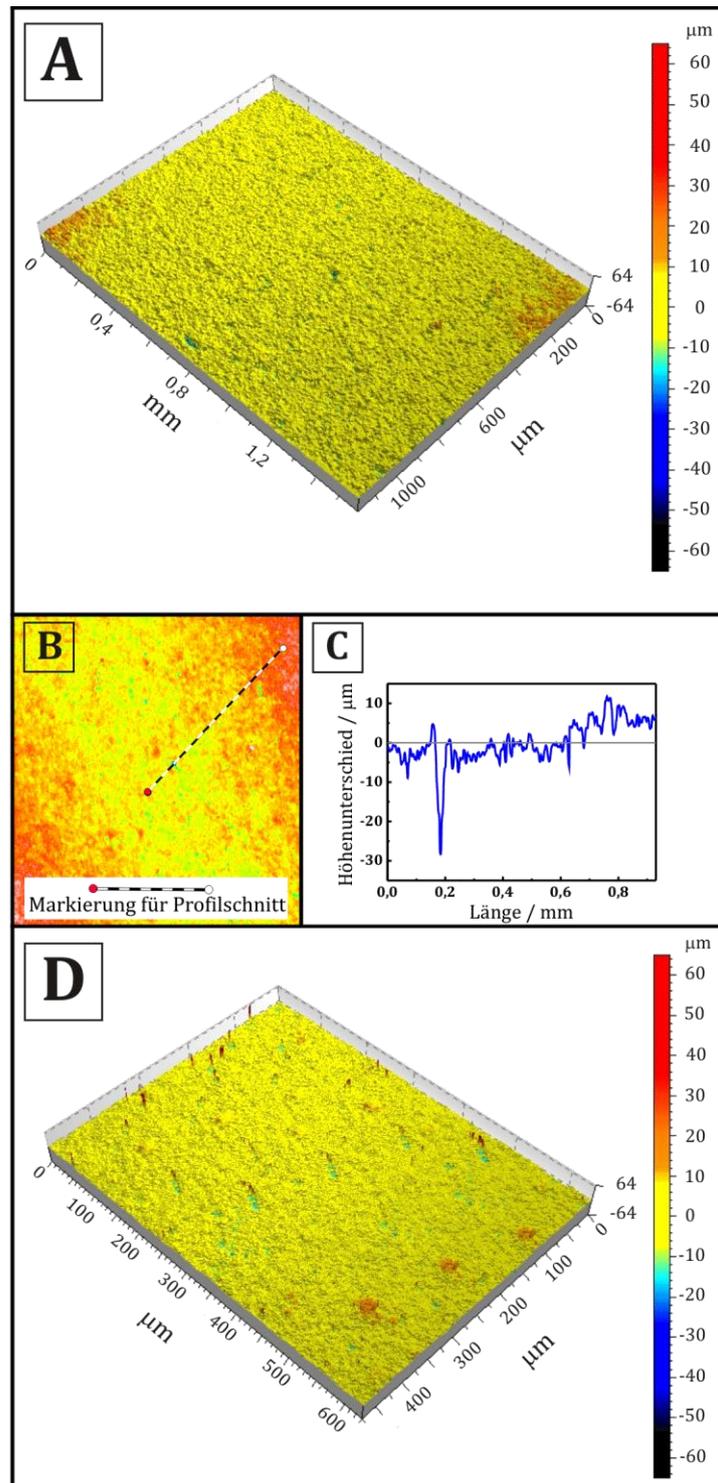


Abb. 87: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode CMK-3+S

Experimentelle Ergebnisse

4.5.4.2 GCPL-Messungen der Kathode CMK-3+S

In Abb. 88 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode CMK-3+S der ersten 50 Zyklen gezeigt.

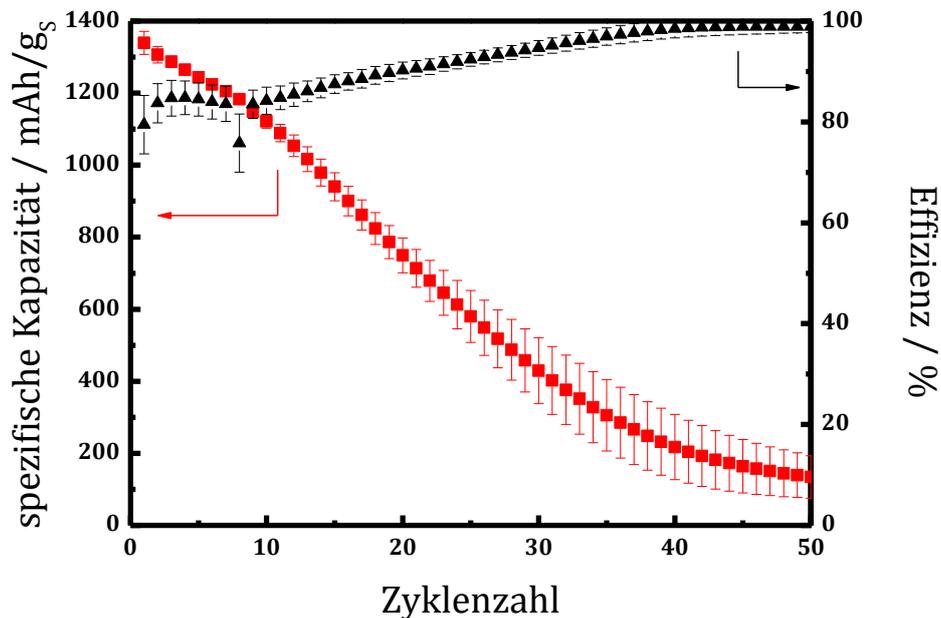


Abb. 88: Entladekapazität und Effizienz der Kathode CMK3+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Im ersten Zyklus erreicht die Kathode CMK-3+S Entladekapazitäten von über 1300 mAh/g_s. Diese sind jedoch nach 50 Zyklen auf knapp über 100 mAh/g_s abgesunken. Weiterhin fällt auf, dass nach ca. 10 Zyklen die Reproduzierbarkeit der Entladekapazitäten der einzelnen Kathoden der Reihe CMK-3+S beginnt abzunehmen. Die Effizienz liegt zu Beginn der Messung bei 79% und steigert sich bis zum 50. Zyklus auf 99%.

In Abb. 89 sind die Entlade-/Ladepkurven einer Kathode der Reihe CMK-3+S des 1., 10., 25. und 50. Zyklus gezeigt. Die Spannung der beiden Entladeplateaus des ersten Zyklus von 2,34 V bzw. 2,11 V fallen mit zunehmender Zykluszahl ab. Im 25. Zyklus betragen die Entladespannungen noch 2,32 V bzw. 2,07 V. Bis zum 50. Zyklus hat sich das erste

Experimentelle Ergebnisse

Entladeplateau jedoch so stark verkürzt, dass es nicht mehr erkennbar ist. Das zweite Ladeplateau liegt nun bei Spannungen von ca. 2,03 V.

Die Ladekurven des 1. und 10. Zyklus zeigen zwei Ladeplateaus. Diese liegen bei ca. 2,23 V und 2,38 V. Mit höheren Zyklenzahlen verändert sich jedoch die Ladekurve. Im 25. und 50. Zyklus erkennt man nur noch ein Ladeplateau. Dieses liegt ungefähr bei 2,22 V. Anschließend bildet sich kein Plateau mehr aus, sondern es kommt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis zur Abbruchspannung.

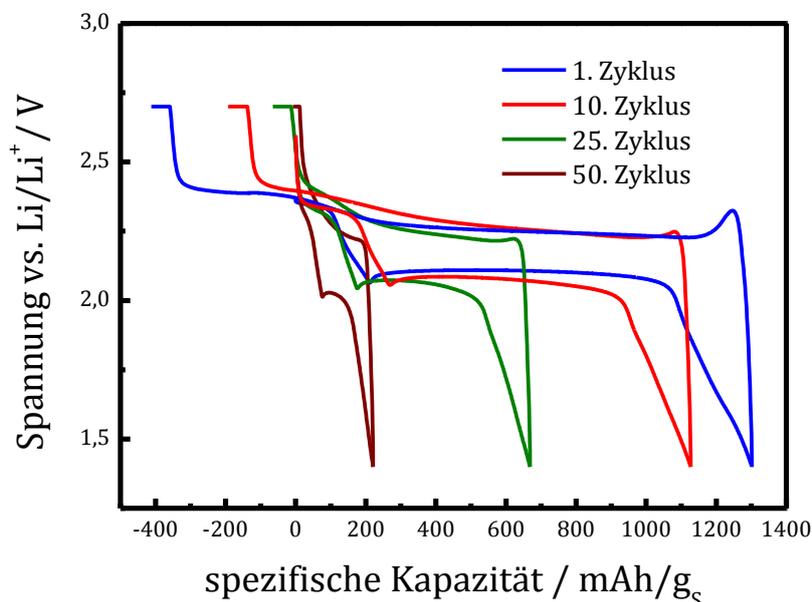


Abb. 89: Entlade-/Ladekurven der Kathode 1 CMK3+S bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Sowohl in der Entlade- als auch in der Ladekurve findet sich eine Spannungsspitze. Die Spannungsspitze vor dem zweiten Entladeplateau bleibt während der 50 Zyklen erhalten. Im Gegensatz zu der Ladekurve. Die hier vor dem ersten Ladeplateau auftretende Spannungsspitze verliert mit steigender Zyklenzahl an Intensität und ist im 50. Zyklus nicht mehr zu erkennen.

4.5.5 Kathode CMK-8+S

4.5.5.1 Aufbau der Kathode CMK-8+S

Die HREM-Aufnahme in Abb. 90 zeigt die Oberfläche der Kathode CMK-8+S. Die Oberfläche weist mehrere Löcher auf. Deren Durchmesser liegt dabei zwischen ca. 1 μm – 10 μm .

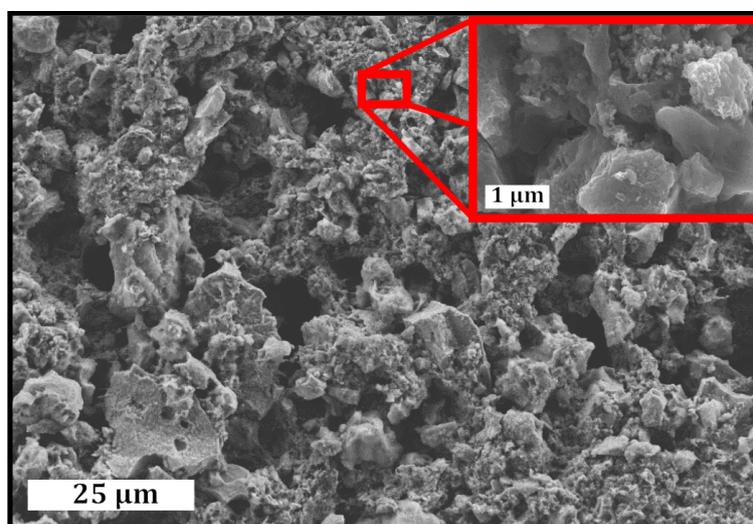


Abb. 90: HREM-Aufnahme der Kathode CMK-8+S

Die Kathode ist aus unterschiedlich großen Partikeln aufgebaut. Durch eine stärkere Vergrößerung lassen sich die SuperPLi Partikel deutlich von den CMK-8 Partikeln unterscheiden. Dabei fällt auf, dass die Größe der CMK-8 Partikel zwischen ca. 1 μm – 10 μm schwanken.

Die in Abb. 91 gezeigten Konfokalmikroskopie-Aufnahmen geben ein genaueres Bild der Oberflächenbeschaffenheit der CMK-8+S Kathode wieder. In den Topographie-Aufnahmen mit 20-facher (A) und 50-facher (D) Vergrößerung sieht man, dass die Oberfläche mehr Löcher als Erhebungen besitzt. Ein Profilschnitt der Kathodenoberfläche (B und C) zeigt, dass die Löcher eine Tiefe von bis zu 35 μm und die Erhebungen eine Höhe von bis zu 16 μm erreichen.

Experimentelle Ergebnisse

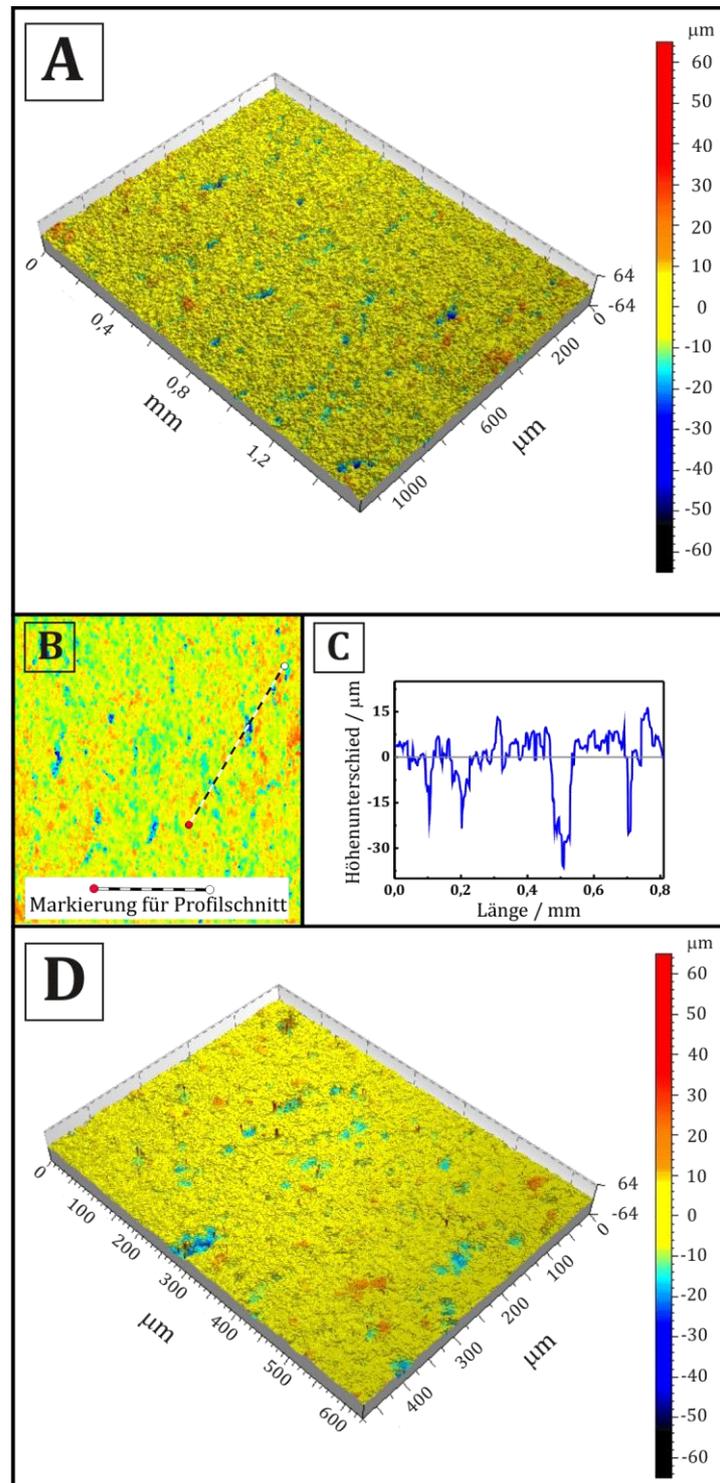


Abb. 91: Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung (A), Profilschnitt (B+C) und Konfokalmikroskopie-Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung (D) der Kathode CMK-8+S

Experimentelle Ergebnisse

4.5.5.2 GCPL-Messungen der Kathode CMK-8+S

In Abb. 92 sind die Entladekapazitäten sowie die Effizienzen der Kathode CMK-8+S der ersten 50 Zyklen gezeigt.

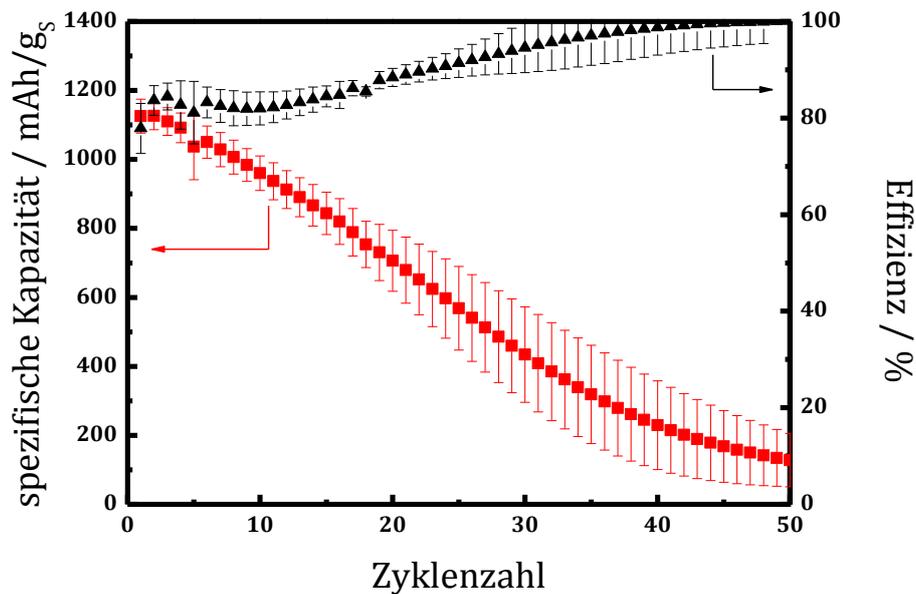


Abb. 92: Entladekapazität und Effizienz der Kathode CMK-8+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

In den ersten Zyklen erreicht die Kathode CMK-8+S Entladekapazitäten von über 1100 mAh/g_s. Diese sinken jedoch im Laufe der Zyklisierung auf knapp über 100 mAh/g_s ab. Zusätzlich verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit der Entladekapazitäten der einzelnen Elektroden mit steigender Zykluszahl. Die Effizienz der Kathoden liegt im ersten Zyklus bei ca. 77% und verbessert sich bis zum 40. Zyklus auf 99%.

