

Christopher Scherr

**ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN VON
LITHIUM-SCHWEFEL-ZELLEN MIT
UNTERSCHIEDLICHER KATHODENSTRUKTUR**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 46



Scientific
Publishing

Christopher Scherr

**Elektrochemisches Verhalten von
Lithium-Schwefel-Zellen mit
unterschiedlicher Kathodenstruktur**

Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
Band 46

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur

von
Christopher Scherr

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Maschinenbau
Tag der mündlichen Prüfung: 8. August 2014

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover – is licensed under the
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2015

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-0296-8

DOI 10.5445/KSP/1000044087

Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

bei der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Christopher Scherr

Datum der mündlichen Prüfung: 08.08.2014
Referent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramik im Maschinenbau des Karlsruhe Instituts für Technologie.

Zu aller erst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hoffmann für die interessante Aufgabenstellung und die stetige Bereitschaft zur Diskussion bedanken.

Herrn Prof. Dr. Ehrenberg vom Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme des Karlsruher Instituts für Technologie danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Schneider vom Institut für Angewandte Materialien – Zuverlässigkeit von Bauteilen und Systemen und seinem Team möchte ich für die Strukturierung eines nicht unerheblichen Teils der Kathoden danken. Außerdem danke ich Frau Kamilli für die Präparation und optischen Aufnahmen dieser Proben.

Frau Dr. Wagner, Herrn Dr. Schell und Frau Dr. Bucharsky danke ich ganz besonders für die umfassende Gespräche und Diskussionen über Fachliches und auch nicht so Fachliches.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen, sowie Studierenden danke ich ganz herzlich für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit, als auch für die fortwährende Unterstützung.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Dr. Hagen, Herrn Dr. Wall und Frau Dr. Schröder bedanken, die ich zu jeder Tageszeit anrufen und mit unterschiedlichsten Fragen zu fachlichen Themen löchern konnte.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich einen besonderen Dank aussprechen. Speziell Mareike Albrecht, Kimon Hoffmann, Christine Fräulin, Tobias Geiger und Boris Bartenstein die mir seit Jahren immer wieder zuhören, anregende Diskussion ermöglichen, neue Ansichten einbringen und den Rücken stärken.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

CNF	Carbon nanofibers, Kohlenstoffnanofasern
CNT	Carbon nanotubes, Kohlenstoffnanoröhren
CVD	Chemical Vapor Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Ethylenglycoldimethylether, 1,2-Dimethoxyethan
DOL	Dioxolan
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
Ma.	Masse
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PAN	Polyacrylnitril
PEG	Polyethylenglycol
PEGDME	Polyethylenglycoldimethylether
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid-electrolyte-interface
SOC	State of charge
TEGDME	Tetraethylenglycoldimethylether
TFSI	Bis(trifluoro sulfonyl)imid
THF	Tetrahydrofuran

THP Tetrahydropyrann

Symbole

ΔE	Potentialdifferenz	[V]
η_{CE}	Coulombsche Effizienz	[%]
ρ	Dichte	[g/cm ³]
ρ	Spezifischer Widerstand	[Ωm]
σ	Elektrische Leitfähigkeit	[S/m]
A	Aktivierungsenergie	[eV]
a	Aktivität	
C	Spezifische Kapazität	[mAh/g]
c	Konzentration	[mol/l]
d	Dicke	[m]
E°	Gleichgewichtsspannung	[V]
E_{th}	Theoretische Energiedichte	[Wh/kg]
F	Faradaykonstante	[C/mol]
f_c	Lade-Shuttelfaktor	
G_r	Freie Reaktionsenthalpie	[J]
I	Strom	[A]
I_c	Ladestrom	[A]
K	Korrekturfaktor	
k_S	Shuttlekonstante	[1/h]
M	Molare Masse	[kg/mol]
m	Masse	[kg]
P	Porosität	[%]
p	Druck	[Pa]
Q	Ladungsmenge	[C]
q_H	Spezifische Kapazität des oberen Entladespannungsplateaus	[mAh/g _S]
R	Universelle Gaskonstante	[J/molK]
s	Abstand	[m]
S_{total}	Schwefelmasse	[kg]

T	Temperatur	[K]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
w	Masseanteil	
$W_{\text{elektrisch}}$	Elektrische Arbeit	[Ws]
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen	

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Elektrochemische Energiespeicher	5
2.2	Das System Lithium-Schwefel	16
2.2.1	Lithiumanode	16
2.2.2	Schwefel	18
2.2.3	Reaktionsmechanismen in der Zelle	20
2.2.4	Shuttle-Mechanismus	24
2.3	Systemspezifische Eigenschaften	27
2.3.1	Spezifische Kapazität, Zyklenstabilität und Entladerate	27
2.3.2	Temperatureinfluss	29
2.3.3	Selbstentladung	30
2.4	Konzepte zur Verbesserung der systemspezifischen Eigenschaften der Li-S-Batterie	31
2.4.1	Positive Elektrode	31
2.4.2	Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien	37
3	Experimentelle Vorgehensweise	43
3.1	Ausgangsstoffe	43
3.2	Kathodenherstellung	45
3.2.1	Modellkathoden	46
3.2.2	Folienkathoden	48
3.2.3	Gewebekathoden	50

3.3	Untersuchungsmethoden zur strukturellen	
	Charakterisierung	53
3.3.1	Porosität	53
3.3.2	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	54
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie und	
	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	54
3.3.4	Röntgenbeugung	55
3.4	Testzellen	56
3.5	Elektrische Untersuchungsmethoden	56
3.5.1	Elektrische Leitfähigkeit	56
3.5.2	Zyklische Voltammetrie	58
3.5.3	Galvanostatisches Zyklieren	60
4	Ergebnisse	63
4.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	63
4.2	Modellkathoden	67
4.2.1	Elektronen- und lichtmikroskopische Aufnahmen	
	der unzyklierten Modellkathoden	67
4.2.2	Zyklische Voltammetrie	69
4.2.3	Galvanostatisches Zyklieren	70
4.2.4	Elektronenmikroskopie und Röntgen-	
	spektroskopie der zyklierten Modellkathoden	74
4.2.5	Modellsystem Schwefeltropfen	76
4.3	Folienkathoden	80
4.3.1	Schichtdicke und Porosität	80
4.3.2	Spezifische Oberfläche	81
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopie der	
	unzyklierten Folienkathoden	82
4.3.4	Elektrische Leitfähigkeit	83
4.3.5	Zyklische Voltammetrie	84
4.3.6	Galvanostatisches Zyklieren	85

4.3.7	Rasterelektronenmikroskopie und Röntgen- spektroskopie der zyklisierten Elektroden	96
4.3.8	Röntgenbeugungsuntersuchungen der zyklisierten Elektroden	97
4.4	Gewebekathoden	100
4.4.1	Rasterelektronenmikroskopie und Röntgen- spektroskopie der unzyklisierten Gewebe	100
4.4.2	Elektrische Leitfähigkeit	104
4.4.3	Galvanostatisches Zyklieren	105
4.4.4	Rasterelektronenmikroskopische und optische Aufnahmen der zyklisierten Elektroden	114
5	Diskussion	119
5.1	Entladekurve und Entladekapazität	119
5.2	Mikro-Shuttle	123
5.3	Einfluss der spezifischen Oberfläche	126
5.4	Einfluss der elektronischen Leitfähigkeit	129
5.5	Zyklusstabilität, Alterung und Selbstentladung	135
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
A	Anhang	147
	Abbildungsverzeichnis	157
	Tabellenverzeichnis	163
	Literaturverzeichnis	165

1 Einleitung

Bei der Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien entstehen weniger klimaschädliche Gase als bei der Energiezeugung aus fossilen Energieträgern. Dem World Energy Outlook 2013 zufolge wird der Energieverbrauch von 2008 bis 2035 um 35 % ansteigen und der Stromverbrauch dabei um 70 % zunehmen [46]. Dabei kann Strom aus erneuerbaren Energien einen Großteil des Anstiegs der weltweiten Stromerzeugung abdecken, wobei wiederum Strom aus fluktuierenden Ressourcen – wie Windenergie und Photovoltaik – den Großteil der Zunahme erneuerbarer Energien ausmachen wird. Stromspeicher, die die so erzeugte überschüssige Energie über Stunden, Tage und notfalls sogar Wochen speichern und bei Windstille oder Dunkelheit ins Stromnetz zurückspeisen können, sind dabei von großer Bedeutung. Dies gilt insbesondere für Lithium-Ionen-Zellen, die große Speicherkapazitäten mit hohen Lade- und Entladegeschwindigkeiten verbinden [108, 109, 110]. Auch im nicht-stationären Bereich wird der Bedarf an Stromspeichern stark steigen. Zu den wichtigsten Bereichen zählen die Mobilität – speziell der Straßenverkehr – und der Bereich der tragbaren Konsumgüter. Im Konzept des intelligenten Stromnetzes (Smart Grid) spielt außerdem das Elektroauto als erzeuger- naher Stromspeicher für erneuerbare Energien eine wichtige Rolle.

Um den zukünftigen Bedarf der Stromspeicherung aus fluktuierenden Ressourcen abzudecken und die Reichweite rein elektrisch angetriebener Fahrzeuge oder die Akkulaufzeit von Konsumprodukten weiter zu erhöhen ist es notwendig, die Energiedichte der eingesetzten Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu steigern. Da kommerziell eingesetzte Lithium-Ionen-Interkalationssysteme in Hinsicht auf ihre Energiedichte ihre physikali-

schen Grenzen nahezu erreichen haben, wird zunehmend an neuen Materialsystemen geforscht. Der Materialpaarung Lithium-Schwefel wird aufgrund einer höheren gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte dabei große Aufmerksamkeit gewidmet. In Abbildung 1.1 sind die derzeit erzielbaren Werte der volumetrischen und der gravimetrischen Energiedichte für verschiedene wiederbeladbare Batteriesysteme gegeneinander aufgetragen.

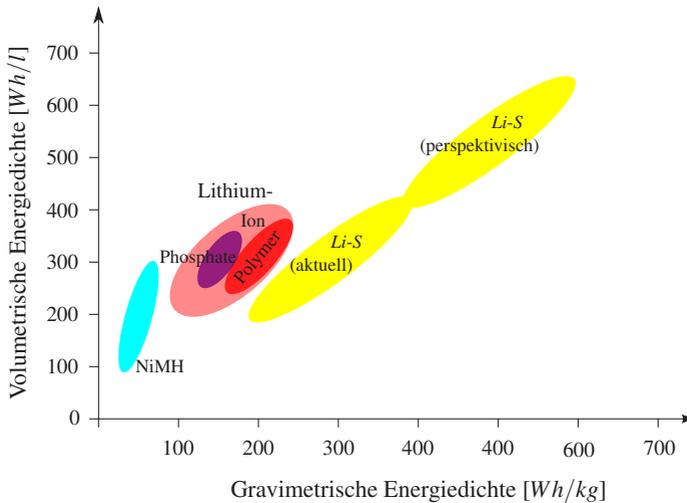


Abbildung 1.1: Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten verschiedener Batteriesysteme, nach [111, 116]

Die Vorteile des Lithium-Schwefel-Systems bestehen nicht nur in einer höheren volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte; auch der Verzicht auf toxische Übergangsmetallkomponenten, die geringen Kosten und die weltweite Verfügbarkeit von Schwefel stellen positive Faktoren dar. Aus Lithium und Schwefelkathoden aufgebaute Zelle besitzen darüber hinaus einen systembedingten Überladungsschutz und sind somit sicherer als andere Lithiummetall-Akkumulatoren. Die Besonderheit des Systems Lithium-Schwefel liegt in einer Redox-Reaktion über mehrere

Zwischenprodukte und einer Lösung dieser Zwischenprodukte im Flüssigelektrolyt. Dies führt momentan noch zu Problemen, wie etwa einer niedrigen Zyklenstabilität, einer geringen Schwefelausnutzung und einer hohen Selbstentladung.

Zielsetzung der Arbeit

Klassische Kathoden des Systems Lithium-Schwefel bestehen aus einer Mischung von Schwefel, Kohlenstoff und Binder, wobei der Kohlenstoff für die elektrische Leitfähigkeit und der Binder für die Stabilität der Kathode sorgt. In dieser Arbeit werden verschiedene Schwefelkathoden und deren elektrochemische Eigenschaften in Lithium-Schwefel-Zellen untersucht. Schwerpunkte liegen dabei auf dem elektronenübertragenden Zusatz und auf verschiedenen Herstellungsverfahren für die Kathoden. Anhand von speziell entworfenen Modellkathoden soll die Bedeutsamkeit der Kontaktstelle von Schwefel mit Kohlenstoff beleuchtet und ein Modell zum Verständnis der Vorgänge im Flüssigelektrolyten entwickelt werden. Durch die Verwendung von Graphitgeweben als elektrischen Ableiter konnten binderfreie Schwefelkathoden realisiert werden. Verschiedene Methoden der Schwefelinfiltration werden untersucht und der Einfluss unterschiedlicher spezifischer Oberflächen, der Schwefelbeladung bzw. der Elektrolytmenge auf die elektrochemische Schwefelausnutzung bestimmt. Mittels Folienkathoden wird der Einfluss verschiedener Kohlenstoffe, die Variation der Mengenanteile der unterschiedlichen Kathodenkomponenten und der Einfluss der Elektrolytmenge auf die spezifische Kapazität herausgearbeitet. Dabei werden Veränderung der Morphologie, der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Oberfläche beobachtet. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll ein Modell der Mikrostruktur von Folienkathoden entwickelt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Elektrochemische Energiespeicher

Akkumulatoren, auch sekundäre Batterien genannt, gehören wie auch Brennstoffzellen und Kondensatoren zur Gruppe der elektrochemischen Energiespeicher. Bei diesen wird die zugeführte elektrische Energie in Form chemischer Energie gespeichert und kann durch Umkehrung der entsprechenden chemischen Reaktion wieder freigegeben werden. Der Begriff Batterie bezeichnet im ursprünglichen Sinne eine Verschaltung mehrerer einzelner galvanischer Zellen miteinander. Eine einzelne galvanische Zelle besteht aus den beiden Elektroden Anode und Kathode, die über einen Ionenleiter (Elektrolyt) verbunden sind.

Wird nun ein elektrischer Verbraucher an eine solche Zelle angeschlossen, so fließen die Elektronen über den äußeren Stromkreis, während es im Elektrolyten zu einem Ionenstrom kommt. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die an den Elektroden auftretenden Vorgänge, die den Übergang von ionischer in elektronische und elektronischer in ionische Leitung beschreiben [1].

In der Elektrochemie wird die negative Elektrode, an der die Oxidation, also die Elektronenabgabe stattfindet, als Anode bezeichnet. Die Elektronenaufnahme, also die Reduktion findet an der positiven Elektrode, Kathode genannt, statt. Da sich bei Entladung und Ladung der Zelle diese Reaktionen an Anode und Kathode umkehren, wechselt somit auch die Bezeichnung als positive oder negative Elektrode während des Betriebs. Damit es nicht zu Verwirrungen kommt, wird bei Batterien und Akkumulatoren, unabhängig von der Richtung der tatsächlich fließenden Elek-

tronen, immer der Fall der Entladung betrachtet. Die Anode ist also die negative Elektrode, die Kathode die positive.

Interkalationsmaterialien

In Lithium-Ionen-Batterien werden während des Lade- und Entladeprozesses Lithium-Ionen reversibel in die Kristallstruktur der Elektroden ein- bzw. ausgelagert (interkaliert). Durch den Lithiumein- und -auslagerungsprozess, welcher mit einem Fluss von Lithium-Ionen durch den Elektrolyt einhergeht, wird das Hostmaterial oxidiert bzw. reduziert. Der entsprechende Fluss von Elektronen findet über einen äußeren Kreislauf statt [24], siehe dazu Abbildung 2.1.

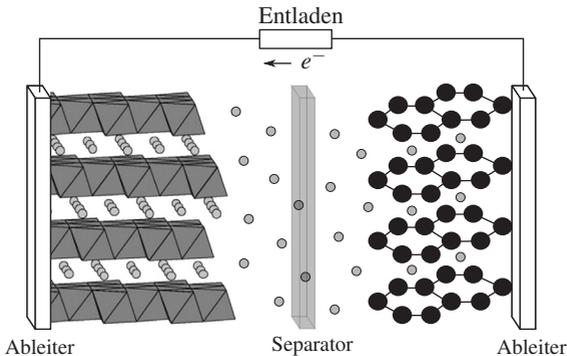


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Entladeprozesses einer Lithium-Ionen-Zelle bei Verwendung einer Graphitanode und einer Interkalationskathode, nach [86]

Die Firma Sony brachte die erste Lithium-Ionen-Batterie im Jahr 1991 auf den Markt [45]. Darin wurde eine Kohlenstoffanode mit dem im Jahr 1980 von Goodenough entdeckte und patentierte Interkalationsmaterial Lithiumcobaltoxid ($LiCoO_2$) als Kathodenmaterial kombiniert [1, 80]. Erst die Anwendung einer Kohlenstoffanode verhalf der Lithium-Ionen-Zelle zum Durchbruch. Aufgrund der Einlagerung des Lithiums in den Kohlenstoff ist in der Zelle nämlich kein metallisches Lithium enthalten. Graphit kann theoretisch pro C_6 Formeleinheit ein Lithiumatom reversibel einlagern,

praktisch werden ca. 0,9 Lithiumatome als reversibler Wert erreicht. Das Potential der Einlagerung liegt im Bereich zwischen 50 mV und 250 mV vs. Li^+/Li . Der Graphit nimmt bei vollständiger Lithiumeinlagerung um 9,2 % an Volumen zu [1].

Auf Kathodenseite werden neben Metalloxiden mit Schichtstruktur ($LiMO_2$, $M = V, Cr, Co$ und Ni) Materialien mit Spinellstruktur (LiM_2O_4 , $M = Ti, V$ und Mn) oder polyanionbasierte Materialien, wozu beispielsweise die Olivinstruktur ($LiMPO_4$, $M = Mn, Co, Ni$ und Fe) gezählt wird, eingesetzt [82, 93]. Abbildung 2.2 gibt dazu einen Überblick. Auf Seiten der negativen Elektrode wird am häufigsten Graphit eingesetzt, jedoch findet je nach Anwendungsfall in den letzten Jahren vermehrt ein Einsatz von Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$) statt. Da die Lithiuminterkalation in Lithiumtitanat bei einer Spannung von $> 1 V$ vs. Li^+/Li stattfindet, kommt es zu keiner Deckschichtbildung auf der Anodenseite. Diese Deckschicht, die auch kurz SEI (von solid-electrolyte-interface) genannt wird bildet sich beim ersten Unterschreiten des Potentials von etwa 1 V gegen Li^+/Li aus und schützt Anodenmaterialien wie Lithium oder Graphit vor einer fortlaufenden Reaktion mit dem Elektrolyten. Lithiumtitanat zeigt außerdem als einziges Aktivmaterial quasi keine Volumenänderung zwischen der lithiierten und unlithiierten Variante [1]. Diesen beiden Vorteilen stehen eine niedrigere Energiedichte aufgrund der geringeren Potentialdifferenz und eine Kapazität von 175 mAh/g, im Vergleich zu einer Graphitanode mit 372 mAh/g, gegenüber.

Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien geht vermehrt in Richtung höherer Energiedichten und höherer Leistungsdichten. Die heute erzielbaren spezifischen Kapazitäten liegen oftmals schon nahe an den theoretisch möglichen Werten. Auch der Aktivmaterialanteil liegt bei positiven Elektroden bei 80–90 Ma.-%, bei negativen Elektroden sogar noch höher und lässt sich kaum noch steigern [1]. Dies trifft bei den heutigen Consumerzellen auch auf Verbesserungen im Aufbau der Zelle, Minimierung von Totvolumen und Reduzierung von Folien- und Separatordicken zu.

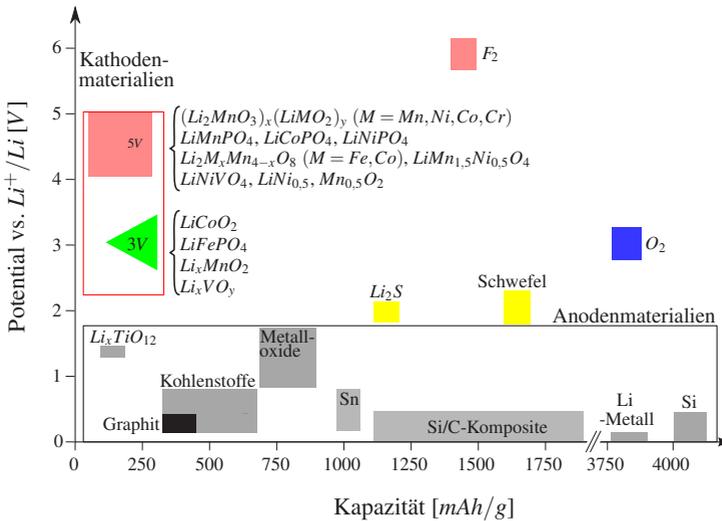


Abbildung 2.2: Übersicht über derzeit eingesetzte negative und positive Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien, nach [74, 120]

Um die Energiedichte trotzdem weiter zu steigern, müssen Systeme mit höheren Elektrodenkapazitäten oder auch höheren Zellspannungen verwirklicht werden. Höhere Spannungen lassen sich mit sogenannten 5 V-Spinellen (z. B. $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$) oder Phosphaten (z. B. $LiCoPO_4$ oder $LiNiPO_4$) erzielen, jedoch wird davon ausgegangen, dass selbst mit diesen Materialien in Kombination mit Silizumanoden nur $300 Wh/kg$ auf Zellebene erreichbar sind. In Bezug auf Erhöhung der Leistungsdichte sind in der Literatur folgende Ansätze zu finden [1]:

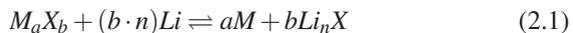
- Reduzierung der Elektrodendicke oder auch Strukturierung der Elektroden, um damit die Diffusionswege in den Elektroden zu reduzieren
- Erhöhung des Anteils an Leitmaterialien, besonders in der positiven Elektrode, um eine größere Anzahl von Leitpfaden zu generieren

- Modifizierung der Deckschichten auf den Elektroden durch Additivzugabe zum Elektrolyten
- Verringerung von Übergangswiderständen durch zusätzliche Beschichtung der Stromableiter

Systeme, die sowohl eine höhere Energiedichte als auch Leistungsdichte erreichen können, sind Lithium-Sauerstoff und Lithium-Schwefel. Deren theoretischen Energiedichten liegt mit ca. 5217 Wh/kg bzw. 2567 Wh/kg um mehr als das Sechsfache höher als bei LiCoO_2 (387 Wh/kg) [10]. Da diese beiden Lithium-Ionen-Systeme sich noch in der Entwicklung befinden, liegen die erreichten Energiedichten momentan jedoch deutlich darunter, so lag die Energiedichte für Lithium-Schwefel-Zellen 2011 bei 350 Wh/kg und wird in naher Zukunft 600 Wh/kg erreichen [10].

Konversionssysteme

Konversionssysteme wurden 2001 von Poizot et al. [89] für Übergangsmetalloxide beschrieben. Neben den Oxiden tritt die Konversionsreaktion bei vielen weiteren Verbindungen auf. Allgemein lautet deren Reaktionsgleichung:



wobei M für ein Übergangsmetall steht, welches keine Legierung mit Lithium bildet und X für O , N , F , S oder P [11]. Da die Metallkomponente bei diesen Materialien im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien auf eine Oxidationszahl von null reduziert werden kann, ergeben sich nach Gleichung (2.7) wesentlich höhere spezifische Kapazitäten [102]. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Lithium-Ionen-Systeme aufgelistet [1, 5, 10, 24, 62, 64, 153].

	Zellspannung [V]	theo. spezifische Kapazität [mAh/g]	theo. Energiedichte [Wh/kg]
<i>LiCoO₂</i>	3,9	274	387
<i>Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O₂</i>	3,9	185	580
<i>LiFePO₄</i>	3,8	170	550
<i>Li – CoF₃</i>	3,5	694	2121
<i>Li – Co₃O₃</i>	1,9	890	1379
<i>Li – FeF₂</i>	2,6	571	1307
<i>Li – FeF₃</i>	2,7	712	1644
<i>Li₂O</i>	2,9	3350	5217
<i>Li₂O₂</i>	3,1	3862 (Li-Metall)	3505
<i>Li – S</i>	2,27	1672	2654

Tabelle 2.1: Kennwerte verschiedener Lithium-Ionen-Systeme

Elektrolyt

Der Elektrolyt einer Lithium-Ionen-Zelle ist fest oder flüssig und enthält bewegliche Ionen. Ein Flüssigelektrolyt besteht aus einem oder mehreren Lösungsmitteln, in denen ein Salz gelöst ist bzw. Säuren oder Basen enthalten sind. Wichtig für die Funktion ist eine ausreichende ionische Leitfähigkeit [93]. Generell gilt für Lithium-Ionen Batterien, dass die Komponenten des Elektrolyten über einen Spannungsbereich von 0V bis ca. 4,5V gegen Lithiummetall stabil sein müssen. Hier kommen folgende vier verschiedene Elektrolyt-Typen zum Einsatz: Flüssig-, Gel-, Polymer- oder Keramikelektrolyte [93]. Elektrolyte auf keramischer Basis sind anorganische Festkörper, die Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-5} – 10^{-4} S/cm für Lithium-Ionen besitzen. Polymerelektrolyte sind lösungsmittelfreie Materialien, bei denen das Leitsalz in einem Polymer gelöst ist. Diese besitzen mit 10^{-4} S/cm eine leicht höhere Leitfähigkeit als andere Festkörperionenleiter. Bei Gelelektrolyten wird dem Polymer neben dem Leitsalz ein Lösungsmittel zugegeben. Leitfähigkeiten von 10^{-4} – 10^{-3} S/cm sind somit erreichbar. Bei den klassischen Flüssigelektrolyten, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, müs-

sen die Lösungsmittel sehr rein, vor allem wasserfrei sein [1, 93]. Häufig werden mehrere organische Lösungsmittel gemischt, um spezielle Eigenschaften, z. B. bezüglich Viskosität und möglichem Temperaturbereich zu erhalten. Die mögliche Einsatztemperatur könnte je nach geographischer Breite und Anwendung zwischen -40 und $+60$ °C schwanken. In Lithium-Ionen-Zellen werden zumeist Vertreter der Carbonate oder seltener auch anderer chemischer Verbindungen eingesetzt. Häufig eingesetzte Lösungsmittel sind Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF) und Dioxolan (DOL) [122, 123].

Die zweite Komponente, das Leitsalz, liefert die Lithium-Ionen und stellt somit eine ausreichende ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten sicher. Auch hier ist der Einsatz diverser Salze möglich. Als häufigstes Leitsalz wird derzeit Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) eingesetzt. Typische Leitfähigkeiten für diese Elektrolyte liegen bei 10^{-3} – 10^{-2} S/cm [94]. Gelöst zeigt dieses gute ionische Leitfähigkeiten und gute Eigenschaften in Bezug auf Sicherheit [45, 93]. Jedoch ist es teuer, hygroskopisch und reagiert mit Wasser zu Fluorwasserstoffsäure (HF). Daher kommen auch andere weniger empfindliche Salze wie beispielsweise $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiTFSI$ und $LiN(SO_2C_2F_5)_5$ zum Einsatz. Diese weisen jedoch teilweise in anderen Bereichen Nachteile auf, wie der Korrosion der Aluminiumstromableiter [71, 93]. Um die Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von Deckschichten und speziell des SEI-Films zu modifizieren, werden häufig weitere Zusätze in fester oder flüssiger Form in geringem Prozentsatz zugegeben [1, 45].

Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt

Der Elektrolyt bildet mit den Elektroden zwei wichtige Grenzflächen in einer Zelle. Bei Lithiumzellen ist die Grenzfläche zwischen negativer Elektrode (Lithium) und Elektrolyt von besonderer Bedeutung [1]. Die dort gebildete SEI beeinflusst die Faradaysche Effizienz, die Lebensdauer

er und die Morphologie der Lithium-Abscheidung während der Zyklisierung [24]. Der Schutzfilm kann aus Komponenten des Elektrolyten, der Kathode und des Lithiums selbst bestehen. So haben Goren et al. [36] und Aurbach und Gofer [6] mittels FTIR-, Raman- und XPS-Messungen herausgefunden, dass der Schutzfilm, je nach Elektrolyt und Verunreinigung, hauptsächlich aus Li_2CO_3 , LiX , $ROLi$ und $ROCOOLi$ (X : Halogen, R : Kohlenwasserstoffe) besteht. Ausführliche Informationen zur SEI finden sich in vielen weiteren Quellen [24, 45, 93, 123]. Andere Materialien die ein ähnliches Potential wie Lithium aufweisen, beispielsweise Kohlenstoffe, bilden ebenfalls eine SEI aus.

Elektrochemische Grundlagen

Die Triebkraft für eine chemische Reaktion ergibt sich aus dem Unterschied der Werte der freien Reaktionsenthalpie der Produkte und jener, der beteiligten Edukte:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_r^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_r^\circ(\text{Edukte}) \quad (2.2)$$

Sind die Ausgangsstoffe Elemente, so ergibt sich für deren freie Reaktionsenthalpie ein Wert von null und die Gleichung (2.2) vereinfacht sich zur Gibbsschen freien Reaktionsenthalpie des Produkts:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_r^\circ(\text{Produkte}) \quad (2.3)$$

Werte für diese freie Bildungsenergie bei Standardbedingungen können für viele Materialien in der Literatur gefunden werden [45]. Damit eine Reaktion zwischen den räumlich getrennten Ausgangsstoffen stattfinden kann, müssen Ionen durch den Elektrolyten und Elektronen über einen äußeren Kreislauf fließen können. Die dabei durch die Elektronen verrichtete elektrische Arbeit errechnet sich aus der Potentialdifferenz ΔE und der

übertragenen Ladungsmenge $z \cdot F$, wobei z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und F die Faradaykonstante ist. Für die elektrische Arbeit gilt:

$$W_{elektrisch} = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (2.4)$$

Im stromlosen Zustand (Ruhezustand) herrscht ein Gleichgewicht zwischen chemischen und elektrischen Kräften, dies kann über die Energieerhaltung ausgedrückt werden, d. h. $\Delta G_r^0 = W_{elektrisch}$. Damit ergibt sich für die Potentialdifferenz der Elektroden bei Standardbedingungen im Ruhezustand:

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ}{z \cdot F} \quad (2.5)$$

Das negative Vorzeichen resultiert aus der Tatsache, dass hier der Fall der Entladung betrachtet wird und dass damit die freie Reaktionsenthalpie negativ sein muss [1]. Diese Potentialdifferenz wird auch als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet und stellt den theoretischen Wert der Spannung einer Zelle bei Standardbedingungen und vollständiger Reversibilität dar. Um die theoretische Zellspannung unter Standardbedingungen zu berechnen, wird die Differenz der Standardpotentiale der Elektroden gebildet, d. h. $E^\circ = E_{Kathode}^\circ - E_{Anode}^\circ$. Da die Zellspannung nicht direkt bestimmbar ist, werden die Standardreduktionspotentiale bezüglich der als Nullpunkt definierten Standardwasserstoffelektrode gemessen. Die Standardreduktionspotentiale vieler Redoxpaare finden sich in der sogenannten Elektrochemischen Spannungsreihe wieder [45].

Die Nernstsche Gleichung beschreibt den Einfluss von Abweichungen gegenüber den Standardbedingungen, der Temperatur T , den Aktivitäten a bzw. der Konzentrationen c der oxidierten und reduzierten Spezies, auf das Elektrodenpotential:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \approx E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (2.6)$$

E° ist die Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen, d. h. alle Reaktanten liegen mit einer Konzentration von 1 mol/l vor [1].