In Abb. 93 sind die Entlade-/Ladepkurven einer Kathode der Reihe CMK-8+S des 1., 10., 25. und 50. Zyklus gezeigt. Die Entladekurven weisen jeweils zwei Entladeplateaus auf. Im ersten Zyklus liegen diese bei ca. 2,34 V und 2,08 V. Im Laufe der Zyklisierung verringert sich jedoch die erhaltene Entladespannung und im 50. Zyklus liegen die Plateaus nur noch bei ca. 2,25 V und 1,97 V. Zusätzlich verkürzt sich das erste Entladeplateau mit steigender Zykluszahl, so dass es im 50. Zyklus nur noch schwer zu erkennen ist.

Experimentelle Ergebnisse

Die Ladekurve des ersten Zyklus besitzt ebenfalls zwei Plateaus. Deren Spannungen liegen bei ca. 2,27 V und 2,41 V. Bei den Ladekurven des 10., 25. und 50. Zyklus findet sich dagegen nur noch ein Ladeplateau. Dessen Spannung steigt im 10. Zyklus auf ca. 2,36 V an und fällt bis zum 50. Zyklus auf ca. 2,26 V ab. Im Anschluss an das Ladeplateau des 10., 25. und 50. Zyklus steigt die Ladespannung kontinuierlich bis zur Abbruchspannung an.

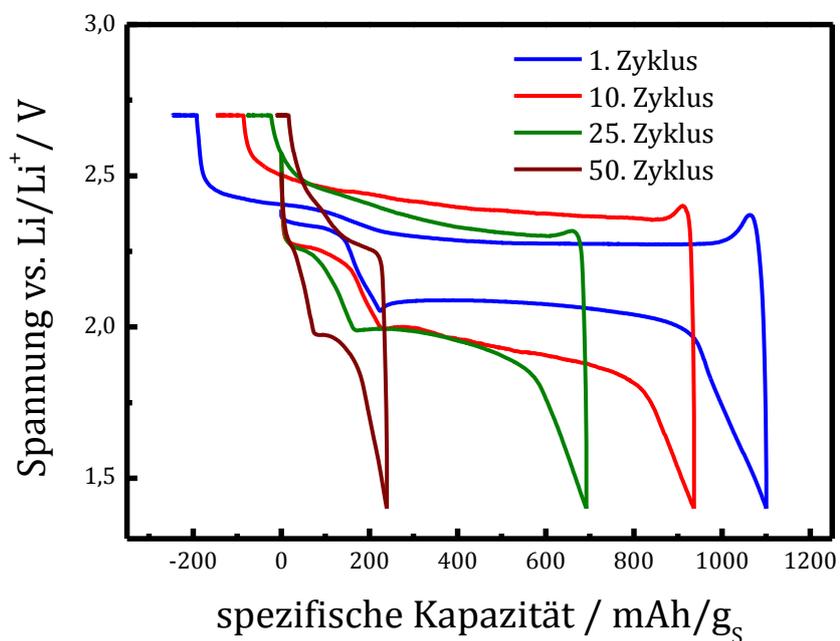


Abb. 93: Entlade-/Ladekurven der Kathode 4 CMK-8+S bei verschiedenen Zyklen. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Sowohl die Entlade- als auch die Ladekurven weisen eine Spannungsspitze auf. Deren Intensität nimmt jedoch mit steigender Zyklenzahl ab.

4.5.6 Vergleich der Kathoden mit CMK als Leitadditiv

Anschließend sollen die zuvor besprochenen Kathoden CMK-3-A, CMK-3-B, CMK-8, CMK-3+S und CMK-8+S, die den CMK Kohlenstoff als Leitadditiv verwenden, miteinander verglichen werden.

Um die Morphologie der Kathoden miteinander zu vergleichen, sind in Abb. 94 die HREM-Aufnahmen der Oberflächen der Kathoden CMK-3-A (A), CMK-3-B (B), CMK-8 (C), CMK-3+S (D) und CMK-8+S (E) bei 100-facher Vergrößerung gezeigt

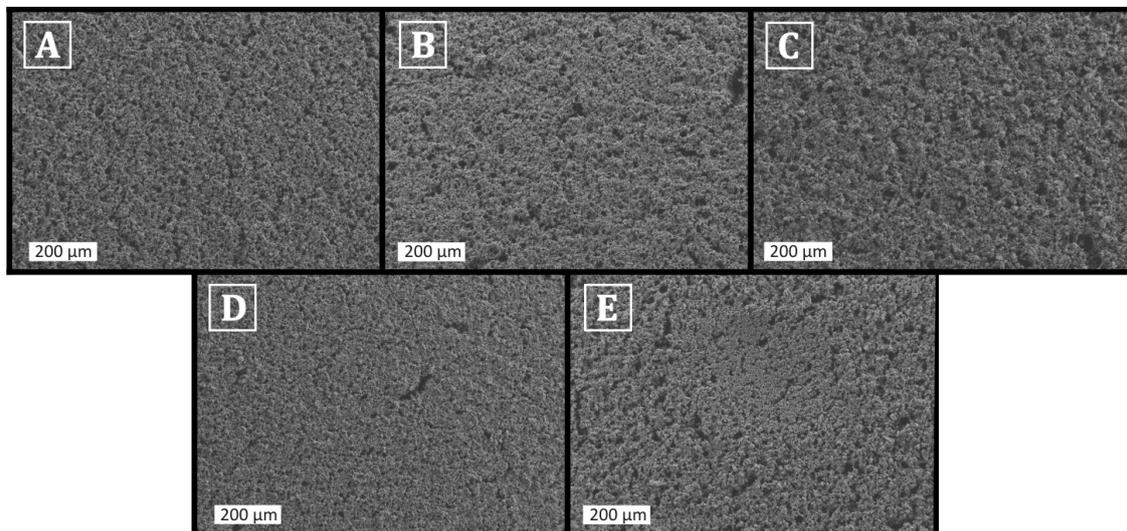


Abb. 94: Vergleich der HREM-Aufnahmen der Kathoden CMK-3-A (A), CMK-3-B (B), CMK-8 (C), CMK-3+S (D) und CMK-8+S (E) bei 100-facher Vergrößerung

Die Oberflächen der verschiedenen Kathoden ähneln einander stark. Alle Kathoden weisen mehrere Löcher bzw. kleine Risse in ihrer Oberfläche auf. Zusätzlich erkennt man bei genauerer Betrachtung der HREM-Aufnahmen, dass alle Kathoden aus Partikeln aufgebaut sind. Dabei fällt auf, dass die Partikel der Kathode CMK-8 (C) und der Kathode CMK-8+S (E) teilweise größer und ungleichmäßiger sind als die der anderen Kathoden. Durch eine stärkere Vergrößerung der Oberfläche können die einzelnen Partikel voneinander unterschieden werden. In Abb. 95 sind die HREM-Aufnahmen der Kathodenoberflächen bei 10.000-facher Vergrößerung gezeigt. Dabei werden deutliche Unterschiede der Kathoden sichtbar. So unterscheidet sich z.B. die Form der CMK-3 Partikel der Kathoden CMK-3-A (A), CMK-3-B (B) und CMK-3+S (D). Die annähernd kugelförmigen CMK-3 Partikel der Kathode CMK-3-A und CMK-3-B sind ca. 1 μm groß. Die Kathode CMK-3+S dagegen ist aus ca. 2 μm langen stäbchenförmigen CMK-3 Partikeln aufgebaut.

Experimentelle Ergebnisse

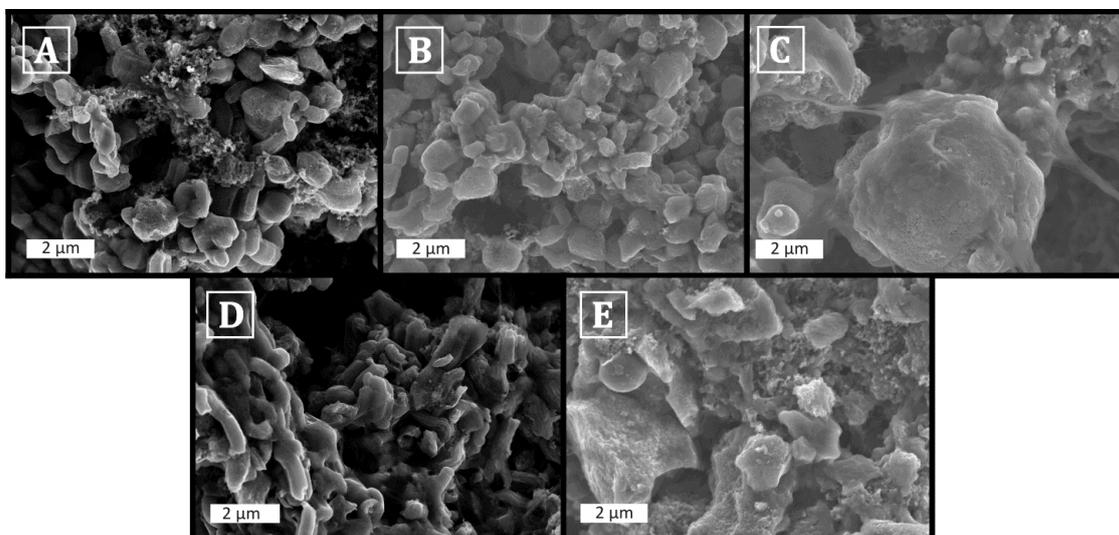


Abb. 95: Vergleich der HREM-Aufnahmen der Kathoden CMK-3-A (A), CMK-3-B (B), CMK-8 (C), CMK-3+S (D) und CMK-8+S (E) bei 10.000-facher Vergrößerung

Die CMK-8 Partikel in den Kathoden CMK-8 (C) und CMK-8+S (E) dagegen zeigen keine einheitliche Partikelform und ihre Größe variiert zwischen 1 µm - 10 µm.

Anschließend werden die elektrochemischen Daten der CMK Kathoden miteinander verglichen. Aus Übersichtlichkeitsgründen werden jeweils nur 3 Kathoden in einem Graphen gezeigt. Dazu werden zum einen die drei CMK-3 Kathoden, CMK-3-A, CMK-3-B und CMK-3+S und zum anderen die Kathode CMK-3-A mit den CMK-8 Kathoden CMK-8 und CMK-8+S einander gegenübergestellt.

In Abb. 96 sind die Entladekapazitäten der ersten 50 Zyklen der Kathoden CMK-3-A, CMK-3-B und CMK-3+S gezeigt. Alle Kathoden erreichen im ersten Zyklus Entladekapazitäten von ca. 1300 mAh/g_s. Nach ca. 15 Zyklen beginnen die Entladekapazitäten der drei Kathoden voneinander abzuweichen. Dabei fällt auf, dass die Kathode CMK-3+S einen deutlich stärkeren Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl aufweist. Bei den Kathoden, bei denen der Schwefel mit dem CMK-3 vermischt wurde, erreicht die Kathode CMK-3-B geringfügig höhere Entladekapazitäten als die Kathode CMK-3-A. Betrachtet man aber die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kathoden, so variieren die Entladekapazitäten der Kathoden der Reihe CMK-3-B am stärksten.

Experimentelle Ergebnisse

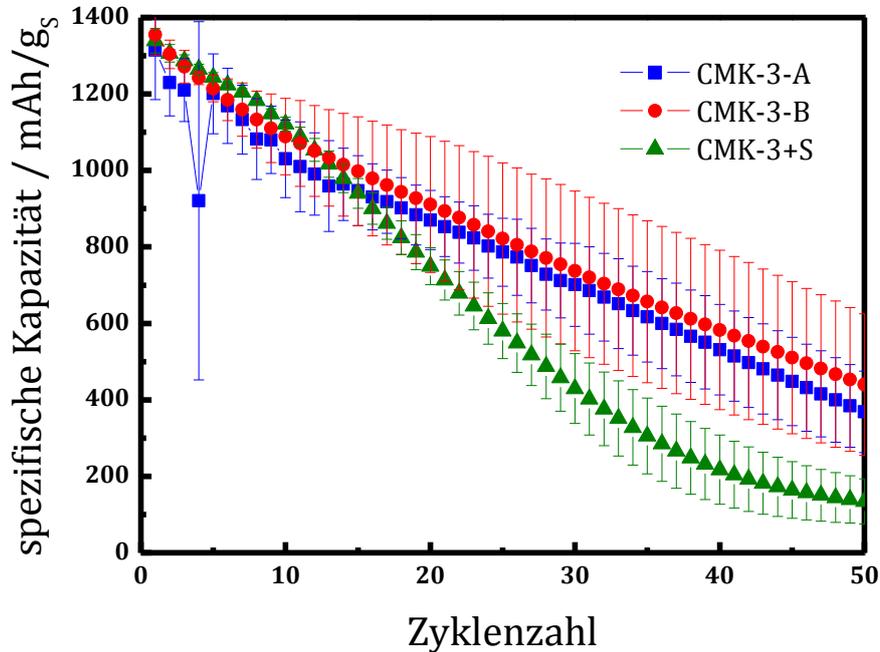


Abb. 96: Vergleich der Entladekapazitäten der Kathoden CMK-3-A, CMK-3-B und CMK-3+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Der Unterschied zwischen Kathode CMK-3-A und CMK-3-B liegt in ihrem Kohlenstoffanteil. Die Kathode CMK-3-B hat einen geringeren SuperPLi-Anteil und einen größeren CMK-3-Anteil als die Kathode CMK-3-A. So scheint ein höherer SuperPLi-Anteil in der Kathode zwar die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kathoden zu verbessern, jedoch auf Kosten der erreichbaren Entladekapazitäten.

In Abb. 97 sind nun die Entlade-/Ladepkurven des ersten Zyklus der jeweiligen Kathoden aufgetragen. Alle Entladekurven der drei Kathoden weisen zwei Plateaus auf. Im Gegensatz zur Kathode CMK-3-B und CMK-3+S ist die Spannungsspitze vor dem zweiten Entladeplateau bei der Kathode CMK-3-A nur sehr schwach ausgeprägt. Bei der Ladepkurve zeigen die Kathode CMK-3-B und CMK-3+S zwei Plateaus, die Kathode CMK-3-A zeigt dagegen drei Plateaus. Allen drei Kathoden gemeinsam ist jedoch, dass sie eine ausgeprägte Spannungsspitze vor dem ersten Ladeplateau aufweisen. Weiterhin fällt auf, dass die Kathode CMK-3+S die geringsten Überspannungen während des Entladens und Ladens besitzt.

Experimentelle Ergebnisse

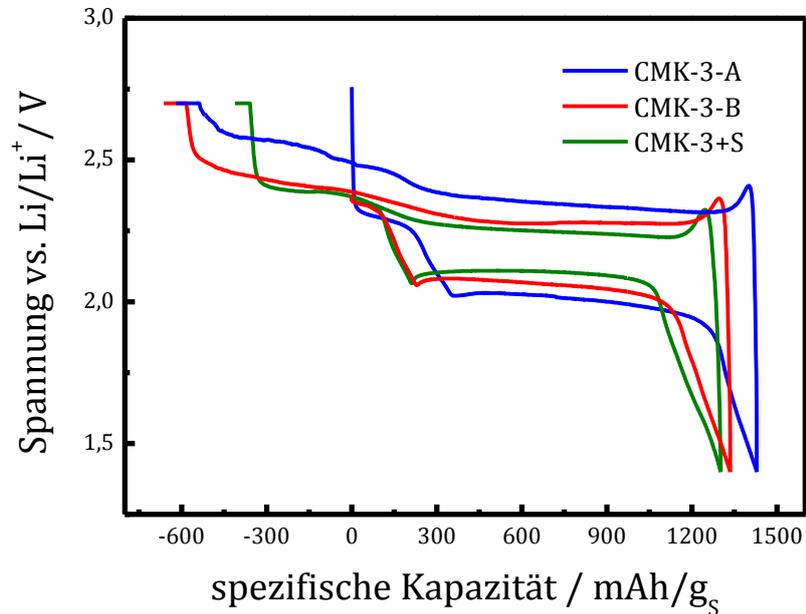


Abb. 97: Vergleich der Entlade-/Ladepkurven der Kathoden 3 CMK-3-A, 4 CMK-3-B und 1 CMK-3+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

Abb. 98 vergleicht nun die Entladekapazitäten der Kathode CMK-3-A, CMK-8 und CMK-8+S miteinander. Im ersten Zyklus erreichen die Kathoden CMK-3-A und CMK-8 Entladekapazitäten von ca. 1300 mAh/g_s, die Kathode CMK-8+S nur von ca. 1100 mAh/g_s. Diese verringern sich jeweils bis zum 50. Zyklus um knapp 1000 mAh/g_s. Die erhaltenen Entladekapazitäten fallen in der Reihenfolge CMK-3-A > CMK-8 > CMK-8+S ab. Somit besitzt ähnlich wie bei den CMK-3-haltigen Kathoden auch im Falle der CMK-8-haltigen Kathoden die mit Schwefel infiltrierte Kathode die geringsten Entladekapazitäten.