Doch nicht nur Temperatur und Konzentrationen wirken sich auf die tatsächlich zur Verfügung stehende Spannung, die Klemmspannung genannt wird aus, sondern auch eine Reihe weiterer kinetischer Faktoren, die als Überspannungen zusammengefasst werden. Dazu gehören nach A. Jossen [1], Winter und Brodd [135]:

- Ohmsche Überspannungen, bedingt durch den ohmschen Widerstand von Ableitern, Aktivmaterialien, Kontakt zwischen Partikeln des Aktivmaterials und Elektrolyten
- Durchtrittsüberspannungen aufgrund der kinetischen Hemmung von Redox- und Ladungstransferreaktionen
- Diffusionsüberspannungen, bedingt durch die kinetische Limitierung des Massentransports von aktiven Spezies an den Elektroden
- Kristallisationsüberspannungen, hervorgerufen durch die Bildung von Kristallisationskeimen

Diese Überspannungen reduzieren beim Entladen die Klemmspannung, beim Laden erhöhen sie diese, wodurch es in Summe zu einem Wirkungsgradverlust kommt.

Zum Vergleich der verschiedenen Materialsysteme werden im Allgemeinen die spezifischen Kapazitäten und die theoretischen Energiedichten angegeben. Die **spezifische Kapazität** C gibt die elektrische Ladung an, die beim Umsatz eines Stoffes mit entsprechender molarer Masse M übertragen wird. Sie wird in Ah/kg oder mAh/g angegeben und berechnet sich nach Gleichung (2.7).

$$C = \frac{z \cdot F}{3,6 \cdot M} \quad (2.7)$$

Die **theoretische Energiedichte** E_{th} in Wh/kg ergibt sich aus dem Quotienten von freier Reaktionsenthalpie ΔG_r und Molmasse M des umgesetzten Stoffes:

$$E_{th} = \frac{\Delta G_r}{M} \quad (2.8)$$

Bei diesen theoretischen Größen wird angenommen, dass die an der Reaktion beteiligten Edukte komplett umgesetzt werden. Da in der Praxis Idealbedingungen selten vorkommen, ist die praktisch erzielbare Kapazität und Energiedichte oft deutlich kleiner als deren theoretische Werte [1]. Die in Tabelle 2.1 angegebenen Werte des Lithium-Schwefel und Lithium-Sauerstoff-Systems wurden mittels Gleichung (2.5), Gleichung (2.7) und Gleichung (2.8) berechnet.

Die **Coulombsche Effizienz** η_{CE} setzt die entnommene Ladungsmenge $Q_{Entladen}$ in Bezug zur aufgenommenen Ladungsmenge Q_{Laden} und berechnet sich nach Gleichung (2.9). Die **Coulombsche Effizienz** η_{CE} setzt die entnommene Ladungsmenge $Q_{Entladen}$ in Bezug zur aufgenommenen Ladungsmenge Q_{Laden} und berechnet sich nach Gleichung (2.9).

$$\eta_{CE} = \frac{Q_{Entladen}}{Q_{Laden}} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

Sie ist ein Maß für die Reversibilität und verringert sich beispielsweise durch Nebenreaktionen der Aktivmaterialien mit dem Elektrolyten oder mit der Degradation des Elektrodenmaterials [122].

Die **C-Rate** gibt an, wie häufig eine Zelle innerhalb einer Stunde vollständig be- bzw. entladen wird. Sie errechnet sich aus dem Quotienten von Strom zu theoretischer Kapazität: $C\text{-Rate} = I/C$ und ist als reziprok Wert der Zeit angegeben [h^{-1}]. Eine C-Rate von $1/2 - C/2$ genannt – bedeutet, dass die Zelle in 2 Stunden vollständig be- bzw. entladen wird.

2.2 Das System Lithium-Schwefel

Das System Lithium-Schwefel wird in der Regel den Konversionsmaterialien zugeordnet und besteht in seiner einfachsten Konfiguration aus einer Lithiumanode und einer Schwefelkathode, welcher aufgrund der isolierenden Eigenschaft des Schwefels ein Leitadditiv zugegeben ist. Die elektrochemische Spaltung und erneute Bildung der Schwefel-Schwefel Bindung führt zu spezifischen Kapazitäten von 1672 mAh/g und theoretischen Energiedichten von 2654 Wh/kg [14]. Die Reaktionen innerhalb einer Lithium-Schwefel-Zelle sind sehr komplex, da der Schwefel während des Zyklierens mehrere Phasenumwandlungen durchläuft [24]. Als Ausgangsmaterial wird elementarer Schwefel verwendet, welcher sich im Laufe des Entladens in Form von Polysulfiden im Elektrolyten löst (Kapitel 2.2.3).

In Abbildung 2.3 ist das Phasendiagramm von Lithium-Schwefel dargestellt. Am Monotektikum bei 65,5 % Schwefel und 34,5 % Lithium stehen die flüssige, lithiumreiche Schmelze (L_2) mit festem Lithiumsulfid (Li_2S) und einer flüssigen, schwefelreichen Schmelze (L_1) im thermodynamischen Gleichgewicht. Unterhalb von $95,5^\circ\text{C}$ liegen Li_2S und *Sorthorhombisch* vor, erst oberhalb von 115°C tritt die flüssige schwefelreiche Phase L_1 auf. Das bedeutet, dass bei Raumtemperatur keine flüssige polysulfidhaltige Phase zu finden ist.

2.2.1 Lithiumanode

Als Anodenmaterial wird metallisches Lithium eingesetzt. Dieses weist eine hohe spezifische Kapazität von 3860 mAh/g auf und benötigt keinen separaten Stromableiter. Aufgrund der hohen gravimetrischen Kapazität und dem niedrigen Potential ist die Lithiumanode theoretisch besonders attraktiv. In der praktischen Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen allerdings muss ein 2–4-facher Überschuss an Lithium eingesetzt werden, da das Lithium nicht vollständig rückabgeschieden wird und einen Verlust von ca. 0,3 % pro Zyklus zeigt [1]. Nur durch den Überschuss kann eine

Lebensdauer von mehreren 100 Zyklen erreicht werden, jedoch verringert sich durch diesen die praktische Energiedichte der Zelle [123]. Da Lithium äußerst reaktiv ist wird es unter inerter Argon-Atmosphäre verarbeitet.

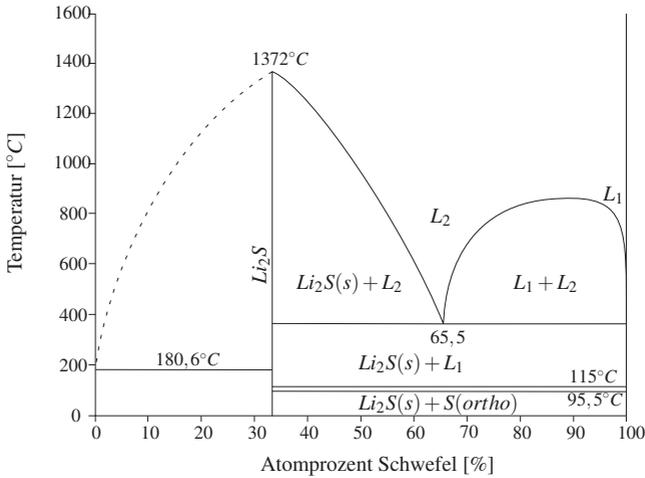


Abbildung 2.3: Lithium-Schwefel Phasendiagramm. L_2 steht für die lithiumreiche, L_1 für die schwefelreiche flüssige Phase, nach [23, 104].

Die SEI auf der Lithiumoberfläche ist zwar für Lithium-Ionen durchlässig, begünstigt jedoch durch ihre Morphologie und inhomogene Ionenleitfähigkeit das Wachstum von Lithiumdendriten auf der Oberfläche [122]. An diesen nadelförmigen Dendriten wird Lithium während des Zyklirens abgeschieden, so dass es zu einem weiteren Wachstum der Dendriten kommen kann. Diese können den Separator durchdringen, zur positiven Elektrode durchwachsen und somit die Zelle kurzschließen. Weiterhin kann es während des Zyklirens zum Ablösen der Dendriten an der Anodenoberfläche und so zu Lithium- und Kapazitätsverlust kommen [24].

Aufgrund des Aufbaus einer immer neuen SEI an diesen Dendriten, lokalen Abscheidens des Lithium an der SEI selbst und elektrisch isoliertem Lithium liegt die Zykleneffizienz von Lithiummetall unter 100 %, es muss folglich mit einem Überschuss gearbeitet werden. Die Zykleneffizi-

enz wird somit primär von der Morphologie der Lithiumanode bestimmt [24]. In Abbildung 2.4 sind die beschriebenen Prozesse schematisch dargestellt. Lithium ist ein äußerst reaktives Alkalimetall und schon geringe Mengen an Wasser (Luftfeuchte), Stickstoff oder Sauerstoff führen zu Bildung von Wasserstoff (H), Lithiumhydroxid ($LiOH$), -nitrid (Li_3N) oder Lithiumoxid (Li_2O).

Aufgrund der Sicherheitsprobleme und der geringen Zyklenstabilität wird metallisches Lithium als Anodenmaterial bisher nur im geringem Umfang kommerziell verwendet.

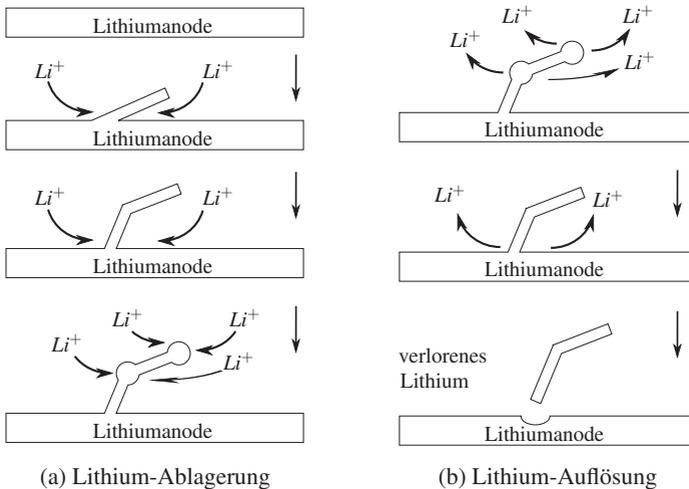


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse an der Lithiumoberfläche während des Zyklierens, nach [24]

2.2.2 Schwefel

Schwefel steht in der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems und hat die Ordnungszahl 16. Auf der Liste der in der Erdkruste am häufigsten vorkommenden Elemente steht er auf Platz 17, seine verschiedenen Ressourcen beliefen sich 2013 in Summe auf etwa 5 Mrd. Tonnen

[119]. Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Modifikation ist orthorombisch kristallisierter α -Schwefel. Kurz vor dem Aufschmelzen wandelt sich die orthorombische Modifikation in eine monokline um (Abbildung 2.5).

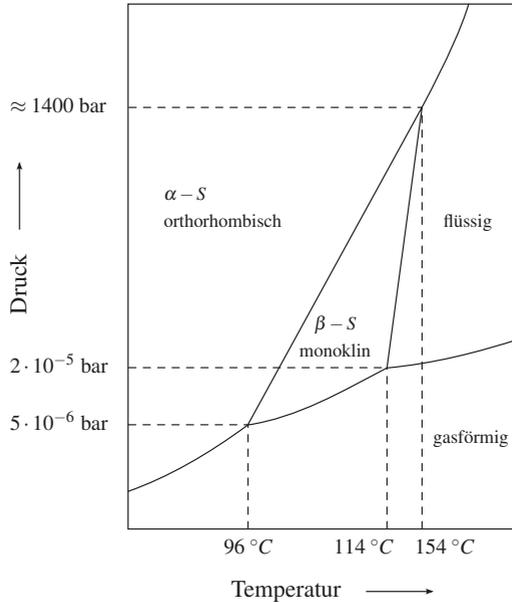


Abbildung 2.5: Phasendiagramm des Schwefels, nach [95]

Schwefel ist hellgelb, geruchlos und ein nichtmetallischer spröder Feststoff, der in Wasser unlöslich ist. In der Natur liegt er am häufigsten als Ring mit acht Schwefelatomen (S_8) vor, gefolgt von dem ebenfalls zyklischen S_{12} -Allotrop. Der orthorombische Schwefel besitzt eine Dichte von $2,07 \text{ g/cm}^3$, einen Schmelzpunkt von 119°C und ist ein elektrischer Isolator (elektrische Leitfähigkeit: $2 \cdot 10^{-29} \text{ S/m}$) [67]. In der Schmelzphase fällt seine Viskosität mit steigender Temperatur ab, bevor sie bei 150°C aufgrund der Zerstörung und Polymerisation der S_8 -Ringe schlagartig ansteigt. Schwefel besitzt in vielen polaren Elektrolytlösungsmitteln eine geringe Löslichkeit [149]. Hingegen können Polysulfidationen (S_n^{2-}

mit $n = 2-5$) einfach und dauerhaft in Lösung gebildet werden. Polysulfide mit $n > 2$ lassen sich einfach durch eine Reaktion von Schwefel mit Lithiumsulfid bilden [92].

2.2.3 Reaktionsmechanismen in der Zelle

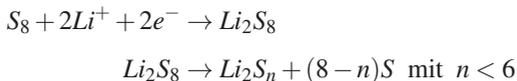
Die elektrochemische Energiespeicherung beruht auf einer reversiblen Redox-Reaktion von elementarem Schwefel mit Lithium zu Lithiumsulfid und kann durch nachfolgende Gesamtreaktion beschrieben werden



Hierbei kann jedes Schwefelatom zwei Lithiumatome binden, ohne dass weitere Atome zur Aufrechterhaltung der Kristallstruktur notwendig sind, so wie dies bei Interkalationsmaterialien der Fall ist [24].

Die elektrochemische Reduktion von Schwefel während der Entladung einer Lithium-Schwefel-Zelle und die Oxidation der reduzierten Spezies während des Ladens geschieht in zwei Schritten [60]. So zeigt sowohl die Entlade- als auch die Ladekurve zwei Spannungsplateaus (Abbildung 2.6).

Für den Fall der Entladung wandelt der Schwefel im Bereich des oberen Spannungsplateaus bei ca. 2,2–2,4 V zu Lithiumoctasulfid (Li_2S_8) um, welches im Elektrolyt sehr gut löslich ist [60, 149]. Diese langkettigen Polysulfide sind instabil und können zu kürzerkettigen Polysulfiden und Schwefel reagieren. Der Schwefel wiederum wandelt zu Li_2S_8 um:



Das untere oder zweite Entladespannungsplateau bei ca. 2 V kennzeichnet die weitere Verringerung der Oxidationszahl des Schwefels in den Polysulfiden. Kolosnitsyn und Karaseva [60] schlagen für diese Reduktion

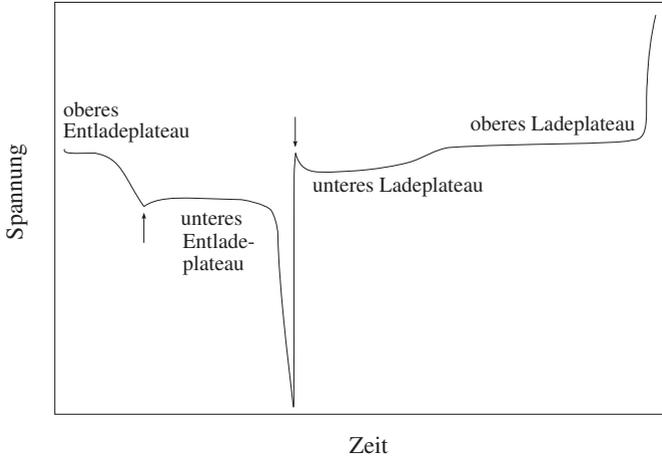
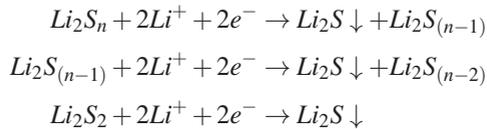
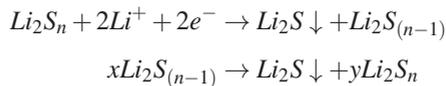


Abbildung 2.6: Verlauf der Spannung bei Entladung und Ladung einer Lithium-Schwefel-Zelle über der Zeit (beispielhaft)

zwei Theorien vor: Zum einen eine stetige Verkürzung der Polysulfidkettenlänge bei konstanter Polysulfidkonzentration in der Lösung und einem konstanten Ausfall von Li_2S :



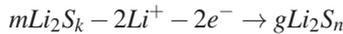
Zum anderen die Reduktion der Polysulfide durch Disproportionierung¹ von Li_2S_n bei annähernd konstanter Kettenlänge, aber mit einer stetigen Verringerung der Polysulfidkonzentration [60]:



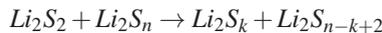
¹Chemische Reaktion, bei der ein Ausgangsstoff gleichzeitig in eine Verbindung höherer und niedrigerer Wertigkeit übergeht.

Wird die erste Annahme als richtig vorausgesetzt, so müssten abhängig von der Polysulfidkettenlänge entweder separate, kleinere Plateaus in der Entladekurve oder ein konstanter Spannungsabfall im Entladeverlauf sichtbar sein. Experimentell tritt zumeist jedoch nur ein unteres Spannungsplateau auf, was als Indiz für das Überwiegen der zweiten Annahme gesehen werden kann. Beide Mechanismen finden vermutlich parallel statt und werden je nach Lösungsmittel bevorzugt [60]. So zeigen nach Liu et al. [69] etherbasierte Lösungsmittel (z. B. DOL, DME, THF oder THP) zwei Spannungsplateaus, während Lösungsmittel auf Basis binärer Ester (z. B. EC, DEC) lediglich eines zeigen. Der letzte Reduktionsschritt von unlöslichem Li_2S_2 zu Li_2S ist kinetisch langsam was aufgrund der nichtleitenden und unlöslichen Natur von Li_2S_2 und Li_2S zu hoher Polarisierung führt [149].

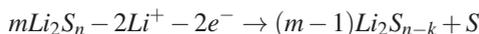
Auch beim Laden einer Lithium-Schwefel-Zelle treten zwei Spannungsplateaus auf. Zuerst werden mittellange Polysulfide zu langkettigen Polysulfiden oxidiert:



mit $mk = gn$. Im Bereich des oberen Spannungsplateaus reagieren die langkettigen Polysulfide in einem zweiten Schritt dann mit kaum löslichen kurzkettigen Polysulfiden (Li_2S und Li_2S_2) zu mittellangen Polysulfidketten, die wiederum zu langkettigen Polysulfiden reagieren können:



Dieser Prozess endet, wenn das Lithiumsulfid aufgebraucht ist. Im weiteren Verlauf der Ladung können die langkettigen Polysulfide zu elementarem Schwefel gemäß



oxidiert werden, mit $mn = (m - 1)((n - k) + 1)$ [60]. Dies lässt sich anhand des Spannungsanstiegs gegen Ende des Ladezyklus erkennen. Nach Akridge et al. [3] findet nicht immer eine vollständige Reaktion zu elementarem Schwefel statt.

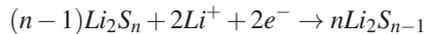
Typischerweise zeigt der Spannungsverlauf im Laufe eines ganzen Zyklus zwei Peaks, einen vom Übergang des oberen Entladeplateaus in das untere und einen zu Beginn der Ladung. Diese Peaks sind durch Pfeile in Abbildung 2.6 markiert. Mittels Impedanzmessungen zeigten Kolosnitsyn et al. [59], dass der Elektrolytwiderstand am Peak in der Entladephase ein Maximum annimmt und danach wieder abfällt. Das Maximum geht auf eine Erhöhung der Konzentration an Polysulfiden und somit auf eine Steigerung der Viskosität zurück. An diesem Punkt beginnt die Nukleation der kristallinen Lithiumsulfid-Phase [73], dadurch sinkt im Laufe der weiteren Entladung die Konzentration von Polysulfiden, somit die Viskosität und letztendlich der Elektrolytwiderstand. Im entladenen Zustand sind die Oberflächen der elektronenleitenden Komponente durch eine elektrisch nichtleitende und unlösliche Li_2S_2 - bzw. Li_2S -Schicht bedeckt. Der Peak im Ladeprofil kommt durch den Phasenübergang von der festen Li_2S_2 - bzw. Li_2S -Phase zu den gelösten Polysulfiden zustande. Beim Laden werden also die festen Lithiumsulfid-Phasen in die löslichen Polysulfide überführt, diese im Elektrolyten gelöst und infolgedessen die Polarisation reduziert [149]. Die elektrochemischen Reaktionen können wieder an der Oberfläche der elektronenleitenden Komponente stattfinden.

Die Entladereaktionen einer Lithium-Schwefel-Zelle lassen sich also als fest-flüssig, flüssig-flüssig, flüssig-fest und fest-fest Phasenübergänge zusammenfassen [149]. Zu Beginn tritt ein Übergang von elementarem Schwefel zu langkettigen Polysulfiden auf. Dies geschieht zunächst an Stellen wo der Schwefel direkten Kontakt zur leitfähigen Matrix besitzt; später reagiert der restliche, nicht kontaktierte Schwefel mit den Polysulfiden, bis er komplett zu Polysulfiden umgesetzt wurde. Im Phasengebiet flüssig-flüssig findet eine Verkürzung der Polysulfidketten statt, wo-

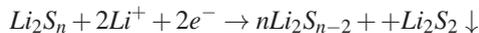
bei die flüssige Phase immer gewahrt bleibt. Währenddessen fallen aus der Flüssigphase erste Lithiumdisulfid-Kristalle aus. Im letzten Schritt reagiert das Lithiumdisulfid (Li_2S_2) schließlich zu Lithiumsulfid (Li_2S), dem gewünschten Endprodukt.

2.2.4 Shuttle-Mechanismus

Da die während des Entladens bzw. des Ladens gebildeten Polysulfide im Flüssigelektrolyten löslich sind, können sie von der Kathode durch den Separator zur Anode diffundieren (Abbildung 2.7). Dort können sie mit dem metallischen Lithium zu kürzerkettigen Polysulfiden reagieren:



Diese kurzketigen Polysulfide diffundieren entweder zur Kathode zurück, um dort mit Schwefel erneut zu langkettigeren Polysulfiden zu reagieren oder sie reagieren direkt zu unlöslichem Lithiumsulfid, welches sich dann an der Anode abscheiden und diese blockieren kann [61]:



Der sich dabei entwickelte Film hat jedoch den Vorteil, dass er das dendritische Wachstum des Lithiums unterdrücken kann [24, S. 394]. Mit dem Austausch von Lithium-Ionen an der Anode geht ein Austausch von Elektronen einher, die nicht über den äußeren Stromkreis fließen und damit keine elektrische Arbeit verrichten. Dieser Effekt wird als Shuttle-Mechanismus bezeichnet und gilt nur für Lithium-Schwefel-Zellen mit Flüssigelektrolyt [3, 14, 15, 24, 60, 77, 106].

Der Shuttle-Mechanismus schützt zum einen die Zelle vor Überladung [3, 28], zum anderen reduziert er die Coulombsche Effizienz der Zelle, verringert die spezifischen Kapazitäten und trägt wesentlich zur Selbstentladung

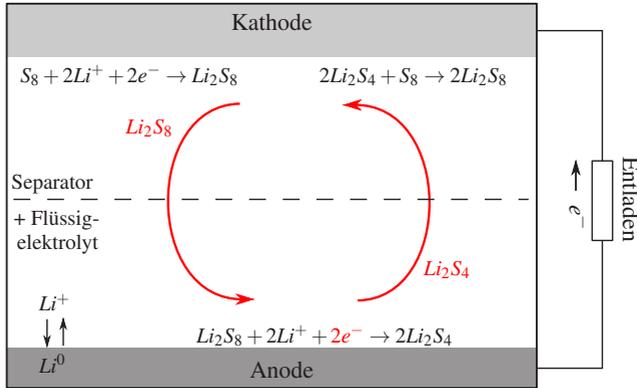


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Shuttle-Mechanismus mit exemplarischer Polysulfid-Reaktion, nach [3]

der Zelle bei. Außerdem wird durch die parasitären Reaktionen aktive Schwefelmasse verbraucht, die Lithiumanode korrodiert und deren Polarisierung durch Ablagerung von unlöslichem Lithiumsulfid vergrößert [149].

Nach Kolosnitsyn und Karaseva [60] wird der Shuttle-Mechanismus durch die Löslichkeit der Polysulfide sowie die Transporteigenschaften des Elektrolyten, die Löslichkeitsrate an der Kathode und ihre Struktur bestimmt. Mikhaylik und Akridge [77] führen zur Beschreibung der Intensität des Shuttle-Mechanismus den Lade-Shuttlefaktor f_c ein:

$$f_c = \frac{k_S q_H [S_{total}]}{I_c} \quad (2.11)$$

Dieser wird errechnet mittels des Ladestrom I_c , der spezifischen Kapazität des oberen Entladespannungsplateaus q_H , der gesamten Schwefelkonzentration in der Zelle S_{total} und einer Shuttlekonstanten k_S . Ist der Ladestrom hoch oder die Shuttlekonstante niedrig, so beträgt der Lade-Shuttlefaktor $f_c < 1$. Dies bedeutet, dass die Zelle bis zum elementaren Schwefel, also vollständig geladen werden kann, was an einem steilen Anstieg der Spannung am Ende des Ladevorgangs zu erkennen ist [83]. Ist der Quotient > 1 so kann die Zelle nicht komplett geladen werden und die Span-

nung pendelt sich über die Zeit auf einen gewissen Wert ein. Dies tritt dann ein, wenn der Ladestrom geringer oder gleich dem entgegengesetzte Shuttlestrom ist. In diesem Szenario wird die elektrische Energie, anstatt gespeichert zu werden, dazu verwendet, die Zelle aufzuheizen. Dies geschieht durch die chemische Umsetzung von Polysulfiden mit Lithium an der Anode. Kann die Wärme als Verlustleistung an die Umwelt abgeführt werden, so erreicht die Zelle einen stationären Zustand mit einer relativ geringen Zelltemperatur. Je nach Bauform wird eine gewisse Zeit benötigt, um diesen Zustand durch Zwangskonvektion zu erreichen [76].

Wird jedoch die Wärmeabfuhr behindert, so steigt die mögliche Konzentration der Polysulfide im Elektrolyten, seine Viskosität sinkt und der Shuttlestrom steigt. Dies führt zu weiterer Wärmeerzeugung und Erhöhung der Zellspannung. Die chemische Reaktion heizt im Folgenden die Zelle auf und erhöht die Shuttlekonstante. Hat der Shuttlestrom einen Wert höher als den des Ladestroms erreicht, geht die Konzentration von Polysulfiden an der Kathode zurück und die Zellspannung sinkt ab. Schließlich erreicht die Zelle einen weiteren stabilen Zustand mit gleichen Shuttle- und Ladeströmen. In anderen Worten, der Shuttle wirkt, wie bereits angesprochen, als Schutz vor Überladung [24, S. 815].

Je größer der Betrag von f_c , desto geringer ist der erreichbare Spannungswert (Abbildung 2.8). Die Shuttlekonstante und damit das gesamte Ladeprofil ist abhängig von den chemischen Eigenschaften der Elektrolytkomponenten und der Konzentration des Leitsalzes.

Mikhaylik und Akridge [77] kommen zu dem Ergebnis, dass die Leitsalzkonzentration zum einen die Grenzfläche Lithium-Elektrolyt und damit die Reaktion von Polysulfiden mit der Lithiummetalloberfläche beeinflusst, sich zum anderen auf die Löslichkeit der Polysulfide und deren Gleichgewicht sowie die Viskosität des Elektrolyten und die Mobilität der Polysulfide auswirkt.

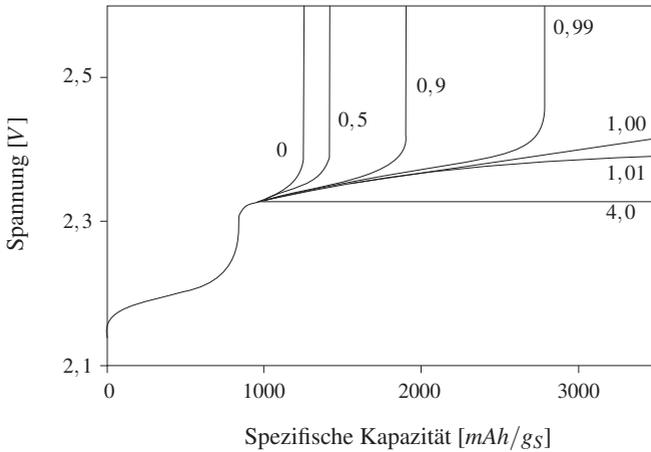


Abbildung 2.8: Simulierte Ladeprofile bei verschiedenen Lade-Shuttelfaktoren, nach [77]

2.3 Systemspezifische Eigenschaften

2.3.1 Spezifische Kapazität, Zyklenstabilität und Entladerate

Im System Lithium-Schwefel werden im ersten Zyklus typischerweise spezifische Kapazitäten von lediglich 40–80% der theoretisch nutzbaren Kapazität erreicht. Dies hat verschiedene Ursachen. Zum einen bleiben schon im ersten Zyklus ca. 20% der initialen Schwefelmenge in Form von Polysulfiden im Elektrolyten gelöst [26, 28]. Da diese nicht elektrisch angebunden sind, können sie nicht weiter reduziert werden. Zum anderen steigt die Viskosität aufgrund steigender Polysulfidkonzentration bis zum Erreichen des unteren Spannungsplateaus an und fällt bei seinem Durchschreiten wieder ab [59], siehe dazu Kapitel 2.2.3. Dieser Umstand erschwert die Diffusion der Lithium-Ionen ins Innere der Kathode und verlagert die elektrochemische Reaktion zunehmend an Kathodenoberfläche [15]. Folglich kann sich eine isolierende Li_2S -Schicht an der Oberfläche bilden, die die Reaktionen im Innern der Kathode teilweise unterdrückt [14, 16]. Eine weitere Ursache liegt in der möglichen Bil-

dung von Lithiumdisulfid (Li_2S_2), welches schwer löslich ist und somit aus dem Elektrolyten ausfällt. Die Kinetik der Reaktion ausgehend von Li_2S_2 zu Li_2S ist äußerst langsam und eine vollständige Entladung daher kaum praktikabel [77].

Bei einem Akkumulator spielt neben erreichbarer Kapazität die Lebenszeit eine entscheidende Rolle. Im System Lithium-Schwefel wird generell eine schnelle Abnahme der Kapazität mit steigender Zyklenzahl beobachtet. Eine der Hauptursachen ist die hohe Mobilität der Polysulfide im Elektrolyten. Der Kapazitätsverlust des oberen Entladeplateaus wird dem Polysulfid-Shuttle-Phänomen zugeschrieben, der des unteren ist auf ein Versagen der Elektrodenstruktur und der stetigen Ausfällung von Li_2S an beiden Elektrodenoberflächen zurückzuführen [24]. Auf Kathodenseite wirkt der Li_2S -Film als Passivierung und lässt sich stellenweise noch nach dem Laden auf der Kohlenstoffmatrix finden [14, 16]. Diese Passivierungsschicht erhöht außerdem den inneren Zellwiderstand und führt damit zu erhöhter Polarisation mit steigender Zyklenzahl [61]. Weiterhin werden aufgrund von Morphologieänderungen sowie durch Bildung und Auflösung von Lithiumsulfid Spannungen innerhalb der Kathode erzeugt, die zu Mikrorissen und Ausbrüchen führen [24, 29, 141]. Insgesamt entsteht ein instabiler elektrochemischer Kontakt zwischen den beteiligten Materialien innerhalb der Kathode [72]. Auf Anodenseite führt die Reaktion von Polysulfiden mit dem metallischen Lithium ebenfalls zur Bildung einer Li_2S -Passivierungsschicht. Aurbach et al. [7], Diao et al. [27] und Marmorstein et al. [73] zeigen außerdem, dass die SEI-Schicht während des Zyklierens in Teilen immer wieder neu gebildet wird und dadurch Bestandteile des Elektrolyten, Lithiums und aktiven Schwefel verbraucht werden. Der Shuttle-Mechanismus führt zu schnellerer Korrosion der Lithiumanode, zu verstärktem Verlust von Schwefel und damit einhergehend erhöhter Kapazitätsabnahme [9]. Diao et al. [26] stellen bei ihren Untersuchungen fest, dass am Ende des Entladeprozesses 20% des Schwefels in Form von Li_2S_4 und Li_2S_6 , und am Ende des Ladeprozesses

ses 45% des Schwefels in Form von Li_2S_6 im Elektrolyten gelöst bleiben. Aufgrund der Tatsache, dass sich diese Werte auch nach 20 Zyklen kaum geändert haben, folgern sie, dass feste und flüssige Phase ein Gleichgewicht erreicht haben und somit der Verlust an Schwefel im Elektrolyten nur eine limitierte Auswirkung auf den starken Kapazitätsabfall mit der Zyklenzahl hat.