Experimentelle Ergebnisse

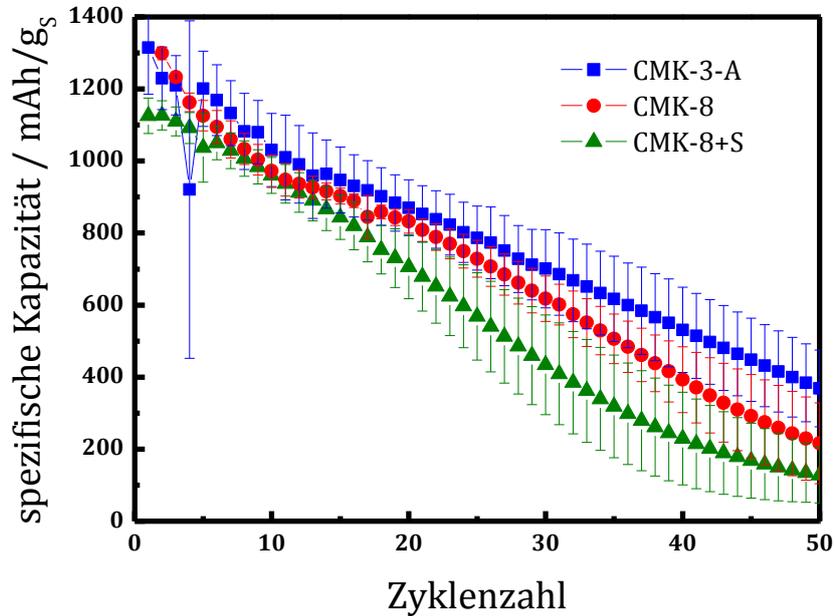


Abb. 98: Vergleich der Entladekapazitäten der Kathoden CMK-3-A, CMK-8 und CMK-8+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

In Abb. 99 sind nun die dazugehörigen Entlade-/Ladekurven des ersten Zyklus gezeigt. Alle Entladekurven weisen zwei Plateaus und eine Spannungsspitze vor dem zweiten Entladeplateau auf, wobei diese bei der Kathode CMK-3-A am schwächsten ausgeprägt ist. Bei den Ladekurven zeigen sowohl die Kathode CMK-3-A als auch die Kathode CMK-8 drei Plateaus. Im Gegensatz zu der Kathode CMK-8+S, deren Ladekurve nur zwei Plateaus aufweist. Allen gemeinsam ist jedoch eine stark ausgeprägte Spannungsspitze vor dem ersten Ladeplateau. Die Überspannung während des Zyklisierens der drei Kathoden fällt in der Reihenfolge CMK-3-A > CMK-8 > CMK-8+S ab. Somit hat ähnlich wie bei den CMK-3-haltigen Kathoden auch hier die schwefelinfiltrierte Kathode CMK-8+S die geringste Überspannung.

Experimentelle Ergebnisse

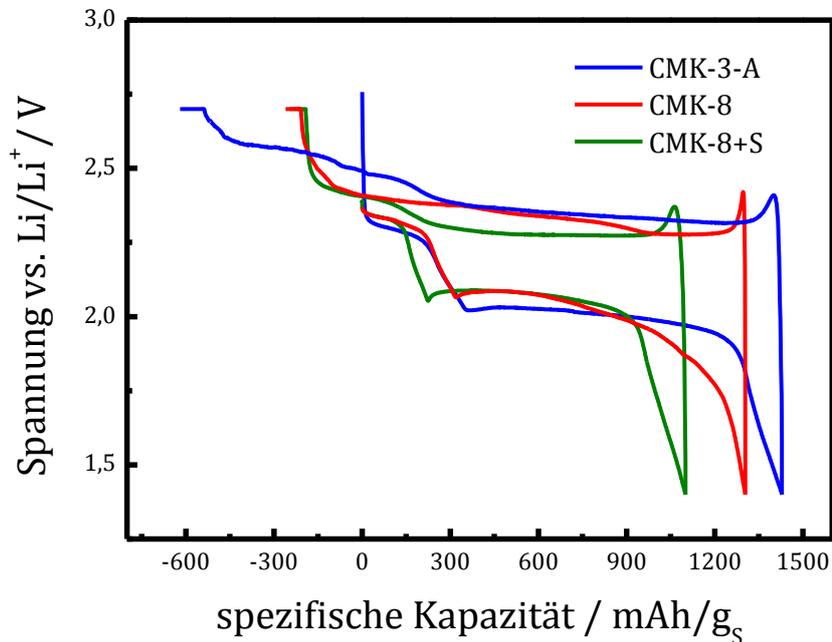


Abb. 99: Vergleich der Entlade-/Ladepkurven der Kathoden 3 CMK-3-A, 4 CMK-8 und 4 CMK-8+S. Schwefelbeladung und Stromdichte der Kathoden finden sich in Tabelle 12.

In Tabelle 17 sind einige der erhaltenen Daten der CMK-haltigen Kathoden einander gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass alle Kathoden sowohl in der Entlade- als auch in der Ladepkurve eine Spannungsspitze aufweisen. Weiterhin erreichen alle Kathoden in den ersten Zyklen hohe Entladekapazitäten von über 1100 mA/g_s bis hin zu 1300 mA/g_s. Die CMK-3-haltigen Kathoden zeigen dabei höhere Entladekapazitäten als die CMK-8-haltigen Kathoden. Im Laufe der Zyklierung fallen diese jedoch bei allen Kathoden sehr schnell ab. Die schwefelinfiltrierte Kathode CMK-3+S weist zwar den stärksten Kapazitätsabfall auf, zeigt aber dafür die geringsten Überspannungen in den Entlade-/Ladepkurven.

Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 17: Vergleich der einzelnen Kathoden mit CMK-Kohlenstoff als Leitadditiv

Name	CMK-3-A	CMK-3-B	CMK-8	CMK-3+S	CMK-8+S
Morphologie	Ca. 1 µm große CMK-3 Partikel	Ca. 1 µm große CMK-3 Partikel	unterschiedlich große CMK 8 Partikel	Ca. 2 µm lange CMK-3 Partikel	unterschiedlich große CMK 8 Partikel
Häufigkeit Risse/Löcher	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel
Kapazität / mAh/gs (1. Zyklus → 50. Zyklus)	> 1300 → 380	> 1300 → 438	1300 → 217	> 1300 → 131	> 1100 → 128
Plateau-Lage / V	Entladung	2,29 / 2,02	2,32 / 2,09	2,34 / 2,11	2,34 / 2,08
	Ladung	2,34 / 2,47 / 2,57	2,27 / 2,43	2,27 / 2,34 / 2,38	2,23 / 2,38
Überspannung	groß	mittel	mittel	klein	mittel
Effizienz / %	72 → 92	76 → 92	81 → 98	79 → 99	77 → 99
Spannungsspitzen	Entladung	Ja (stark)	Ja (stark)	Ja (stark)	Ja (stark)
	Ladung	Ja (stark)	Ja (stark)	Ja (stark)	Ja (stark)
Reproduzierbarkeit	mittel	Sinkt mit Zyklenzahl	Sinkt mit Zyklenzahl	Sinkt mit Zyklenzahl	Sinkt mit Zyklenzahl

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie das Variieren der Herstellungsparameter Einfluss auf die Morphologie und somit auf das elektrochemische Verhalten von Li-S-Kathoden hat. Es wurde dabei auf die Verwendung von LiNO_3 als Elektrolytadditiv verzichtet, da dies zwar eine Verbesserung der Effizienz, aber keinen Einfluss auf die Entladekapazität sowie auf die Gestalt der Entlade-/Ladepkurven zu zeigen scheint. So konnte zusätzlich die Wirkung der jeweiligen Kathode auf die Effizienz der Testzelle untersucht werden.

In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten, in denen der Einfluss auf die Kathodenmorphologie bei der Verwendung von unterschiedlich großen Partikeln,⁷² verschiedenen Herstellungsweisen^{35,210} sowie Änderung des verwendeten Kohlenstoffs²¹¹ oder Binders^{101,106} bzw. ihres Mischungsverhältnisses²¹² gezeigt wird. Welchen Effekt die Viskosität der Kathodenpaste auf die spätere Kathode hat wurde dabei bis jetzt noch nicht untersucht. Dabei ist die Kathodenmorphologie ausschlaggebend für die Zyklisierbarkeit sowie die Zyklenbeständigkeit der Zelle. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch eine Änderung der Zusammensetzung der Kathodenpaste die Struktur der fertigen Kathoden beeinflusst wird und somit auch das elektrochemische Verhalten der Kathode. So bestehen die Kathoden B1-10% und B2-10% vorrangig aus SuperPLi-Binder-Kugeln wohingegen durch Änderung der Viskosität oder des Binderanteils oder des Beschichtungsverfahrens bei den Kathoden B1-20%; B1-10%HV, B1-R, B1-S und B2-20% die Kathode ein Netzwerk aus SuperPLi und Binder mit vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln aufweist. Diese unterschiedliche Kathodenmorphologie ist schematisch in Abb. 100 gezeigt.

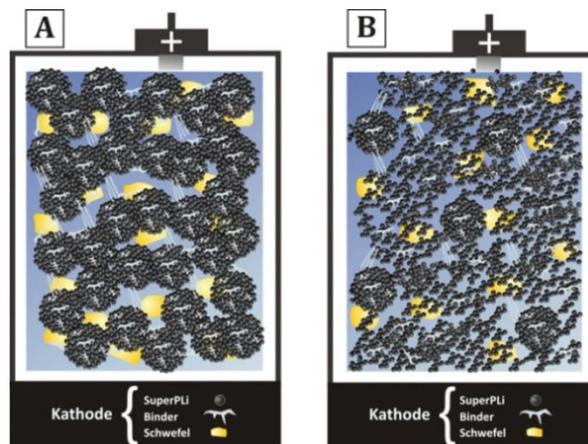


Abb. 100: Schematische Darstellung der zwei verschiedenen Kathodenstrukturen mit SuperPLi als Leitadditiv

Zusammenfassung und Ausblick

Wie bereits erwähnt bildet die Kathode B1-10% vorrangig SuperPLi-Binder-Kugeln. Ihre maximale Entladekapazität liegt im Mittel bei ca. 600 mAh/g_s und im Laufe der ersten 50 Zyklen verringert sich diese nur um ca. 12%. Im Gegensatz zu den Kathoden B1-20% und B1-10%HV. Diese Kathoden weisen ein Netzwerk aus SuperPLi und Binder mit vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln auf. Damit erreichen sie deutlich höhere Entladekapazitäten im Mittel von ca. 900 mAh/g_s bzw. fast 1200 mAh/g_s. Sie haben jedoch bis zum 50. Zyklus einen Kapazitätsverlust von 43% bzw. 65%.

Die Kathoden B1-R und B1-S, hergestellt mit unterschiedlicher Beschichtungstechnik, dagegen weisen viele Ähnlichkeiten auf. Beide Kathoden sind aus einem SuperPLi, Graphit und Binder Netzwerk mit vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln aufgebaut. Auch ihre Entlade-/Ladekurven ähneln einander stark. Die Kathoden erreichen maximale Entladekapazitäten von fast 500 mAh/g_s. Im Schnitt liegen die erhaltenen Entladekapazitäten der Kathode B1-R etwas über denen der Kathode B1-S. Jedoch ist zu beachten, dass für das Aufsprühen der Elektrodenpaste eine besonders niedrige Viskosität gewählt werden muss. Diese Beschränkung in der verwendbaren Viskosität erschwert jedoch den Gebrauch der Sprühmethode zur Kathodenherstellung.

Bei der Verwendung des Binders Solef 6020 anstelle des Binders Solef 1013 erhält man analog für die Kathode B2-10% eine Kathode, die hauptsächlich aus SuperPLi-Binder-Kugeln aufgebaut ist, und bei der Kathode B2-20% ein aus Binder und SuperPLi aufgebautes Netzwerk mit vereinzelt SuperPLi-Binder-Kugeln. Die Kathode B2-10% erreicht dabei jedoch die höheren Entladekapazitäten von fast 1000 mAh/g_s. Nach 50 Zyklen werden davon nur noch 56% erhalten. Eine Sonderstellung nimmt dabei die Kathode B2-20% ein. Deren Kathoden erreichen in den ersten Zyklen Entladekapazitäten zwischen 500 mAh/g_s - 600 mAh/g_s. Diese brechen jedoch schon nach wenigen Zyklen zusammen. Nur eine Kathode erreichte die 50 Zyklen.

Vergleicht man nun die Kathoden mit SuperPLi als Leitadditiv mit denen, die CMK als Leitadditiv beinhalten, erkennt man, dass die CMK-haltigen Kathoden die höheren Entladekapazitäten zeigen. Diese liegen im Bereich von 1100 mAh/g_s bis zu > 1300 mAh/g_s. Beim Vergleich der Entladekapazitäten befinden sich die Kapazitäten der CMK-3-haltigen Kathoden über denen der CMK-8-haltigen Kathoden und die der infiltrierten Kathoden unter denen der mit Schwefel und dem jeweiligen CMK-Kohlenstoff vermischten Kathoden. Jedoch besitzen die CMK-haltigen Kathoden den stärkeren Kapazitätsverlust im Verlauf der Zyklisierung als die Kathoden, die mit SuperPLi hergestellt wurden, obwohl in den Konfokalmikroskopie-Aufnahmen bei den CMK-haltigen Kathoden deutlich kleinere und weniger Risse bzw. Löcher entdeckt wurden. Dadurch sollte das Auslaufen der Polysulfide aus der Kathode eigentlich erschwert werden. Weiterhin fällt auf, dass die beiden schwefelinfiltrierten Kathoden CMK-3+S und CMK-8+S den größeren Kapazitätsverlust aufweisen. Dies steht im Gegensatz zur Literatur, wo die schwefelinfiltrierten Kathoden deutlich höhere Entladekapazitäten und eine bessere Zyklenbeständigkeit aufweisen als die Kathoden in denen Schwefel mit dem jeweiligen Kohlenstoff vermischt wird.⁵⁰ Jedoch zeigen die Entlade-/Ladekurven der

Zusammenfassung und Ausblick

schwefelinfiltrierten Kathoden eine geringere Überspannung als die Kathoden, bei denen der Schwefel mit dem CMK-Kohlenstoff gemischt wurde. Da die CMK-Kohlenstoffe eine andere Größe und auch Form als das SuperPLi besitzen, ändert sich auch die Morphologie der Kathoden. Die CMK-3-haltigen Kathoden bestehen aus ca. 1 μm großen CMK-3-Partikeln bzw. die schwefelinfiltrierte Probe aus ca. 2 μm langen Stäbchen aus CMK-3. Die CMK-8 Partikel dagegen zeigen in beiden Kathoden keine einheitliche Partikelform und ihre Größe liegt zwischen ca. 1 μm -10 μm . Die Oberflächen aller CMK-haltigen Kathoden weisen im Gegensatz zu den Kathoden mit SuperPLi eher Löcher anstelle von Rissen auf.

Die Porosität der Kathoden scheint dabei eine ausschlaggebende Rolle für die erreichbaren Entladekapazitäten und die Lebensdauer zu spielen. So zeigen die Kathoden B1-R, B1-S und B2-20% mit wenig oder keinen Rissen bzw. Löchern in der Oberfläche nur sehr geringe Entladekapazitäten bzw. Lebensdauern. Die Kathode B1-10%HV mit der stark ausgebildeten Rissbildung erreicht dagegen die höchsten Entladekapazitäten der Kathoden mit SuperPLi als Leitadditiv von ca. 1200 mAh/g_s. Der Einfluss der Porosität auf das Zyklenverhalten der verschiedenen Kathoden könnte durch die Bildung einer isolierenden Decksicht hervorgerufen werden. Es wurde gezeigt, dass beginnend mit dem ersten Zyklus sich auf der Oberfläche der Kathode eine wachsende Schicht aus isolierendem Li_2S und Li_2S_2 aufbaut.^{46,110,213} Der mögliche Einfluss dieser Decksicht auf das Zyklenverhalten ist schematisch in Abb. 101 gezeigt. Im Fall A handelt es sich um eine Kathode mit wenig oder keinen Rissen bzw. Löchern in der Oberfläche. Hier könnte es beim Entladen der Zelle zum flächigen Abscheiden von Li_2S auf der Kathodenoberfläche kommen. Durch diese isolierende Schicht können keine weiteren Lithiumionen in die Kathode vordringen. Dies könnte zu den niedrigeren Entladekapazitäten sowie der Verringerung der Lebensdauer der Kathode führen.

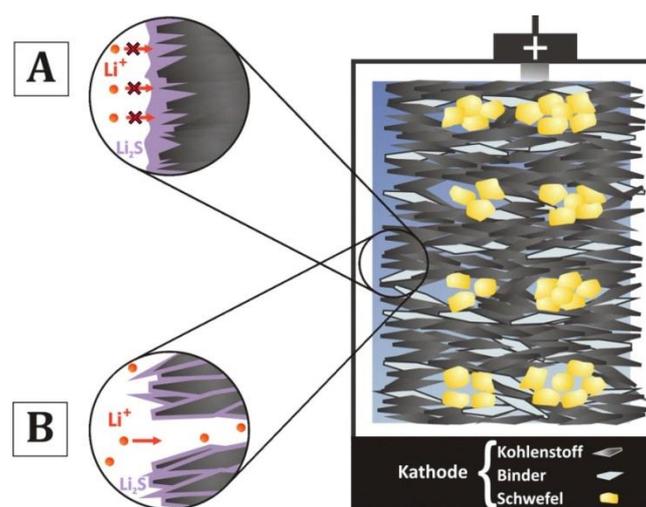


Abb. 101: Schematische Darstellung des Einflusses einer Decksicht auf eine unterschiedlich poröse Kathodenoberflächen

Zusammenfassung und Ausblick

Anders verhält es sich, wenn die Kathodenoberfläche eine gewisse Porosität aufweist, siehe Fall B. Hier könnten trotz eines Abscheidens von Li_2S auf der Oberfläche weiterhin Lithiumionen durch die Poren in die Kathode eindringen. So könnte zum einen mehr Schwefel beim Entladen angesprochen werden, und zum anderen könnte das Li_2S beim Laden wieder leichter zu Schwefel oxidiert werden, da es gleichmäßiger über den Kohlenstoff verteilt vorliegt. Dies würde zu höheren Entladekapazitäten und einer längeren Lebensdauer der Kathode führen.