Mit steigender Entladerate bzw. höherem Entladestrom sinkt die Ausnutzung des Schwefels und damit die spezifische Kapazität [15, 100]. Außerdem steigt die Polarisierung der Zelle an. Diese Effekte werden größer, je dicker die Kathode wird. Zurückzuführen ist dies ebenfalls auf die Bildung der isolierenden Li_2S -Schicht während des Entladens. Diese hindert den Ionentransport ins Innere der Kathode und tritt mit Erhöhung der Entladerate verstärkt auf [15]. Vor allem das untere Entladeplateau ist sehr empfindlich gegenüber der C-Rate, es beeinflusst maßgeblich die Ausnutzung des Schwefels. Die Kapazität des oberen Spannungsplateaus ändert sich mit der C-Rate kaum, lediglich die Dicke zeigt hier einen Einfluss. So ist bei höheren C-Raten nach Entladung mehr ungenutzter Schwefel in der Kathode zu finden [100]. Bei einer dickeren Kathode ist der hintere, dem Ableiter zugewandte Bereich von diesem Effekt stärker betroffen als bei einer dünneren Kathode.

2.3.2 Temperatureinfluss

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die erreichbare Kapazität. In erster Linie sinkt mit fallender Betriebstemperatur die Polysulfidlöslichkeit im Elektrolyten und die Viskosität der Lösungsmittel steigt stark an. Durch die erhöhte Viskosität verringert sich die Mobilität der Polysulfide und der Lithium-Ionen. Eine verringerte Löslichkeit von Polysulfiden wirkt sich vor allem auf das untere Entladeplateau aus, sie lässt die Spannung des unteren Entladeplateaus wesentlich früher einbrechen. Verschiedene Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass die Zusammensetzung des Elektrolyten einen maßgeblichen Einfluss auf das Ver-

halten einer Lithium-Schwefel-Zelle hat [3, 56, 76, 98]. Durch Variation der Lösungsmittel, des Leitsalzes und dessen molarer Konzentration lassen sich im Extremfall auch bei -40°C noch Kapazitäten von 80% der Ergebnisse bei Raumtemperatur erreichen [76].

2.3.3 Selbstentladung

In Lithium-Schwefel-Zellen beträgt die Selbstentladung nach dem aktuellen Stand der Technik 8–17 % im Monat und ist damit deutlich höher als bei den gängigen Interkalationssystemen ($< 5\%$) [22, 60, 96]. Ausgelöst wird diese hohe Selbstentladung durch den parasitären Shuttle-Mechanismus (Kapitel 2.2.4). Vor allem im Bereich des oberen Spannungsplateaus ist der Redox-Shuttle am höchsten, hier kommt es zu den höchsten Selbstentladungsraten [149]. Mikhaylik und Akridge [77] konnten in ihren Experimenten sogar zeigen, dass das untere Spannungsplateau über mehrere Tage stabil bleibt und somit nicht zum Kapazitätsverlust beiträgt. Die Temperatur spielt bei der Selbstentladung ebenfalls eine große Rolle. In Kapitel 2.2.4 wurde beschrieben wie der Shuttlefaktor f_c mit der Temperatur ansteigt, wofür die Temperaturabhängigkeit der Shuttlekonstante k_S verantwortlich ist, die sich gemäß Gleichung (2.12) berechnet.

$$k_S(T) = k(T_0) \exp\left[-\frac{A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.12)$$

Darin ist A die Aktivierungsenergie des Shuttles und R die universelle Gastkonstante. Mikhaylik und Akridge [77] zeigen ebenfalls, dass sich hohe Leitsalzkonzentrationen negativ auf die Polysulfidlöslichkeit auswirken und so die Selbstentladung um einen Faktor 3 verringern können. Zusätzlich besitzt die Wahl des Ableiters einen starken Einfluss auf die Selbstentladung. Entladeraten von bis zu 59% pro Monat traten bei einer Lithium-Schwefel-Zelle mit Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME) Elektrolyt und Edstahlableiter auf. Wird der Edstahlableiter mit Gold gesputtert oder durch Aluminium ersetzt, so geht die

Selbstentladung auf einen Wert von 16 % im ersten Monat zurück. Im Falle des Aluminiumableiters beträgt diese nach einem Jahr 36 % [97]. Wird anstelle des TEGDME ein Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen (PVDF-HFP)-Polymerelektrolyt, verwendet so betragen die Selbstentladeraten für Aluminium- und Edelmetalleiter zwischen 16–17 % pro Monat [96, 97]. Mithilfe eines pyrolysierten Polyacrylonitril-Schwefel-Graphen-Nanokomposits gelang es sogar bei einer halb entladenen Zelle bei Verwendung eines Standardelektrolyten den Kapazitätsverlust auf 0,6 % nach 20 Tagen zu reduzieren [142].

2.4 Konzepte zur Verbesserung der systemspezifischen Eigenschaften der Lithium-Schwefel-Batterie

2.4.1 Positive Elektrode

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen konzentrieren sich auf die Verbesserung der Kathode im System Lithium-Schwefel. Im Folgenden soll eine Übersicht über die Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben werden.

Schwefel-Kohlenstoff-Komposite

Eine der größten Gruppen innerhalb der Schwefel-Kohlenstoff-Komposite, die gleichzeitig am frühesten untersucht wurde, umfasst die porösen, auf **Kohlenstoff basierenden Komposite**. Darin wird der elektrisch nichtleitende Schwefel mit verschiedenen Kohlenstoffarten auf unterschiedliche Weise vermischt. Der Anteil von Schwefel liegt typischerweise zwischen 40–80 *Ma.-%*. Die restlichen 20–60 *Ma.-%* bildet neben Kohlenstoff ein Binder, dessen Anteil zumeist etwa 10 % beträgt. Auch andere Zusätze kommen in geringen Mengen vor. Neben der hohen elektrischen Leitfähigkeit [149] besitzen Kohlenstoffmaterialien die Möglichkeit, Polysulfide an der Oberfläche zu adsorbieren.

Je nach Struktur der Poren, werden die Kohlenstoffe in amorphe Kohlenstoffe (z. B. Ruß), makro-, meso-, mikroporöse Kohlenstoffe, Koh-

lenstoffnanoröhren (CNT) und -kugeln sowie verschiedenartige Graphite eingeteilt. Zu den Graphitmaterialien gehören expandierter Graphit, Graphen, Graphenoxid und reduzierte Graphenoxide [149].

Die Aufbereitung des Komposits erfolgt zumeist thermisch, indem der Schwefel in die Poren des Kohlenstoffs eingeschmolzen wird, oder mechanisch durch Aufmahlen und Dispergieren der Ausgangsmaterialien mit eventueller thermischer Nachbehandlung. Darüber hinaus kann der Schwefel auch über ein Lösungsmittel, zumeist Toluol, Kohlenstoffdisulfid oder Dimethylsulfoxid in die Kohlenstoffstruktur eingebracht werden [149]. Die typische Schwefelbeladung liegt im Bereich von $0,5\text{--}2\text{ mg/cm}^2$. Zhang et al. [145] erreichten für kugelgemahlene Komposite mit Ruß als Leitadditiv nach 50 Zyklen spezifische Kapazitäten von lediglich $< 100\text{ mAh/g}_S$, für die thermisch Behandelten jedoch 500 mAh/g_S . Die Untersuchungen von Zhu et al. [152] folgen der gleichen Tendenz. Allein schon ein zweiter Aufmahlungsschritt kann die erreichbare Kapazität deutlich vergrößern [16]. Mit Aktivkohle wurden bei ähnlicher Schwefelbeladung spezifische Kapazitäten von bis zu 750 mAh/g_S nach 50 Zyklen erreicht [136]. Je nach Schwefel-Ruß- oder Ruß-Binder-Verhältnis unterscheiden sich die erreichbaren Kapazitäten um den Faktor 2 [106]. Die eingestellten Massenanteile und die Wahl der Ausgangsstoffe haben eine starke Auswirkung auf die sich einstellende Morphologie der Kathode und damit einen maßgeblichen Einfluss auf die Performance der Zelle [73]. So konnten mit kleineren Schwefelpartikeln – $5\text{ }\mu\text{m}$ anstatt $20\text{ }\mu\text{m}$ – homogen verteilte und kleinere Poren innerhalb der Kathode erreicht und die ausnutzbare Schwefelmenge von 35 % auf 50 % gesteigert werden [19]. Auch Cheon et al. [16] erreichen bei verbesserter Aufbereitung des Schlickers eine homogenere Struktur der Kathode und eine gleichmäßigere Porengrößenverteilung, was zu erhöhter Schwefelausnutzung auch nach vielen Zyklen führt.

Was den Binder betrifft, wird häufig Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyethylenglycol (PEG), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Gelatine einge-

setzt. Hier wurden je nach Mengenverhältnis der restlichen Bestandteile Unterschiede in der spezifischen Kapazität bis zu einem Faktor von 2,5 erreicht [21, 54, 55, 117, 133]. Die Verwendung von Gelatine als Binder ermöglicht außerdem die Herstellung der Kathode über einen Gefriertrocknungsprozess. Mittels diesem wurde eine sehr poröse Kathode hergestellt und die Kapazitäten von 400mAh/g_S auf 700mAh/g_S nach 50 Zyklen im Vergleich zur Raumtrocknung erhöht [118]. Analysen von Ruß mit unterschiedlicher Adsorptionsfähigkeit für Polysulfide haben gezeigt, dass die Adsorptionsfähigkeit ein Schlüsselparameter zur Erzielung hoher Kapazitäten ist, noch vor einer reinen Erhöhung der spezifischen Oberfläche [24].

Um die mechanische Stabilität und den elektrischen Kontakt innerhalb der Kathode weiter zu verbessern, werden den Schwefel-Rußkathoden Kohlenstoffnanoröhren oder -nanofasern (CNF) zugegeben. Mehrwand-CNTs dienen als Nanoreaktor für die elektrochemische Reaktion, sie verhindern ein Diffundieren der Polysulfide und sind toleranter gegenüber einer Li_2S -Deckschicht [24]. Je nach Herstellung und Vorbehandlung (z. B. Beschichtung durch Schwefel) sind spezifische Kapazitäten zwischen 350mAh/g_S und 1000mAh/g_S nach 50 Zyklen erreichbar [13, 39, 139, 144]. Aus der Gasphase synthetisierte CNF haben den Vorteil, dass sie in Dispersionen leichter zu handhaben sind als CNT. Die Gruppe um Choi et al. [21] konnte durch den Einsatz von CNF nach 50 Zyklen noch 550mAh/g_S erreichen.

Ein große Verbesserung in der Schwefelausnutzung wurde mit geordnetem mesoporösem Kohlenstoff wie CMK-3 erreicht. Monomodale Porengröße, hohes Porenvolumen und hohe elektrische Leitfähigkeit zeichnen diese vernetzte Kohlenstoffstruktur aus [51]. Nach dem Einschmelzen bildet sich der Schwefel innerhalb der zweidimensional, hexagonal angeordneten Kohlenstoffstäben als Nanofaser aus und besitzt dadurch eine gute Anbindung an den leitenden Kohlenstoff. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffstäbchen betragen $3\text{--}4 \text{nm}$, wodurch ein Diffundieren der gelösten Polysulfide verhindert werden kann [24, 141]. Mit diesem Material ist es möglich, nach 20 Zyklen spezifische Kapazitäten von knapp

800 mAh/g_S zu erreichen. Durch eine Beschichtung mit PEG konnte die Kapazität nach dieser Zyklenzahl auf $> 1000 mAh/g_S$ gesteigert werden [51]. Liang et al. [66] bzw. Lai et al. [63] erreichten mit anders strukturierten mesoporösen Kohlenstoffen ähnliche Kapazitäten. Zhang et al. [146] schlossen Schwefel in den Mikroporen von Kohlenstoffnanokugeln ein und erreichten damit bei niedriger Entladerate und Schwefelbeladung nach 500 Zyklen noch 650 mAh/g_S .

Ein in der Lithium-Schwefel-Zelle erst kürzlich untersuchtes Material ist Graphen oder Graphenoxid. Beide Stoffe haben eine hohe spezifische Oberfläche sowie eine gute chemische Stabilität, mechanische Festigkeit und Flexibilität [141]. Um den Schwefel innerhalb der Graphenebenen einzuschließen und so ein Diffundieren der Polysulfide zu unterbinden wurden verschiedenste Methoden untersucht [44, 50, 65, 87, 124, 131]. Dabei konnten Kapazitäten ähnlich der anderer poröser Schwefel-Kohlenstoff-Komposite erreicht werden. Die lösungsbasierten Herstellungsmethoden sind dabei besser skalierbar als andere Methoden. Nachteile, wie das Erschweren der Lithiumdiffusion durch die hexagonale Graphenstruktur und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Oxidationsgrad des Graphenoxids erfordern weitere Untersuchungen dieses Materials [141].

Bei **binderfreien Schwefelkathoden** werden die Kohlenstoffstrukturen mit dem Ableiter verbunden oder dienen direkt als Ableiter. Vorteile dieser binderfreien Kathoden sind der Verzicht auf toxische Lösungsmittel, die gewöhnlicherweise für die Lösung des Polymers benötigt werden und die Erreichbarkeit höherer Schwefelbeladungen. Elazari et al. [30] nutzten eine Graphitgewebe mit hoher spezifischer Oberfläche als Ableiter und infiltrierten dieses bei 155 °C für 10–15 h mit Schwefel. Sie erreichten damit Beladungen von 6,5 mg/cm^2 und Kapazitäten von über 800 mAh/g_S nach 80 Zyklen. Hagen et al. [38] beschichteten per chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) Nickel mit CNTs und infiltrierten die CNTs mit Schwefel. Die besten Kapazitäten wiesen Kathoden auf, die mittels direkter Schmelzinfiltration bzw. Infiltration über ein Lösungsmittel

tel bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden. Bei Schwefelbeladungen von $4,7 \text{ mg/cm}^2$ wurden nach 40 Zyklen 1000 mAh/g_S erreicht, bei Beladungen von $7,1 \text{ mg/cm}^2$ nach 20 Zyklen noch 700 mAh/g_S [38]. In einem anderen Experiment synthetisierten Zheng et al. [150] hohle CNFs auf einem Aluminiumableiter und infiltrierten diese mit in Toluol gelöstem Schwefel. Nach einer anschließenden Temperaturbehandlung erreichten sie 700 mAh/g_S im 150. Zyklus. Gemein ist diesen verschiedenen Ansätzen, dass das Einschließen des Schwefels in Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche die entstehenden Polysulfide am Diffundieren hindert.

Die Beimischung von **Additiven** ist eine andere Möglichkeit, die Polysulfide in der Kathode zu binden. Metalloxide wie beispielsweise Al_2O_3 [20], SiO_2 [52], TiO_2 [31], La_2O_3 [151] oder $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}$ [112] kommen hier zum Einsatz. Die Adsorptionskapazität und Fähigkeit hängt dabei entscheidend von der Porosität, der spezifischen Oberfläche und der chemischen Affinität gegenüber Polysulfiden ab [149]. Mit optimierter Porengröße und einer Beimischung von $3,6 \text{ Ma.-% TiO}_2$ erreichten Evers et al. [31] nach 200 Zyklen 800 mAh/g_S . Die besten Resultate wurden von Seh et al. [103] mit dem Einschließen von Schwefel in eine TiO_2 Hülle erreicht, nach 1000 Zyklen betrug die Kapazität 690 mAh/g_S . Das entspricht einer Degradation von lediglich $0,033 \%$ pro Zyklus. Einzig die Schwefelbeladung war mit $0,4\text{--}0,6 \text{ mg/cm}^2$ recht niedrig.

Schwefel-Polymer-Komposite

Um sowohl die Agglomeration von Schwefel, als auch die irreversible Akkumulation von Lithiumsulfid in der Kathode und die Lösung von Polysulfiden im Elektrolyten zu unterbinden, wurde von Wang et al. [125] eine Methode entwickelt, um Schwefel in einem leitfähigen Polymer einzuschließen [24]. Zur Herstellung solcher Schwefel-Polymer-Komposite wird Polyacrylnitril mit Schwefel bei $250\text{--}600^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei entsteht ein thermisch stabiles Heterocyclen, in welchem elementarer Schwefel eingelagert ist. Je nach genauer Zusammensetzung und Entladestrom

konnten so $400\text{--}740\text{mAh/g}_S$ nach mindestens 20 Zyklen erreicht werden [63, 127, 128, 130]. Andere Arbeitsgruppen schlossen Schwefel innerhalb Polyanilin-Nanoröhren ein [138] oder beschichteten CMK-3 mit einem Polymer, um die Polysulfide zurückzuhalten [51]. Weitere Schwefel-Polymer-Komposite auf der Basis von Polypyrrol [33, 34], Polypyrrol-co-anilin [90] und Polythiophen [137] zeigten ebenfalls Verbesserungen in der Zyklenstabilität. Die besten Ergebnisse von über 1200mAh/g_S nach 50 Zyklen erzielten Yin et al. [142], indem sie einen pyrolysierten Schwefel-PAN-Graphen-Nanokompositen einsetzen.

Andere Elektrodenmaterialien, die Schwefel beinhalten

Als Ausgangsmaterial für Lithium-Schwefel-Zellen ist auch der Einsatz von **Metallsulfiden** denkbar. Im Falle von Lithiumsulfid kann auf metallisches Lithium verzichtet und stattdessen Graphit oder Legierungen auf Zinn (*Sn*) oder Silizium (*Si*) Basis eingesetzt werden [141, 149]. Li_2S hat eine spezifische Kapazität von 1166mAh/g_S und ein ähnliches Spannungsprofil wie eine Schwefelkathode, ist jedoch ionisch und elektrisch isolierend. Ein großer Nachteil von Sn/Li_2S und Si/Li_2S -Zellen ist deren Empfindlichkeit gegen Tiefenentladung, hierbei lagert sich unlösliches SnS_n oder SiS_n permanent auf der Oberfläche der Legierungsanode ab. Neben reinen Li_2S -Elektroden werden auch Lithiumsulfid-Metall-Hybridkathoden untersucht, dazu gehörten $Li_2S\text{-Fe}$, $Li_2S\text{-Co}$ oder $Li_2S\text{-Cu}$ -Systeme. In diesen Systemen entsteht während des Zyklierens kein elementarer Schwefel, sondern erneut ein Metallsulfid [48, 141]. Bei Beschreibung anderer Metallsulfide, wie TiS_2 , Fe_2S [4, 32], SnS_2 [88], Bi_2S_3 [53] und viele weitere sind in der Literatur zu finden [25, 35]. Teilweise basieren diese Materialpaarung jedoch auf einem Interkalationsmechanismus des Lithiums [35, 88, 105]. Je nach verwendeter Materialpaarung sind damit Kapazitäten von bis zu 500mAh/g nach 100 Zyklen erreichbar [53].

Ein völlig anderer Ansatz wird mit **flüssigen Polysulfid-Zellen** beschriftet. Dabei wird kein festes Aktivmaterial in der Kathode verwendet, son-

dem es werden gelöste Polysulfide zugegeben. In einer solchen Zelle besteht die Kathode aus einer porösen Kohlenstoffschicht, die mit langkettigen Polysulfiden infiltriert wurde. Als Ableiter wird Aluminiumfolie eingesetzt. Kapazitäten von 520 mAh/g_S nach 70 Zyklen wurden hiermit erreicht [149], jedoch trat verstärkt Lithiumkorrosion auf [72]. Auf Basis einer Redox-Flow-Zelle ist auch eine Lithium-Schwefel-Flow-Zelle denkbar. Dabei ist eine große Menge an Polysulfiden in einem externen Tank gespeichert, die einem Kreislauf an der Anode vorbeiführt werden und dabei der Redox-Reaktion unterliegen. Zumindest für die Speicherung von Energie in großen, stationären Anwendungen ist ein solches System denkbar [72].

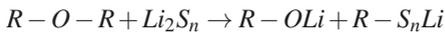
2.4.2 Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien

Im System Lithium-Schwefel findet mit seinem vergleichsweise niedrigen Potential ($\leq 3,6 \text{ V}$) praktisch keine Elektrolytzersetzung, wie beispielsweise bei 5 V -Kathodenmaterialien, statt, jedoch entsteht eine Polysulfid-Lösung mit den bereits beschriebenen Auswirkungen.

Die meisten Forschungsgruppen, die sich der Thematik Lithium-Schwefel widmen, setzen **Flüssigelektrolyte** als Ionenleiter ein. Diese bestehen aus einem Leitsalz und einer Mischung von zyklischen und linearen Ethern [72]. Carbonat-basierte Elektrolyte, wie sie in herkömmlichen Lithium-Ionen-Zellen eingesetzt werden, funktionieren aufgrund des nukleophilen Angriffs der Carbonylgruppe durch die Polysulfidanionen nur eingeschränkt in Lithium-Schwefel-Zellen [141]. Lediglich Wang et al. [132] zeigten, dass ein solcher Elektrolyt mit einer speziellen Polymerkathode gute Ergebnisse liefern kann. Lösungsmittel auf Ether Basis, wie DOL, DME, TEGDME oder Polyethylenglycoldimethylether (PEGDME) weisen eine gute Löslichkeit für Polysulfide, gute ionische Leitfähigkeit und niedrige Viskosität auf und werden deshalb bevorzugt eingesetzt.

Das Handbook of Battery Materials gibt einen guten Überblick über die verschiedenen eingesetzten Flüssigelektrolyte [24, S. 830]. Häufig genügt

ein Lösungsmittel nicht allen Anforderungen, weshalb oft eine Kombination von zwei oder mehr Lösungsmitteln eingesetzt wird. Als Beispiel wird die, in dieser Arbeit eingesetzte Kombination von DME und DOL erläutert. DME zeigt hervorragende Polysulfidlöslichkeit und hohe Polysulfid-Reaktionskinetik, dabei ist es jedoch sehr reaktiv mit Lithium und besitzt nach Lösung der Polysulfide eine hohe Viskosität, die eine Diffusion der Lithium-Ionen ins Innere der Kathode verhindern und somit die Reaktion an die Oberfläche der Kathode verlagern kann. Die Zugabe von DOL verringert diesen Effekt [134], außerdem bildet es eine stabilere SEI-Deckschicht auf Lithium, zeigt allerdings niedrigere Löslichkeit und Reaktionskinetik. Eine Kombination beider zeigt Synergieeffekte in Bezug auf gute Schwefelausnutzung und Zyklrierbarkeit [79, 84]. Gleichwohl werden sie während des Zyklierens aufgrund der Reaktion mit den Polysulfiden und dem metallischen Lithium gemäß nachfolgenden Reaktionen verbraucht, was letztendlich zum Verlust an Elektrolyt und zum Abklingen der Kapazität führt.



Das Zersetzungsprodukt $R - OLi$ tritt dabei in großen Mengen auf, ist hochlöslich und sehr schädlich für die Kathodenperformance. Neben sich neutral verhaltenden Reaktionsprodukten gibt es auch Additive, die Schwefel verbrauchen oder die Anodenpolarisation erhöhen [79].

Aus den geschilderte Erkenntnissen lassen sich drei Hauptkriterien für ein ideales Lösungsmittel für Lithium-Schwefel-Zellen ableiten. Es sollte chemisch stabil gegen Polysulfide und Lithium sein, hohe Polysulfidlöslichkeit zeigen und dabei seine niedrige Viskosität beibehalten [149].

Zunehmend werden auch **Polymerelektrolyte** für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Zellen untersucht. Sie haben den Vorteil, dass sie keine entflammaren organischen Lösungsmittel enthalten und eine niedrigere Re-

aktivität gegenüber Lithium aufweisen. Außerdem lässt sich durch eine Kombination der Polymerelektrolyte der Grad der Löslichkeit für Polysulfide einstellen [24, S.831]. Generell wird zwischen einem festen Polymerelektrolyten, bei dem das Polymer als Matrix und als Solvent für das Lithiumsalz dient, und einem gelartigen Polymerelektrolyten, kurz **Gel-elektrolyt** genannt, unterschieden. Bei letzterem wird das Polymer mit einem herkömmlichem Elektrolyten geliert. Beispiele für solche Elektrolytsysteme sind Lithiumsalze in PEG [40, 49] oder PVDF bzw. PVDF-HFP [99, 126, 130]. Diese Polymerelektrolyte erschweren den Shuttle-Mechanismus, aber gleichzeitig auch die Polysulfidlöslichkeit, weshalb sie häufig bei höheren Temperaturen betrieben werden.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von **ionischen Flüssigkeiten**. Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die per Definition bei Temperaturen unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder sogar bei Raumtemperatur flüssig sind. Sie bestehen aus sperrigen, asymmetrischen, organischen Kationen und schwach-koordinierenden Anionen, deren Ladung delokalisiert vorliegt. Die delokalisierte Ladung in den Anionen verursacht geringere Coulomb-Wechselwirkung und geringe Coulomb-Kräfte führen zu niedrigerer Bindungsenergie im Gitter. Die Asymmetrie der Kationen oder Anionen ruft Störungen des Kristallgitters hervor, was insgesamt zu einer schlechten Kristallisation und niedriger Schmelztemperatur führt [24, S.537]. Normalerweise sind ionische Flüssigkeiten nicht flüchtig und nicht brennbar, zeigen eine hohe thermische Stabilität und ein breites elektrochemisches Fenster. Eingesetzt in Lithium-Schwefel-Zellen unterdrücken sie eine übermäßige Lösung der Polysulfide und stabilisieren so die chemische Zusammensetzung und Struktur der Kathode während des Zyklirens [143]. Höhere spezifische Kapazitäten [129] und gute Verträglichkeit mit Lithiummetall [107] sprechen außerdem für einen Einsatz in Lithium-Schwefel-Zellen.

Die Erforschung von **Festkörperionenleiter** für Lithium-Schwefel-Zellen findet bisher in geringem Umfang statt. Dabei kommen Festkör-

perelektrolyte, basierend auf einer Li_2S-SiS_2 , $Li_2S-P_2S_5$ oder $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ (thio-LISICON) Glaskeramik und einer Schwefel-Kupferkathode zum Einsatz [41, 42, 58]. Die erreichbaren Kapazitäten liegen in den ersten Zyklen bei 650–900 mAh/g. Die erzielbaren Potentialdifferenzen liegen mit 1,4–1,5 V niedriger als in anderen Lithium-Schwefel-Systemen. Durch Impedanzmessungen wurde gezeigt, dass hohe Widerstände an den Grenzflächen dafür verantwortlich sind [58]. Für einen praktikablen Einsatz sind weitere Verbesserungen essenziell.

Leitsalze

Chemische Stabilität gegenüber Polysulfiden hat die höchste Priorität bei der Wahl des Leitsalzes. Die herkömmlichen Salze, wie $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiBOB$ oder $LiBF_2C_2O_4$ reagieren mit Polysulfiden beispielsweise zu Lithiumfluorid (LiF) und anderen Produkten. Außerdem lösen sie bei DOL, einem der am häufigsten eingesetzten Lösungsmittel, eine Polymerisation aus. Lithiumimidsalze stabilisieren die Zyklenzahlen gegenüber herkömmlichen Lithiumsalzen [57]. Dieser Effekt beruht auf einer verbesserten Deckschichtbildung auf der Lithiumanode. Überwiegend werden also Salze wie $LiSO_3CF_3$ und $LiN(SO_2CF_3)_2$ verwendet. $LiN(SO_2CF_3)_2$ erreicht eine höhere ionische Leitfähigkeit und eine geringe Korrosion des Aluminiumträgersubstrats der Kathode, jedoch ist die Viskosität höher als bei der Verwendung von $LiSO_3CF_3$ [149]. Werden einem solchen Elektrolyten weitere Bis(trifluoro sulfonyl)imid (TFSI)-Kationen zugegeben, so lässt sich die entnehmbare Kapazität weiter steigern [56, 57].

Natürlich spielt die Leitsalzkonzentration bei der Steigerung der Kapazität eine wichtige Rolle, sie beeinflusst die Leitfähigkeit und Viskosität eines Elektrolyten [12]. Je nach Lösungsmittel und Leitsalz liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen molaren Konzentrationen.

Elektrolytadditive

Eine effiziente und wirtschaftliche Möglichkeit, um die Grenzfläche Elektrolyt-Elektrode zu modifizieren, stellt die Verwendung von Elektrolytadditiven dar. Des Weiteren ermöglichen Additive eine Verbesserung der Löslichkeit und Stabilität der Polysulfide und eine Reduktion der Viskosität des Elektrolyten [149].

Als wichtigen Fortschritt kann die Entdeckung des Additivs $LiNO_3$ durch Mikhaylik [78] betrachtet werden. Lithiumnitrat bildet mit Schwefel und Lithium eine stabile SEI-Schutzschicht aus Li_xNO_y und Li_xSO_y auf der Anode und verhindert so deren fortschreitende Korrosion. Darüber hinaus wird ebenfalls die Reduktion der Polysulfide an der Lithiumoberfläche vermindert und somit der Shuttle-Mechanismus effektiv unterdrückt [7]. Zhang [148] hat bei seinen Untersuchungen herausgefunden, dass $LiNO_3$ bei Spannungen kleiner $1,5V$ vs. Li^+/Li an der Kathode irreversibel reduziert wird. Die Reaktionsprodukte stören die Oxidation des Lithiumsulfids zu länger-kettigen Polysulfiden und reduzieren so die Reversibilität sehr stark. Probleme, die darüber hinaus bestehen, sind zum einen der allmähliche Verbrauch von $LiNO_3$ an der Lithiumoberfläche, was zu einer Erniedrigung der Schutzeigenschaft führt; zum anderen seine starke Oxidationseigenschaft, die ein Sicherheitsproblem bei der Verwendung hoher molarer Konzentrationen, speziell bei hohen Temperaturen, darstellt [149]. Bei der Verwendung eines porösen Kohlenstoffableiters und Polysulfid-Elektrolyt wurde trotz $LiNO_3$ -Zugabe eine Abnahme der Kapazität beobachtet, was darauf schließen lässt, dass der Shuttle-Effekt nur einen Teil des Kapazitätsrückgangs in einer Lithium-Schwefel-Zelle erklären kann [141].

Xiong et al. [140] haben die Auswirkungen des Additiv $LiBOB$ näher untersucht. Lithium-bis(oxalate)borat ist thermisch stabil und seine Zersetzungsprodukte sind weniger schädlich und korrosiv als die Zersetzungsprodukte anderer Additive. Auch bei diesem Additiv wird ein Passivierungsfilm auf dem Lithiummetall gebildet, was verglichen zu her-

kömmlichen Zellen zu höheren spezifischen Kapazitäten und verbesserter Lebensdauer führt.

Das Additiv P_2S_5 begünstigt die Löslichkeit der Polysulfide und schützt gleichzeitig die Anode [68]. Mit Lithiumsulfid bildet Phosphorpentasulfid das Lithium-ionenleitende Glas $P_2S_5-xLi_2S$ auf der Lithiumoberfläche aus. Obwohl dieses im Elektrolyten löslich ist, konnte nach mehreren Zyklen eine 3–5 μm dicke Schicht auf der Anode detektiert werden [149].