Es zeigen sich auch Unterschiede in den erhaltenen Effizienzen der verschiedenen Kathoden. So haben die Kathoden B1-R und B1-S die vergleichsweise niedrigsten Effizienzen aller gezeigten Kathoden, die CMK-haltigen Kathoden dagegen die höchsten. Es ist jedoch zu beachten, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich mit Verringerung der erhaltenen Kapazitäten auch die erhaltenen Effizienzen verbessern. Das bedeutet, dass bspw. bei den Kathoden CMK-3+S und CMK-8+S die erhaltenen Effizienzen von 99% ab Zyklus 40 aufgrund der niedrigen Entladekapazitäten von ca. 200 mAh/g_s und kleiner begünstigt werden.

Bei der Betrachtung der Entlade-/Ladepkurven lassen sich Gemeinsamkeiten der verschiedenen Kathoden finden. So weisen alle Entladekurven zwei Plateaus auf. Deren Spannungslagen schwanken dabei von 2,19 V – 2,35 V und 1,90 V – 2,09 V. Die Ladepkurven zeigen zum Großteil ebenfalls zwei Plateaus bei Spannungslagen von 2,23 V - 2,32 V und 2,38 V – 2,43 V. Eine Ausnahme bilden dabei die Kathoden B1-10%, CMK-3-A und CMK-8, deren Ladepkurven drei Plateaus bei 2,27 V - 2,39 V, 2,34 V - 2,50 V und 2,38 V - 2,57 V haben. Dabei ist es schwierig, eine Aussage über die exakte Spannungslage der Plateaus der jeweiligen Kathoden zu machen, da selbst bei den Kathoden einer Reihe leichte Spannungsschwankungen auftreten können. Auch in der Literatur finden sich Li/S₈-Batterien mit unterschiedlichen Entlade-/Lademechanismen, wo durch Verwendung von verschiedenen Elektrodenmaterialien oder Elektrolyten ein unterschiedlicher Kurvenverlauf erhalten wird.^{46,110,213} Beim Vergleich der Ladepkurven von Kathode B1-10% mit der von Kathode B1-10%HV wird jedoch deutlich, dass auch eine unterschiedliche Kathodenstruktur den Lademechanismus verändern kann. Die Kathode B1-10% weist drei Ladeplateaus und Kathode B1-10%HV zwei Ladeplateaus auf trotz identischer Zusammensetzung. Ebenfalls zeigen alle Entlade-/Ladepkurven eine Änderung ihrer Entlade- bzw. Ladespannung mit steigender Zyklenzahl. Dabei kommt es zu Beginn zu einer Abnahme der Entladespannung sowie zu einer Zunahme der Ladespannung. Das bedeutet, dass sich in den ersten Zyklen der Innenwiderstand der Zelle erhöht. Dies könnte z.B. durch die Bildung isolierender Schichten auf der Anode oder Kathode verursacht werden^{46,110,213} oder durch eine Leitfähigkeitserniedrigung des Elektrolyten durch das Lösen der Polysulfide.^{214,38} Bei einigen Kathoden scheint dieser Prozess reversibel zu sein, da sich ihre Entlade- oft auch nur die Ladespannungen wieder an die des ersten Zyklus angleicht. Zusätzlich findet man in den meisten Entlade-/Ladepkurven Spannungsspitzen. Dabei bilden sich diese in der Entladekurve immer vor dem zweiten Entladeplateau und in der Ladepkurve vor dem ersten Ladeplateau aus. Die Intensität dieser Spannungsspitzen ist dabei stark von der Kathode abhängig. In einigen Fällen

Zusammenfassung und Ausblick

verlieren diese Spannungsspitzen an Intensität mit steigender Zyklenzahl. Es konnte jedoch noch kein Zusammenhang zwischen ihrem Auftreten und der Morphologie der Kathode gefunden werden. Auffällig dabei ist, dass die Kathode B1-10%HV die einzige hier gezeigte Kathode ist die keine Spannungsspitze in der Ladekurve besitzt.

Die höchsten erreichten Entladekapazitäten von knapp über 1300 mAh/g_s wurden mit den CMK-3-haltigen Kathoden erzielt. Dieser Wert liegt jedoch noch unterhalb der theoretischen spezifischen Kapazität des elementaren Schwefels von 1672 mAh/g_s. Dies ist auf eine unzureichende Vermischung von Schwefel und Kohlenstoff zurückzuführen, wodurch isolierende Schwefelpartikel in der Kathode entstehen, die nicht elektrochemisch angesprochen werden können.¹³⁹ Auch ist die Zyklenbeständigkeit der meisten Kathoden noch ausbaufähig. Der rapide Kapazitätsverlust während des Zyklisierens wird höchstwahrscheinlich dadurch verursacht, dass die im Elektrolyten löslichen Polysulfide nicht ausreichend in der Kathode zurückgehalten werden können. Dies wird deutlich durch den Vergleich von unzyklisierten mit zyklisierten Kathoden. Dazu sind exemplarisch die HREM-Aufnahmen der Kathoden B1-10% (A und D), B1-20% (B und E) und CMK-3-B (C und F) nach 50 Zyklen in Abb. 102 gezeigt.

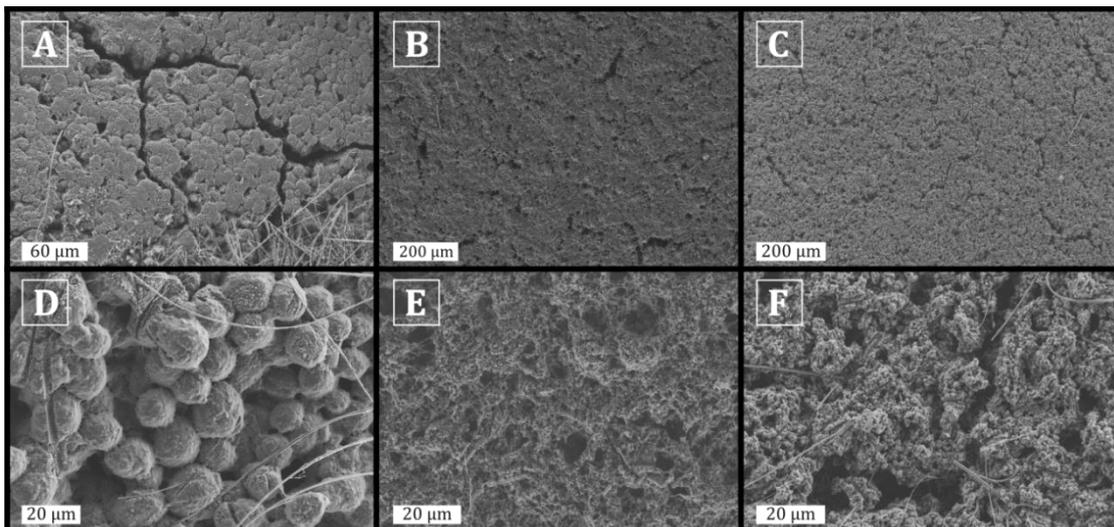


Abb. 102: Vergleich der HREM-Aufnahmen der zyklisierten Kathoden B1-10% (A und D), B1-20% (B und E) und CMK-3-B (C und F) bei unterschiedlichen Vergrößerung

Dabei erkennt man in den Aufnahmen A, B und C eine deutliche Zunahme von Rissen auf ihrer Oberfläche. Deren Ursprung findet sich bei stärkeren Vergrößerungen. Die Aufnahmen D, E und F zeigen, dass sich in den zyklisierten Kathoden regelrecht Hohlräume bilden, welche schließlich zum Zusammenbrechen der Kathode führen.¹¹⁰ Dadurch kommt es mit der Zeit zu der verstärkten Rissbildung. Dabei ist es sehr wahrscheinlich, dass sich diese Löcher durch das Herauslösen des Schwefels aus der Kathodenstruktur bilden. Dies könnte ein Hinweis sein, warum die CMK-haltigen

Zusammenfassung und Ausblick

Kathoden so einem starken Kapazitätsverlust während des Zyklisierens erliegen. Hier ist im Vergleich von unzyklisierten Elektroden mit zyklisierten Elektroden das stärkste Aufreißen der Kathode zu erkennen.

Es müssen weitere Optimierungen an der Kathodenstruktur vorgenommen werden, um den Schwefel besser in der Kathode zurückzuhalten. Dazu könnten Untersuchungen dienen, in den beschrieben wird, wie die Kathoden sich nach wenigen Zyklen verändern. Zusätzlich könnten in situ Messungen des Elektrolyten die Polysulfidzwischenstufen bei den unterschiedlichen Kathodenstrukturen identifizieren und so die Erkenntnisse der Schwefeloxidation verbessern. Dadurch könnten die entstehenden Überspannungen verkleinert werden und die Effizienz der Testzelle verbessert werden.

6 Anhang

6.1 Berechnung der theoretischen Kapazität der Aktivmaterialien der Li/S₈-Batterie sowie einiger Polysulfide

Für die Berechnungen der theoretischen Kapazitäten $q_{th/X}$ der verschiedenen Aktivmaterialien werden der Formelumsatz z (hier 1 bzw. 2), die Faraday-Konstante F ($96485 \frac{C}{mol}$) und M_X = die Molmasse des jeweils verwendeten Materials benötigt. In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Werte aufgelistet.

Tabelle 18: Angaben der verschiedenen Molmassen zur Berechnung der theoretischen Kapazität ausgewählter Aktivmaterialien einer Li/S₈-Batterie

Konstante	M_S	$M_{S_8^{2-}}$	$M_{S_4^{2-}}$	$M_{S_2^{2-}}$	M_{Li_2S}	M_{Li}
Wert	$32,06 \frac{g}{mol}$	$256,48 \frac{g}{mol}$	$128,24 \frac{g}{mol}$	$64,12 \frac{g}{mol}$	$45,94 \frac{g}{mol}$	$6,94 \frac{g}{mol}$

Mittels folgender Gleichung werden die theoretischen spezifischen Kapazitäten der verschiedenen Aktivmaterialien berechnet:

$$q_{th/X} = \frac{z \cdot F}{M_X} = \frac{C}{kg} \cdot \frac{1}{3600} \rightarrow \frac{mAh}{g} \quad (19)$$

In Tabelle 19 sind nun die berechneten Werte für die verschiedenen Aktivmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 19: Theoretische Kapazitäten ausgewählter Aktivmaterialien einer Li/S₈-Batterie

	Kapazität / $\frac{C}{kg}$	Kapazität / $\frac{mAh}{g}$
S	$60,2 \cdot 10^5$	1672
S ₈ ²⁻	$7,54 \cdot 10^5$	209
S ₄ ²⁻	$15,1 \cdot 10^5$	419
S ₂ ²⁻	$30,2 \cdot 10^5$	839
Li ₂ S	$41,95 \cdot 10^5$	1165
Li	$139,03 \cdot 10^5$	3862

6.2 Berechnung der EMK der Li/S₈-Batterie

Um die EMK der Li/S₈-Zelle rechnerisch ermitteln zu können, müssen einige Rechnungen vorweg unternommen werden. Dafür muss zuerst die Änderung der Entropie der Reaktion bestimmt werden. Dazu werden die folgenden Werte benötigt: $S_{\text{Li}_2\text{S}} = 60,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$,²¹⁵
 $S_{\text{S}} = 32 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$,²¹⁵ $S_{\text{Li}} = 29,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ bei $T = 298 \text{ K}$.

$$\Delta_r S = \sum S_{\text{Produkte}} - \sum S_{\text{Edukte}} \quad (20)$$

$$= 60,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 32 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 2 \cdot 29,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (21)$$

$$= -29,5 \cdot \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (22)$$

Anschließend wird die freie Reaktionsenthalpie berechnet. Mit $\Delta_r H = -446900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ ²¹⁵ bei $T = 298 \text{ K}$.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (23)$$

$$= -446900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 298 \text{ K} \cdot 29,5 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (24)$$

$$= -438,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (25)$$

Anhang

Mit diesen Ergebnissen kann nun die EMK der Zelle wie folgt berechnet werden:

$$\text{EMK} = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (26)$$

$$= -\frac{-438110 \text{ J} \cdot \text{mol}}{2 \cdot 96485 \cdot \text{C} \cdot \text{mol}} \quad (27)$$

$$= 2,27 \text{ V} \quad (28)$$

Die EMK der Li/S₈-Zelle beträgt somit: 2,27 V.

6.3 Berechnung der theoretischen spezifischen Energie der Li/S₈-Batterie

Mittels folgender Gleichung wird die theoretische spezifische Energie von Li₂S berechnet:

$$w_{\text{Li}_2\text{S}} = q_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{EMK} \quad (29)$$

$$= 41,95 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{kg}} \cdot 2,27 \text{ V} = 95,23 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \quad (30)$$

$$= 95,23 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \frac{1}{3600} = 2644,55 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \quad (31)$$

Da sich die Masse von Li₂S aus der von Lithium und Schwefel berechnen lässt ($M_{\text{Li}_2\text{S}} = (2 \cdot M_{\text{Li}}) + M_{\text{S}}$) erhält man für die theoretische spezifische Kapazität und somit auch für

die theoretische Energie, sowohl für den Entladenen-Zustand der Zelle (Li_2S) als auch für den Geladenen-Zustand ($2\text{Li} + \text{S}$) den gleichen Wert.

6.4 Berechnung der theoretischen Ladungsdichte der Li/S₈-Batterie

Da das Volumen der Zelle aufgrund der unterschiedlichen Dichten der beteiligten Komponenten abhängig vom Ladezustand ist, muss für die Berechnung der Ladungsdichte zuerst die molaren Volumina der einzelnen Komponenten berechnet werden.

Für die Berechnungen werden folgende Dichten angenommen: $\rho_{\text{Li}} = 0,515 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$,⁵
 $\rho_{\text{S}} = 2,067 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$,⁶ $\rho_{\text{Li}_2\text{S}} = 1,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.⁶

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (32)$$

$$V_{m/\text{S}} = \frac{32,06 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^3}{2,067 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}} = 15,51 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 15,51 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (33)$$

$$V_{m/\text{Li}} = \frac{6,94 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^3}{0,515 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}} = 13,48 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 13,48 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (34)$$

$$V_{m/\text{Li}_2\text{S}} = \frac{45,94 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^3}{1,66 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}} = 27,67 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 27,67 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (35)$$

Mittels folgender Gleichung wird die Ladungsdichte für ($2\text{Li} + \text{S}$) berechnet:

$$Q_{V/\text{th/S}} = \frac{z \cdot F \cdot ((2 \cdot n_{\text{Li}}) + n_{\text{S}})}{((2 \cdot V_{\text{Li}}) + V_{\text{S}})} = \frac{z \cdot F}{((2 V_{m/\text{Li}}) + V_{m/\text{S}})} \quad (36)$$

$$Q_{V/\text{th/S}} = \frac{2 \cdot 96485 \cdot \text{C} \cdot \text{mol}}{((2 \cdot 13,48) + 15,51) \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}} = 45436 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{m}^3} \quad (37)$$

$$45436 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{3600} = 1262 \frac{\text{Ah}}{\text{l}} \quad (38)$$

Die Ladungsdichte für (2Li +S) beträgt somit: **1262** $\frac{\text{Ah}}{\text{l}}$.

Eine analoge Betrachtung für (Li₂S) liefert: **1937** $\frac{\text{Ah}}{\text{l}}$.

6.5 Berechnung der theoretischen Energiedichte der Li/S₈-Batterie

Die Energiedichte der Zelle wird ebenfalls auf das Volumen der beteiligten Aktivmaterialien bezogen. Für (2Li +S) wird sie folgt berechnet:

$$W_V = Q_V \cdot U \quad (39)$$

$$= 45436 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{m}^3} \cdot 2,27 \text{ V} = 1031 \cdot 10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \quad (40)$$

$$1031 \cdot 10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{3600} = 2865 \frac{\text{Wh}}{\text{l}} \quad (41)$$

Die Energiedichte für (2Li +S) beträgt somit: **2865** $\frac{\text{Wh}}{\text{l}}$.

Die analoge Betrachtung für (Li₂S) liefert eine Energiedichte von **4397** $\frac{\text{Wh}}{\text{l}}$.

6.6 Leitfähigkeit von Schwefel

Schwefel ist ein elektrischer Isolator, was eine exakte Bestimmung des spezifischen Widerstandes bzw. der spezifischen Leitfähigkeit durch experimentelle Methoden schwierig macht. Folgerichtig weichen die Angaben zur Leitfähigkeit in der Literatur über mehrere Größenordnungen voneinander ab. So findet sich für Schwefel ein spezifischer Widerstand von $\rho = 2 \cdot 10^{23} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$.²¹⁶ was einer Leitfähigkeit von $\sigma = 5 \cdot 10^{-18} \text{ S/cm}$ entspricht. Andererseits werden auch Werte von $\sigma = 5 \cdot 10^{-30} \text{ S/cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{69,121} angegeben, teilweise auch ohne Angabe der Temperatur.^{89,202} Für höhere Temperaturen sind einige Werte in Tabelle 20 festgehalten.