Toluol als Elektrolytzugabe erhöht die initiale Kapazität und verbessert die Zyklenstabilität [18]. Impedanzmessungen zeigten, dass der Elektrolytwiderstand verringert wurde und folglich die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten stieg. Die Ursache lag in einer Erniedrigung der Viskosität. Nach Choi et al. [18] bildet Toluol außerdem eine stabile, dünne, poröse und leitfähige Elektrolyt-Elektroden Grenzfläche aus und reduziert die Löslichkeit von Polysulfiden, was zu einem niedrigeren Shuttle-Aktivität führt.

Eine anderer Mechanismus wird durch **LiBr** als Additiv verfolgt. Lithiumbromid wird ab einer Spannung von 3,5 V zu Brom (Br_2) oxidiert, welches die unlöslichen Lithiumsulfide zu löslichen Polysulfid-bromid-Verbindungen oxidiert. Dadurch konnte die Kapazität leicht gesteigert werden, jedoch setzte vor Erreichen der hohen Abschaltspannung eine heftige Korrosion des Stromableiters aus Edelstahl ein [149].

3 Experimentelle Vorgehensweise

3.1 Ausgangsstoffe

Im Folgenden werden die verwendeten Ausgangsstoffe vorgestellt, die in allen Kathoden und Zellen zum Einsatz kamen. Die Materialien, die ausschließlich in den einzelnen Kathoden oder während deren Herstellung als Hilfsstoffe eingesetzt wurden, werden zu Beginn des jeweiligen Kapitels der Kathodenherstellung (Kapitel 3.2) erläutert. Zu den gemeinsamen verwendeten Ausgangsstoffe gehören die Aktivmaterialien Schwefel und Lithium sowie der Elektrolyt als Ionenleiter und Separator als elektrischer und räumlicher Trenner der Elektroden.

Schwefel

Der Schwefel wurde von Alfa Aesar bezogen und besitzt laut Hersteller einen Mesh von -325 , was einer Maschenweite von $44 \mu\text{m}$ entspricht. Der Schwefel wurde vor Verwendung bei 40°C im Vakuum für mindestens 48 h getrocknet.

Lithium

Das Lithium wurde als Band mit einer Reinheit von $99,9\%$ von Sigma-Aldrich bezogen. Damit sich keine Deckschicht auf der Oberfläche des Lithiums ausbildete, wurden die Zellen in einer Glovebox unter inerter Argon-Atmosphäre zusammengebaut. In der Glovebox wurde die Sauerstoff- und Wasserkonzentration bei $\leq 1 \text{ ppm}$ gehalten. Mögliche Beläge auf dem Lithiumband wurden mit einem Keramikmesser abgeschabt und

das Lithium anschließend auf eine definierte Dicke von $\approx 500 \mu\text{m}$ gewalzt. Aus dem Lithiumband wurde eine Scheibe mit $10,6 \text{ mm}$ Durchmesser ausgestanzt.

Elektrolyt

Die Zusammensetzung des Elektrolyten hat nicht nur Auswirkung auf die Effizienz der Anode [81], sondern spielt auch eine wesentliche Rolle in der Lithium-Schwefel-Zelle [24] (Kapitel 2.4.2). Um die Voraussetzungen wie hohe Ionenleitfähigkeit, niedrige Viskosität, ausreichende Löslichkeit für Polysulfide und gute elektrochemische Eigenschaften in Bezug auf die Redox-Reaktion von Schwefel zu erreichen, wurde ein volumetrischen Stoffgemisch von 1:1 aus wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan (DME, SIGMA ALDRICH, Reinheit 99,5 %) und wasserfreiem 1,3-Dioxolan (DOL, SIGMA ALDRICH, Reinheit 99,8 %) als organisches Lösungsmittel verwendet. Diesem wurde das Leitsalz Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI, Firma SIGMA ALDRICH) mit einer Reinheit von 99,95 % zugegeben. Das Leitsalz wurde vor Verarbeitung bei 150°C für mindestens 48 Stunden im Vakuum getrocknet. Um den Wassergehalt der Lösungsmittel weiter zu senken, wurde diese vor Verwendung mit Hilfe eines Molekularsiebs (3 \AA Porenweite) getrocknet.

Der beschriebene Elektrolyt wurde mit Hilfe einer Mikroliterpipette direkt auf den Separator getropft. Je nach Kathode und Schwefelmenge waren dies $10\text{--}250 \mu\text{l}$.

Separator

Der Separator verhindert den Kontakt zwischen positiver und negativer Elektrode, lässt aber freien Ionentransport zu. Chemische Stabilität gegenüber den Elektroden und dem Elektrolyten, sowie sein Widerstand gegen hohe mechanische Spannungen, die durch die Volumenänderungen der Aktivmaterialien während des Zyklierens auftreten, sind essentiell. Der Separator nimmt an keiner Reaktion teil, dennoch hängen die Eigen-

schaften einer Batterie maßgeblich von seinen Eigenschaften ab [147]. Als wichtige Kenngrößen sind Porosität, Porengröße, Permeabilität, Festigkeit, Benetzbarkeit und thermische Schrumpfung zu nennen. Konventionell eingesetzt werden mikroporöse Membrane aus Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen (PP). In dieser Arbeit wurde der Separator 2500 (PP) der Firma CELGARD eingesetzt. Diese Membran hat eine Dicke von $25\ \mu\text{m}$ und eine Porosität von 55 %. Der mittlere Porendurchmesser liegt bei $64\ \text{nm}$.

Der Separator wurde auf einen Durchmesser von $11,2\ \text{mm}$ ausgestanzt. Um mögliche Kurzschlüsse durch Denritenwachstum (Kapitel 2.2.1) zu verhindern, wurden jeweils zwei Lagen dieses Separators verwendet.

3.2 Kathodenherstellung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Kathoden untersucht, bei denen jeweils ein anderer Kohlenstofftyp als elektronenleitendes Material diente. Die leitfähigen Additive nehmen selbst nicht am elektrochemischen Prozess teil, sind jedoch notwendig, um das Aktivmaterial zu kontaktieren bzw. die internen Zellwiderstände zu erniedrigen. Je nach Art der Kathoden lag der Schwerpunkt der Untersuchung auf unterschiedlichen Aspekten. So wurde anhand von Modellkathoden die Wichtigkeit der Kontaktstelle zwischen Schwefel und dem elektronenleitenden Material beleuchtet, um so ein Modell zur Funktionsweise des Flüssigelektrolyten zu entwickeln. Bei Untersuchungen der Kathoden auf Basis eines Graphitgewebes stand der Einfluss der spezifischen Oberfläche, der Schwefelbeladung und der Elektrolytmenge auf die Schwefelausnutzung im Vordergrund. Mittels Folienkathoden, bei denen der Kohlenstoff in partikulärer Form zugegeben wurde, wurde der Einfluss verschiedener Kohlenstoffarten und die Variation der Mengenanteile der einzelnen Komponenten auf die spezifische Kapazität herausgearbeitet. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Modell der Mikrostruktur der Folienkathoden entwickelt.

Die verschiedenen Kathoden wurden auf unterschiedliche Weise hergestellt. Der Prozess der Herstellung mit den verschiedenen Zusätzen von Kohlenstoffen und anderen Hilfsstoffen soll im Folgenden näher erläutert werden.

3.2.1 Modellkathoden

Unter dem Begriff der Modellkathoden werden in dieser Arbeit mit Schwefel gefüllte Kanäle in einem planaren Isographitträger verstanden. Zur Herstellung der „Modellkathoden“ wurde ein isostatisch gepresster Feinkorngraphit (R7710) der Firma SGL verwendet. Er hat eine mittlere Korngröße von $3\ \mu\text{m}$, eine Dichte von $1,88\ \text{g}/\text{cm}^3$ und eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $0,077 \cdot 10^6\ \text{S}/\text{m}$. Die offene Porosität liegt bei 10% und die mittlere Porengröße bei $0,6\ \mu\text{m}$ (Anhang A).

Die Graphitscheiben mit einem Durchmesser von $10,6\ \text{mm}$ wurden zunächst auf eine Höhe von $2\ \text{mm} \pm 5\ \mu\text{m}$ poliert. Bei dieser Dicke bieten sie ausreichend Stabilität, so dass auf einen zusätzlichen Stromableiter verzichtet werden kann. Die Texturmuster wurden mit dem Lasersystem des Typs Piranha II (ACSYS LASERTECHNIK) hergestellt. Als Laserquelle kam der im Q-switched-Modus betriebene Ytterbium-Faserlaser des Typs YLP-1-100-20-20 (IPG PHOTONICS) mit einer Wellenlänge von $1064\ \mu\text{m}$ zum Einsatz. Eine Laserleistung von maximal $20\ \text{W}$ stand bei Frequenzen von $20\text{--}80\ \text{kHz}$ zur Verfügung. Der Laserstrahl wurde durch ein Scannersystem mit der Verfahrensgeschwindigkeit von $30\text{--}6000\ \text{mm}/\text{s}$ über die Oberfläche bewegt. Der Strahldurchmesser lag bei dem Einsatz einer F-Theta-Optik mit $100\ \text{mm}$ Brennweite zwischen $15\text{--}40\ \mu\text{m}$.

Die so strukturierten und mit Schwefel gefüllten Kathoden ermöglichen einen definierten Drei-Phasen-Kontakt. In Abbildung 3.1 ist der Schnitt durch eine solche Modellkathode schematisch dargestellt. An den Drei-Phasen-Kontakten findet die Reaktion von Schwefel zu einem höherwertigen Polysulfid statt (Kapitel 2.2).



Abbildung 3.1: Schnitt durch eine Modellkathode deren Kanäle bereits mit Schwefel befüllt wurden (schematisch). An den Drei-Phasen-Kontakten stehen Schwefel, Ionen- und Elektronenleiter in direktem Kontakt.

Da die Drei-Phasen-Kontakte durch die Herstellung bedingt auf einer Linie liegen, wird diese im Folgenden als *Reaktionslinie* bezeichnet. Die Stege zwischen den gelaserten Kanälen stehen nur mit dem Elektrolyt im Kontakt und bilden damit für langkettige Polysulfide eine Möglichkeit, unter Aufnahme eines Lithium-Ions und Elektrons, zu kurzkettingen Polysulfiden (beim Entladen) zu reagieren. Diese Fläche wird im Folgenden als *Reaktionszone* bezeichnet. Durch Anpassung der Texturparameter Kanaltiefe, Kanalbreite und Kanalabstand ist es möglich, die Länge der Reaktionslinie, die Beladung durch Schwefel und die Fläche der Reaktionszone zu variieren, um dadurch Aufschlüsse über deren Einfluss auf die Ausnutzung des Schwefels zu erhalten. In Abbildung 3.2 ist die erzeugte Struktur mit entsprechender Reaktionslinie und Reaktionszone schematisch dargestellt.

Nach der Strukturierung wurden die Proben mit einem 3D-Lasermikroskop der Firma KEYENCE (VK-9700) vermessen. Anschließend wurde Schwefel in die Kanäle eingeschmolzen und im Exsikkator kristallisiert. Der über den Kanalrand überstehende Schwefel wurde durch einen Polierschritt mit Epsil entfernt. Da die Schwefelmasse sehr gering war, wurde diese nicht gravimetrisch, sondern über die Kanalgeometrie bestimmt.

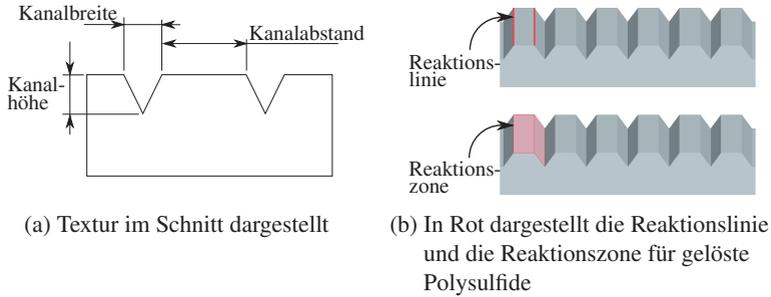


Abbildung 3.2: Durch Laserablation hergestellte Strukturen mit Texturparameter (schematisch)

Dazu wurden die wenigen nicht gefüllten Bereiche vermessen und in der Berechnung der Schwefelmasse und Reaktionslinie berücksichtigt.

3.2.2 Folienkathoden

Bei den Folienkathoden wurde als leitfähiges Additiv Graphit (KS6L) oder Ruß (Super C65) der Firma TIMCAL verwendet. Da ab einem gewissen Volumenanteil die Kombination von KS6L und Ruß den elektrischen Widerstand in der Kathode deutlich erniedrigt, im Vergleich zu reinem Ruß [114], wurde auch eine Mischung beider Materialien eingesetzt. KS6L ist speziell für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien vorgesehen. Die Reinheit des Graphits beträgt 99,99% und die Verunreinigung durch Eisen wurde von 75 ppm (KS6) auf 20 ppm reduziert. Seine Reindichte beträgt $2,25 \text{ g/cm}^3$ und der Ascheanteil liegt bei 0,06 Ma.-%.

Super C65 ist ein synthetisch hergestellter hochreiner Acetylenruß. Im Allgemeinen bestehen Acetylenruße aus dichten graphitischen Primärpartikeln mit geringer oder keiner Mikroporosität [75]. Sie kennzeichnen sich durch ein hohes Verhältnis von Oberflächen zu Volumen und im Fall von Super C65 durch eine Eisenverunreinigung von unter 2 ppm aus. Der Ascheanteil liegt bei 0,01 Ma.-% und seine Reindichte beträgt $1,86 \text{ g/cm}^3$. Bevor die beiden Kohlenstoffe verarbeitet wurden, wurden sie für mindestens 48 Stunden im Vakuum bei 150°C getrocknet.

Zur Herstellung der Kathoden wurden außerdem die Hilfsstoffe Polyvinylidenfluorid (PVDF) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet. PVDF ist ein teilkristallines, thermoplastisches Polymer, das wegen seiner sehr guten chemischen Beständigkeit und Ermüdungsfestigkeit als Binder in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird. Seine Summenformel lautet $C_2H_2F_2$, die Dichte beträgt $1,78 \text{ g/cm}^3$ und der Schmelzpunkt liegt bei 175°C . Zum Einsatz kam Solef 5130/1001 der Firma SOLVAY. Um dieses zu lösen, wurde wasserfreies NMP (C_5H_9NO) der Firma ALFA Aesar mit einer Reinheit $\geq 99,5\%$ verwendet. NMP ist ein polares Lösungsmittel, dessen Schmelzpunkt bei -24°C und dessen Siedepunkt bei 203°C liegt, es hat eine Dichte von $1,03 \text{ g/cm}^3$. Um den Wassergehalt des NMP weiter zu senken, wurde dieses auf ein Molekularsieb mit 3 \AA Porenweite gegeben.

Zur Folienherstellung wurden die Ausgangsmaterialien zunächst zu einem Schlicker vermengt und anschließend auf eine Alufolie aufgerakelt. Zuerst wurde der elementare Schwefel dem NMP zugeben und danach wurden die Schwefelagglomerate durch einen Ultraschallstab (BANDERLIN ELECTRONIC, Typ HM 2200) mit hochfrequentem Energieeintrag zerstört. Da sich das Lösungsmittel dabei stark erhitzte, wurde es während des Prozesses in einem Wasserbad gekühlt. Anschließend wurde der Graphit bzw. Ruß zugegeben und das Gemisch erneut mit dem Ultraschallstab homogenisiert. Als letztes wurde dem Schlicker eine Binderlösung zugegeben. Es hatte sich bei Vorarbeiten gezeigt, dass das PVDF am besten in NMP vorgelöst und als fertige Binderlösung dem Gemisch zugeben wird. Während der Zugabe wurde der Schlicker mit einem Magnetrührer durchmenget. Um die über den Ultraschallstab eingebrachte Luft wieder zu entfernen, wurde das Stoffgemisch nach jedem Prozessschritt in einem Exsikkator unter Rühren evakuiert.

Um den fertigen Schlicker auf eine hochreine Aluminiumfolie aufzurakeln, wurde das Filmziehgerät der Firma TQC mit aktiver Ansaugung der Aluminiumfolie verwendet. Der Rakelspalt betrug dabei $200 \mu\text{m}$ bzw.

300 μm und der Vorschub des Rakels lag bei 5 mm/s . Anschließend wurde der erhaltene Film zuerst in einem Abzug für 48 h und später in einem Trockenschrank bei 80 $^{\circ}\text{C}$ für weitere 72 h getrocknet. Aus dem getrockneten Kathodenfilm wurden mit einem Locheisen Kathoden von 10 mm Durchmesser ausgestanzt, die dann zu Zellen verbaut wurden (siehe Kapitel 3.4).

3.2.3 Gewebekathoden

Zur Herstellung der Gewebekathoden wurde ein Kynolgewebe der Firma GUNEI CHEMICALS bestehend aus sogenannten Novoloid-Fasern verwendet. Diese sind dreidimensional vernetzte Phenol-Aldehyd-Fasern, die in der Regel durch säurekatalysierte Vernetzung von schmelzgewonnenem Novolakharz mit Formaldehyd hergestellt werden¹. Die so erhaltenen Graphitgewebe sind schwer entflammbar und hoch beständig gegen Säuren, Basen und organische Lösungsmittel. Sie zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche aus und besitzen eine elektrische Leitfähigkeit von $> 60 \text{ S}/\text{m}$.

Schwefel wurde auf unterschiedliche Art in das zunächst getrocknete Graphitgewebe eingebracht. Dies geschah zum größten Teil binderfrei. Da das Gewebe stabil genug ist und direkt als Elektronenableiter dient, ist hier kein separater Ableiter notwendig. Die Graphitgewebe wurden zuerst ausgestanzt ($\varnothing 10 \text{ mm}$), bevor zur Herstellung der fertigen Kathoden die folgenden Einbringmethoden gewählt wurden. Die Schwefelbeladung wurde dabei gravimetrisch bestimmt.

- Einschmelzen von Schwefel in das Gewebe bei $\approx 145^{\circ}\text{C}$ und anschließendes Abkühlen unter Vakuum im Exsikkator. Zum Einschmelzen wurden Schwefelagglomerate auf das Gewebe gelegt und anschließend auf einem Aluminiumträger im Abzug mittels

¹Definition nach CRC Press LLC, 1989

einer Heizplatte auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die heiße Aluminiumplatte wurde zum Abkühlen in den Exsikkator transferiert, der anschließend für 10 Sekunden evakuiert wurde. Hier konnten Schwefelmassen im Bereich der Masse des Trägersubstrats eingebracht werden. Die Schwefelbeladungen betrug bis zu $15 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$. Standardmäßig wurde jedoch mit $12 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$ gearbeitet.

- Lösen von Schwefel in Toluol und anschließende Einbringung der Schwefel-Toluollösung in das Gewebe bei Raumtemperatur. Toluol ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, genauer ein Alkylbenzol, dessen dynamische Viskosität $0,6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ beträgt. Es besitzt also eine geringere Viskosität als Wasser und kann so problemlos in das Innere des Gewebes eindringen. Das Toluol wurde von der Firma MERCK bezogen. Es kennzeichnet sich durch eine Reinheit $\geq 99,9\%$ und einem Wassergehalt $\leq 0,03\%$ aus. Zur Herstellung der Schwefel-Toluollösung wurden $0,5 \text{ g}$ Schwefel in 30 ml Toluol gelöst. Nach Einbringung der Lösung mit einer Pipette wurden die Proben im Exsikkator für 10 Sekunden evakuiert und anschließend im Abzug gelagert, damit das restliche Toluol verdampfen konnte. Da jeweils nur $30 \mu\text{l}$ der Lösung eingebracht werden konnten, wurden die Schritte Einbringung, Evakuierung und Auslagerung mehrfach wiederholt. Die finale Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei 80°C . Die so erreichten Schwefelbeladungen lagen bei bis zu $\approx 14 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$. Standardmäßig wurde jedoch mit $12 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$ gearbeitet.
- Benässen der Gewebe mit Toluol bei Raumtemperatur und anschließendem Einschmelzen von Schwefel bei 145°C . Dazu wurde der Schwefel, wie beim reinen Einschmelzen auch, als Agglomerat auf das zuvor getrocknete Gewebe gegeben und die fertige Kathode im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Analog dem reinen Einschmelzen wurde auch hier Schwefelbeladungen von

bis zu $15 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$ erreicht. Auch hier wurde standardmäßig mit $12 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$ gearbeitet.

- Zugabe von Ruß (Super C65) in Mengenanteilen von 10–40 *Ma.*-% zur beschriebenen Schwefel-Toluollösung und Eintropfen mit einer Pipette in das Gewebe. Auch hier wurden die Proben für 10 Sekunden evakuiert und im Abzug ausgelagert. Damit auch hier höhere Schwefelbeladungen erreicht werden konnten, wurden die einzelnen Prozessschritte mehrmals wiederholt. Die finale Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei 80°C . Je nach Rußgehalt konnten Schwefelbeladungen von $11\text{--}13 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$ erreicht werden.
- Einstreichen eines Schwefel-Ruß-Schlickers in das Gewebe und anschließendes Evakuieren im Exsikkator und Auslagern im Abzug. Der Schlicker wurde analog zum Schlicker der Folienkathoden hergestellt (Kapitel 3.2.2). Der Bindergehalt betrug 5 bzw. 15 %; der Rußanteil lag bei 10 bzw. 50 *Ma.*-%. Nach Trocknung wurden die Schwefel- und Rußanteile der Kathoden bestimmt und gegebenenfalls die Schritte Einstreichen und Trocknen so lange wiederholt bis entweder – bei 10 % Rußanteil – eine Schwefelbeladung analog der Gewebekathode ohne Binder vorlag oder – bei 50 % Rußanteil – ein Graphit zu Rußverhältnis von 1:1 eingestellt war. Die Trocknung der fertigen Proben erfolgte ebenfalls im Trockenschrank bei 80°C . Die Schwefelbeladung lag im Bereich von $9\text{--}14,5 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$.

Die Gewebe besitzen je nach chemischer Vorbehandlung unterschiedliche mittlere Porendurchmesser und Porenvolumen, so dass es zu verschiedenen Werten für die spezifische Oberfläche kommt. Je nach Ausgangsgewebe und eingebrachten Ruß können Kathoden mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Schwefelbeladungen hergestellt werden. An der Oberfläche der Gewebe und des Rußes findet die Reaktion der Polysulfide und die Adsorption von Lithiumsulfid statt.

3.3 Untersuchungsmethoden zur strukturellen Charakterisierung

3.3.1 Porosität

Während des Trocknens der Folienkathoden kommt es zur Schrumpfung des Kathodenfilms und zur Ausbildung von Poren [101]. Diese Poren sind im System Lithium-Schwefel von wichtiger Bedeutung. Durch sie kann der Flüssigelektrolyt bis in für ihn schwer zugängliche Bereiche der Kathode vordringen und somit Lithium-Ionen an der Reduktion des Octaschwefels zum Polysulfid am Drei-Phasen-Kontakt teilnehmen. Bei vollständiger Reaktion von Schwefel zu Lithiumsulfid findet eine Volumenzunahme um den Faktor 1,78 statt.

Die Porosität P einer aufgerakelten Kathode kann über das Verhältnis der geometrischen Dichte ρ zur Reindichte ρ_0 ausgedrückt werden:

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (3.1)$$

Die geometrische Dichte, auch Rohdichte genannt, entspricht dabei der Dichte der porösen Kathodenfolie, einschließlich des Porenvolumens. Sie wird errechnet über die Masse der Beladung bzw. der Schicht $m_{Schicht}$ im Verhältnis zu ihrem Volumen V :

$$\rho = \frac{m_{Schicht}}{V_{Schicht}} \quad (3.2)$$

In die Berechnung des Volumens geht die Foliendicke ein, welche aus der Analyse einer Bruchkante mittels eines Lichtmikroskops (ZEISS, Olympus 500) ermittelt wurde. Zur Validierung und Fehlerabschätzung wurden einzelne Schnitte außerdem im Rasterlektronenmikroskop untersucht. Die Reindichte wird auch als absolute Dichte bezeichnet. Sie errechnet sich aus den Dichten der stofflichen Komponenten und deren Massenanteilen.

Für die Folienkathoden gehen damit Schwefel, Binder, Ruß und Graphit in die Berechnung mit ein:

$$\rho_0 = \rho_{\text{Schwefel}} \cdot w_{\text{Schwefel}} + \rho_{\text{Binder}} \cdot w_{\text{Binder}} + \rho_{\text{Ruß}} \cdot w_{\text{Ruß}} + \rho_{\text{Graphit}} \cdot w_{\text{Graphit}} \quad (3.3)$$

Durch die Lösung der Polysulfide im Elektrolyten und die damit einhergehenden Mechanismen in der Zelle (Kapitel 2.2.3) ist die Volumenzunahme jedoch geringer. Zusätzlich findet durch den in Kapitel 3.4 beschriebenen Aufbau der Testzellen eine Verdichtung der Kathoden statt.

3.3.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Ausgangsmaterialien und der angefertigten Kathoden wurde die 7-Punkt BET-Methode im Relativdruckbereich $p/p_0 = 0,05-0,3$ angewendet. Bei dieser Mehrpunkt-BET-Methode handelt es sich um eine Gasadsorptionsmethode, bei der Stickstoff an der Oberfläche einer auf -196°C gekühlten Probe adsorbiert wird. Das adsorbierte Volumen in Verbindung mit dem gemessenen Gleichgewichtsdruck liefert einen einzelnen Wert auf der Adsorptionisothermen. Bei unterschiedlichen Gleichgewichtsdrücken werden weitere Werte für das adsorbierte Volumen erhalten, in Summe sieben. Aus den so gewonnenen Daten lässt sich mittels einer linearisierten BET-Gerade die spezifische Oberfläche errechnen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche stand das Gasadsorptionsmessgerät Nova 2000e der Firma QUANTACROME INSTRUMENTS zur Verfügung.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Stereoscan 440 der Firma LEICA wurden hochauflösende Aufnahmen der Topographie der Elektrodenoberflächen angefertigt. Die Auflösungsgrenze liegt dabei im Bereich von 5 nm . Für eine chemische Analyse mittels energiedispersiver

Röntgenspektroskopie (EDX) kann das Elektronenmikroskop mit einem (Si)Li-Detektor der Firma RÖNTEC betrieben werden. Dieser ist geeignet Elemente nachzuweisen, die schwerer als Bor sind. Lithium kann somit nicht detektiert werden, Schwefel und Kohlenstoff sind hingegen nachweisbar. Meist wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20kV und einem Probenstrom von 120 pA gearbeitet. Sofern notwendig, wurde die Beschleunigungsspannung und der Probenstrom entsprechend angepasst.

Da die Kathoden elektrisch leitend sind, war keine Bedampfung notwendig. Sollten bereits zyklisierte Kathoden untersucht werden, so wurden diese innerhalb der Glovebox geöffnet, Polysulfide und Elektrolytreste mit DME entfernt und die Kathoden unter Schutzgas in das REM eingeschleust. Mit einer Schleuse zu arbeiten, ist bei entladenen Kathoden äußerst wichtig, da das gebildete Lithiumsulfid mit der Feuchtigkeit in der Luft zu Schwefelwasserstoff (H_2S) reagiert. Um ein Verdampfen etwaiger Lösungsmittel- oder Polysulfidreste, die nicht ausreichend beständig gegen die Einwirkung des Elektronenstrahls sind, zu verhindern, wurde die Probe mittels eines speziellen Probentellers während den Untersuchungen auf $-150^\circ C$ mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

3.3.4 Röntgenbeugung

Röntgenbeugungsexperimente wurden mit dem Diffraktometer D500 der SIEMENS AG und einem Gerät der Firma BRUKER vom Typ D8 durchgeführt. Diese Methode wurde zum Nachweis und zur Identifizierung kristalliner Phasen in den Ausgangsmaterialien und den Kathoden eingesetzt. Mit dem D500 wurden typischerweise Röntgenbeugungsmuster im Winkelbereich $\vartheta-2\vartheta$ von $18-60^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und Messzeit von $5-8 s$ pro Schritt aufgenommen. Das D8 besitzt einen Flächendetektor, mit dem orts aufgelöst gemessen werden kann. Um den Messbereich des Brennflecks zu vergrößern, wurde die Probe während der Messung entlang der x- und y-Achse oszilliert. Beide Röntgendiffraktometer werden mit einer $Cu-K_\alpha$ Strahlung betrieben.

Zyklisierte Kathoden wurden nach Aufbereitung in der Glovebox unter Argon vermessen. Dazu standen entsprechende Probenhalter der Firma BRUKER zur Verfügung.

3.4 Testzellen

Eine Lithium-Schwefel-Zelle wird aus der angefertigten Kathode und einer Lithiumanode aufgebaut. Ein Separator trennt die beiden Elektroden räumlich voneinander, wobei ein Elektrolyt für den Lithium-Ionen-Transport zwischen diesen beiden sorgt.

Eine fertig aufgebaute Zelle ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Sie besteht aus einem Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 11 mm und zwei Edelstahlstempeln, die das Innere der Zelle mit O-Ringen zur Umgebung abdichten. Im Inneren werden Anode, Separator und Kathode durch eine Feder gegeneinander gedrückt. Zwischen Feder und Elektrode befindet sich ein Edstahlscheibchen, das den Druck der Feder gleichmäßig auf das Lithium verteilt. Aufgrund der eingesetzten Feder wurde auf ein vorheriges Kalandrieren der Folien, wie normalerweise in der Batterieherstellung üblich, verzichtet. Dieses soll einen guten Partikel-Partikel-Kontakt und geringen Übergangswiderstand von der Kathodenschicht zur Folie gewährleisten.

3.5 Elektrische Untersuchungsmethoden

3.5.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Kathode und der Übergangswiderstand des Kathodenfilms zum Elektronenableiter bestimmen maßgeblich den Innenwiderstand der Zelle. Außerdem muss eine durchgängige Leitfähigkeit auch innerhalb der Schicht gewährleistet sein, so dass keine isolierten nichtleitenden Inseln entstehen und die Elektronen auch bis in die vorderen, dem Ableiter abgewandeten Bereiche vordringen können.

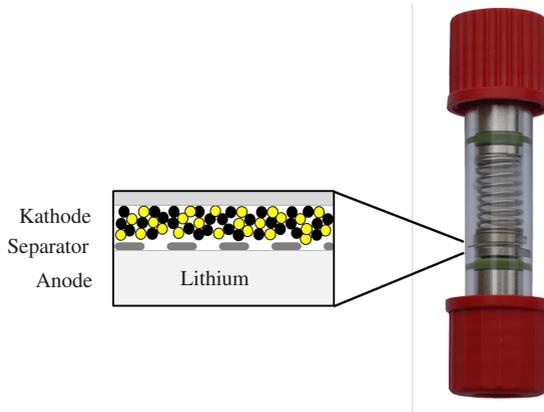


Abbildung 3.3: Fertig aufgebaute Testzelle

Um die elektrische Leitfähigkeit σ im Kathodenfilm zu bestimmen, wurde die Vier-Punkt-Messmethode nach Valdes angewandt [85, 121]. Bei der Vier-Punkt-Messmethode tritt der wesentliche Nachteil der Zwei-Punkt-Messung, die Ungewißheit über die Kontaktwiderstände zwischen Spitze und Film, nicht auf. Die Messspitzen sind in definiertem Abstand s in einer Reihe auf der Kathodenschicht mit der Dicke d angeordnet, siehe Abbildung 3.4. Hier fließt der Strom über die äußeren Kontakte, während die Spannung über die inneren Kontakte abgegriffen wird.

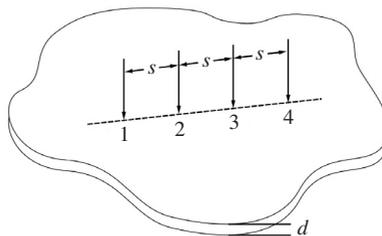


Abbildung 3.4: Vier-Punkt-Messmethode nach [121]

Sind die Abmessungen der Probe wesentlich größer als die Abstände zwischen den Spitzen s , dann haben die elektrischen Strömungsfelder Kugelsymmetrie und für den spezifischen Widerstand gilt:

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma} = 2\pi s \frac{U}{I} \quad (3.4)$$

Weicht die Probengeometrie jedoch von diesen Bedingungen ab, so errechnet sich der wahre Widerstand über einen Korrekturfaktor K gemäß $\rho = 1/K \cdot \rho_0$. Ist die Dicke der Probe d klein gegen den Abstand der Spitzen ($d \ll 1/2s$), so ergibt sich ein zylindersymmetrisches Strömungsfeld um den Stromeintrittspunkt und der Korrekturfaktor wird mit $K \approx 2 \ln 2 s/d$ angenähert [121]. In diesem Fall ergibt sich also für den spezifischen Widerstand Gleichung (3.5).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{U}{I} \quad (3.5)$$

Um die Leitfähigkeit der Schicht bestimmen zu können, wurde der Schlicker auf eine nichtleitende Polymerfolie aufgerakelt. Dabei ergaben sich Schichtdicken vergleichbar mit der der zyklisierten Kathoden. In diesem Fall ist die Dicke der Schicht (im Bereich μm) also wesentlich kleiner als der Abstand der Spitzen (3 mm) und es muss mit Gleichung (3.5) gearbeitet werden.

3.5.2 Zyklische Voltammetrie

Die Zyklische Voltammetrie (CV) ist eine der vielseitigsten Techniken der elektroanalytischen Methoden [93]. Sie findet bei der Untersuchung von Redox-Reaktionen breite Anwendung. Im Wesentlichen wird dabei eine sich linear ändernde Spannungsrampe an den Elektroden angelegt (Abbildung 3.5a). Damit verändert sich das Potential vom Ruhepotential (E_0) aus mit einer festen Rate v .

$$E = E_0 \pm vt \quad (3.6)$$

Der Strom i , der sich dabei einstellt, wird aufgezeichnet und gegen das Potential E aufgetragen. Ein beispielhafter Kurvenverlauf, der sich für Lithium-Schwefel-Zellen ergeben kann, ist in Abbildung 3.5b aufgetragen.

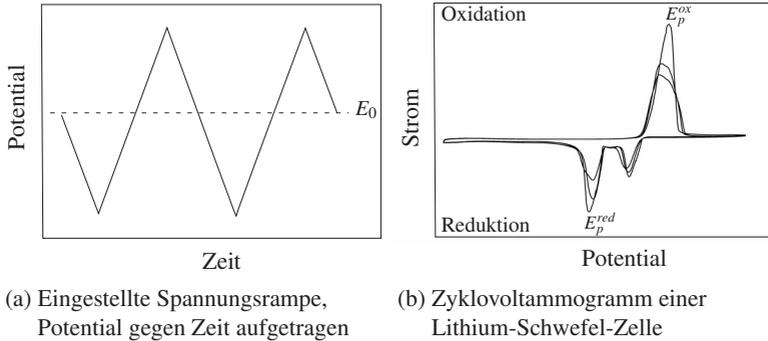


Abbildung 3.5: Verlauf der physikalischen Größen bei der Zyklischen Voltammetrie

Wird beim Durchfahren des Potentials das Gleichgewichtspotential einer Redox-Reaktion erreicht, so tritt im Cyclovoltogramm ein Strommaximum auf. Je nachdem in welche Richtung sich die Reaktion bewegt, wird vom anodischen Strom (i^{ox}) oder kathodischen Strom (i^{red}) gesprochen. Die bei den Spitzenströmen i_p^{ox} bzw. i_p^{red} gemessenen Potentiale werden mit E_p^{ox} und E_p^{red} bezeichnet.

Ausgehend vom Startpotential wird die Probe, da sie sich nach dem Zusammenbau im geladenen Zustand befindet, elektrochemisch reduziert. Durch die Änderung des Potentials kommt es zunächst zu einer Entladung der elektroaktiven Spezies, die sich in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche befinden. Durch die Verarmung an Edukten kommt es in der Folge zu einem Massentransport neuer Substanzen zur Elektrodenoberfläche. Das bedeutet, dass der Strom zunehmend durch den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Materialien in der Lösung bestimmt wird und unterhalb von E_p^{red} wieder abnimmt. Die Strommaxima entstehen also durch eine Verarmung an reaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche nach Erreichen des Reaktionspotentials [8, 115, S.227].

Anhand der Strom-Spannungskurve lassen sich unter anderem Aufschlüsse über die Reversibilität einer Redox-Reaktion ziehen. So gilt nach Speiser [115] eine CV im Allgemeinen als reversibel, wenn

1. die Peakpotentiale eine Differenz von $\Delta E = 2,3RT/nF$ besitzen.
2. das Verhältnis der anodischen und kathodischen Spitzenströme ungefähr eins beträgt.
3. die Peakpotentiale unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit und der Konzentration c_s sind.

Sind die auftretenden Ströme klein, kann der Spannungsabfall im Elektrolyten vernachlässigt und in einer Zwei-Elektrodenanordnung gemessen werden [43]. Dabei dient die Gegenelektrode (Lithiumanode) gleichzeitig als Referenzelektrode gegenüber der das Potential der Arbeitselektrode (Schwefelkathode) gemessen wird.

In dieser Arbeit wurden die Lagen der Peakpotentiale zur Bestimmung der Grenzen für die galvanostatische Zyklisierung (siehe Kapitel 3.5.3) verwendet. Diese Spannungsgrenzen wurden für jede Variante der Kathodenherstellung (Kapitel 3.2) angepasst, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.

3.5.3 Galvanostatisches Zyklisieren

Bei galvanostatischen Experimenten wird ein konstanter Strom aufgeprägt und das Potential detektiert. Dieses zeigt die Änderungen der Elektrodenprozesse auf [93] und besitzt für jedes Material einen unterschiedlichen Kurvenlauf [1]. Bei den untersuchten Zellen wird jeweils als Gegenelektrode metallisches Lithium verwendet. Während der Zyklisierung bleibt das chemische Potential des Lithiums konstant. Daher kann das Kathodenpotential gegenüber Li^+/Li direkt gegen die Lithiumanode gemessen werden, welche damit gleichzeitig als Referenz und Gegenelektrode fungiert.

Die Testzellen und deren Aufbau wurde bereits in Kapitel 3.4 beschrieben. Das Zyklieren erfolgte zwischen einer oberen und einer unteren Spannungsgrenze, die anhand der vorangegangenen Zyklischen Voltammetrie-Experimenten (Kapitel 3.5.2) bestimmt wurden. Dies war notwendig, da sich vor allem die oberen Spannungsgrenzen je nach Herstellung der Kathode unterschieden. Die untere Spannungsgrenze lag im Bereich von 1–1,4 V, die obere im Bereich von 2,8–3,6 V. Als Testgerät stand das VMP3 der Firma BIOLOGIC mit 10 Kanälen zur Verfügung. Um verlässlichere Aussagen über die verschiedenen Kathodentypen zu gewährleisten, wurde von jeder Kathodenvariante der Mittelwert aus mindestens drei Zellen gebildet. Die Anzahl der Zyklen lag bei mindestens 30. Außerdem wurde vor dem ersten Entladen eine Ruhephase ($I = 0$) im Messablauf berücksichtigt, um die Zellen ins elektrochemische Gleichgewicht kommen zu lassen. Der Verlauf des Stroms und der Spannung über der Zeit sind in Abbildung 3.6 exemplarisch dargestellt.

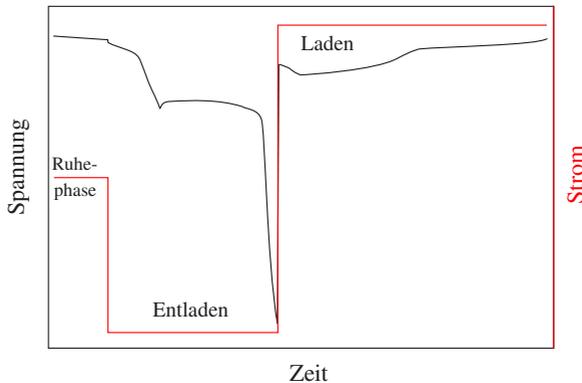


Abbildung 3.6: Verlauf des Stroms und der Spannung über die Zeit für eine Lithium-Schwefel-Zelle (exemplarisch)

Zum Vergleich unterschiedlicher Systeme kann entweder die Stromdichte (mA/cm^2) oder die C-Rate angegeben werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die C-Rate, auf die Massen der Aktivmaterialien bezogen,

je nach Kathodentyp im Bereich von $C/2$ bis $C/50$ variiert. Die C-Rate wirkt sich direkt auf die Spannungskurven und die erreichbare Kapazität der Zelle aus.

Im nun folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der vorgestellten Methoden für die unterschiedlichen Kathodentypen dargestellt und beschrieben.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Schwefel

Wie die Analyse der Partikelgröße mittels Laserbeugung in Abbildung 4.1 zeigt, besitzt das Schwefelpulver einen mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) von $27 \mu\text{m}$. Die Maschenweite wird vom Hersteller mit -325 Mesh angegeben.

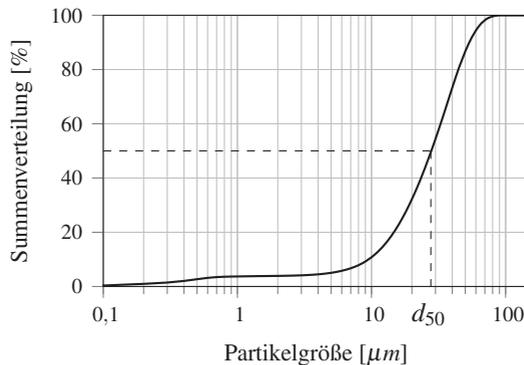


Abbildung 4.1: Partikelgrößenverteilung des Schwefelpulvers

Die Oberfläche des Schwefelpulvers, bestimmt mit der 7-Punkt BET-Methode, beträgt $0,27 \text{ m}^2/\text{g}$. Mit diesem Wert kann über die Beziehung

$$d_S = \frac{6}{S_{BET} \rho_{th}} \quad (4.1)$$

die mittlere Partikelgröße des Schwefelpulvers abgeschätzt werden. Der mittels der BET-Oberfläche errechnete Äquivalentkugeldurchmesser liegt bei $d_S = 11 \mu m$ und weicht damit deutlich von dem gemessenen Partikeldurchmesser ab.

Um die Partikelstruktur des Pulvers besser beurteilen zu können, ist in Abbildung 4.2 dessen rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) dargestellt. Diese lässt gut die Partikelform, -größe und -größenverteilung erkennen. Die Differenz der mittels BET bestimmten Werte ist durch die Abweichung der Partikel von der als idealisiert angenommenen Kugelform zu erklären.

Der Schwefel wurde darüber hinaus in Isopropanol mit einer Planetenkugelmühle für 3h aufgemahlen. Der mittlere Partikeldurchmesser konnte in diesem Verfahrensschritt auf $20 \mu m$ reduziert werden. Da dies aber keine allzugroße Reduzierung darstellt, wurde für die Herstellung der Folienkathoden auf ein vorheriges Aufmahlen des Schwefels verzichtet. Der eingesetzte Schwefel hat nach Angaben des Herstellers eine Reinheit von 99,5 %.

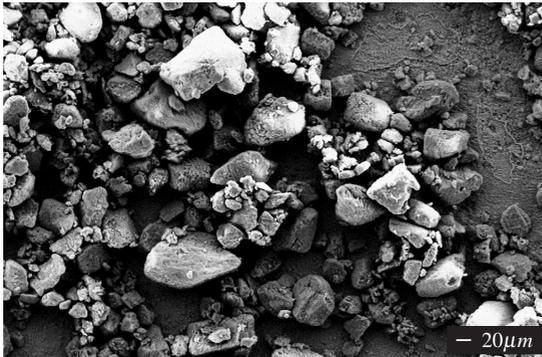


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schwefelpulvers

Kohlenstoff

Graphit

Die Partikel des eingesetzten Graphitpulvers haben einen mittleren Durchmesser von $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche ist mit $20 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben und wurde mittels einer eigenen BET-Analyse bestätigt. In Abbildung 4.4a ist die plättchenförmige Morphologie der Graphitpartikel gut zu erkennen.

Ruß

Super C65 besitzt nach eigenen Messungen eine spezifische Oberfläche von $64,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Primärpartikelgröße kann nach Gleichung (4.1) auf $d_s < 50 \text{ nm}$ errechnet werden. Diese Abschätzung kann anhand Abbildung 4.4b bestätigt werden. Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4.3) zeigt zwei sehr breite Peaks, die Kohlenstoff zugeordnet werden können und auf einen gewissen Kristallinität hinweisen. Reflexe, verursacht durch Verunreinigungen sind keine zu erkennen.

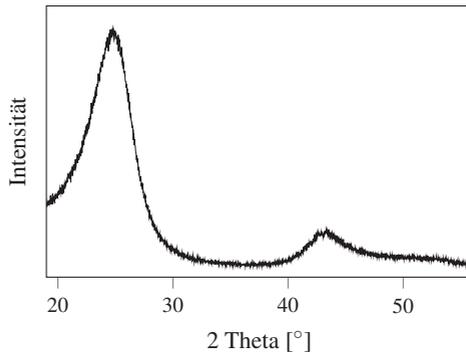
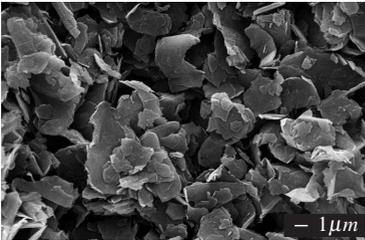


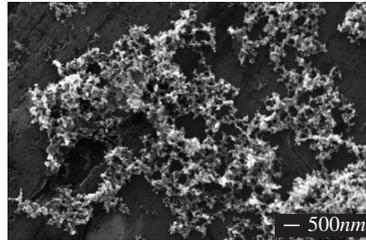
Abbildung 4.3: Diffraktogramm des verwendeten Rußes (C-Energy Super C65). Es wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung gemessen.

Graphitgewebe

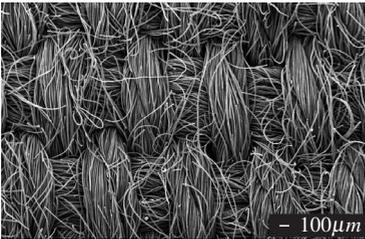
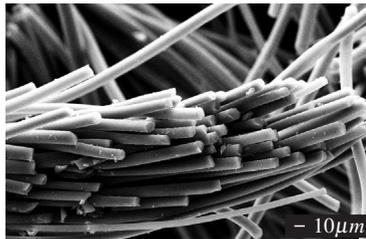
Wie bereits in Kapitel 3.2.3 geschildert, wurden in dieser Arbeit Graphitgewebe mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche verwendet. Durch chemische Behandlung weist die Oberfläche Poren im Bereich von einigen Nanometern auf, wodurch Werte von $800\text{ m}^2/\text{g}$ bis hin zu $1800\text{ m}^2/\text{g}$ für die spezifische Oberfläche erreicht werden können [70]. In Abbildung 4.4c und 4.4d sind REM-Aufnahmen des Gewebes mit hoher Oberfläche zu sehen. Die Gewebe besitzen eine Dicke von $650\text{ }\mu\text{m}$ und ein Flächen­gewicht von $135\text{--}200\text{ g}/\text{m}^2$.



(a) C-Energy KS6L



(b) C-Energy Super C65

(c) Kynol ACC-5092-20, $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 

(d) Kynol ACC-5092-20, Nahaufnahme

Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Leitadditive

4.2 Modellkathoden

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 geschildert, weisen die Modellkathoden definierte Drei-Phasen-Kontakte für die Reaktion von Schwefel zu länger-kettigen Polysulfiden und eine definierte Oberfläche von Graphit auf. An dieser Oberfläche steht Graphit mit Elektrolyt in Kontakt und sie dient als Reaktionszone für die weitere Reaktion der langkettigen zu kürzer-kettigen Polysulfiden. Diese Modellkathoden wurden vor und nach den elektrochemischen Messungen strukturell charakterisiert.

4.2.1 Elektronen- und lichtmikroskopische Aufnahmen der unzyklierten Modellkathoden

Nach der Strukturierung durch den Ytterbium-Farblaser wurden die Proben zunächst mit einem 3D-Lasermikroskop vermessen. Aufnahmen einer solchen Messung sind in Abbildung 4.5a für die ungefüllte Struktur zu sehen. Die dabei bestimmten Werte für Kanaltiefe, Kanalbreite und Kanalabstand wurden für die Berechnung der Schwefelmasse herangezogen. Die Tiefe wurde dabei von $33\text{--}107\ \mu\text{m}$, die Breite von $21\text{--}61\ \mu\text{m}$ und der Kanalabstand von $38\text{--}142\ \mu\text{m}$ variiert. Die elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Struktur ist in Abbildung 4.5b dargestellt.



(a) 3D-Lasermikroskop



(b) Rasterelektronenmikroskop

Abbildung 4.5: Aufnahmen der mittels Laserablation hergestellten Mikrokanäle. Material des Substrats ist ein isostatisch gepresster Graphit.

Nachdem die Proben mit flüssigem Schwefel infiltriert wurden und anschließend der überstehende Schwefel wegpoliert wurde, wurden sie nochmals einer Vermessung unterzogen. Dabei wurde die durch den Polierschritt herbeigeführte Abrundung des Schwefels im einzelnen Kanal mikroskopisch erfasst und für die Korrektur der Schwefelmasse herangezogen. Dazu wurde die Tiefe der Abrundung vermessen und mit Hilfe der lasermikroskopischen Abbildung das zuviel wegpolierte Volumen bestimmt und darüber die wegpolierte Schwefelmasse berechnet. Die Abrundung lag dabei im Bereich von $1\text{--}3,5\ \mu\text{m}$. Auch kleinere ungefüllte Stellen wurden mikroskopisch erfasst und für die Korrektur der Schwefelmasse und der Reaktionslinie herangezogen. Die maximale ungefüllte Kanallänge betrug $9,5\ \text{mm}$, was bei einer Kanallänge von $510\ \text{mm}$ einer Abweichung von $1,9\%$ entspricht. Jegliche anderen ungefüllten Bereiche lagen unter diesem Wert. In Abbildung 4.6 ist die gleichmäßige Befüllung der Kanäle zu erkennen, gleichzeitig sind auch die kleineren ungefüllten Bereiche auszumachen.

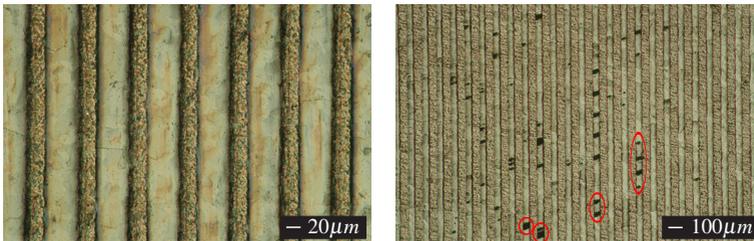


Abbildung 4.6: Optische Aufnahmen der mit Schwefel gefüllten Kanäle. Die kleineren ungefüllten Bereiche (rote Umrandungen) wurden vermessen und bei der Berechnung der Masse berücksichtigt. Der Übersichtlichkeit wegen sind nicht alle ungefüllten Bereiche markiert.

4.2.2 Zyklische Voltammetrie

Zu Beginn der elektrochemischen Experimente zeigte ein Versuch zur Benetzungsfähigkeit eine vollständige Benetzung der Modellkathoden durch den verwendeten Elektrolyten, eine Durchdringung durch ihn fand jedoch nicht statt.

Vor der elektrochemischen Charakterisierung der befüllten Modellkathoden wurden zunächst CV-Experimente an dem reinen Graphit durchgeführt. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden die Zellen gemäß Kapitel 3.4 aufgebaut und anschließend mit Hilfe des BIOLOGIC VMP3 charakterisiert. Die Spannungsrampe der durchgeführten Voltammetrie-Experimente betrug $50\mu V/s$. Der Durchmesser der Graphitscheiben lag bei $10,6\text{ mm}$. In Abbildung 4.7a ist eine solche Voltammetriekurve für den reinen Graphit abgebildet. Wie deutlich zu erkennen ist, findet unterhalb von $1,1\text{ V}$ eine Erhöhung des Stromflusses statt. Dies weist auf eine Interkalation von Lithium-Ionen in die Graphitpartikel hin.

Im ersten Durchlauf der CV-Kurve findet bei $0,8\text{ V}$ die Ausbildung der SEI auf der Lithiumoberfläche statt. Die Flächeninhalte des kathodischen und des anodischen Bereichs (vgl. Kapitel 3.5.2) sind ungleich, was auf diese irreversible Reaktion hinweist. Im weiteren Verlauf der Messung sind die Flächeninhalte des kathodischen und anodischen Durchlaufs gleich. Die Interkalation der Lithium-Ionen scheint also reversibel zu sein. Die untere Spannungsgrenze für die galvanostatischen Entlade- und Ladetests muss also mindestens $1,1\text{ V}$ betragen, um eine mögliche Interkalation von Lithium-Ionen in den Graphit zu unterbinden.

In Abbildung 4.7b ist eine Voltammetriekurve für eine mit Schwefel gefüllte Modellkathode zu sehen. Hier liegen die kathodischen Spitzenströme (Entladen) bei ungefähr $2,3$ und 2 V , der anodische Spitzenstrom (Laden) liegt bei $2,7\text{ V}$. Die dazugehörigen Potentiale weisen auf eine zweistufige Reaktion beim Entladen und eine einstufige Reaktion beim Laden hin. Der Verlauf der Zyklischen Voltammetriekurve deckt sich mit den aus den Literatur bekannten Kurvenverläufen [18, 91, 106, 112, 117, 130].

Beim Laden fließt ab einem Potential von 3 V fast kein Strom mehr, so dass dieser Wert als oberer Spannungswert für die Entlade- und Ladeexperimente herangezogen werden kann.

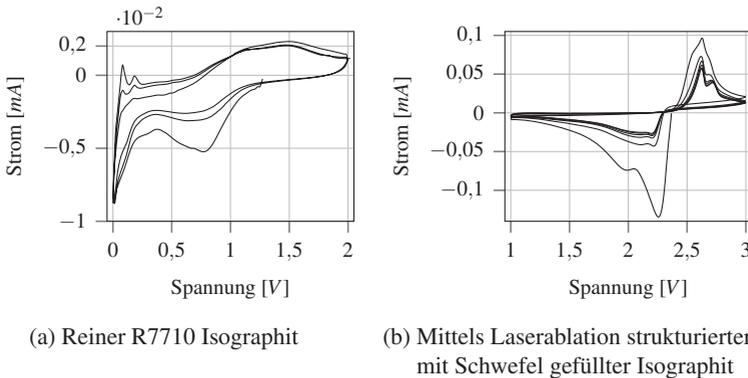


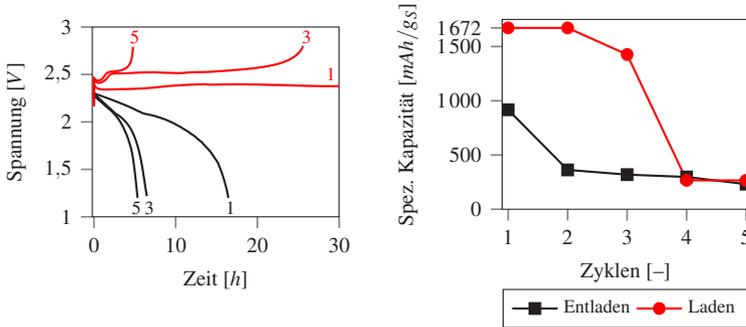
Abbildung 4.7: Zyklische Voltammetriekurven verschiedener Zellen auf Isographitbasis. Als Gegenelektrode wurde Lithium verwendet. Die Spannungsrampe betrug jeweils $50 \mu\text{V}/\text{s}$, der Durchmesser der Modellkathoden lag bei $10,6 \text{ mm}$.

4.2.3 Galvanostatisches Zyklieren

Für die Zyklenexperimente wurden die Modellkathoden mit einem Strom ent- und beladen, der einer C-Rate von $C/30$ und $C/50$ entspricht. Da die beiden Verläufe der Spannung und der daraus errechneten Kapazitäten keinen nennenswerten Unterschied zeigen, werden im Folgenden lediglich die Resultate der Messungen mit einer C-Rate von $C/30$ dargestellt.

In Abbildung 4.8a sind die ersten Entlade- und Ladeprofile einer Modellkathode als Funktion der Spannung über die Zeit aufgetragen. Die Spannungskurve zeigt kein oberes Entladespannungsplateau und fällt sehr schnell auf das untere Entladespannungsplateau ab, wobei dieses allerdings auch nur im Ansatz zu erkennen ist. Der Verlauf der Ladespannung zeigt direkt zu Beginn einen deutlichen Spannungsspeak, scheint dann aber zumindest beim ersten Laden in einem Verlauf zu enden, der typisch für

den Shuttle-Mechanismus ist. Außerdem fällt die große Hysterese zwischen Entlade- und Ladeverlauf auf. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Kapazität in Abbildung 4.8b wider. Zu Beginn liegen die Kapazitätswerte vom Entladen und Laden weit auseinander; mit steigender Zyklenzahl nimmt zwar die Differenz, jedoch auch die erreichte Kapazität stark ab.



(a) Entlade- und Ladespannungsprofile

(b) Kapazität über Zyklenzahl

Abbildung 4.8: Galvanostatische Zyklertests der Modellkathoden mit einer C-Rate von C/30 und einer Elektrolytmenge von $56 \mu\text{l}$

Das Hauptaugenmerk bei den Untersuchungen der Modellkathoden liegt allerdings nicht auf einer möglichst hohen und über die Zyklen konstanten Kapazität, sondern auf dem Einfluss der Drei-Phasen-Kontaktlinie (Reaktionslinie) und der Kontaktfläche Graphit-Elektrolyt (Reaktionszone), welche in Abbildung 3.2 dargestellt sind. Durch unterschiedliche Kanaltiefen, Kanalbreiten und Kanalabstände ist es möglich, die Länge der Reaktionslinie, die Beladung durch Schwefel und die Fläche der Reaktionszone zu variieren. Die Reaktionslinie steht dabei für die Reaktion von Schwefel mit Lithium-Ionen zu langkettigen Polysulfiden zur Verfügung, die Kontaktfläche von Graphit mit dem Elektrolyten für die Reaktion der langkettigen zu kurzkettingen Polysulfiden.

Die Ergebnisse der galvanostatischen Batterietests zur Variation der Reaktionslinienlänge sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Eine Erhöhung der **Reaktionslinie** durch eine Verringerung der Kanalabstände wirkt sich positiv auf die erreichbare Kapazität aus.

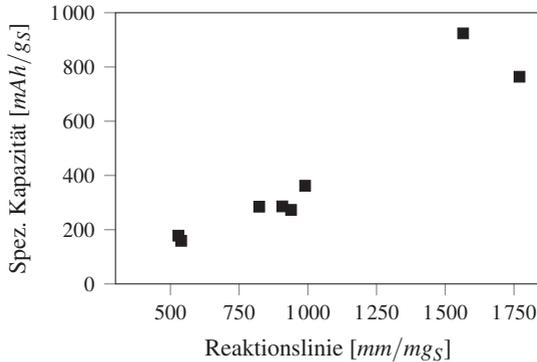


Abbildung 4.9: Die spezifischen Kapazität der ersten Entladung als Funktion der Länge der Reaktionslinie abgebildet. Die C-Rate lag bei C/30, die Elektrolytmenge betrug $14 \mu\text{l}/\text{mgS}$.

Durch Beziehen der Reaktionslinie auf die Masse des Schwefels zeigt sich: Steht pro Milligramm Schwefel eine größere Anzahl von möglichen Drei-Phasen-Kontakten zur Verfügung, so kann der erste Reaktionsschritt vermehrt stattfinden und entsprechend können mehr Polysulfide gelöst werden.

Sobald die Polysulfidketten gelöst sind und das untere Entladespannungsplateaus erreicht wurde wird die Reaktionslinie weniger wichtig. In Abbildung 4.8a ist dieses zweite Plateau nur im Ansatz bzw. am Wendepunkt im Verlauf der Spannung zu erkennen. Für die weitere Reaktion der Polysulfide und die Absorption des kristallinen Lithiumsulfids ist der Parameterwert der Kontaktfläche des Graphits mit dem Elektrolyten entscheidend. Der Einfluss dieser Reaktionszone auf die spezifische Kapazität der ersten Entladung ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Vergrößerung der Reaktionszone geht mit der Änderung des Kanalabstandes

einher. In dieser Abbildung wird deutlich, dass eine Erhöhung der Reaktionszone und damit eine höhere Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten pro Milligramm Schwefel ebenfalls zu höheren Kapazität führt.

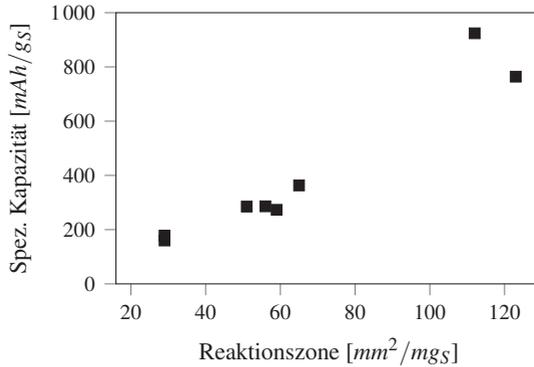


Abbildung 4.10: Einfluss der Reaktionszone (Kontaktfläche zwischen Graphit und Elektrolyt) auf die spezifische Kapazität des ersten Zyklus. Die C-Rate lag bei C/30, die Elektrolytmenge betrug $14 \mu\text{l}/\text{mg}_S$.

Durch eine Variation der Kanaltiefe und Kanalbreite ist es möglich, bei gleichbleibender Länge der Reaktionslinie und Höhe der Reaktionszone die Schwefelmasse in der Modellkathode zu verändern. Eine Erhöhung dieser **Schwefelmasse** wirkt sich negativ auf die erreichbare spezifische Kapazität aus, wie Abbildung 4.11a zeigt. Bei gleichbleibender Reaktionslinie und -zone wird eine größere Schwefelmasse beispielsweise durch Erhöhung der Kanaltiefe erreicht. Dies führt jedoch dazu, dass selbst bei einer niedrigen C-Rate von C/30 weniger Schwefel elektrochemisch zugänglich ist. Die Reaktion ins Innere des Kanals unterliegt also einer gewissen Limitierung.

Da die Polysulfide im Elektrolyten gelöst werden, haben unterschiedliche Schwefelmassen möglicherweise Einfluss auf die Konzentrationen im Elektrolyten. Um den Einfluss der **Elektrolytmenge** zu untersuchen, wurden weitere galvanostatische Batterietests durchgeführt. Um den Einfluss der Schwefelmasse zu berücksichtigen, wurde die Elektrolytmenge

auf die Schwefelmasse bezogen. Wie Abbildung 4.11b zeigt, führt eine Erhöhung der Elektrolytmenge zu einer mehr als zweifachen Steigerung der spezifischen Kapazität. Wird die Elektrolytmenge auf die Aktivmasse des Schwefel bezogen, so entsprechen $56 \mu\text{l}$ bei der gezeigten Kathode $45 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$. Wird bei gleichbleibender Schwefelmasse die Elektrolytmenge erhöht, führt dies entweder zu einer Verringerung der Schwefelkonzentration im Elektrolyten (bei vollständiger Lösung des Schwefels) oder einer größeren gelösten Schwefelmasse (bei vorherigem Erreichen der Löslichkeitsgrenze des Elektrolyten). Beide Effekte hätten einen positiven Einfluss auf die erreichbare Kapazität [12, 17, 47].