Tabelle 20: elektrische Leitfähigkeiten von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	Leitfähigkeit
115 °C	10^{-12} S/cm ²¹⁷
120 °C	$3 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}$ ²¹⁸
130 °C	$5 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$ ^{217,219}

6.7 Benennung des Leitsalzes „LiTFSI“

Die Benennung des Salzes LiTFSI ist in der Literatur umstritten. Man findet hier die Benennungen Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)**imid** und Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)**amid**. Daraus würden sich die Abkürzungen LiTFSI oder LITFSA ergeben. Es ist jedoch nicht nur unklar, ob es sich um ein Imid oder Amid handelt, sondern es finden sich auch zusätzlich noch die Bezeichnungen: (trifluoromethansulfon); (trifluoromethylsulfonyl) und (trifluoromethylsulfon). Zu Klärung der genauen Benennung dieses Salzes ist in Abb. 103 seine Strukturformel gezeigt

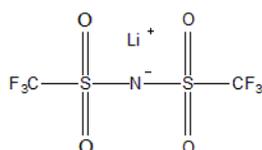


Abb. 103: Strukturformel „LiTFSI“

Anhang

Vergleicht man nun diese Struktur mit den von der IUPAC vorgeschlagenen Benennungskriterien²²⁰ (siehe Tabelle) erkennt man, dass in diesem Fall die Zuordnung zum Imid oder Amid nicht eindeutig möglich ist. Es kann bei einem Diacylamin, solange es sich nicht um eine zyklische Verbindung handelt, nicht eindeutig zwischen einem sekundären Amid und einem Imid unterschieden werden.

Ähnlich schwierig ist es mit der Zuordnung der Bezeichnung Sulfon oder Sulfonyl. Sulfone sind Verbindungen mit der Struktur $RS(=O)_2R$ mit $R \neq H$. Zusätzlich zum Sulfon gibt es noch Sulfonamide mit der Formel $RS(=O)_2NR'_2$. Dabei ist zu beachten, dass die an Sulfone gebundene C-Kette als Alkylrest geschrieben wird, wohingegen bei den Sulfonamiden als Alkankette. D.h. für das Sulfon wäre in diesem Fall die Bezeichnung (trifluoromethylsulfon) und für das Sulfonamid (trifluoromethansulfon). Die Verwendung der Bezeichnung Sulfonyl dagegen steht für das Kation O_2S^+ oder $O_2\dot{S}$.²²¹ Diese Benennung findet sich jedoch ebenfalls bei Kationen des Typs $R-S(=O_2)^+$. Die Kohlenstoffketten an dem Sulfonyl werden hierbei als Alkanketten angegeben. D.h. entscheidet man sich für die Benennung Sulfonyl sollte man im Falle von LiTFSI (trifluoromethansulfonyl)schreiben.

Da es nach den Konventionen der IUPAC nicht möglich ist, bei dem hier gezeigten Salz eine eindeutige Unterscheidung zwischen Imid und Amid zu machen, wird aufgrund der größeren Häufigkeit in der Literatur die Einteilung in die Gruppe der Imide in dieser Arbeit beibehalten. So kann die Abkürzung LiTFSI bestehen bleiben und soll somit vor Missverständnissen vorbeugen. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass an dem Stickstoff zwei Sulfonylgruppen mit jeweiligem Alkanrest gebunden sind. Somit ist die Bezeichnung für LiTFSI: Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid.

Tabelle 21: Gegenüberstellung der Einteilung von Imiden, Amiden, Diacylaminen, Sulfonamiden und Sulfonen

	Imide	Amide	Diacylamine	Sulfonamide	Sulfon
Allg. Strukturformel	$(RE(=O))_2NR^a$	$RE(=O)NR_2^a$	Acyl-NR-Acyl	$RS(=O)_2NR_2'$	$RS(=O)_2R$ $R \neq H$
Erklärung	Diacylderivate von Ammoniak oder einem primären Amin. Vor allem die zyklischen Verbindungen	Derivat einer Oxosäure mit Austausch der OH-Gruppe durch Amino- oder substituierte Aminogruppe. Auch Verbindungen mit 1,2 und 3 Acylgruppen am Stickstoff (prim., sek., tert.) gehören dazu.	Verbindungen, mit zwei Acylgruppen die an Ammoniak oder prim. Amin gebunden sind. Werden auch sek. Amide genannt. Zyklische Vertreter auch Imide	Amide aus Sulfonsäure	Verbindungen mit oben gezeigter Struktur
Beispiel	Phthalimid	Benzamid		N,N-Dimethylmethan sulfonamid	Ethyl methyl sulfon

a) Aus Angaben der IUPAC entworfen.

6.8 BET-Isothermen und Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser

Anschließend sind die erhaltenen BET-Isothermen und die Porengrößenverteilung gegen den Porendurchmesser der verschiedenen CMK Proben aufgetragen.

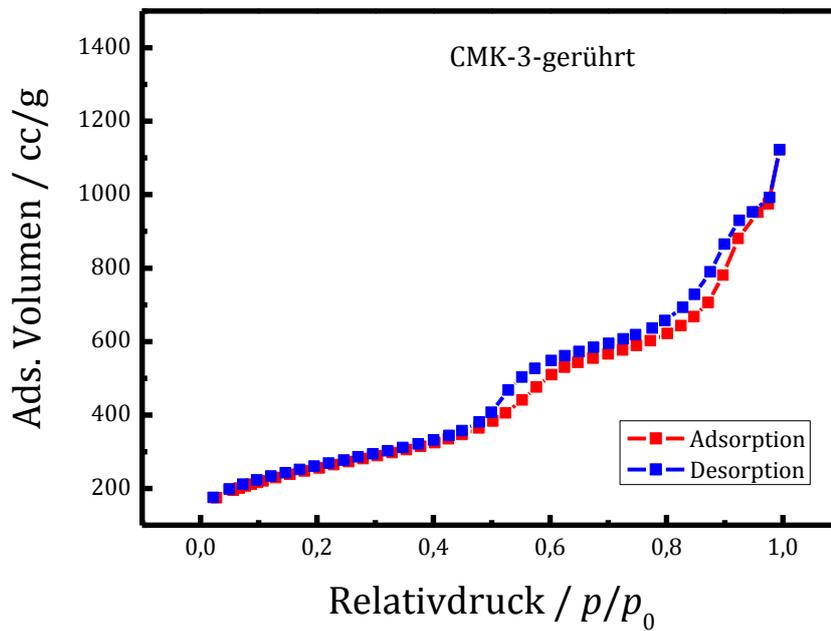


Abb. 104: BET-Isotherme der Probe CMK-3-gerührt

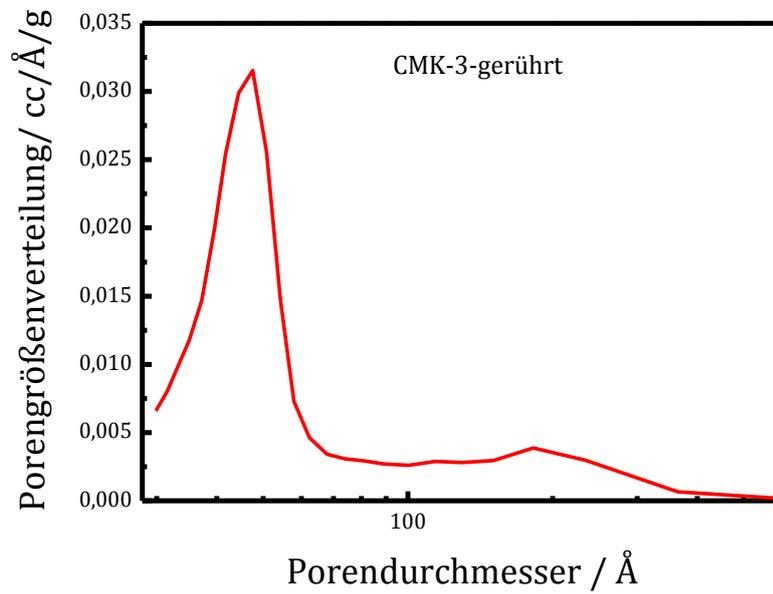


Abb. 105: Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser der Probe CMK-3-gerührt

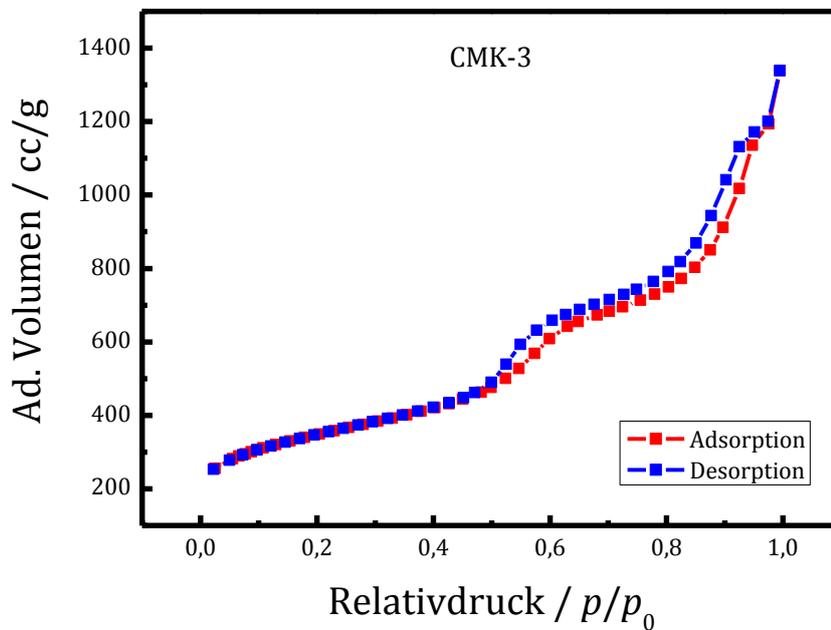


Abb. 106: BET-Isotherme der Probe CMK-3

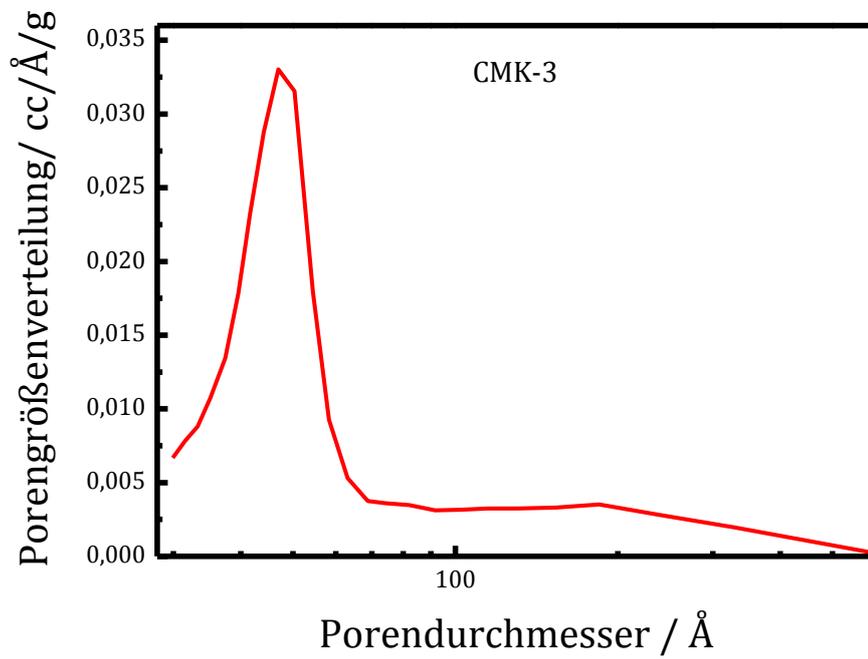


Abb. 107: Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser der Probe CMK-3

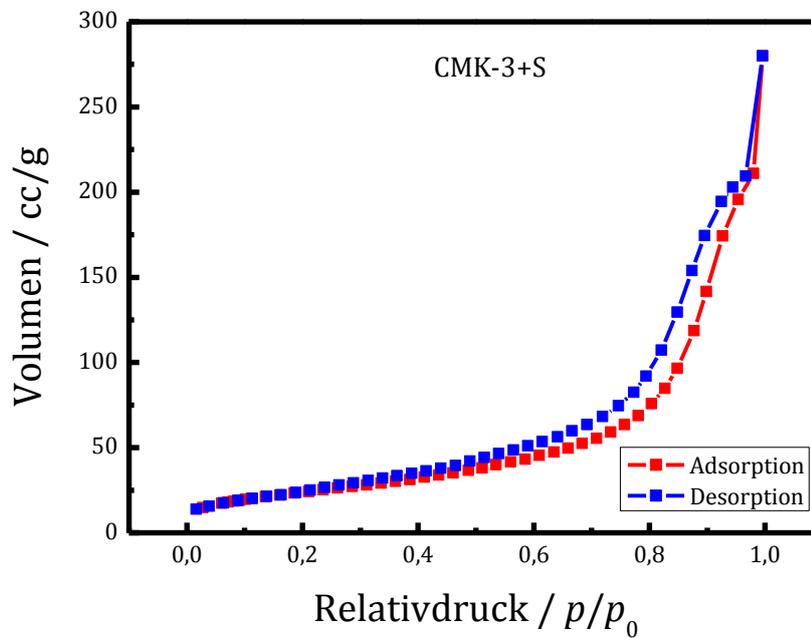


Abb. 108: BET-Isotherme der Probe CMK-3+S

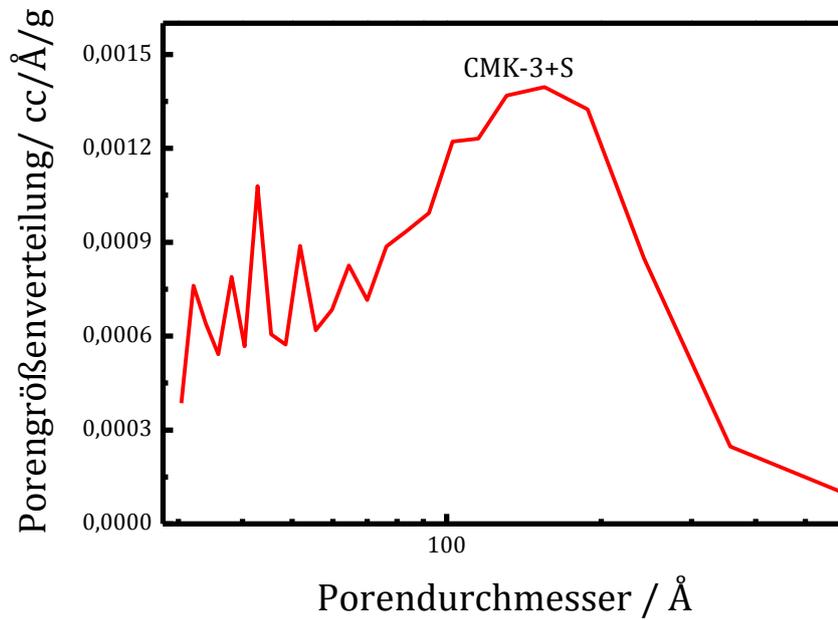


Abb. 109: Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser der Probe CMK-3+S

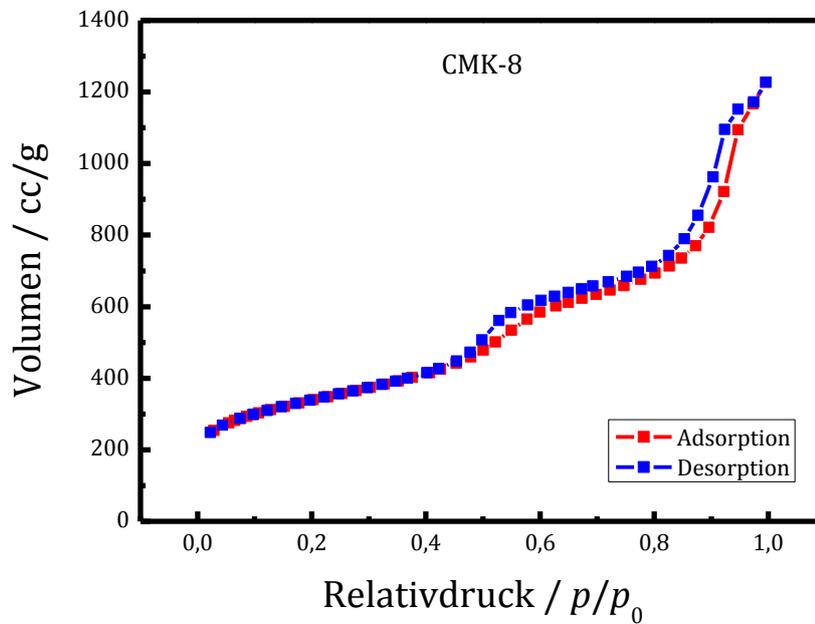


Abb. 110: BET-Isotherme der Probe CMK-8

Anhang

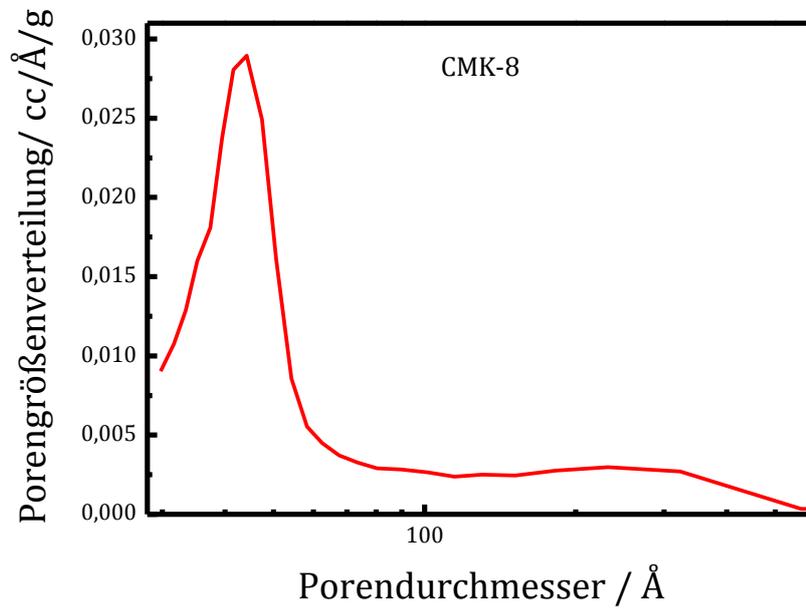


Abb. 111: Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser der Probe CMK-8

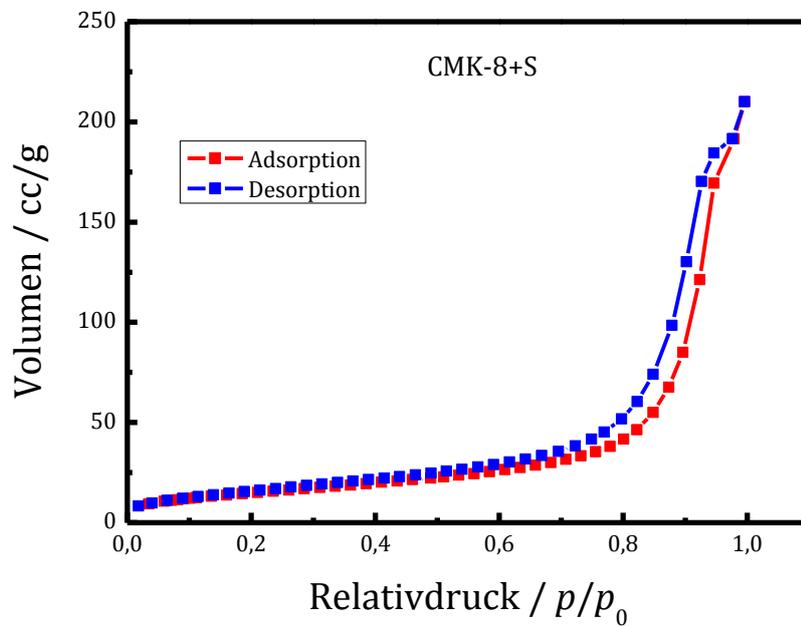


Abb. 112: BET-Isotherme der Probe CMK-8+S

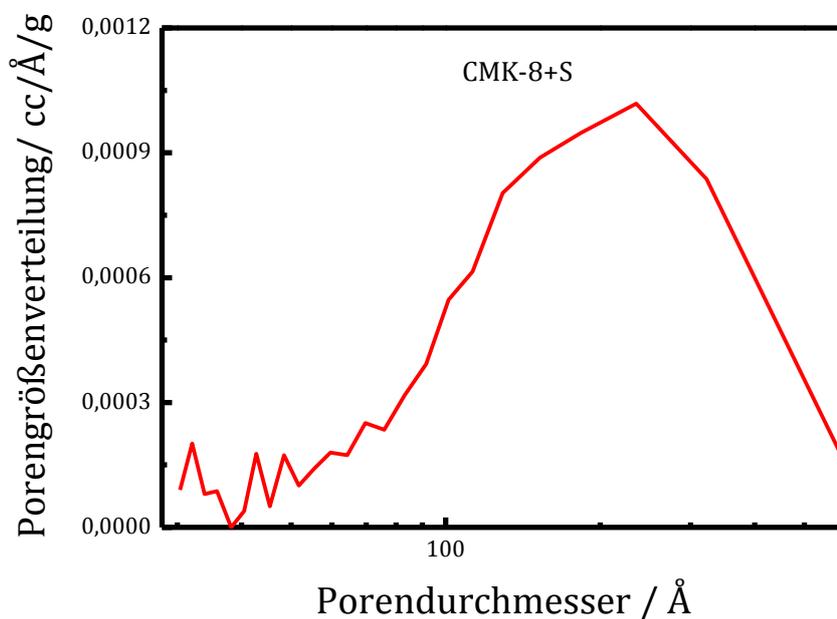


Abb. 113: Porengrößenverteilung gegen Porendurchmesser der Probe CMK-8+S

6.9 Viskositäten der Elektrodenpasten B1-10%, B1-20% und B1-10%HV

In Tabelle 22 sind die Viskositäten der Kathodenpasten der Kathoden B1-10%, B1-20% und B1-10%HV bei einer Scherrate von 10 s^{-1} aufgelistet.

Tabelle 22: Viskosität dreier Kathodenpasten bei einer Scherrate von 100 s^{-1}

Elektrodenpaste	B1-10%	B1-20%	B1-10%HV
Viskosität / mPa·s	155,1	55,4	308,5

6.10 HREM-Aufnahme von SuperPLi mit Solef 1013

In Abb. 114 sind die HREM-Aufnahmen von SuperPLi mit Solef 1013 im Verhältnis 80:20 bei 1.000-facher (A) und 10.000-facher (B) Vergrößerung zu sehen.

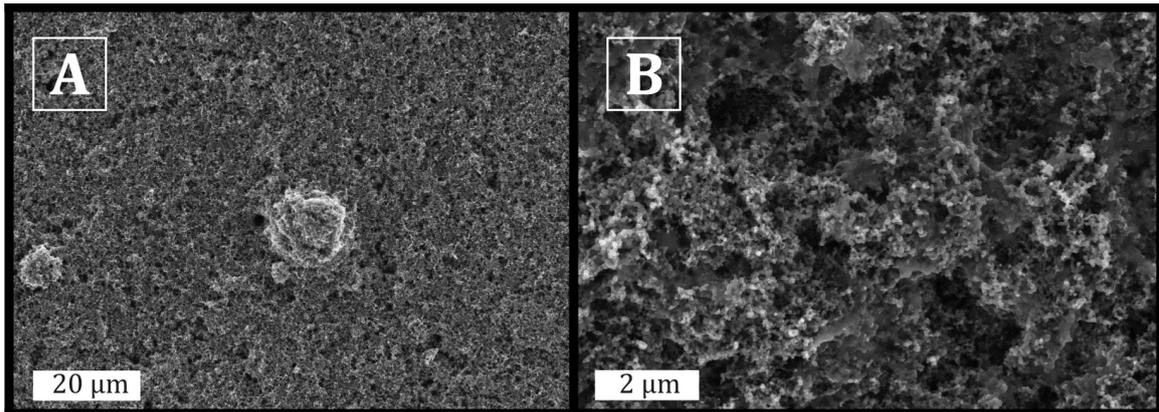


Abb. 114: HREM-Aufnahme von SuperPLi mit Binder Solef 1013 bei 1.000-facher (A) und 10.000-facher Vergrößerung(B)

In Abb. 114 A ist deutlich zu erkennen, dass das SuperPLi zusammen mit dem Binder vereinzelt Kugeln ausbildet, analog zu den hergestellten Elektroden mit Schwefel. Durch eine stärkere Vergrößerung sind in Abb. 114 B die einzelnen SuperPLi Partikel zu erkennen. Diese werden durch den Binder Solef 1013 zusammengehalten.

6.11 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
cc	constant current
cv	constant voltage

Anhang

CV	Zyklovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOL	1,3-Dioxolan
EC	Ethylencarbonat
EDX	energie dispersiven Röntgenspektroskopie
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EMK	Elektromotorische Kraft
ESB-Detektor	Energy and angle selective BSE detection
GCPL	galvanostatisches Zyklisieren mit Potentiallimitierung (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
HREM	hochaufgelöstes Rasterelektronenmikroskop
ILs	ionische Flüssigkeiten (ionic liquids)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Li/S ₈ -Batterie	Lithium/Schwefel-Batterie
NMP	N-methyl-pyrrolidon
PAN	Polyacrylnitril
PC	Propylencarbonat
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer

Anhang

PP	Polypropylen
PPy	Polypyrrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTh	Polythiophen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RTILs	ILs, die bei Raumtemperatur flüssig sind (room temperature ionic liquids;)
SEI	solid electrolyte interphase
SE2	Sekundär Elektronen 2
Tetra-Glyme	Tetraethylenglykoldimethyleter
TG-MS	Thermogravimetrische Massenspektrometrie
α	Durchtrittsfaktor
C_p	differentielle Kapazität.
$F =$	Faraday-Konstante
f_{Ladung}	Lade-Shuttle-Faktor;
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie
I	Strom
I_{Ladung}	Ladestrom
i_p	Peakstromdichte

Anhang

k_S	Shuttle-Konstante
M_{Aktiv}	Molmasse des Aktivmaterials
$m_{\text{A+K}}$	Masse Anode und Kathode;
m_{Aktiv}	Masse des Aktivmaterials
n_{Aktiv}	Stoffmenge des Aktivmaterials
Φ_q	(Coulomb) Effizienz;
Q	Ladungsmenge
q_1	spezifische Kapazität von Schwefel bezogen auf das Plateau bei hoher Spannung ($2S_4^{2-} \rightarrow S_8 + 4e^-$);
$q_{\text{Entladung}}$	Entladekapazität
q_{Ladung}	Ladekapazität
q_{th}	theoretische spezifische Kapazität
$q_{\text{th/Aktiv}}$	theoretische spezifische Kapazität des Aktivmaterials
q_z	spezifische Kapazität einer Batterie
ρ_X	Dichte des Stoffes X
ρ	spezifischer Widerstand
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
$[S_{\text{total}}]$	gesamt Schwefelkonzentration
σ	Leitfähigkeit
t	Zeit
U	Zellspannung
v	Scanrate

Anhang

V_m	molare Volumen
W_c	elektrische Energie einer Batterie
w_z	spezifische Energie einer Batterie
z	Formelumsatz

7 Literatur

- (1) Winter, M.; Besenhard, J. Wiederaufladbare batterien, teil I: akkumulatoren mit wäßriger elektrolytlösung. *Chem. unserer Zeit* **1999**, *133*, 252-266.
- (2) Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources* **2012**, *208*, 210-224.
- (3) Gritzner, G.; Kreysa, G. Nomenclature, symbols and definitions in electrochemical engineering. *Pure&Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1009-1020.
- (4) T., R.; D., L.: *Linden's Handbook of Batteries*; McGraw-Hill Professional, 2010.
- (5) R. C., W. E.; M. J., A.; Beyer, W. H.: *Handbook of Chemistry an Physics 67th Edition*, 1986 - 1987.
- (6) R. C., W. E.: *Handbook of Chemistry an Physics 49th Edition*, 1968 - 1969.
- (7) Ji, X.; Nazar, L. F. Advances in Li-S batteries. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821-9826.
- (8) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9938-9954.
- (9) Arora, P.; Zhang, Z. Battery separators. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419-4462.
- (10) J.L. Wang; J. Yang; J.Y. Xie; N.X. Xu; Li, Y. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 4.
- (11) Rao, M.; Geng, X.; Li, X.; Hu, S.; Li, W. Lithium-sulfur cell with combining carbon nanofibers-sulfur cathode and gel polymer electrolyte. *J. Power Sources* **2012**, *212*, 179-185.
- (12) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive electrode materials for Li-Ion and Li-batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691-714.
- (13) Jeon, B. H.; Yeon, J. H.; Chung, I. J. Preparation and electrical properties of lithium-sulfur-composite polymer batteries. *J. Mater. Process. Technol.* **2003**, *143-144*, 93-97.
- (14) Guo, J.; Xu, Y.; Wang, C. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288-4294.
- (15) Fu, Y.; Manthiram, A. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5927-5929.
- (16) Hagen, M.; Fanz, P.; Tübke, J. Cell energy density and electrolyte/sulfur ratio in Li-S cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *264*, 30-34.
- (17) Brückner, J.; Thieme, S.; Grossmann, H. T.; Dörfler, S.; Althues, H.; Kaskel, S. Lithium-sulfur batteries: Influence of C-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance. *Journal of Power Sources* **2014**, *268*, 82-87.
- (18) Kang, S.-H.; Zhao, X.; Manuel, J.; Ahn, H.-J.; Kim, K.-W.; Cho, K.-K.; Ahn, J.-H. Effect of sulfur loading on energy density of lithium sulfur batteries. *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 1895-1899.
- (19) Hagen, M.; Dörfler, S.; Fanz, P.; Berger, T.; Speck, R.; Tübke, J.; Althues, H.; Hoffmann, M. J.; Scherr, C.; Kaskel, S. Development and costs calculation of lithium-sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes. *J. Power Sources* **2013**, *224*, 260-268.
- (20) Miao, L.; Wang, W.; Yuan, K.; Yang, Y.; Wang, A. A lithium-sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: a binder-free carbon fiber cloth-sulfur material. *Chem Commun* **2014**, *50*, 13231-13234.

Literatur

- (21) Schneider, A.; Weidmann, C.; Suchomski, C.; Sommer, H.; Janek, J.; Brezesinski, T. Ionic Liquid-Derived Nitrogen-Enriched Carbon/Sulfur Composite Cathodes with Hierarchical Microstructure—A Step Toward Durable High-Energy and High-Performance Lithium–Sulfur Batteries. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 1674-1683.
- (22) Levillain, E.; F. Gaillard, P. L.; Demortier, A.; Lelieur, J. P. On the understanding of the reduction of sulfur(S₈) in dimethylformamide (DMF). *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 167-177.
- (23) Han, D.-H.; Kim, B.-S.; Choi, S.-J.; Jung, Y.; Kwak, J.; Park, S.-M. Time-resolved in situ spectroelectrochemical study on reduction of sulfur in N,N'-Dimethylformamide. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E283-E290.
- (24) Kim, B.-S. In situ spectroelectrochemical studies on the reduction of sulfur in dimethyl sulfoxide solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 115-122.
- (25) Paris, J.; Plichon, V. Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 1823-1829.
- (26) Kolosnitsyn, V. S.; Karaseva, E. V.; Amineva, N. A.; Batyrshina, G. A. Cycling lithium–sulfur batteries. *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 329-331.
- (27) Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J.-C.; Patoux, S.; Alloin, F. Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3973-3980.
- (28) Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969-A1976.
- (29) Shim, J.; Striebel, K. A.; Cairns, E. J. The lithium/sulfur rechargeable cell. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1321-A1325.
- (30) Walus, S.; Barchasz, C.; Colin, J. F.; Martin, J. F.; Elkaim, E.; Lepretre, J. C.; Alloin, F. New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49*, 7899-7901.
- (31) Yamin, H.; Gorenshtein, A.; Penciner, J.; Sternberg, Y.; Peled, E. Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1045-1048.
- (32) Dubois, P.; Lelieur, J. P.; Lepoutre, G. Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 73-80.
- (33) Dominko, R.; Demir-Cakan, R.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M. Analytical detection of soluble polysulphides in a modified Swagelok cell. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 117-120.
- (34) Nelson, J.; Misra, S.; Yang, Y.; Jackson, A.; Liu, Y.; Wang, H.; Dai, H.; Andrews, J. C.; Cui, Y.; Toney, M. F. In operando x-ray diffraction and transmission x-ray microscopy of lithium sulfur batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6337-6343.
- (35) Zhang, B.; Lai, C.; Zhou, Z.; Gao, X. P. Preparation and electrochemical properties of sulfur–acetylene black composites as cathode materials. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3708-3713.
- (36) Ji, L.; Rao, M.; Zheng, H.; Zhang, L.; Li, Y.; Duan, W.; Guo, J.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522-18525.
- (37) Wang, L.; He, X.; Ren, J.; Pu, W.; Li, J.; Gao, J. The electrochemical characteristics of sulfur composite cathode. *Ionics* **2010**, *16*, 689-695.
- (38) A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126-523.

- (39) Rauh, R. D.; Shuker, F. S.; Marston, J. M.; Brummer, S. B. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *J. inorg. nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1761-1766.
- (40) Li, Y.; Zhan, H.; Liu, S.; Huang, K.; Zhou, Y. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2945-2949.
- (41) Aurbach, D.; Pollak, E.; Elazari, R.; Salitra, G.; Kelley, C. S.; Affinito, J. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-Sulfur batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694-A702.
- (42) Yamin, H.; Peled, E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281-287.
- (43) Busche, M. R.; Adelhelm, P.; Sommer, H.; Schneider, H.; Leitner, K.; Janek, J. Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *Journal of Power Sources* **2014**, *259*, 289-299.
- (44) Chang, D.-R.; Lee, S.-H.; Kim, S.-W.; Kim, H.-T. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *J. Power Sources* **2002**, *112*, 452-460.
- (45) Kolosnitsyn, V. S.; Kuzmina, E. V.; Karaseva, E. V.; Mochalov, S. E. A study of the electrochemical processes in lithium-sulphur cells by impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1478-1482.
- (46) Elazari, R.; Salitra, G.; Talyosef, Y.; Grinblat, J.; Scordilis-Kelley, C.; Xiao, A.; Affinito, J.; Aurbach, D. Morphological and structural studies of composite sulfur electrodes upon cycling by HRTEM, AFM and raman spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1131-A1138.
- (47) Cheon, S.-E.; Choi, S.-S.; Han, J.-S.; Choi, Y.-S.; Jung, B.-H.; Lim, H. S. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2067-A2073.
- (48) Li, S.; Xie, M.; Liu, J.; Wang, H.; Yan, H. Layer structured sulfur/expanded graphite composite as cathode for lithium battery. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A105-A107.
- (49) Zheng, G.; Yang, Y.; Cha, J. J.; Hong, S. S.; Cui, Y. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4462-4467.
- (50) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-502.
- (51) Yang, Y.; Yu, G.; Cha, J. J.; Wu, H.; Vosgueritchian, M.; Yao, Y.; Bao, Z.; Cui, Y. Improving the performance of lithium sulfur batterie by conductive polymer. *acs nano* **2011**, *5*, 9187-9193.
- (52) Yin, L.; Wang, J.; Yu, X.; Monroe, C. W.; NuLi, Y.; Yang, J. Dual-mode sulfur-based cathode materials for rechargeable Li-S batteries. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7868-7870.
- (53) Wang, J.-Z.; Lu, L.; Choucair, M.; Stride, J. A.; Xu, X.; Liu, H.-K. Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7030-7034.
- (54) Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; Li, Y.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644-2647.