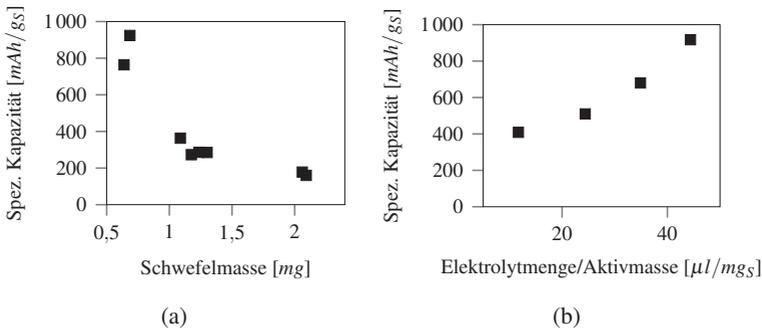


Abbildung 4.11: Einfluss der Beladung mit Schwefel bzw. der Elektrolytmenge auf die spezifische Kapazität der ersten Entladung bei den Modellkathoden. Die C-Rate lag bei C/30.

4.2.4 Elektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie der zyklerten Modellkathoden

Nachdem die Zellen elektrochemisch charakterisiert waren, wurden sie in der Glovebox geöffnet und die Elektroden für weitere Untersuchungen gereinigt. Dabei wurden die Kathoden mit DME abgespült und dadurch die für weitere Untersuchungen hinderlichen Polysulfide entfernt. Anschließend wurden die Kathoden mittels einer Schleuse in den auf -130°C gekühlten Schlitten des Rasterelektronenmikroskops transferiert um den

Kontakt mit Luft zu vermeiden. Das Tieffrieren der Proben stellte sicher, dass während den Untersuchungen im Vakuum kein Schwefel oder Reaktionsprodukte von der Probe abdampften. In Abbildung 4.12a ist die Draufsicht auf eine zyklisierte Modellkathode nach dem ersten Zyklus dargestellt. Die REM-Aufnahme zeigt, dass nicht der ganze Schwefel reagiert hat, und es ist die Ausbildung eines Kanals entlang der Drei-Phasen-Grenze zu sehen. Dieser Kanal entsteht durch die Reaktion des kristallinen Schwefels zu Polysulfiden, welche sich im Elektrolyten lösen. Weiterhin ist partiell eine auf dem Graphit anhaftende Deckschicht zu erkennen (Abbildung 4.12b, markierter Bereich).

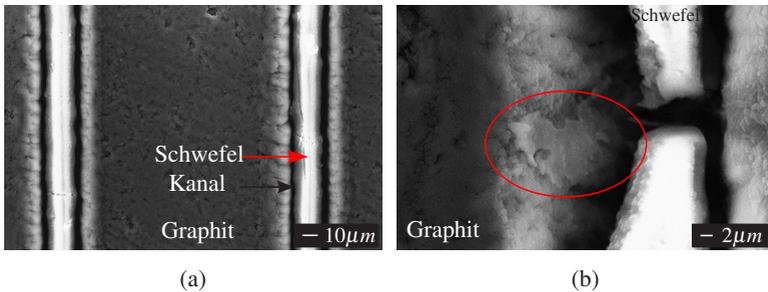


Abbildung 4.12: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer zyklisierten Modellkathode

Die EDX-Analyse dieser Deckschicht (Abbildung 4.13a) zeigt einen niedrigen Sauerstoffpeak. Dieser kann auf Rückstände und unerwünschte Reaktionsprodukte des Lösungsmittels zurückgehen. Außerdem zeigt die EDX-Analyse einen deutlichen Schwefelpeak. Da Lithium mittels EDX nicht detektierbar ist, kann mit dieser Methode nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich bei dem Schwefelpeak um nicht an der Reaktionen teilgenommenen Schwefel, um gelösten und wieder abgeschiedenen Schwefel oder um eine Li_2S -Deckschicht handelt. Da die Zellen jedoch im entladenen Zustand demontiert wurden und die Kanalwände ansonsten frei von Verunreinigungen waren, kann von einer Li_2S -Schicht ausgegangen werden. Um dies zu bestätigen wurden Röntgenstrukturuntersuchun-

gen durchgeführt. Dabei wurden die zyklisierten Kathoden mit Hilfe eines Doms aus röntgenamorphem Polymer unter Inertgas vermessen. In dem abgebildeten Diffraktogramm sind Reflexe von Li_2S zu finden (Abbildung 4.13b). Die aus der Literatur bekannte und vermutete Bildung einer Li_2S -Deckschicht auf der leitenden Phase [15] konnte somit bestätigt werden. Sie ist allerdings nicht homogen über die gesamte Probe verteilt vorzufinden, sondern lediglich an einzelnen Stellen ausgebildet. In Abbildung 4.12b ist eine solche Stelle markiert und vergrößert dargestellt. Die Seitenwand des Kanals ist mit einer Schicht, die sich deutlich von der Kanalwand abhebt, bedeckt.

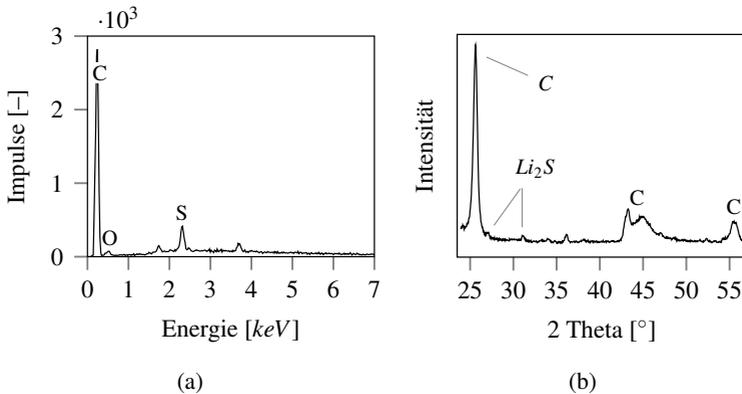


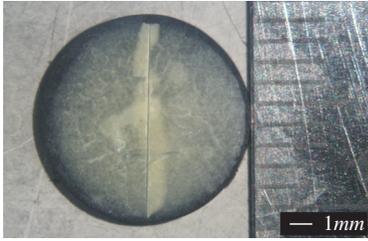
Abbildung 4.13: Energiedispersives Röntgenspektrum (a) und Röntgendiffraktogramm (b) einer fünffach zyklisierten Modellkathode

4.2.5 Modellsystem Schwefeltropfen

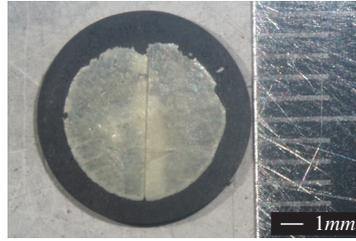
Um die herausgearbeiteten Zusammenhänge zu bestätigen, wurden im Zuge der Arbeit Experimente an einem weiteren Modellsystem durchgeführt. Dazu wurde eine definierte Schwefelmenge auf einer unstrukturierten, polierten Graphitscheibe aufgeschmolzen, die ebenfalls aus isostatisch gepresstem Graphit bestand, und rekristallisiert. Dabei bildete sich ein Schwefeltropfen mit beinahe vollständiger Benetzung aus (Abbildung

4.14c). Im nächsten Schritt wurde in diesen Schwefeltropfen eine Kerbe eingebracht, die bis auf den Graphit reichte. Dazu wurde die Probe mit dem Schwefeltropfen auf einem Träger aufgeklebt, dieser in eine Vorrichtung mit eingespannter Rasierklinge befestigt und anschließend die mit einer Diamantpaste beschriebene Klinge unter einem Druckaufschlag zyklisch über den Schwefeltropfen bewegt. In Abbildung 4.14a ist die unzyklierte Probe in Draufsicht gezeigt. Nach Herstellung wurden die Schwefeltropfenkathoden zu einer Zelle verbaut und diese mit einem Strom von $100 \mu A$ entladen. In Abbildung 4.14 (b)–(d) ist die zyklierte Probe in Draufsicht und zusätzlich im Schnitt gezeigt. Dabei fällt zunächst auf, dass der Rand des Schwefeltropfens (4.14c) zerrüttet und stark zurückgegangen ist. Im Schnitt durch die eingebrachte Kerbe zeigt sich die Auswirkung einer Reaktion entlang der Grenzfläche Graphit-Schwefel ins Innere der Probe (4.14d, rote Pfeile). Dabei geht die Bildung eines Kanals sowohl vom Rand des Schwefeltropfens als auch von der Kerbe aus.

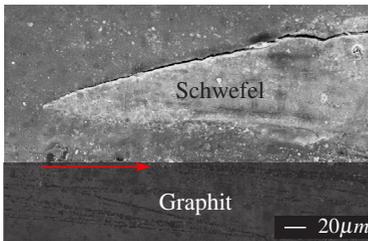
Dieses Verhalten war bereits bei den Modellkathoden in Kapitel 4.2.4 zu erkennen. In einem weiteren Experiment wurde eine Kathode mit ungekerbtem Schwefeltropfen gegen Lithium entladen. Wird die Anode dieser Zelle nach dem Entladen betrachtet (Abbildung 4.15b und 4.15c), so fällt die starke Korrosion des Lithiums im Bereich gegenüber der Dreiphasen-Kontaktlinie auf. Der innere Bereich der Anode ist hingegen glatt und gleicht beinahe dem Ausgangszustand (Abbildung 4.15a). EDX-Analysen zeigen im inneren Bereich keinen Schwefelpeak, im äußeren einen deutlichen Schwefelpeak (Abbildung 4.15d–4.15e). Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der analysierte Stelle ist eine deutliche Deckschicht zu sehen. Da die Zelle im entladenen Zustand demontiert und die Anode vor der Analyse abgespült wurde, könnte es sich bei der Deckschicht um eine Li_2S -Schicht handeln. Die Struktur der Schicht deckt sich zusätzlich mit der von Cheon et al. [15] beobachteten Li_2S -Schicht.



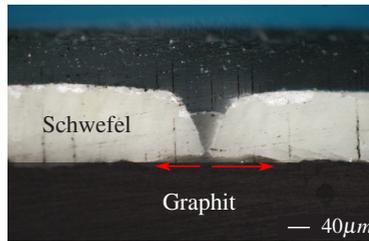
(a) Unzyklierter Schwefeltropfen, Draufsicht



(b) Zyklierter Schwefeltropfen, Draufsicht



(c) Schnitt durch einen zyklerten Schwefeltropfen im Randbereich



(d) Schnitt durch einen zyklerten Schwefeltropfen im Bereich der eingebrachten Kerbe

Abbildung 4.14: Optische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des auf einer Graphitscheibe aufgeschmolzenen und rekristallisierten Schwefels, vor und nach der Zyklierung gegen Lithium

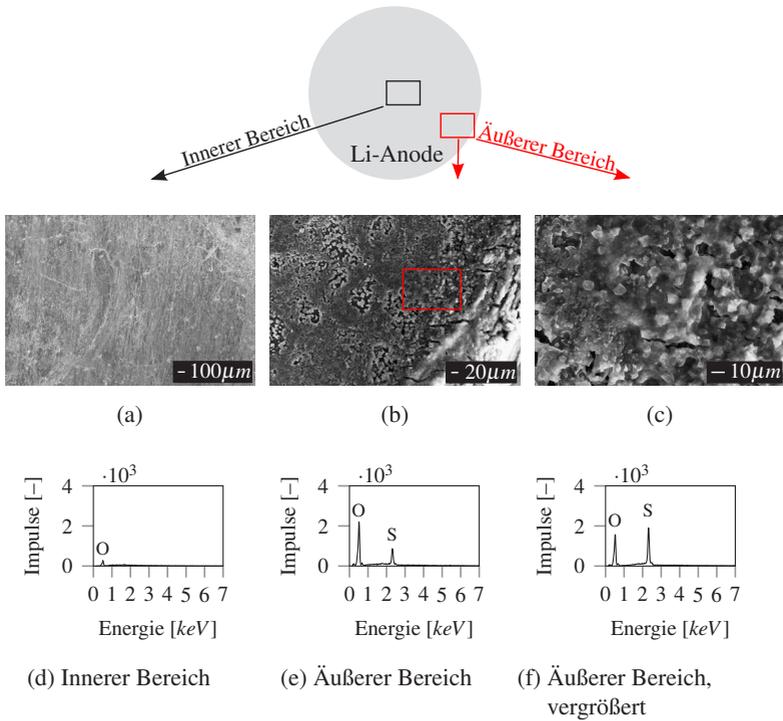


Abbildung 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen verschiedener Bereiche einer einfach entladenden Lithiumanode aus einer Schwefeltropfen-Zelle

4.3 Folienkathoden

Bei den Folienkathoden steht der Einfluss verschiedener Kohlenstoffarten und -mengen auf die Morphologie der Kathodenschicht sowie die Auswirkungen der verschiedenen Zusammensetzungen auf die elektrochemischen Eigenschaften im Vordergrund. Dazu wurden, wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, Schlicker mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt und auf eine handelsübliche Aluminiumfolie aufgerakelt. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 4.1.

Anteil Binder [%]	Schwefel-Kohlenstoff-verhältnis	Graphit-Ruß-verhältnis	Rußanteil [%]
5	1 : 1	0 : 1	47,5
		1 : 1	23,75
	7 : 3	0 : 1	28,5
		1 : 1	14,25
15	1 : 1	0 : 1	42,5
		1 : 1	21,25
	7 : 3	0 : 1	25,5
		1 : 1	12,75

Tabelle 4.1: Übersicht über die untersuchten Folienzusammensetzungen

4.3.1 Schichtdicke und Porosität

Die Dicke der verschiedenen Folienbeschichtungen wurde im Lichtmikroskop durch Erzeugung einer Bruchkante an dieser gemessen. Sie lag bei einem Rakelspalt von $200\ \mu\text{m}$ nach Trocknung im Bereich von $44\text{--}60\ \mu\text{m}$. Wird die Höhe der Beschichtung gegen den Rußanteil in der Folie aufgetragen (Abbildung 4.16a), so wird deutlich, dass mit sinkendem Rußanteil, ausgehend von $25\ \text{Ma.}\%$, die Schichtdicke steigt. Dieser Zusammenhang wurde für alle hergestellten Zusammensetzungen beobachtet. Die Folien mit einem Rußanteil von $25\text{--}50\ \text{Ma.}\%$ unterscheiden sich lediglich in ihrem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis voneinander, bei diesen ist noch kein Graphit hinzugefügt. Rußanteile unter $25\ \text{Ma.}\%$ werden bei

konstantem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 bzw. 7:3 nur dann erreicht, wenn Graphit zugegeben wird. Mit ansteigendem Graphitanteil steigt auch die Dicke der Folienbeschichtung an. Wird die nach Gleichung (3.1) berechnete Porosität der Folien gegen den Rußanteil aufgetragen, so zeigt sich in Abbildung 4.16b, dass diese mit steigendem Rußanteil leicht ansteigt. Sie liegt dabei im Bereich von 54–70 % Porosität. Dieser Bereich für die Porositätswerte ist typisch für das Schwefel-Kohlenstoff-System [113].

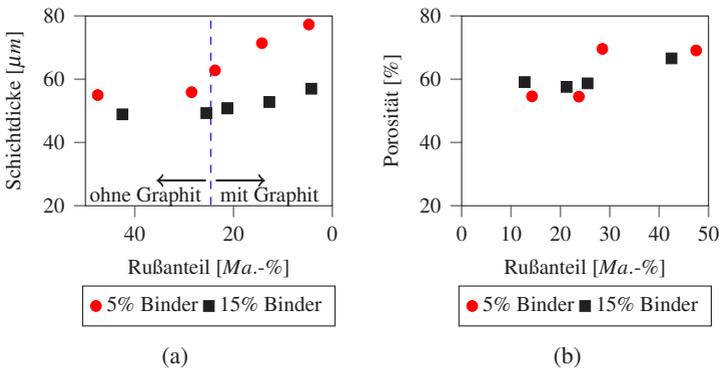


Abbildung 4.16: Schichtdicke (a) und Porosität (b) in Abhängigkeit des Rußanteils in der Folie aufgetragen

4.3.2 Spezifische Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels der BET-Methode wurde der Schlicker auf eine Polymerfolie aufgerakelt, von welcher sich die getrocknete Beschichtung mit einer Rasierklinge gut lösen ließ. In Abbildung 4.17 sind die gemessenen spezifischen Oberflächen gegen den Rußanteil der Folien aufgetragen. Mit zunehmendem Rußanteil steigt der Wert der Oberfläche linear an. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, liegen die Folien mit 5 % Binder auf dem Niveau der Folien mit 15 % Binder, d. h. eine Erhöhung des Binderanteils in der Folie bewirkt keine messbare Verminderung der spezifischen Oberfläche. Der Binder ist also

nicht vermehrt an den Ruß angebunden und blockiert dessen spezifische Oberfläche, sondern liegt gleichmäßig verteilt innerhalb der Kathode vor.

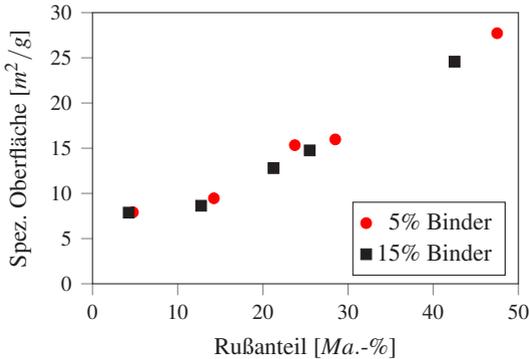


Abbildung 4.17: Die spezifischen Oberflächen der Folienkathoden, mittels der BET-Methode bestimmt und in Abhängigkeit des Rußgehalts aufgetragen

4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie der unzyklierten Folienkathoden

Vor der elektrochemischen Charakterisierung der Folienkathoden wurden zunächst rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Folien angefertigt. In Abbildung 4.18 ist die Bruchfläche einer Folienkathode und die Draufsicht auf die gleiche Folienkathode in einer REM-Aufnahme zu sehen. Es handelt sich dabei um eine Kathode mit 21,25% Ruß und 21,25% Graphit. In der Bruchfläche sind im Ansatz die Plättchenstruktur der Graphitpartikel und der fein verteilte Ruß zu erkennen. Die hellen Bereiche in beiden Aufnahmen weisen auf Schwefel hin. In Abbildung 4.18b sind darüber hinaus Trocknungsrisse erkennbar. Da bezüglich der Anzahl der Risse und äußerst ähnlicher Bruchbilder kein Unterschied zwischen 5% bzw. 15% Binderanteil auszumachen war, ist in dieser Abbildung nur die Folienzusammensetzung mit 15% Binder und einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 abgebildet.

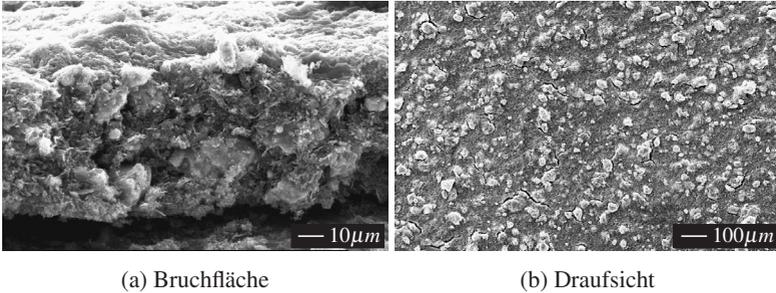


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unzyklierten Folienkathoden mit 15 % Binder und einem Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1.

4.3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Unter Benutzung der Vier-Punkt-Messmethode (Kapitel 3.5.1) wurde die elektrische Leitfähigkeit der Kathodenschicht bestimmt. Dazu wurde der Schlicker ebenfalls auf eine Polymerfolie aufgebracht. In Abbildung 4.19 sind dazu die Werte für Folien mit 15 % Binder dargestellt. Durch Variation der Art des Kohlenstoffs und des Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnisses ist es möglich, die elektrischen Eigenschaften der Kathode zu verändern. Für Proben mit einem Verhältnis von 1:1 erhöht sich mit steigendem Graphitanteil die elektrische Leitfähigkeit des Films. Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 hat ein steigender Graphitanteil negative Auswirkungen auf die spezifische Leitfähigkeit. Für Folien mit 5 % Binder verhält sich der Verlauf identisch, einzig die absoluten Werte liegen um 10–20 S/m tiefer.

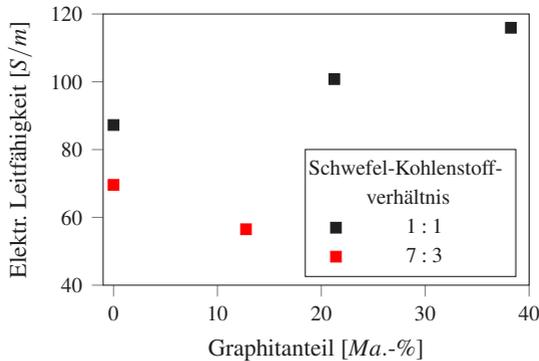
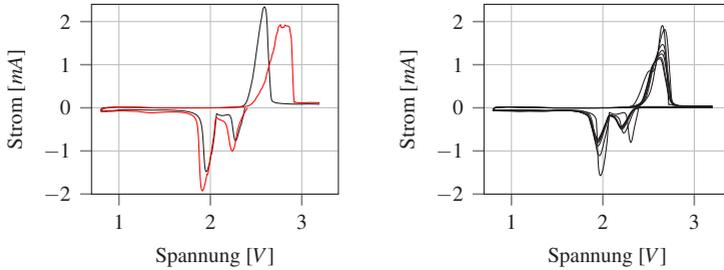


Abbildung 4.19: Spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Folien mit 15% Binder in Abhängigkeit des Graphitanteils aufgetragen

4.3.5 Zyklische Voltammetrie

Zur Bestimmung der Entlade- und Ladeschlussspannung wurden an den Kathoden zyklische Voltammetriemessungen durchgeführt. Die Verläufe für Folien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zeigen leicht unterschiedliche Potentiale für Reduktion und Oxidation (Abbildung 4.20a). Da keine eindeutige Systematik bezüglich der Peaklagen und Zusammensetzungen festzustellen war, wurden für jede Kathodenzusammensetzung CV-Messungen durchgeführt. Diese Messungen sind im Anhang in Abbildung A.2 zu finden. Für den Fall der gezeigten Folien wurde der Potentialbereich für das Zyklieren zu 1,2–2,9 V bzw. 1,2–3,2 V festgelegt, jeweils ca. 0,7–0,8 V unter E_p^{red} bzw. 0,3 V über E_p^{ox} . Das Zittern während der Oxidation ist auf Kurzschlüsse, die von Lithiumdendriten hervorgerufen werden zurückzuführen. Diese sind jedoch so fein, dass sie durch den Kurzschlussstrom wieder abgebaut werden und die Zelle weiter vermessen werden kann. Hagen [37] machte bei seinen Untersuchungen ähnliche Beobachtungen. Außerdem ist in Abbildung 4.20b eine Voltammetriekurve über mehrere Zyklen gezeigt.



- (a) Gegenüberstellung zweier Zusammensetzungen (schwarz: 15 % B., S-K und G-R 1:1; rot: 5 % B., S-K 1:1, G-R 1:1)
- (b) CV-Messung einer Zelle (15 % B., S-K 1:1, G-R 0:1) über mehrere Zyklen

Abbildung 4.20: Zyklische Voltammetriekurven der Folienkathoden. Der Vorschub der Spannung betrug $100 \mu\text{V}/\text{s}$, der Durchmesser der Kathoden 10 mm .

Wird aus dem Kurvenverlauf des Stroms in Abhängigkeit der Zeit für diese Zusammensetzung die übertragene Ladungsmenge – also die Kapazität der Kathode – gemäß $Q = \int I dt$ berechnet (Tabelle 4.2), so zeigt sich eine mit steigender Zyklenzahl abnehmende spezifische Kapazität.

Zyklenzahl [-]	Spez. Kapazität [mAh/gs]
1	1488
2	1369
3	1334
10	1180
15	1109

Tabelle 4.2: Mittels zyklischer Voltammetrie bestimmte Werte für die spezifische Kapazität der Folienkathode aus Abbildung 4.20b

4.3.6 Galvanostatisches Zyklieren

Bei den Zyklentests wurde der Einfluss der Elektrolytmenge, Entladerate, Foliendicke und des Schwefel-Kohlenstoff- bzw. Graphit-Ruß-Verhältnisses auf die Kapazität und Zyklenzahl untersucht. Auch Experimente, die

die Ursache der Alterung aufklären sollen, wurden durchgeführt. Für alle Zusammensetzungen entsprach der Verlauf der Entladekurve dem in Kapitel 2.2.3 diskutierten prinzipiellen Verlauf mit einem oberen und einem unteren Spannungsplateau. Die Ergebnisse dazu sind im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt. Abhängig von der Zusammensetzung und C-Rate lagen die Werte der initialen Kapazitäten zwischen 300–1150 mAh/g_S . Die Ursache für diese Kapazitätsunterschiede werden im Folgenden erläutert.

In Abbildung 4.21 ist der Einfluss der **Elektrolytmenge pro Aktivmasse Schwefel** auf die erzielbare Kapazität dargestellt. Die Elektrolytmenge wurde dabei von 10–40 $\mu\text{l}/\text{mg}_S$ variiert. Wird diese erhöht, so steigt die spezifische Kapazität an. Die Kapazität des oberen Entladespannungsplateaus steigt nur leicht bei einer höheren Elektrolytmenge, die des unteren Entladeplateaus stärker. Ist eine Elektrolytmenge von 20 $\mu\text{l}/\text{mg}_S$ überschritten, hat die Menge an Elektrolyt nur einen geringen Einfluss auf die initiale Kapazität sowie auf die Zyklenstabilität. Wird die Grenze von 20 $\mu\text{l}/\text{mg}_S$ jedoch unterschritten, so bricht die Kapazität nach wenigen Zyklen ein. Im Folgenden wurde daher mit einer Elektrolytmenge von 20–40 $\mu\text{l}/\text{mg}_S$ gearbeitet.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der **Entladerate** auf die spezifische Kapazität ermittelt. Dazu wurden Versuche mit Strömen durchgeführt die den C-Raten $C/2$, $C/5$ und $C/10$ entsprechen und die Zellen mit jeweils identischer C-Rate ent- und geladen. Für eine Elektrolytmenge von 40 $\mu\text{l}/\text{mg}_S$ unterscheiden sich die erzielten initialen Kapazitäten bei der abgebildeten Zusammensetzung beim ersten Entladen um 230 mAh/g_S , wobei mit kürzerer Entlade- und Ladezeit die Kapazitäten geringer sind (Abbildung 4.22a). Im abgebildeten Kapazitätsverlauf lieferten die Zellen mit $C/5$ ähnliche Ergebnisse wie die, die mit $C/10$ zyklisiert wurden. Anhand der Überschneidung der Fehlerbalken ist erkennbar, dass die Kapazitätswerte einzelner Zellen mit $C/2$ über denen der Zellen mit $C/5$ lagen.

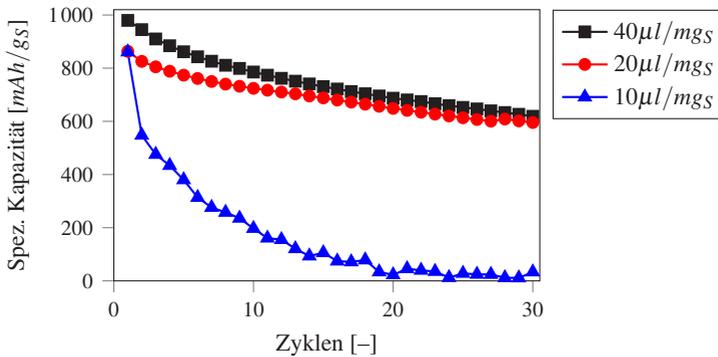
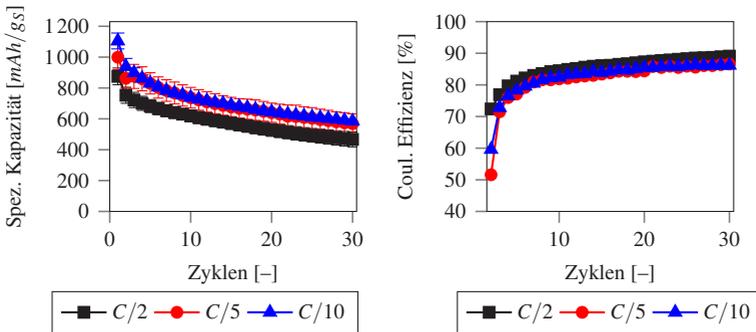


Abbildung 4.21: Einfluss der Elektrolytmenge pro Milligramm Schwefel auf die spezifische Kapazität bei einer Rate von $C/2$. Exemplarisch an einer Zusammensetzung mit 5 % Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 und Graphit-Ruß von 0:1 gezeigt.

Dieser Umstand zeigt zum einen die Notwendigkeit einer Mittlung über mehrere Zellen, zum anderen beweist er aber auch, dass in dem C-Ratenfenster von $C/2$ – $C/10$ die Kapazität der Zellen nur unwesentlich durch kinetische Faktoren beeinflusst wird. Auch die Abnahme der Kapazität über die Zyklenzahl ist bei Variation der C-Rate ähnlich. Es macht für die Reaktion des Schwefels über die verschiedenen Polysulfide zu Lithiumsulfid also fast keinen Unterschied, ob $2h$ oder $10h$ zur Verfügung stehen und nach 30 Zyklen haben sich die Kapazitätswerte einander soweit angenähert, dass sich die Fehlerbalken überschneiden.

In Abbildung 4.22b ist die nach Gleichung (2.9) berechnete **Coulombsche Effizienz** für die dargestellten C-Raten aufgetragen. In den ersten Zyklen ist diese noch gering, d. h. die entladene Kapazität liegt deutlich unter der Kapazität beim Laden. Mit steigender Zyklenzahl allerdings nähert sich die Coulombsche Effizienz einem Wert von 90 % für alle C-Raten an. Dieser Umstand wurde für alle Folienkathoden mit ausreichender Elektrolytmenge beobachtet.



(a) Einfluss der Entladerate auf die spezifische Kapazität

(b) Coulombsche Effizienz der Zellen mit verschiedenen C-Raten

Abbildung 4.22: Galvanostatische Batterietests von Folien mit einem Schwefel-Kohlenstoff- und einem Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 bei 15% Binderanteil. Die Rakeldicke betrug $200 \mu\text{l/mg}_S$ und die Zellen waren mit $40 \mu\text{l/mg}_S$ befüllt.

Um den Einfluss der **Kathodendicke** auf die spezifische Kapazität zu untersuchen, wurde bei der Herstellung der Folien eine Rakeldicke von $200 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ und $400 \mu\text{m}$ gewählt. Abbildung 4.23 zeigt, dass bei steigender Dicke der Kathode eine geringere Schwefelausnutzung erzielt wird; auch in Bezug auf die C-Rate fällt die Kapazität bei dickeren Kathoden insgesamt stärker ab. So beträgt die Kapazität bei einer Rakeldicke von $300 \mu\text{m}$ nach 30 Zyklen mit $C/5$ noch 55,7% der initialen Kapazität, bei einer Rakeldicke von $200 \mu\text{m}$ liegt dieser Wert nach 30 Zyklen bei 63,6%. Dies deckt sich mit dem aus Kapitel 2.3.1 erkannten Zusammenhang, dass für dickere Kathoden eine geringere Ausnutzung des Aktivmaterials beobachtet wird. Die Kathoden mit $400 \mu\text{m}$ Rakeldicke zeigen eine starke Rissbildung während der Trocknung und die Zellen weisen eine große Streuung in der Kapazität auf.