Literatur

- (55) Cao, Y.; Li, X.; Aksay, I. A.; Lemmon, J.; Nie, Z.; Yang, Z.; Liu, J. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7660-7665.
- (56) Niu, S.; Lv, W.; Zhang, C.; Shi, Y.; Zhao, J.; Li, B.; Yang, Q.-H.; Kang, F. One-pot self-assembly of graphene/carbon nanotube/sulfur hybrid with three dimensionally interconnected structure for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *295*, 182-189.
- (57) Wang, C.; Wang, X.; Wang, Y.; Chen, J.; Zhou, H.; Huang, Y. Macroporous free-standing nano-sulfur/reduced graphene oxide paper as stable cathode for lithium-sulfur battery. *Nano Energy* **2015**, *11*, 678-686.
- (58) Zhu, L.; Peng, H.-J.; Liang, J.; Huang, J.-Q.; Chen, C.-M.; Guo, X.; Zhu, W.; Li, P.; Zhang, Q. Interconnected carbon nanotube/graphene nanosphere scaffolds as free-standing paper electrode for high-rate and ultra-stable lithium-sulfur batteries. *Nano Energy* **2015**, *11*, 746-755.
- (59) Elazari, R.; Salitra, G.; Garsuch, A.; Panchenko, A.; Aurbach, D. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641-5644.
- (60) Choi, Y.-J.; Kim, K.-W.; Ahn, H.-J.; Ahn, J.-H. Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery. *J. Alloys Compd.* **2008**, *449*, 313-316.
- (61) Wang, H.; Zhang, C.; Chen, Z.; Liu, H. K.; Guo, Z. Large-scale synthesis of ordered mesoporous carbon fiber and its application as cathode material for lithium-sulfur batteries. *Carbon* **2015**, *81*, 782-787.
- (62) Wei, W.; Wang, J.; Zhou, L.; Yang, J.; Schumann, B.; NuLi, Y. CNT enhanced sulfur composite cathode material for high rate lithium battery. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 399-402.
- (63) Zheng, W.; Liu, Y. W.; Hu, X. G.; Zhang, C. F. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1330-1335.
- (64) Jia-jia, C.; Xin, J.; Qiu-jie, S.; Chong, W.; Qian, Z.; Ming-sen, Z.; Quan-feng, D. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8062-8066.
- (65) Ji, L.; Rao, M.; Aloni, S.; Wang, L.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. Porous carbon nanofiber-sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5053-5059.
- (66) Choi, Y. J.; Kim, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Nam, T. H.; Cho, K. K. Electrochemical characteristics with the addition of carbon nanotubes and the manufacturing process for sulfur cathode in the Li/S cell. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5800-5805.
- (67) Han, S.-C.; Song, M.-S.; Lee, H.; Kim, H.-S.; Ahn, H.-J.; Lee, J.-Y. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889-A893.
- (68) Yuan, L.; Yuan, H.; Qiu, X.; Chen, L.; Zhu, W. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 1141-1146.
- (69) Liang, C.; Dudney, N. J.; Howe, J. Y. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724-4730.

- (70) Zhang, B.; Qin, X.; Li, G. R.; Gao, X. P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531–1537.
- (71) C. Lai; Gao, X. P.; Zhang, B.; Yan, T. Y.; Zhou, Z. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4712–4716.
- (72) Choi, Y. S.; Kim, S.; Choi, S. S.; Han, J. S.; Kim, J. D.; Jeon, S. E.; Jung, B. H. Effect of cathode component on the energy density of lithium–sulfur battery. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 833–835.
- (73) Wei, S.; Zhang, H.; Huang, Y.; Wang, W.; Xia, Y.; Yu, Z. Pig bone derived hierarchical porous carbon and its enhanced cycling performance of lithium–sulfur batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 736–740.
- (74) Choi, Y.-J.; Chung, Y.-D.; Baek, C.-Y.; Kim, K.-W.; Ahn, H.-J.; Ahn, J.-H. Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell. *J. Power Sources* **2008**, *184*, 548–552.
- (75) Liu, Y.; Zhan, H.; Zhou, Y. Investigation of S/C composite synthesized by solvent exchange method. *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 241–247.
- (76) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science* **1994**, *265*, 1850–1852.
- (77) Raiß, C.; Pepler, K.; Janek, J.; Adelhelm, P. Pitfalls in the characterization of sulfur/carbon nanocomposite materials for lithium–sulfur batteries. *Carbon* **2014**, *79*, 245–255.
- (78) Ryu, H. S.; Park, J. W.; Park, J.; Ahn, J.-P.; Kim, K.-W.; Ahn, J.-H.; Nam, T.-H.; Wang, G.; Ahn, H.-J. High capacity cathode materials for Li–S batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1573–1578.
- (79) Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Tian, Z.; Jiang, C.; Wan, C. Sulfur composite cathode materials: comparative characterization of polyacrylonitrile precursor. *Ionics* **2007**, *13*, 273–276.
- (80) J. Wang; J. Yang; C. Wan; K. Du; J. Xie; Xu, N. Sulfur Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 6.
- (81) J. Wang; J. Yang; J. Xie; Xu, N. A Novel Conductive Polymer-Sulfur Composite Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 3.
- (82) Fanous, J.; Wegner, M.; Grimminger, J.; Andresen, Å.; Buchmeiser, M. R. Structure-related electrochemistry of sulfur-poly(acrylonitrile) composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024–5028.
- (83) He, X.; Pu, W.; Ren, J.; Wang, L.; Wang, J.; Jiang, C.; Wan, C. Charge/discharge characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7372–7376.
- (84) Wang, L.; Zhao, J.; He, X.; Wan, C. Kinetic investigation of sulfurized polyacrylonitrile cathode material by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5252–5256.
- (85) Wu, F.; Chen, J.; Chen, R.; Wu, S.; Li, L.; Chen, S.; Zhao, T. Sulfur/polythiophene with a core/shell structure: synthesis and electrochemical properties of the cathode for rechargeable lithium batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057–6063.
- (86) Wu, F.; Wu, S.; Chen, R.; Chen, J.; Chen, S. Sulfur–polythiophene composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A29–A31.

- (87) Wang, J.; Chen, J.; Konstantinov, K.; Zhao, L.; Ng, S. H.; Wang, G. X.; Guo, Z. P.; Liu, H. K. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4634-4638.
- (88) Sun, M.; Zhang, S.; Jiang, T.; Zhang, L.; Yu, J. Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1819-1822.
- (89) Fu, Y.; Su, Y. S.; Manthiram, A. Sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1420-A1424.
- (90) Liang, X.; Liu, Y.; Wen, Z.; Huang, L.; Wang, X.; Zhang, H. A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6951-6955.
- (91) Liang, X.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhang, H.; Huang, M. W. L. Preparation and characterization of sulfur-polypyrrole composites with controlled morphology as high capacity cathode for lithium batteries. *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 347-350.
- (92) Yin, L.; Wang, J.; Yang, J.; Nuli, Y. A novel pyrolyzed polyacrylonitrile-sulfur@MWCNT composite cathode material for high-rate rechargeable lithium/sulfur batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6807-6810.
- (93) Song, M.-S.; Han, S.-C.; Kim, H.-S.; Kim, J.-H.; Kim, K.-T.; Kang, Y.-M.; Ahn, H.-J.; Dou, S. X.; Lee, J.-Y. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A791-A795.
- (94) Cheon, S.-E.; Cho, J.-H.; Ko, K.-S.; Kwon, C.-W.; Chang, D.-R.; Kim, H.-T.; Kim, S.-W. Structural factors of sulfur cathodes with poly(ethylene oxide) binder for performance of rechargeable lithium sulfur batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1437-A1441.
- (95) Lacey, M. J.; Jeschull, F.; Edstrom, K.; Brandell, D. Why PEO as a binder or polymer coating increases capacity in the Li-S system. *Chem Commun (Camb)* **2013**, *49*, 8531-8533.
- (96) Zhang, S. S.; Foster, D.; Read, J. A high energy density lithium/sulfur-oxygen hybrid battery. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3684-3688.
- (97) He, M.; Yuan, L.-X.; Zhang, W.-X.; Hu, X.-L.; Huang, Y.-H. Enhanced cyclability for sulfur cathode achieved by a water-soluble binder. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15703-15709.
- (98) Wang, Y.; Huang, Y.; Wang, W.; Huang, C.; Yu, Z.; Zhang, H.; Sun, J.; Wang, A.; Yuan, K. Structural change of the porous sulfur cathode using gelatin as a binder during discharge and charge. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4062-4066.
- (99) Wang, Q.; Wang, W.; Huang, Y.; Wang, F.; Zhang, H.; Yu, Z.; Wang, A.; Yuan, K. Improve rate capability of the sulfur cathode using a gelatin binder. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A775-A779.
- (100) Rao, M.; Song, X.; Liao, H.; Cairns, E. J. Carbon nanofiber-sulfur composite cathode materials with different binders for secondary Li/S cells. *Electrochim. Acta* **2012**, *65*, 228-233.
- (101) Kim, N.-I.; Lee, C.-B.; Seo, J.-M.; Lee, W.-J.; Roh, Y.-B. Correlation between positive-electrode morphology and sulfur utilization in lithium-sulfur battery. *J. Power Sources* **2004**, *132*, 209-212.
- (102) Huang, Y.; Sun, J.; Wang, W.; Wang, Y.; Yu, Z.; Zhang, H.; Wang, A.; Yuan, K. Discharge process of the sulfur cathode with a gelatin binder. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A764-A767.

Literatur

- (103) Li, G.; Cai, W.; Liu, B.; Li, Z. A multi functional binder with lithium ion conductive polymer and polysulfide absorbents to improve cycleability of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 187-192.
- (104) Zhang, W.; Huang, Y.; Wang, W.; Huang, C.; Wang, Y.; Yu, Z.; Zhang, H. Influence of pH of gelatin solution on cycle performance of the sulfur cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A443-A446.
- (105) Sun, J.; Huang, Y.; Wang, W.; Yu, Z.; Wang, A.; Yuan, K. Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7084-7088.
- (106) Schneider, H.; Garsuch, A.; Panchenko, A.; Gronwald, O.; Janssen, N.; Novák, P. Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources* **2012**, *205*, 420-425.
- (107) Lacey, M. J.; Jeschull, F.; Edström, K.; Brandell, D. Functional, water-soluble binders for improved capacity and stability of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *264*, 8-14.
- (108) Hagen, M.; Dörfler, S.; Althues, H.; Tübke, J.; Hoffmann, M. J.; Kaskel, S.; Pinkwart, K. Lithium–sulphur batteries – binder free carbon nanotubes electrode examined with various electrolytes. *J. Power Sources* **2012**, *213*, 239-248.
- (109) Yim, T.; Park, M.-S.; Yu, J.-S.; Kim, K. J.; Im, K. Y.; Kim, J.-H.; Jeong, G.; Jo, Y. N.; Woo, S.-G.; Kang, K. S.; Lee, I.; Kim, Y.-J. Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 454-460.
- (110) Cheon, S.-E.; Ko, K.-S.; Cho, J.-H.; Kim, S.-W.; Chin, E.-Y.; Kim, H.-T. Rechargeable lithium sulfur battery. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A800-A805.
- (111) Takeuchi, T.; Sakaebe, H.; Kageyama, H.; Senoh, H.; Sakai, T.; Tatsumi, K. Preparation of electrochemically active lithium sulfide–carbon composites using spark-plasma-sintering process. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2928-2934.
- (112) Xiong, S.; Kai, X.; Hong, X.; Diao, Y. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium–sulfur batteries. *Ionics* **2012**, *18*, 249-254.
- (113) Kim, S.; Jung, Y.; Lim, H. S. The effect of solvent component on the discharge performance of Lithium–sulfur cell containing various organic electrolytes. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 889-892.
- (114) Gao, J.; Lowe, M. A.; Kiya, Y.; Abruña, H. D. Effects of liquid electrolytes on the charge–discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ x-ray absorption spectroscopic studies. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25132-25137.
- (115) Gofer, Y.; Ben-Zion, M.; Aurbach, D. Solutions of LiAsF₆ in 1,3-dioxolane for secondary lithium batteries. *J. Power Sources* **1992**, *39*, 163-178.
- (116) Aurbach, D.; Youngman, O.; Dan, P. The electrochemical behavior of 1,3-Dioxolane-LiClO₄ solutions-II. contaminated solutions. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 639-655.
- (117) Aurbach, D.; Youngman, O.; Gofer, Y.; Meitav, A. The electrochemical behavior of 1,3-dioxolane-LiClO₄ solutions-I. uncontaminated solutions. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 625-638.
- (118) Suo, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1481.
- (119) Cuisinier, M.; Cabelguen, P. E.; Adams, B. D.; Garsuch, A.; Balasubramanian, M.; Nazar, L. F. Unique behaviour of nonsolvents for polysulphides in lithium–sulphur batteries. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 2697.

Literatur

- (120) Schneider, H.; Gollub, C.; Weiss, T.; Kulisch, J.; Leitner, K.; Schmidt, R.; Safont-Sempere, M. M.; Mikhaylik, Y.; Kelley, T.; Scordilis-Kelley, C.; Laramie, M.; Du, H. On the Electrode Potentials in Lithium-Sulfur Batteries and Their Solvent-Dependence. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161*, A1399-A1406.
- (121) Wang, J.; Chew, S. Y.; Zhao, Z. W.; Ashraf, S.; Wexler, D.; Chen, J.; Ng, S. H.; S.L.Chou; H.K.Liu. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *carbon* **2008**, *46*, 229-235.
- (122) Tachikawa, N.; Yamauchi, K.; Takashima, E.; Park, J.-W.; Dokko, K.; Watanabe, M. Reversibility of electrochemical reactions of sulfur supported on inverse opal carbon in glyme-Li salt molten complex electrolytes. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8157-8159.
- (123) Sun, X.-G.; Wang, X.; Mayes, R. T.; Dai, S. Lithium-sulfur batteries based on nitrogen-doped carbon and an ionic-liquid electrolyte. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2079-2085.
- (124) Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601-609.
- (125) Yuan, L. X.; Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Chen, S. L.; Yang, H. X. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 610-614.
- (126) Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. Enhanced lithium transference numbers in ionic liquid electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12985-12990.
- (127) Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S.; Liu, H.-K. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14326-14346.
- (128) Webber, A. Conductivity and viscosity of solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and their mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2586-2590.
- (129) Kim, H. S.; Jeong, C.-S.; Kim, Y.-T. Shuttle inhibitor effect of lithium perchlorate as an electrolyte salt for lithium-sulfur batteries. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 75-79.
- (130) Péter, L.; Arai, J. Anodic dissolution of aluminium in organic electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 1053-1061.
- (131) Krause, L. J.; Lamanna, W.; Summerfield, J.; Engle, M.; Korba, G.; Loch, R.; Atanasoski, R. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 320-325.
- (132) Cho, G. B.; Jeong, S. S.; Park, S. M.; Nam, T. H. Application of a Ti-Ni alloy as a current collector of positive electrode for lithium/sulfur batteries. *Mater. Sci. Forum* **2005**, *486-487*, 650-653.
- (133) Barchasz, C.; Mesguich, F.; Dijon, J.; Leprêtre, J.-C.; Patoux, S.; Alloin, F. Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries. *J. Power Sources* **2012**, *211*, 19-26.
- (134) Nazri, G.-A.-.; Pistoia, G.: *Lithium batteries science and technology*; Springer, 2009.
- (135) *Advances in Lithium-Ion Batteries*; Achalkwijk, W. A. v.; Scrosati, B., Eds., 2002.
- (136) Marmorstein, D.; Yu, T. H.; Striebel, K. A.; McLarnon, F. R.; Hou, J.; Cairns, E. J. Electrochemical performance of lithium-sulfur cells with three different polymer electrolytes. *J. Power Sources* **2000**, *89*, 219-226.
- (137) Hassoun, J.; Scrosati, B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2371-2374.
- (138) Jeong, S. S.; Lim, Y. T.; Choi, Y. J.; Cho, G. B.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Cho, K. K. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes

- prepared under three different mixing conditions. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 745-750.
- (139) Jeon, B. H.; Yeon, J. H.; Kim, K. M.; Chung, I. J. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 89-97.
- (140) Shin, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, J. H. Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO)₁₀LiCF₃SO₃-Ti_nO_{2n-1} composite polymer electrolytes for lithium/sulfur battery. *Materials Science and Engineering B95* **2002**, 148-156.
- (141) Hassoun, J.; Scrosati, B. Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5198-5201.
- (142) Yu, X.; Xie, J.; Yang, J.; Wang, K. All solid-state rechargeable lithium cells based on nano-sulfur composite cathodes. *J. Power Sources* **2004**, *132*, 181-186.
- (143) Hayashi, A.; Ohtomo, T.; Mizuno, F.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochim. Commun.* **2003**, *5*, 701-705.
- (144) Nagao, M.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Sulfur-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li₂S-P₂S₅ solid electrolyte. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6055-6059.
- (145) Kobayashi, T.; Imade, Y.; Shishihara, D.; Homma, K.; Nagao, M.; Watanabe, R.; Yokoi, T.; Yamada, A.; Kanno, R.; Tatsumi, T. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 621-625.
- (146) Machida, N. Electrochemical properties of sulfur as cathode materials in a solid-state lithium battery with inorganic solid electrolytes. *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 247-250.
- (147) Takeuchi, T.; Kageyama, H.; Nakanishi, K.; Tabuchi, M.; Sakaebe, H.; Ohta, T.; Senoh, H.; Sakai, T.; Tatsumi, K. All-solid-state lithium secondary battery with Li₂S-C composite positive electrode prepared by spark-plasma-sintering process. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1196-A1201.
- (148) Shin, J. H.; Jung, S. S.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, J. H. Preparation and characterization of plasticized polymer electrolytes based on the PVdF-HFP copolymer for lithium/sulfur battery. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* **2002**, *13*, 727-733.
- (149) Kim, J.; Hassoun, J.; Panero, S.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B. Pitch carbon-coated lithium sulfide electrode for advanced, lithium-metal free-sulfur batteries. *Green* **2011**, *1*, 323-328.
- (150) Choi, J.-W.; Kim, J.-K.; Cheruvally, G.; Ahn, J.-H.; Ahn, H.-J.; Kim, K.-W. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2075-2082.
- (151) Trofimov, B. A.; Markova, M. V.; Morozova, L. V.; Prozorova, G. F.; Korzhova, S. A.; Cho, M. D.; Annenkov, V. V.; Mikhaleva, A. b. I. Protected bis(hydroxyorganyl) polysulfides as modifiers of Li/S battery electrolyte. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2458-2463.
- (152) Xiong, S.; Xie, K.; Diao, Y.; Hong, X. Oxidation process of polysulfides in charge process for lithium-sulfur batteries. *Ionics* **2012**.
- (153) Ryu, H.-S.; Ahn, H.-J.; Kim, K.-W.; Ahn, J.-H.; Cho, K.-K.; Nam, T.-H.; Kim, J.-U.; Cho, G.-B. Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature. *J. Power Sources* **2006**, *163*, 201-206.

Literatur

- (154) Choi, J.-W.; Cheruvally, G.; Kim, D.-S.; Ahn, J.-H.; Kim, K.-W.; Ahn, H.-J. Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *J. Power Sources* **2008**, *183*, 441-445.
- (155) Kim, S.; Jung, Y.; Park, S.-J. Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells containing organic solvent electrolytes. *J. Power Sources* **2005**, *152*, 272-277.
- (156) Kim, S.; Jung, Y.; Park, S.-J. Effect of imidazolium cation on cycle life characteristics of secondary lithium-sulfur cells using liquid electrolytes. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2116-2122.
- (157) Liang, X.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wu, M.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, X. Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO₃-modified electrolyte. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9839-9843.
- (158) Zhang, S. S. Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 344-348.
- (159) Zhang, S. S.; Read, J. A. A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries. *J. Power Sources* **2012**, *200*, 77-82.
- (160) Jozwiuk, A.; Sommer, H.; Janek, J.; Brezesinski, T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture. *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 454-461.
- (161) Rao, M.L.B., Organic Electrolyte Cells., U.S.Pat., US3413154, Nov. 26, 1968
- (162) Nole, D.A.; Moss, V., Battery Employing Lithium-Sulphur Electrodes with non-aqueous Electrolyte., U.S.Pat., US3532543, Okt. 6, 1970
- (163) Pro, P.; Dey, A., Light Metal-Sulfur Organic Electrolyte Cell., U.S.Pat., US3806369, Apr. 23, 1974
- (164) Kulisch, J.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. Simple cathode design for Li-S batteries: cell performance and mechanistic insights by in operando X-ray diffraction. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 18765-18771.
- (165) Meini, S.; Elazari, R.; Rosenman, A.; Garsuch, A.; Aurbach, D. The Use of Redox Mediators for Enhancing Utilization of Li₂S Cathodes for Advanced Li-S Battery Systems. *J Phys Chem Lett* **2014**, *5*, 915-918.
- (166) Liang, X.; Kwok, C. Y.; Lodi-Marzano, F.; Pang, Q.; Cuisinier, M.; Huang, H.; Hart, C. J.; Houtarde, D.; Kaup, K.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J.; Nazar, L. F. Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “Goldilocks” Principle. *Advanced Energy Materials* **2015**, n/a-n/a.
- (167) Liang, X.; Hart, C.; Pang, Q.; Garsuch, A.; Weiss, T.; Nazar, L. F. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. *Nat Commun* **2015**, *6*, 5682.
- (168) Lin, Z.; Liu, Z.; Fu, W.; Dudney, N. J.; Liang, C. Lithium polysulfidophosphates: a family of lithium-conducting sulfur-rich compounds for lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, *52*, 7460-7463.
- (169) Nagata, H.; Chikusa, Y. A lithium sulfur battery with high power density. *Journal of Power Sources* **2014**, *264*, 206-210.
- (170) Lin, Z.; Liu, Z.; Dudney, N. J.; Liang, C. Lithium Superionic Sulfide Cathode for All-Solid Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2829-2833.
- (171) Nagao, M.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M.; Ichinose, T.; Ozaki, T.; Togawa, Y.; Mori, S. Li₂S nanocomposites underlying high-capacity and cycling stability in all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 471-476.

- (172) Zheng, S.; Chen, Y.; Y.Xu; Yi, F.; Zhu, Y.; Liu, Y.; Yang, J.; Wang, C. In Situ Formed Lithium Sulfide/Microporous Carbon Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 10995–11003.
- (173) Su, Y.-S.; Manthiram, A. A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 272-278.
- (174) Diao, Y.; Xie, K.; Xiong, S.; Hong, X. Insights into Li-S battery cathode capacity fading mechanisms: irreversible oxidation of active mass during cycling. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1816-A1821.
- (175) Chen, J.-j.; Zhang, Q.; Shi, Y.-n.; Qin, L.-l.; Cao, Y.; Zheng, M.-s.; Dong, Q.-f. A hierarchical architecture S/MWCNT nanomicrosphere with large pores for lithium sulfur batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5376-5382.
- (176) Evers, S.; Nazar, L. F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1233-1235.
- (177) Schuster, J.; He, G.; Mandlmeier, B.; Yim, T.; Lee, K. T.; Bein, T.; Nazar, L. F. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3591-3595.
- (178) Rao, M.; Li, W.; Cairns, E. J. Porous carbon-sulfur composite cathode for lithium/sulfur cells. *Electrochem. Commun.* **2012**, *17*, 1-5.
- (179) Xiao, L.; Cao, Y.; Xiao, J.; Schwenzer, B.; Engelhard, M. H.; Saraf, L. V.; Nie, Z.; Exarhos, G. J.; Liu, J. A soft approach to encapsulate sulfur: polyaniline nanotubes for lithium-sulfur batteries with long cycle life. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1176-1181.
- (180) Zhou, G.; Li, L.; Ma, C.; Wang, S.; Shi, Y.; Koratkar, N.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries. *Nano Energy* **2015**, *11*, 356-365.
- (181) Wei Seh, Z.; Li, W.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Yang, Y.; McDowell, M. T.; Hsu, P. C.; Cui, Y. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1331.
- (182) Jayaprakash, N.; Shen, J.; Moganty, S. S.; Corona, A.; Archer, L. A. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904-5908.
- (183) Zheng, G.; Zhang, Q.; Cha, J. J.; Yang, Y.; Li, W.; Seh, Z. W.; Cui, Y. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries. *Nano Lett* **2013**, *13*, 1265-1270.
- (184) Ding, B.; Yuan, C.; Shen, L.; Xu, G.; Nie, P.; Lai, Q.; Zhang, X. Chemically tailoring the nanostructure of graphenenanosheets to confine sulfur for high-performance lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1096-1101.
- (185) Zhang, S.-M.; Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Liu, X.-F.; Zhu, W.; Zhao, M.-Q.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Composite Cathodes Containing SWCNT@S Coaxial Nanocables: Facile Synthesis, Surface Modification, and Enhanced Performance for Li-Ion Storage. *Particle & Particle Systems Characterization* **2013**, *30*, 158-165.
- (186) Zhang, K.; Zhao, Q.; Tao, Z.; Chen, J. Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance. *Nano Research* **2012**, *6*, 38-46.
- (187) Hassoun, J.; Kim, J.; Lee, D.-J.; Jung, H.-G.; Lee, S.-M.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B. A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon–sulfur battery. *Journal of Power Sources* **2012**, *202*, 308-313.

Literatur

- (188) Wang, C.; Wan, W.; Chen, J.-T.; Zhou, H.-H.; Zhang, X.-X.; Yuan, L.-X.; Huang, Y.-H. Dual core-shell structured sulfur cathode composite synthesized by a one-pot route for lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1716-1723.
- (189) Ding, B.; Yuan, C.; Shen, L.; Xu, G.; Nie, P.; Zhang, X. Encapsulating sulfur into hierarchically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries. *Chemistry* **2013**, *19*, 1013-1019.
- (190) Li, D.; Han, F.; Wang, S.; Cheng, F.; Sun, Q.; Li, W. C. High sulfur loading cathodes fabricated using peapodlike, large pore volume mesoporous carbon for lithium-sulfur battery. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 2208-2213.
- (191) Geng, X.; Rao, M.; Li, X.; Li, W. Highly dispersed sulfur in multi-walled carbon nanotubes for lithium/sulfur battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *17*, 987-992.
- (192) Tao, X.; Chen, X.; Xia, Y.; Huang, H.; Gan, Y.; Wu, R.; Chen, F.; Zhang, W. Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 3295.
- (193) Li, N.; Zheng, M.; Lu, H.; Hu, Z.; Shen, C.; Chang, X.; Ji, G.; Cao, J.; Shi, Y. High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating. *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 4106-4108.
- (194) Yang, Z.; Guo, J.; Das, S. K.; Yu, Y.; Zhou, Z.; Abruña, H. D.; Archer, L. A. In situ synthesis of lithium sulfide-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1433-1440.
- (195) Li, X.; Cao, Y.; Qi, W.; Saraf, L. V.; Xiao, J.; Nie, Z.; Mietek, J.; Zhang, J.-G.; Schwenzler, B.; Liu, J. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16603.
- (196) Yin, L.; Wang, J.; Lin, F.; Yang, J.; Nuli, Y. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6966.
- (197) Li, L.; Guo, X.; Zhong, B.; Chen, Y.; Li, L.; Tang, Y.; Fang, W. Preparation of carbon aerogel by ambient pressure drying and its application in lithium/sulfur battery. *Journal of Applied Electrochemistry* **2012**, *43*, 65-72.
- (198) Hassoun, J.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B. Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 343-348.
- (199) Lin, T.; Tang, Y.; Wang, Y.; Bi, H.; Liu, Z.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M. Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 1283.
- (200) Li, L.; Li, L.-Y.; Guo, X.-D.; Zhong, B.-H.; Chen, Y.-X.; Tang, Y. Synthesis and electrochemical performance of sulfur-carbon composite cathode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *17*, 115-119.
- (201) Weng, W.; Pol, V. G.; Amine, K. Ultrasound assisted design of sulfur/carbon cathodes with partially fluorinated ether electrolytes for highly efficient Li/S batteries. *Adv Mater* **2013**, *25*, 1608-1615.
- (202) Fu, Y.; Manthiram, A. Orthorhombic Bipyramidal Sulfur Coated with Polypyrrole Nanolayers As a Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8910-8915.

Literatur

- (203) Park, M.-S.; Yu, J.-S.; Kim, K. J.; Jeong, G.; Kim, J.-H.; Jo, Y.-N.; Hwang, U.; Kang, S.; Woo, T.; Kim, Y.-J. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6796-6804.
- (204) Lin, F.; Wang, J.; Jia, H.; Monroe, C. W.; Yang, J.; NuLi, Y. Nonflammable electrolyte for rechargeable lithium battery with sulfur based composite cathode materials. *J. Power Sources* **2013**, *223*, 18-22.
- (205) Li, H.; Yang, X.; Wang, X.; Liu, M.; Ye, F.; Wang, J.; Qiu, Y.; Li, W.; Zhang, Y. Dense integration of graphene and sulfur through the soft approach for compact lithium/sulfur battery cathode. *Nano Energy* **2015**, *12*, 468-475.
- (206) Peng, H.-J.; Huang, J.-Q.; Zhao, M.-Q.; Zhang, Q.; Cheng, X.-B.; Liu, X.-Y.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Nanoarchitected Graphene/CNT@Porous Carbon with Extraordinary Electrical Conductivity and Interconnected Micro/Mesopores for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2772-2781.
- (207) <http://sionpower.com>, zuletzt aufgerufen am 12. August 2015
- (208) Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Technologieroadmap lithium-ionen-batterien 2030.
- (209) Roggenbuck, J. Geordnet nanoporöse metalloxide:synthese durch strukturabformung, charakterisierung und anwendung. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.
- (210) Zhao, X.; Kim, D.-S.; Ahn, H.-J.; Kim, K.-W.; Jin, C.-S.; Ahn, J.-H. Effect of preparation parameters of sulfur cathodes on electrochemical properties of lithium sulfur battery. *Journal of the Korean Electrochemical Society* **2010**, *13*, 169-174.
- (211) Choi, Y. J.; Jeong, S. S.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, J. H. Effects on the Carbon Matrix as Conductor in Sulfur Electrode for Lithium/Sulfur Battery. *Materials Science Forum* **2006**, *510-511*, 1082-1085.
- (212) Park, C.-W.; Ryu, H.-S.; Kim, K.-W.; Hur, B.-Y.; Cho, K.-K.; Ahn, J.-H.; Lee, J.-Y.; Ahn, H.-J. Effect of Sulfur Electrode Composition on the Electrochemical Property of Lithium/PEO/Sulfur Battery. *Met.Mater.Int* **2004**, *10*, 375.
- (213) Cheon, S.-E.; Ko, K.-S.; Cho, J.-H.; Kim, S.-W.; Chin, E.-Y.; Kim, H.-T. Rechargeable Lithium Sulfur Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150*, A796.
- (214) Wang, W.; Wang, Y.; Huang, Y.; Huang, C.; Yu, Z.; Zhang, H.; Wang, A.; Yuan, K. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with LiClO₄ DOL/DME electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *40*, 321-325.
- (215) O., K.; C.B., A.; P.J., S.: *Materials Thermochemistry sixth edition*; Pergamon Press Ltd, 1993.
- (216) Dean, J. A.: *Lange's Handbook of Chemistry 14th Edition*; McGraw-Hill Professional Publishing, 1992.
- (217) *Landolt-Börnstein, 6.Auflage, II-Band, 7.Teil: Elektrische Eigenschaften II.*
- (218) Feher, F.; Lutz, H. D. Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels. *ZAAC* **1964**, 333.
- (219) Wigand, A. *Ber.d.Dtsch.Phys.Ges.* **1908**, *10*, 495.
- (220) MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375.
- (221) W.H.Powell. Revised nomenclature for radicals, ions, radical ions and related species. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1357-1455.

Danksagung

Danke sagen möchte ich:

- ❖ PROF. DR. JÜRGEN JANEK für die Bereitstellung eines sehr interessanten Themas und für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Ich werde nie vergessen, dass er mir die Möglichkeit zur Promotion gab wo andere es nicht taten.

- ❖ PROF: DR: BERND SMARSLY für die Übernahme des Korreferats.

- ❖ PROF DR. PHILIPP ADELHELM für das Korrekturlesen meiner Arbeit; (Art-Director) DR. BJOERN LUERßEN für die grafische Unterstützung; DR STEFAN BERENDTS für die vielen hilfreichen Diskussionen sowie der Hilfe bei den XRD-Messungen und DR. KLAUS PEPPLER für die Hilfe bei den REM-Messungen.

- ❖ LJIERKA MAIDANDZIC und KVETOSLAVA PICA für die tatkräftige Unterstützung in der Probenvorbereitung sowie Material- und Chemikalienbeschaffung.

- ❖ den MITARBEITERN DER FEINMECHANIK UND ELEKTRONIKWERKSTATT für die Hilfe bei den technischen Fragen und die hergestellten Apparaturen.

- ❖ PROF. DR. MICHAEL FRÖBA UND SEINER ARBEITSGRUPPE besonders SEBASTIAN KRAAS für die Herstellung der CMK-Kohlenstoffe.

- ❖ MSc CARSTEN FIEDLER für seine Unterstützung im Labor während seiner HIWI-Tätigkeiten.

- ❖ all meinen ehemaligen BÜROKOLLEGEN, besonders DR. ANJA HENß für die Aufnahme in ihrem Büro während der Umbaumaßnahmen und die moralische Unterstützung vor allen Dingen in den letzten Monaten.

Danksagung

- ❖ der ARBEITSGRUPPE JANEK für die meist schöne Arbeitsatmosphäre

- ❖ dem METT-CLUB für die wöchentliche Zufuhr von Vitaminen und die schönste Weihnachtsgrippe.

- ❖ MEINEN FREUNDEN (auch wenn ich hier jetzt nicht alle namentlich erwähne) für Ihre Unterstützung und die Ablenkung in der Freizeit.

- ❖ MEINER FAMILIE, besonders MEINEN ELTERN, für die Unterstützung während meines Studiums und der Verleihung des „Ehren-Doktor-Titels der Familie Diegelmann“ schon lange vor meiner Promotion.

- ❖ MARKUS für seinen grenzenlosen Optimismus, seine unerschöpfliche Energie die mich mit antreibt und dafür, dass er mir immer mehr zutraut als ich mir selbst.

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zu Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten

Gießen den 09.Februar 2016

Stefanie Diegelmann