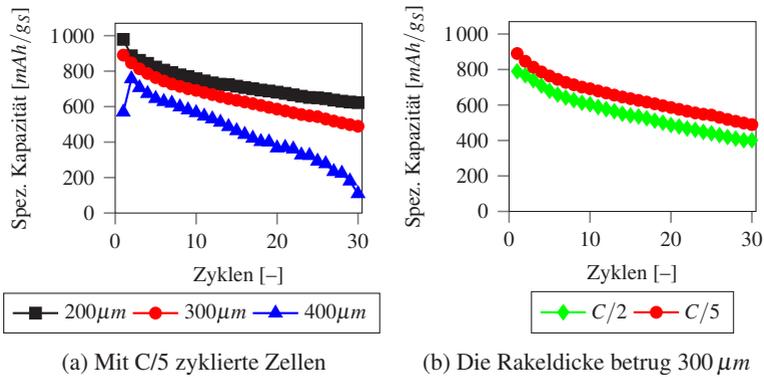


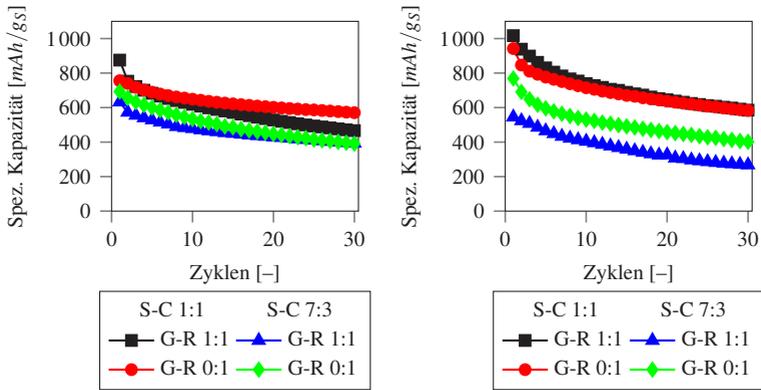
Abbildung 4.23: Einfluss der Rakeldicke auf die Kapazität und deren Abhängigkeit von der C-Rate, jeweils gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Die Zellen waren mit $20\mu\text{l}/\text{mg}_S$ befüllt.

Im Folgenden wird der Einfluss des **Schwefel-Kohlenstoff-** und des **Graphit-Ruß-Verhältnisses** für verschiedene Zusammensetzungen dargestellt. Bei den in Abbildung 4.24 abgebildeten Ergebnissen lag die C-Rate bei C/2 bzw. C/10 und die Elektrolytmenge jeweils bei $40\mu\text{l}/\text{mg}_S$. Für die Kathoden mit 15 % Binder zeigen die Zusammensetzungen mit einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 höhere Kapazitäten als die mit einem Verhältnis von 7:3. Durch eine Einbringung von Graphit bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 und C/2 erfolgt eine leichte Reduktion der Kapazität über die Zyklenzahl, für ein Verhältnis von 7:3 ändert sich diese weniger. Wird mit einer C-Rate von C/10 zyklisiert (Abbildung 4.24b), so erniedrigt sich die Kapazität deutlich, wenn bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 Graphit in das System eingebracht wird. Steigt die C-Rate, so überschneiden sich die Werte für die Kapazitäten zusehends.

Für einen Binderanteil von 5 % liegen die initialen Kapazitäten in einem sehr engen Fenster, lediglich die Probe mit einem hohen Schwefelanteil und Graphit als Zugabe fällt bei einer C-Rate von C/2 aus der Reihe (Abbildung 4.24c). Bei dieser Probe liegt der Wert der initialen Kapazi-

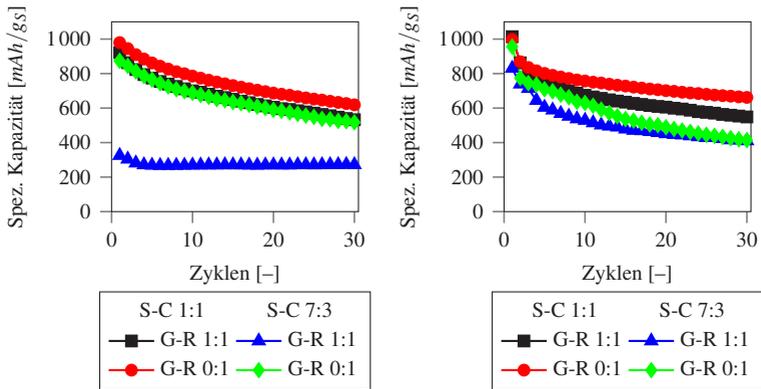
tät auf einem niedrigen Niveau, nimmt jedoch im Lauf der gemessenen Zyklen nicht ab, ansonsten wird eine ähnliche Abhängigkeit der Kapazität vom Graphit-Ruß- und Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis wie bei den Folien mit 15 % Binderanteil beobachtet. Wird Strom entsprechend einer C-Rate von $C/10$ angelegt, so laufen die spezifischen Kapazitäten nach einem anfänglich engen Kapazitätsfenster zusehends auseinander (Abbildung 4.24d), wobei ein sehr großer Fehlerbalken entsteht (Abbildung A.4). Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 verschlechtert das Einbringen von Graphit in das System die erzielte Kapazität mit steigender Zyklenzahl. Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 unterscheiden sich die Kapazitätswerte zu Beginn nähern sich mit steigender Zyklenzahl aber an, so dass im 30. Zyklus kein Unterschied in der spezifischen Kapazität mehr besteht.

Die Zellen aufgebaut mit den Folien mit 5 % Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 und Graphit-Ruß-Verhältnis von 0:1 zeigen als einzige Zellen bei hoher C-Rate äußerst niedrige Kapazitäten. Um dies nochmals zu verdeutlichen ist die C-Raten-Abhängigkeit dieser Zusammensetzung im Anhang (Abbildung A.5) abgebildet. Um einen Effekt durch die Elektrolytmenge auszuschließen wurden $40 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ verwendet. Die Kapazitätswerte wurden aus mindestens vier Zellen gemittelt.



(a) Kathode enthielt 15% Binder und wurde mit C/2 zyklert.

(b) Kathode enthielt 15% Binder und wurde mit C/10 zyklert.



(c) Kathode enthielt 5% Binder und wurde mit C/2 zyklert.

(d) Kathode enthielt 5% Binder und wurde mit C/10 zyklert.

Abbildung 4.24: Spezifische Kapazitäten für verschiedene Zusammensetzungen gegen die Zyklenzahl aufgetragen, S-C steht dabei für das Schwefel-Kohlenstoff- und G-R für das Graphit-Ruß-Verhältnis. Die Zellen wurden jeweils mit $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ befüllt.

Aufgrund der Beobachtung, dass die untersuchten Folienkathoden ähnliche Kapazitätsverluste über der Zyklenzahl erleiden, wurden weitere Experimente zum **Alterungsverhalten** durchgeführt. Dazu wurde der Einfluss der verschiedenen Zellbestandteile auf die Degradation untersucht. Zellen wurden nach 20 bzw. 30 Zyklen innerhalb der Glovebox geöffnet und entweder wurde dabei

- Elektrolyt nachgefüllt,
- die zyklisierte Kathode durch eine unzyklisierte ersetzt,
- die gebrauchte Lithiumanode durch eine neue ersetzt oder
- mit der gebrauchten Anode eine neue Zelle aufgebaut, also die Zellbestandteile, der Separator und die Kathode erneuert.

Beim Tausch eines dieser Elemente wurde auch immer eine definierte Menge Elektrolyt von $20 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ nachgefüllt. In den folgenden Diagrammen ist der Mittelwert der Kapazität über zwei Zellen gebildet worden.

Abbildung 4.25a zeigt: Wird die Zelle lediglich geöffnet und Elektrolyt nachgefüllt, so weisen die Kapazitätswerte nach erneuter Zyklisierung keinen Unterschied auf. Wird die Zelle hingegen geöffnet und auseinandergebaut, der Elektrolyt nachgefüllt und die Zelle wieder montiert, so findet ein Sprung in der Kapazität statt. Wurde die Zelle zuletzt geladen, so ist dieser Sprung bedeutend größer, als wenn diese zuletzt entladen wurde. Die verbliebene Ladungsmenge (state of charge, SOC) vor dem Auseinanderbauen hat also einen entscheidenden Einfluss auf den weiteren Verlauf der Kapazitätskurve.

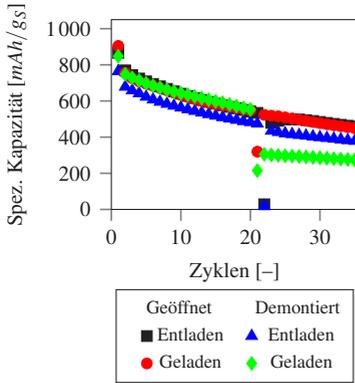
Ein Tausch der Kathode bei sonst identischen Zellkomponenten wirkt sich positiv auf die spezifische Kapazität aus (Abbildung 4.25b). Die initiale Kapazität der unzyklisierten Zelle wird im Falle der entladenen Zelle (SOC = 0 %) sogar wieder erreicht. Im Fall der geladenen Zelle (SOC = 100 %) wird der initiale Wert nicht erreicht, jedoch unterscheiden sich die Werte nach 30 weiteren Zyklen nur um einen vergleichsweise geringen

Betrag von 60 mAh/g_S . Obwohl bereits Schwefel im Elektrolyten gelöst wurde, konnte durch das Einbringen einer neuen Kathode und damit einem Plus an Schwefel keine höhere Kapazität erreicht werden. Einige der Kathoden wurden nach dem zweiten Zyklus nach Tausch bei $\text{SOC} = 0\%$ mittels XRD analysiert. In allen Kathoden wurde kristalliner Schwefel nachgewiesen. Dies bedeutet, dass der Schwefel nach dem Tausch der Kathoden erst mit steigender Zyklenzahl aus dieser transportiert und verbraucht wird. Nach weiteren 4 Zyklen lässt sich mit XRD kein Schwefel mehr in der Kathoden nachweisen.

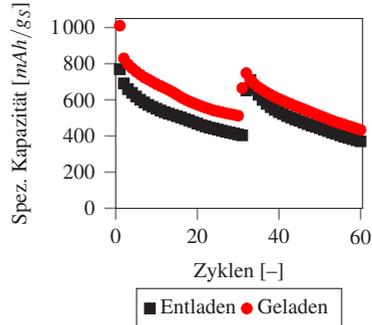
Wird die Lithiumanode durch eine neue ersetzt, so wird bei entladener Zelle ein geringerer Verlust der Kapazität beobachtet, als bei geladener Zelle (Abbildung 4.25c). Obwohl auch die Anode durch Zyklieren altert und eine deutliche Deckschicht bildet, verbessert sich die Kapazität durch das Erneuern der Anode nicht. Die beobachtete Erniedrigung des Kapazitätswertes nach Tausch geht auf den SOC-Effekt zurück.

Bei Verwendung einer gebrauchten Anode zum Aufbau einer neuen Zelle wird ein ähnlicher Effekt wie beim Tausch der Kathode beobachtet (Abbildung 4.25d). Zum einen spielt es für den Verlauf der Kapazitätskurve über die Zyklenzahl keine Rolle, ob eine unzyklierte oder zyklierte Anode verwendet wird, zum anderen wird für die Anode im entladenen Zustand die initiale Kapazität erreicht, für die Anode im geladenen Zustand jedoch nicht.

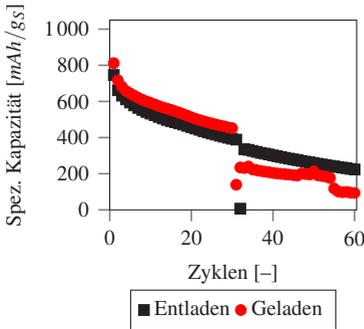
Die erste Entladekapazität nach Demontage der Zelle bzw. Tausch der Lithiumanode besitzt einen sehr geringen Wert. Der frisch eingebrachte Elektrolyt und das Lithium müssen anscheinend erst aktiviert und die Zelle einmal geladen werden, bevor wieder höhere Kapazitäten erzielt werden können. Beim Tausch der Kathode bzw. Aufbau einer Zelle mit gebrauchter Anode tritt dieser starke Abfall der Kapazität während der ersten Entladung nicht auf. In der Zeitspanne zwischen Zusammenbau und Entladung kann der frisch eingebrachte Elektrolyt Schwefel aus der unzyklierten Kathode lösen. Die entsprechende Zelle verhält sich also wie ein neu aufgebautes Exemplar.



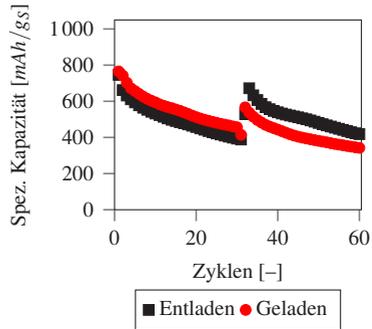
(a) Zum Nachfüllen von Elektrolyt wurden die Zellen geöffnet bzw. geöffnet und demontiert.



(b) Ersetzen der zyklisierten Kathoden durch unzyklisierte Kathoden



(c) Einbau neuer Lithumanoden nach 31 Zyklen



(d) Aufbau neuer Zellen mit gebrauchten Lithumanoden

Abbildung 4.25: Untersuchungen zum Alterungsverhalten. Dazu wurden einzelne Bestandteile der Zelle nach einigen Zyklen getauscht. Hier sind die Kapazitätswerte für Kathoden mit 15% Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 dargestellt. Alle Zellen wurden mit C/2 zyklisiert und die Elektrolytstartmenge lag bei $40 \mu\text{l}/\text{mgs}$.

Einige der Zellen wurden nach ihrem letzten Zyklus für 30 Tage ruhen gelassen und anschließend wieder zyklert, um die **Selbstentladung** der Lithium-Schwefel-Zellen zu untersuchen. Wie in Abbildung 4.26 erkennbar ist, geht für eine C-Rate von C/10 und nach 30 Ruhetagen die geladene Zelle auf 65 % ihres letzten Kapazitätswerts zurück, die entladene Zelle lediglich auf 80 %. Das entspricht einem Kapazitätsrückgang von 0,66 % pro Tag. Die entladene Kapazität im 60. Zyklus betrug 370 mAh/g_S . Nach 30 Tagen ist zwar eine deutliche Kapazitätsabnahme zu verzeichnen, jedoch auch, dass sich die Zellen stabilisiert haben und die Kapazität in den folgenden Zyklen kaum abnimmt. Außerdem kann auch hier der bereits geschilderte Effekt des SOC beobachtet werden. Wurde die Zelle zuletzt geladen, nimmt die Kapazität um einen größeren prozentualen Wert ab als im entladenen Zustand.

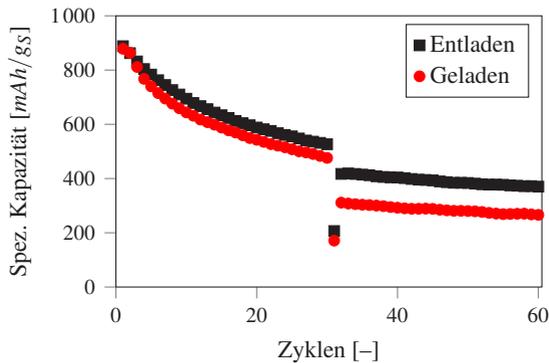


Abbildung 4.26: Untersuchungen zur Selbstentladung. Dazu wurden die Zellen nach 30 Zyklen für 30 Tage ruhen gelassen und anschließend wieder für 30 Tage gelassen und anschließend wieder mit den vorherigen Parametern zyklert. Hier sind die Kapazitätswerte für Kathoden mit 15 % Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 dargestellt.

4.3.7 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie der zyklierten Elektroden

Um eine Korrelation zwischen Kapazitätsabnahme und der Morphologieveränderung der Kathoden herstellen zu können, wurden von diesen elektronenmikroskopische Aufnahmen nach der Zyklisierung angefertigt. In der Übersichtsaufnahme der Kathode in Abbildung 4.27a sind Risse zu sehen, wie sie auch in den unzyklierten Folien (Abbildung 4.18b) beobachtet wurden. Außerdem sind Löcher in der Kathode zu erkennen, in denen zuvor Schwefelpartikel zu finden waren. Diese Hohlräume sind nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in der Bruchfläche zu sehen (Abbildung 4.27b). Bei höherer Vergrößerung ist an einigen Stellen ein Film auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel zu finden, welcher bei EDX-Untersuchungen einen deutlichen Schwefelpeak zeigt (Abbildung 4.27d). Da es sich beim den untersuchten Zellen um entladene Zellen handelt und dort, wo zuvor Schwefel war, deutliche Hohlräume zu erkennen sind, könnte es sich um eine Lithiumsulfid-Schicht handeln. Mit höherer Zyklenzahl ändert sich das Aussehen der Kathode aber nicht weiter, d. h. die hauptsächliche Veränderung der Morphologie gegenüber dem Ausgangszustand findet in den ersten Zyklen statt.

Geladene Schwefel-Kohlenstoff-Kathoden wurden mittels XRD analysiert. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 4.3.8 dargestellt.

Auch wurden Aufnahmen der Lithiumanode nach unterschiedlicher Zyklenzahl angefertigt. Die Zellen wurden nach 5, 15 und 50 Zyklen geöffnet, mit DME abgespült und die Anoden in der Glovebox optisch begutachtet. Aus den Aufnahmen in Abbildung 4.28 geht hervor, dass bereits nach wenigen Zyklen eine wahrnehmbare Veränderung der Anode stattgefunden hat. Nach dem 5. Zyklus hat sich die mit dem Elektrolyten in Kontakt gekommene Oberfläche gräuliche verfärbt. Mit steigender Zyklenzahl intensiviert sich diese Verfärbung, bis im 50. Zyklus eine deutlich erkennbare Deckschicht auf der Anode zu sehen ist.

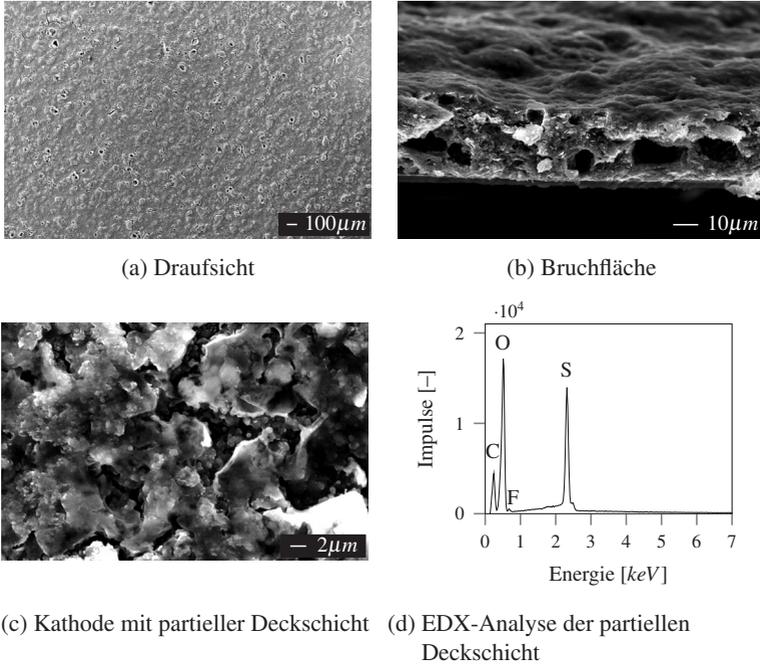


Abbildung 4.27: Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit EDX-Messung von zyklerten Schwefel-Kohlenstoff-Kathoden. Die Folie enthielt 15 % Binder und hatte ein Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1. Die Zelle wurde mit C/2 zyklert.

4.3.8 Röntgenbeugungsuntersuchungen der zyklerten Elektroden

Um die Vorgänge während einer Entladung bewerten zu können, wurden die Kathoden nach verschiedenen Entladetiefen einer Röntgenbeugungsmessung unterzogen. Abbildung 4.29 zeigt ein Diffraktogramm einer Kathode mit 15 % Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff- und einem Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1. Im Ausgangszustand ist deutlich ein Peak für Graphit bei $26,5^\circ$ zu sehen sowie Peaks mit geringerer Intensität, die dem Schwefel zugeordnet werden können. Die Reflexe bei $21,6^\circ$ und $23,8^\circ$ werden von der Knete verursacht, mit der die Proben im Probenhalter fixiert wurden.



(a) Unzyklierte Lithiumanode



(b) Nach 5 Zyklen



(c) Nach 15 Zyklen



(d) Nach 50 Zyklen

Abbildung 4.28: Optische Aufnahmen von zyklisierten Lithiumanoden im entladenen Zustand nach verschiedenen Zyklenzahlen

Im Diffraktogramm einer Kathode, welches nach dem Zusammenbau und einer vierstündigen Ruhephase gemessen wurde, sind die Peaks für Schwefel nicht mehr zu erkennen, d. h. der Schwefel in der Kathode ist bereits in Lösung gegangen. Mit Beginn des unteren Spannungsplateaus zeigt das Diffraktogramm einen Peak bei $31,2^\circ$, welcher der Li_2S -Phase zugeordnet werden kann. Die Intensität des Li_2S -Reflexes wächst im Laufe weiterer Entladung an. Wird die Zelle wieder geladen, so verschwindet der Li_2S -Peak komplett, allerdings ist auch kein Schwefel detektierbar. Das Diffraktogramm der geladenen Zelle entspricht also dem der unzyklierten Zelle nach längerer Ruhephase. Dass die Zellen immer eine Ruhephase vor der weiteren Präparation erfahren haben, kann erklären, warum die unzyklierte und die geladenen Kathode keinen Schwefelpeak zeigten. Wenn Schwefel vorhanden war, dann hatte dieser genügend Zeit, um sich im Elektrolyten in Form von Polysulfidketten zu lösen. Dies wurde durch separate Entladeexperimente bei Folienkathoden weiter untersucht.

Zellen mit einer Elektrolytmenge $> 10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$, die eine Ruhephase von 4 h erfahren hatten, zeigten bei der ersten Entladung kein oberes Entladungsplateau und dementsprechend eine geringe Kapazität. Zellen mit geringerer Elektrolytmenge zeigten immer ein solches Plateau, egal wie lange die Ruhephase war.

Weiterhin wurde die Lithiumanode nach Entladung mittels XRD untersucht. Viele Reflexe mit geringen Intensitäten wurden beobachtet, konnten jedoch nicht eindeutig einem Material zugeordnet werden, weshalb diese Darstellung in Abbildung A.8 im Anhang zu finden ist. Dabei handelt es sich um Bestandteile der SEI, wie beispielsweise $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$, LiSO_3F und auch Li_2S . Weitere Bestandteile wie LiO oder LiF liegen unter der Nachweisgrenze.

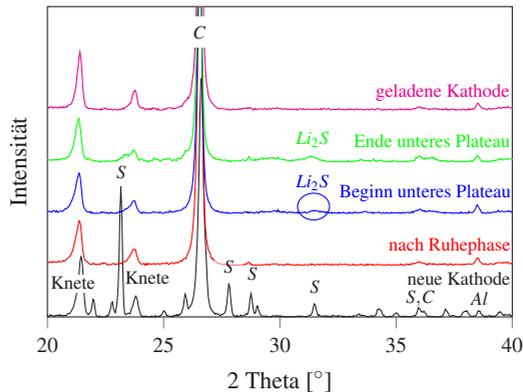


Abbildung 4.29: Röntgenstrukturuntersuchungen von Folienkathoden mit einer Zusammensetzung mit 15 % Binder und einem Schwefel-Kohlenstoff- bzw. Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 nach unterschiedlichen Entladetiefen, jeweils mit $C/2$ zyklisiert und $40 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ befüllt. Alle nicht beschrifteten Peaks können dem α -Schwefel zugeordnet werden.

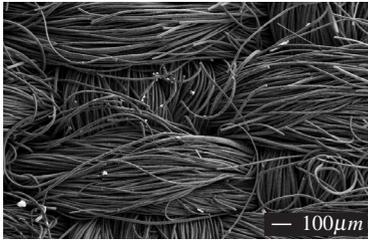
4.4 Gewebekathoden

Graphitgewebe besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und elektronische Leitfähigkeit bei einer für Kathoden hohen Dicke von $600\ \mu\text{m}$. Sie ermöglichen dadurch eine hohe Schwefelbeladung und einen Verzicht auf einen separaten Elektronenableiter. Für die Versuche wurden aktivierte Graphitgewebe mit spezifischen Oberflächen von $800\ \text{m}^2/\text{g}$, $1300\ \text{m}^2/\text{g}$ und $1800\ \text{m}^2/\text{g}$ verwendet. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 beschrieben, wurden die Gewebe mit flüssigem Schwefel, mit in Toluol gelöstem Schwefel (mit und ohne Ruß) sowie in Toluol eingelegt und mit flüssigem Schwefel oder mit Schwefel-Ruß-Schlicker infiltriert.

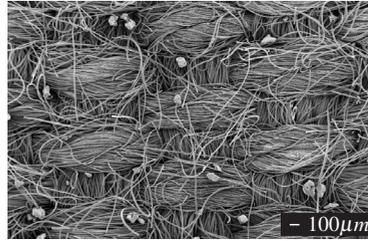
4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie der unzyklierten Gewebe

Nach der Herstellung der Gewebekathoden wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen infiltrierten Proben angefertigt. Diese werden in Abbildung 4.30 gezeigt. Nach der Kristallisation des geschmolzenen Schwefels bzw. nach der Verdampfung des Toluol sind auf dem Gewebe deutlich Schwefelpartikel zu erkennen (Abbildung 4.30a und 4.30b). Im Falle der Toluollösung mit Ruß ist der Ruß nach der Verdampfung des Toluols fein über das Gewebe verteilt (Abbildung 4.30c). Beim Einstreichen eines Schlickers in das Gewebe lässt sich bereits anhand der REM-Aufnahme erkennen, dass das Gewebe nur schwer mit Schlicker infiltrierbar ist (Abbildung 4.30e). Nach Trocknung hat sich auf dem Gewebe eine Schicht gebildet, ähnlich dem Film der Folienkathoden auf dem Aluminiumableiter, allerdings mit einer größeren Anzahl von Trocknungsrissen. Exemplarisch wurde in Abbildung 4.30e eine Stelle gewählt, an der aufgrund der Risse das Gewebe unter der Deckschicht zu erkennen ist.

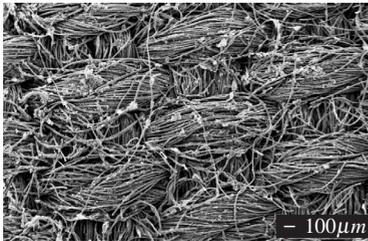
Um die Qualität der Toluolinfiltration beurteilen zu können, wurden Schnitte des Gewebes mit $1800\text{ m}^2/\text{g}$ angefertigt und das Innere der Probe mittels EDX untersucht. In Abbildung 4.31a ist eine solche EDX-Analyse dargestellt; demgegenüber steht das Spektrum, welches im äußeren Bereich der Probe aufgenommen wurde. Die Intensität des Schwefelpeaks im Innern entspricht der des äußeren Bereichs. Diese homogene Verteilung wurde bis zu einer Beladung von $\approx 14\text{ mg}_S/\text{cm}^2$ beobachtet. Wenn höhere Schwefelmassen in das Gewebe eingebracht werden, bilden sich im äußeren Bereich des Gewebes einzelne Schwefelinseln aus. Diese sind in Abbildung 4.31c zu erkennen. Bei zu hoher Beladung lässt sich der Schwefel mit dieser Infiltrationsart folglich nicht homogen über den Querschnitt verteilen.



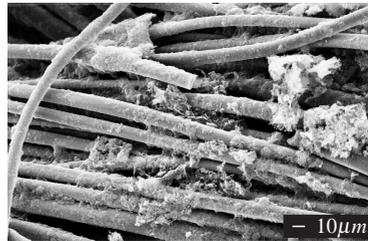
(a) Gewebekathode mit eingeschmolzenem Schwefel, Draufsicht



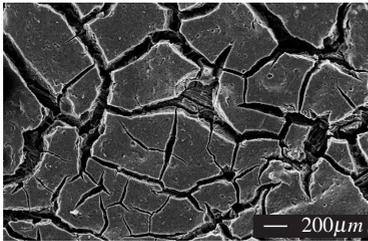
(b) Gewebekathode infiltriert mit Schwefel, über Toluolroute, Draufsicht



(c) Gewebekathode infiltriert mit Schwefel (80 %) und Ruß (20 %), Toluolroute, Draufsicht

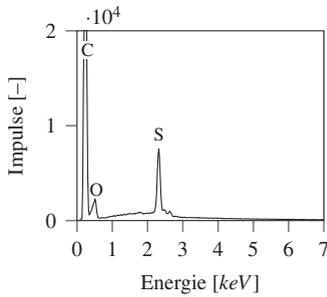


(d) Gewebekathode infiltriert mit Schwefel (80 %) und Ruß (20 %), Toluolroute, Nahaufnahme

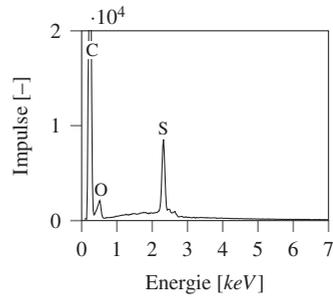


(e) Gewebekathode mit einem Schlicker infiltriert, Draufsicht

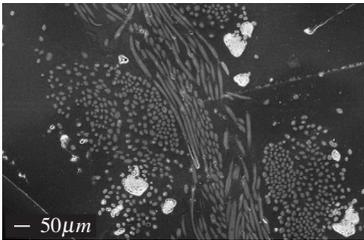
Abbildung 4.30: REM-Aufnahmen der mit Schwefel, Schwefel-Ruß bzw. einem Schlicker infiltrierten Gewebekathoden



(a) EDX-Analyse des Innern eines mit Schwefel-Toluollösung infiltrierten Gewebes



(b) EDX-Analyse des äußeren Bereichs eines mit zusätzlichem Ruß infiltrierten Gewebes



(c) REM-Aufnahme einer Gewebes, dass mit Schwefel (Toluolroute) infiltriert wurde, bei einer Schwefelbeladung $\geq 14 \text{ mg}_S/\text{cm}^2$. Im Schnitt dargestellt

Abbildung 4.31: Untersuchungen zur Qualität der Schwefelinfiltration, dazu wurden EDX-Analysen und REM-Aufnahmen der gefüllten Gewebe angefertigt

4.4.2 Elektrische Leitfähigkeit

Unter Benutzung der Vier-Punkt-Messmethode (Kapitel 3.5.1) wurde zunächst die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen infiltrierten Gewebekathoden bestimmt. In Abbildung 4.32 ist diese als Funktion des Rußgehalts aufgetragen. Die elektrische Leitfähigkeit der Gewebekathoden unterscheidet sich je nach Methode der Schwefeleinbringung und Rußanteile. Das reine Gewebe besitzt eine Leitfähigkeit von 62 S/m . Wird Schwefel mittels Toluol eingebracht oder eingeschmolzen so liegt der Wert der Leitfähigkeit über dem des reinen Gewebes, wobei die Kathode mit eingeschmolzenem Schwefel den höchsten Wert erreicht. Steigt der Rußanteil in der Toluollösung, so steigt die Leitfähigkeit zuerst stetig an und scheint mit höherem Rußgehalt eine Sättigung zu erreichen. Die Kathoden, die mit Schlickern (5 % bzw. 15 % Binder, 10 % bzw. 50 % Rußanteil) infiltriert wurden, liegen trotz höherem Rußanteil deutlich unter den Proben ohne Binder.

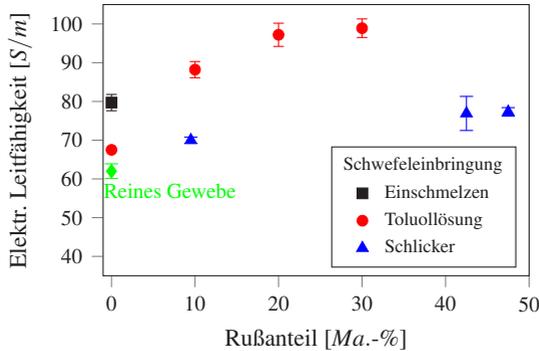


Abbildung 4.32: Einfluss der verschiedenen Herstellungsrouten auf die spezifische Leitfähigkeit von Gewebekathoden, gegen den Rußanteil aufgetragen

4.4.3 Galvanostatisches Zyklieren

Bei den Zyklenexperimenten wurde der Einfluss der Infiltrationsmethode, der Entladerate, der spezifischen Oberfläche und der Elektrolytmenge bzw. Schwefelbeladung auf die spezifische Kapazität und Zyklenzahl untersucht. Wie bei Folienkathoden wurden auch bei den Gewebekathoden Experimente durchgeführt, die die Ursache der Alterung klären sollen. Die angegebenen Werte wurden dabei zumeist aus 2–3 Zellen ermittelt.

Zunächst ist in Abbildung 4.33 die **Entladekurve** einer Gewebekathode, bei der Schwefel eingeschmolzen wurde, für verschiedene Zyklen dargestellt. Die Zelle wurde mit $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ befüllt und mit C/30 zyklert. Im ersten Zyklus weist der Verlauf der Spannung über der Zeit ein oberes und unteres Entladespannungsplateau auf, dieser Verlauf ändert sich jedoch mit steigender Zyklenzahl sehr stark, was mit einem Kapazitätsverlust einhergeht. Beide Plateaus liefern mit steigender Zyklenzahl eine geringere Kapazität. Im 15. Zyklus sind sie schon so weit zurückgegangen, dass sie nicht mehr als Plateaus erkennbar sind. Im 30. Zyklus fällt die Spannungskurve während der Entladung fast linear bis zur Entladeschlussspannung ab. Diese Veränderung im Verlauf der Spannung während der Zyklierung zeigt sich ähnlich stark ausgeprägt bei allen Zellen, wobei die Infiltrationsmethode keine Rolle spielt (Abbildung A.10). Die Zelle mit 10 % Rußanteil in der Kathode zeigt bei C/30 nach 30 Zyklus mit einem Wert von $400 \text{mAh}/\text{g}_S$ noch die höchste Kapazität.

Abbildung 4.34 zeigt den Einfluss der **Infiltrationsmethode** auf die Zyklenstabilität für C/30 und C/10. Für eine C-Rate von C/30 zeigen die Proben mit dem eingeschmolzenem Schwefel in den ersten Zyklen die besten Kapazitäten, erfahren aber mit steigender Zyklenanzahl die schnellste Degradation (Abbildung 4.34a). Für Gewebe, die zuvor mit Toluol behandelt wurden oder bei denen der Schwefel direkt in Toluol gelöst und infiltriert wurde, sind die Werte der initialen Kapazitäten zwar geringer, aber über die Zyklen stabiler.

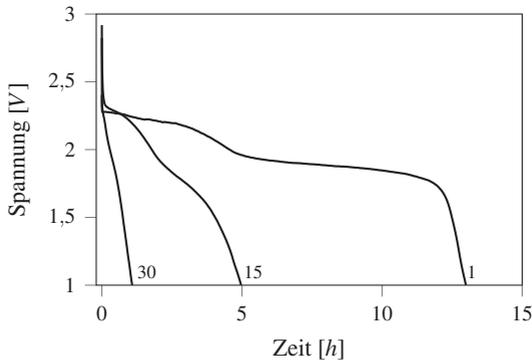
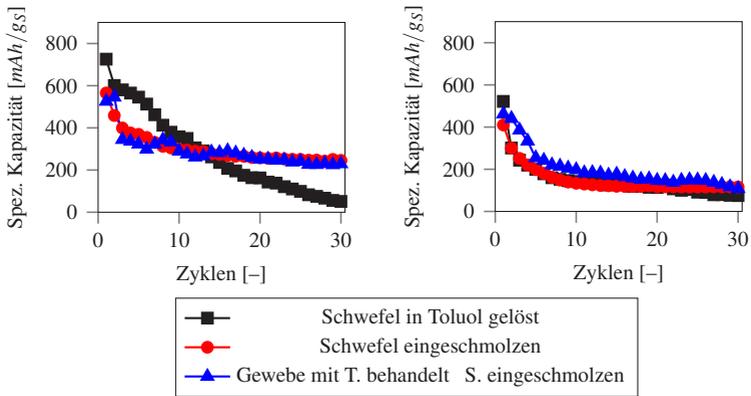


Abbildung 4.33: Entladespannungsprofile für verschiedene Zyklen einer mit geschmolzenem Schwefel infiltrierten Gewebekathode. Die Elektrolytmenge betrug $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ und die C-Rate $C/30$.

Wird der Strom auf eine **Entladerate** von $C/10$ erhöht, so geht die spezifische Kapazität stark zurück (Abbildung 4.34b). Bei dieser C-Rate hat die Infiltrationsmethode nur einen geringen Einfluss auf die Zyklenstabilität. Insgesamt sind Gewebekathoden mit einer Dicke von $600 \mu\text{m}$ empfindlicher gegenüber der C-Rate als Folienkathoden (Kapitel 4.3.6).

Weiterhin wurde untersucht, welchen Einfluss die unterschiedlichen Ausgangsgewebe mit ihren **spezifischen Oberflächen** auf die Kapazität haben: Dieser Einfluss ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Messungen wurden bei einer C-Rate von $C/30$ und $C/10$ durchgeführt. Für $C/30$ unterscheiden sich die Werte der Kapazitäten zu Beginn um einen Faktor von ≈ 4 voneinander, wobei das Gewebe mit einer Oberfläche von $\approx 1800 \text{m}^2/\text{g}$ mit $725 \text{mAh}/\text{g}_S$ den höchsten Wert, das Gewebe mit $\approx 1300 \text{m}^2/\text{g}$ mit $220 \text{mAh}/\text{g}_S$ zu Beginn der Zyklientests den niedrigsten Wert für die Kapazität erzielt. Mit steigender Zyklenzahl nähern sich die Kapazitätswerte an, wobei das Gewebe mit $\approx 1300 \text{m}^2/\text{g}$ an und erreichen im 30. Zyklus mit $200 \text{mAh}/\text{g}_S$ den höchsten Wert der drei Gewebekathoden. Für diese Gewebekathode mit $\approx 1300 \text{m}^2/\text{g}$ lag nur diese eine Messung vor, so dass der Verlauf fehlerbehafteter ist, verglichen zu den Zellen bei denen



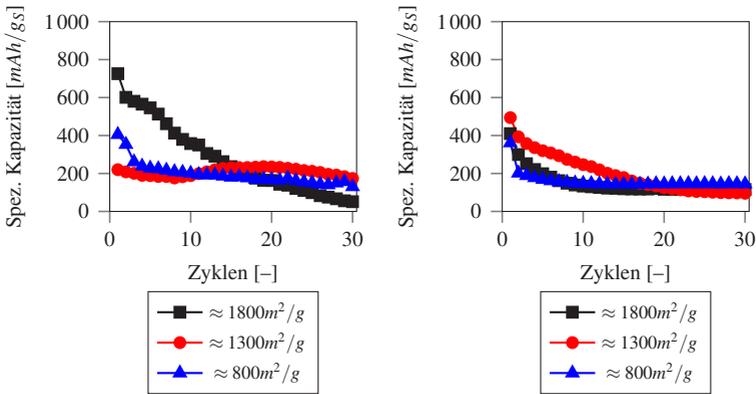
(a) Zellen mit C/30 zyklert

(b) Zellen wurden C/10 zyklert

Abbildung 4.34: Vergleich der Kapazitäten für verschiedene Infiltrationsmethoden. Die Elektrolytmenge lag bei $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$.

ein Mittelwert gebildet wurde. Wird Schwefel über die Toluolroute in das Gewebe eingebracht, was bereits nach Abbildung 4.34 die stabilsten Kapazitätenverläufe über die Zyklenzahl zeigte, unterscheiden sich bei einer C-Rate von C/10 die initialen Kapazitäten lediglich um $130 \text{ mAh}/\text{g}_S$.

Nach 30 Zyklen liegen die untersuchten Proben auf einem Kapazitätsniveau von $\approx 110 \text{ mAh}/\text{g}_S$. Aufgrund des geringeren spezifischen Gewichts von $135 \text{ g}/\text{m}^2$ (spez. Oberfläche $\approx 1800 \text{ m}^2/\text{g}$) gegenüber $200 \text{ g}/\text{m}^2$ (spez. Oberfläche $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$) und der höheren initialen Kapazität wurde, wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, mit den Geweben mit $\approx 1800 \text{ m}^2/\text{g}_S$ gearbeitet.



(a) Der Schwefel wurde in die Gewebe eingeschmolzen und die Zellen mit C/30 zyklert. (b) Der Schwefel wurde mittels Toluol eingebracht und die Zellen mit C/10 zyklert.

Abbildung 4.35: Vergleich der Kapazitäten von schwefelinfiltrierten Ausgangsgeweben mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen, gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Die Zellen wurden mit $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ befüllt.

Bei der Erzeugung der hohen Oberfläche kommt es zur Ausbildung von Mikro- und Mesoporen¹ [70]. Mit ihrem geringen Durchmesser sind die Poren vermutlich für die Adsorption der Polysulfide und für die Keimbildung des Lithiumsulfids schwer zugänglich. Daher wurden zusätzlich Rußpartikel mittels einer Schwefel-Ruß-Toluollösung in das Gewebe mit $\approx 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ eingebracht.

Wie sich unterschiedliche **Rußanteile** in der Toluollösung auf die Gesamtkapazität auswirken, ist in Abbildung 4.36a dargestellt. Dabei fallen die hohen initialen Kapazitäten der Kathoden mit Ruß auf, die alle deutlich über den Kapazitäten der Kathoden ohne Ruß liegen. Jedoch nehmen erstere mit steigender Zyklenzahl stark ab. Die höchste Kapazität nach 30 Zyklen von $400 \text{ mAh}/\text{g}_S$ wird bei einem Schwefel-Ruß-Verhältnis von 9:1

¹Mikroporen $< 2 \text{ nm}$, Mesoporen $2\text{--}50 \text{ nm}$

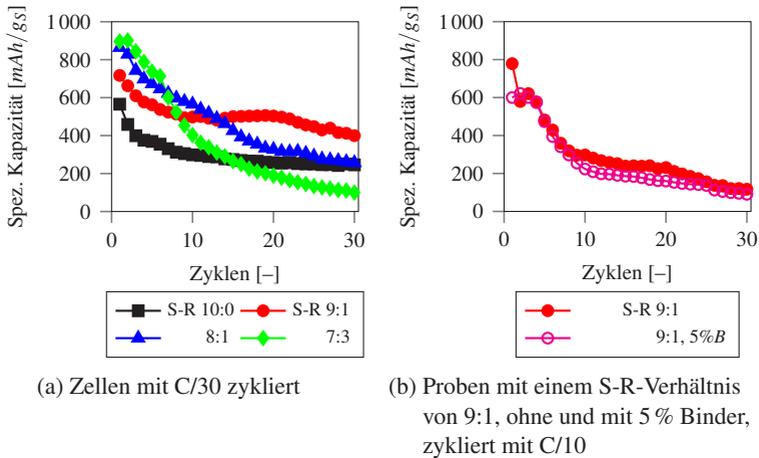


Abbildung 4.36: Einfluss verschiedener Rußanteile in der Schwefel-Ruß-Toluollösung auf die spezifischen Kapazitäten von Gewebekathoden. S-R steht dabei für das Schwefel-Ruß-Verhältnis in der Toluollösung. Die Elektrolytmenge lag bei $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$.

erreicht. Wobei diese Zelle im Kapazitätsverlauf über die Zyklenzahl eine Besonderheit zeigt. So scheint sich die Kapazität bei $\approx 500 \text{mAh}/\text{g}_S$ für einige Zyklen zu stabilisieren, um ab dem 20. Zyklus wieder abzufallen. Worauf diese Stabilisierung zurückgeht konnte nicht eindeutig geklärt werden, vermutlich hat dies mit der in Kapitel 4.4.4 diskutierten Bildung einer Deckschicht auf den Elektroden zu tun. Die Probe mit einem Verhältnis von 8:2 liegt im 30. Zyklus mit $250 \text{mAh}/\text{g}_S$ auf dem Niveau der Kathode ohne Ruß. Wird der Rußanteil auf ein Verhältnis von 7:3 gesteigert, so fällt die Kapazität der entsprechenden Zelle nach 30 Zyklen bis auf $100 \text{mAh}/\text{g}_S$ ab. In Abbildung 4.36b ist außerdem der Kapazitätsverlauf einer Probe mit einem Schwefel-Ruß-Verhältnis von 9:1 und einer Binderzugabe von 5% gegenüber der Kapazität der binderfreien Variante dargestellt. Die Anbindung des Rußes durch einen Binder an das Gewebe, um somit eine Ablösen von dem Trägersubstrat zu unterbinden, bewirkte keine positiven Einflüsse auf die Kapazität.

An einer Gewebekathode mit 20% Rußanteil in der Toluollösung wird im Folgenden der Einfluss der **Elektrolytmenge** erläutert. In den bisherigen Experimenten wurden $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ eingesetzt, in Abbildung 4.37 sind nun die Kapazitäten verschiedener Zellen mit $5, 10$ und $15 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ bei einer C-Rate von C/30 abgebildet.

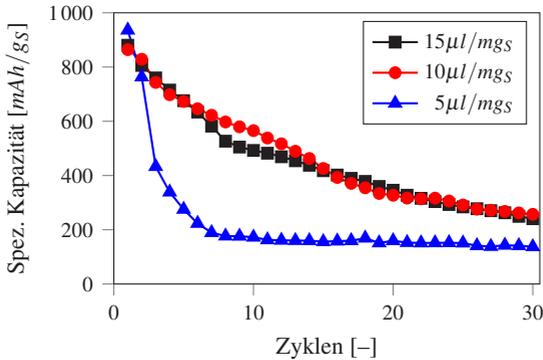
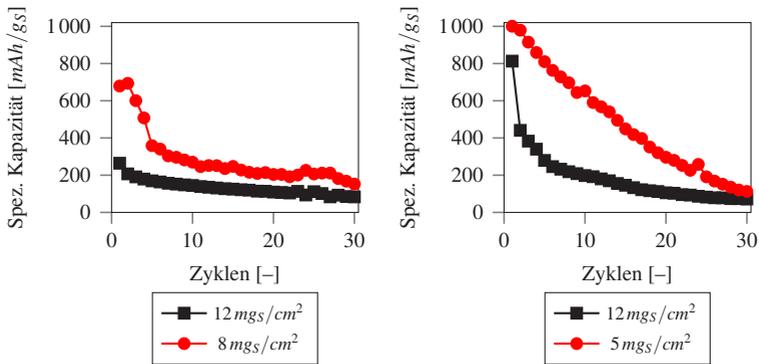


Abbildung 4.37: Auswirkungen der Variation von Elektrolytmenge auf die spezifische Kapazität, aufgetragen gegen die Zyklenanzahl. Die Kathode wurde mit 20% Ruß in der Toluollösung hergestellt und die Zelle mit C/30 zyklert.

Auch bei den Gewebekathoden zeigt sich der negative Einfluss einer zu geringen Elektrolytmenge, welcher bereits bei den Folienkathoden festgestellt wurde (Abbildung 4.21). Bei den Zellen mit $5 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ startet die spezifische Kapazität auf einem hohen Wert von $930 \text{mAh}/\text{g}_S$, fällt innerhalb der ersten 10 Zyklen ab und bleibt im weiteren Kurvenverlauf fast konstant. Wird die Elektrolytmenge von $5 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ auf $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ verdoppelt, so hat das auf die initiale Kapazität keinen Einfluss, sehr wohl aber auf den Kapazitätsverlauf und damit die Zyklenstabilität. Die Abnahme fällt wesentlich geringer aus und nach dem 30. Zyklus werden $255 \text{mAh}/\text{g}_S$ im Gegensatz zu $140 \text{mAh}/\text{g}_S$ bei $5 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ erreicht. Wird die Elektrolytmenge auf $15 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ verdreifacht, so hat dies gegenüber

einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ praktisch keine weiteren Auswirkungen auf die erreichbare Kapazität.

Bei den bisher gezeigten Kapazitäten betrug die **Schwefelbeladung** der Kathoden jeweils $\approx 12 \text{mAh}/\text{g}_\text{S}$. In weiteren Zyklenexperimenten wurde der Einfluss verschiedener Schwefelbeladungen auf die Kapazität untersucht (Abbildung 4.38). Die Gewebekathoden wurden mit und ohne Ruß in der Toluollösung hergestellt. Bei beiden Herstellungsvarianten zeigte sich, dass eine niedrige Schwefelbeladung ($5 \text{mg}_\text{S}/\text{cm}^2$ bzw. $8 \text{mg}_\text{S}/\text{cm}^2$) insgesamt zu höheren Kapazitäten als eine vergleichsweise hohe Schwefelbeladung ($12 \text{mg}_\text{S}/\text{cm}^2$) führt. Nach 30 Zyklen liegen die Kapazitäten der Proben mit niedriger Beladung leicht über denen mit hoher Beladung, insgesamt jedoch liegen alle Kapazitätswerte unter $200 \text{mAh}/\text{g}_\text{S}$. Der Verlauf der Kapazität über die Zyklenzahl ähnelt dem der Zellen, bei denen die Elektrolytmenge variiert wurde.



(a) Eine Kathode hergestellt über die Toluolroute, ohne zusätzlichen Ruß. (b) Eine Kathode hergestellt mit 20% Ruß in der Toluollösung.

Abbildung 4.38: Einfluss der Beladung mit Schwefel auf die spezifische Kapazität, aufgetragen gegen die Zyklenzahl. Die Zellen wurden mit $10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ befüllt und mit C/10 zyklert.

Um die elektrochemischen Eigenschaften der Folienkathoden mit denen der Gewebekathoden vergleichen zu können, wurden Gewebeproben so

lange mit einem Schlicker (Schwefel-Ruß-Verhältnis 1:1 mit 5 bzw. 15 % Binder) infiltriert, bis ein Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 (analog zu den Folienkathoden) erreicht war. Wie in Abbildung 4.30e zu erkennen war ließ sich der Schlicker allerdings nur schlecht in das Gewebe infiltrieren. Es bildete sich eine Schicht die viele Risse hatte, das Gewebe selbst diente dabei fast ausschließlich als Stromableiter. Die entstandenen Risse ermöglichen es dem Flüssigelektrolyten jedoch tief in die Kathode einzudringen und auch das Gewebe zu benetzen. In Abbildung 4.39 ist die erzielte Kapazität für diese Gewebe bei einer C-Rate von C/10 dargestellt, zusätzlich ist die Probe mit höherem Schwefelgehalt im Schlicker (Schwefel-Ruß-Verhältnis 9:1 mit 5 % Binder) abgebildet. Es sind sehr unterschiedliche Initialkapazitäten zu erkennen. Mit 5 % Binder und einem Schwefel-Ruß-Verhältnis von 1:1 im Schlicker wird eine Anfangskapazität von knapp 1200mAh/g_S erreicht. Die Werte der anderen Zusammensetzungen liegen deutlich darunter. Nach 10 Zyklen ist kein Unterschied in der Kapazität mehr zu erkennen. Die Werte der verschiedenen Kathoden pendelt sich auf einem Niveau $\leq 200 \text{mAh/g}_S$ ein.

Um den Einfluss der Elektroden auf die Abnahme der Kapazität zu beurteilen, wurden auch bei dieser Kathodenserie die Elektroden in einem galvanostatischen Batterietest nach einer bestimmten Zyklenzahl getauscht. Bei den in Abbildung 4.40 dargestellten Ergebnissen handelt es sich um Zellen deren Kathoden 30 % Ruß über die Toluollösung zugegeben wurde. Wie zu erkennen, macht es keinen Unterschied, ob die Elektroden im entladenen oder im geladenen Zustand voneinander getrennt werden. Wenn die Kathode getauscht und damit neuer Schwefel ins System eingebracht wird, dann werden wieder Kapazitäten wie im ersten Zyklus erreicht. Wird die Lithiumanode gewechselt, so findet zwar ein hohe Zunahme der Kapazität statt, die Anfangskapazitäten werden jedoch nicht erreicht. 20 Zyklen nach dem Tausch der Elektroden liegen die Werte der Kapazitäten leicht über den Werten im 20. Zyklus und damit vor dem Tausch der Elektroden.

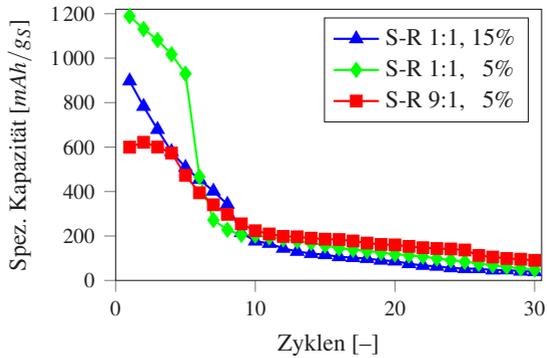


Abbildung 4.39: Zyklensexperimente der Gewebekathoden. Diese wurden mit einem Schwefel-Ruß-Schlicker infiltriert, um sie bei identischem Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 mit den Folienkathoden vergleichen zu können. Die Zellen wurden mit C/10 zyklert.

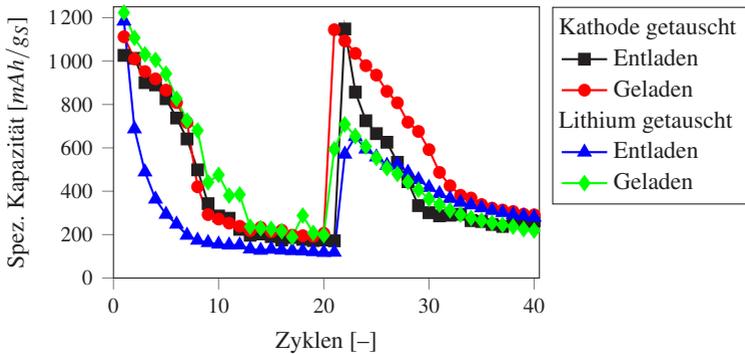


Abbildung 4.40: Galvanostatischer Batterietest zur Untersuchungen des Alterungsverhaltens. Dazu wurden die Elektroden nach 20 bzw. 21 Zyklen getauscht. Die Zellen wurden mit C/10 zyklert.

4.4.4 Rasterelektronenmikroskopische und optische Aufnahmen der zyklisierten Elektroden

Um die Mechanismen, welche zu der starken Abnahme der Kapazität führen, strukturell untersuchen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gewebekathoden nach 30 Zyklen im entladenen Zustand gemacht. Dazu wurden die Zellen innerhalb der Glovebox demontiert, die Elektroden mit DME abgespült und mittels Schleuse in das REM transferiert. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Abbildung 4.41a zeigt eine über die Toluolroute hergestellte und nur mit Schwefel infiltrierte Kathode. Die Schwefelpartikel, die nach der Herstellung auf der Oberfläche zu erkennen waren (Abbildung 4.30b), wurden umgewandelt und das Gewebe erscheint nun wie im Ausgangszustand. Lediglich bei näherer Betrachtung sind schweflig gelbe Ansammlungen zu erkennen (Abbildung 4.41b).

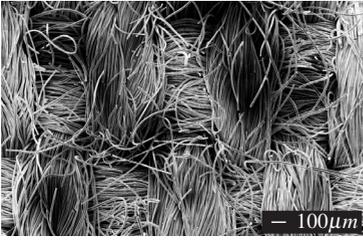
Die Kathoden, denen Ruß zugegeben wurde, zeigen ein komplett anderes Bild. Wie in Abbildung 4.41c und 4.41d zu erkennen ist, ist nach 30 Zyklen eine deutliche Deckschicht auf dem Gewebe vorzufinden. Die Dicke der Schicht korreliert dabei mit der Menge an eingebrachtem Ruß. Wurde ein hohes Schwefel-Ruß-Verhältnis (9:1) gewählt, so sind einzelne dichte Inseln sichtbar, jedoch bleibt das Gewebe dazwischen noch gut zu erkennen (Abbildung 4.41c). Wird der Rußanteil auf ein Verhältnis von 7:3 gesteigert, so ist die durch die Schicht bedeckte Fläche bereits deutlich größer (Abbildung 4.41d). An einigen Stellen ist das Gewebe nur zu erkennen, weil die Deckschicht an diesen Stellen vermutlich durch das Auseinanderbauen und Spülen der Kathode zerstört wurde. Die Korrelation der Schichtausbildung mit dem Rußanteil lässt darauf schließen, dass es sich bei den Ablagerungen um Ruß handelt. Der Ruß sammelt sich aber auch ohne Zyklisierung an der äußeren Grenzfläche des Gewebes an, wenn auch nur in sehr geringem Ausmaß wie es in Abbildung 4.41e zu erkennen ist. Diese zeigt eine unzyklisierte Kathode nach einer Ruhephase von 20 Tagen. Diese Resultate deuten auf einen diffusionskontrollierten Effekt hin,

der durch ein Zyklieren verstärkt werden kann. In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss der Schwerkraft auf die Rußabscheidung auf der Kathode untersucht. So wurde in Bezug auf die Gewichtskraft das Lithium einmal oberhalb und einmal unterhalb der Kathode platziert. Einmal wirkte die Gewichtskraft also von der Kathode Richtung Anode und einmal in die umgekehrte Richtung. Unabhängig davon, ob Lithium oberhalb oder unterhalb der Kathode eingebaut wurde, bildete sich an der Oberfläche des Gewebes eine Rußschicht aus. Also bei beiden Zellen auch entgegen der Schwerkraft. Ein Einfluss der Lage der Zelle in Bezug auf die Gewichtskraft ist also auszuschließen.

Die Aufnahmen der mit einem Schlicker infiltrierten Gewebekathoden zeigen auch nach 30 Zyklen keine strukturellen Unterschiede (Abbildung 4.41f) gegenüber den unzyklierten Kathoden (Abbildung 4.30e). Die zu Beginn auf dem Gewebe ausgebildete Schicht bleibt weitgehend erhalten, dabei spielt es keine Rolle, ob die Oberfläche der Kathode der Lithiumanode zu- oder abgewandt ist. Teilweise sind Abplatzungen an der Oberfläche zu erkennen: Ob es sich dabei um eine Exfolierung oder einen Effekt der Präparation handelt, kann nicht sicher festgestellt werden. Die starke Abnahme der Kapazität muss bei dieser Art der Kathodeninfiltration andere Ursachen haben, als bei den binderfreien Gewebeelektroden.

Die Lithiumanoden wurden nach 30 Zyklen mit DME abgespült und innerhalb der Glovebox abfotografiert. Auf der Oberfläche der Anode ist bei Verwendung einer Gewebekathode ohne Ruß eine gräulich-schwarze Verfärbung zu erkennen (Abbildung 4.42a). Wird dem System Ruß beigefügt, so bildet sich eine dicke graue Schicht auf der Lithiumanode aus, unabhängig davon, ob Binder hinzugegeben wurde oder nicht (Abbildung 4.42b). Bei den Kathoden mit Schwefel-Ruß-Verhältnis von 7:3 sind die Anoden so spröde und instabil, dass sie beim Auseinanderbauen direkt zerfallen. Teilweise ist nur noch die besagte gräulich-schwarze Schicht zu finden und das Lithium komplett verbraucht.

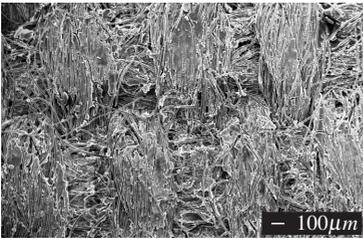
In dem Röntgendiffraktogramm der Lithiumanode einer Zelle mit 30 % Ruß ist deutlich ein breiter Peak der amorphen Rußphase zu erkennen (Abbildung 4.42c). Daraus lässt sich schließen, dass Ruß von der Kathode zur Anode gewandert sein muss. Bei einer Porenweite des Separators von 64 nm und einer abgeschätzten Primärpartikelgröße von $d_s < 50\text{ nm}$ können die Rußpartikel durch den Separator diffundiert sein, auch ein Weg am Separator vorbei ist möglich. Neben vielen weiteren Peaks, die typischerweise den Bestandteilen der SEI zugeordnet werden können [7], sind auch Li_2S -Reflexe auf der Anode zu finden.



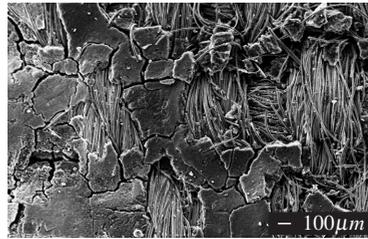
(a) Gewebekathode, über Toluolroute nur mit Schwefel infiltriert, nach 30 Zyklen



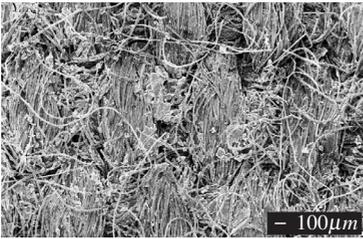
(b) Gewebekathode, über Toluolroute nur mit Schwefel infiltriert, nach 30 Zyklen, Nahaufnahme



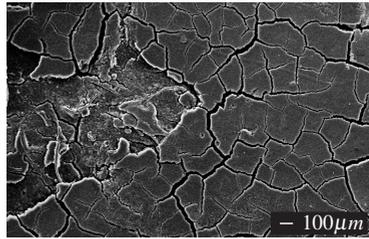
(c) Gewebekathode mit 10 % Rußanteil in der Toluollösung, nach 30 Zyklen



(d) Gewebekathode mit 30 % Rußanteil in der Toluollösung, nach 30 Zyklen



(e) Gewebekathode mit 20 % Rußanteil in der Toluollösung, nach 20 Tagen in Leerlaufspannung



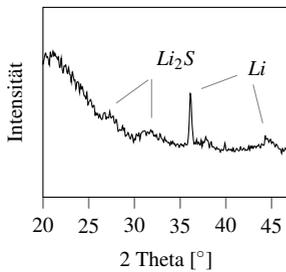
(f) Gewebekathode mit einem Schlicker infiltriert, nach 30 Zyklen

Abbildung 4.41: REM-Aufnahmen von Geweben, die über verschiedene Routen hergestellt wurden, nach deren Zyklisierung mit C/10 bzw. einer langen Ruhephase. Es wurden jeweils $10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ eingesetzt und die zyklisierten Zellen sind im entladenen Zustand dargestellt.



(a) Lithiumanode aus einer Zelle, deren Kathode mit reinem Schwefel hergestellt wurde.

(b) Lithiumanode aus einer Zelle, deren Kathode mit 30 % Rußanteil hergestellt wurde.



(c) Röntgendiffraktogramm einer Lithiumanode aus einer Zelle, deren Kathode mit Schwefel und Ruß (30 %) infiltriert war.

Abbildung 4.42: Optische Aufnahmen und Röntgendiffraktogramm von Lithiumanoden aus Zellen mit Gewebekathoden. Die Gegenelektroden wurden jeweils über die Toluolroute hergestellt.

5 Diskussion

Die im vorherigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse für die einzelnen Kathodentypen werden im Folgenden bezüglich der Entladekurve und Entladekapazität diskutiert und für die Entwicklung eines Reaktionsmodells miteinander verknüpft. Darüber hinaus wird der Einfluss der spezifischen Oberfläche und der elektrischen Leitfähigkeit auf die maximal erreichbare Kapazität erläutert und daraus Modelle für den möglichen inneren Aufbau der Kathoden abgeleitet. Zuletzt werden die Aspekte Zyklenstabilität und Alterung diskutiert.

5.1 Entladekurve und Entladekapazität

Die Entladekurve einer Lithium-Schwefel-Zelle besitzt zwei Entladespannungsplateaus. Während des oberen bis zu Beginn des unteren tritt die Phasenreaktion fest-flüssig auf, außerdem findet gleichzeitig eine Verkürzung der Polysulfidketten statt [2]. Die Produkte dieser Reaktionen (Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4) besitzen eine hohe bis mittlere Löslichkeit und speziell die Flüssig-Flüssig-Phasenreaktion weist eine hohe Reaktionskinetik auf. Im Verlauf des unteren Spannungsplateaus geht die Löslichkeit für Polysulfide mit den Phasenreaktionen flüssig-fest weiter zurück, auch findet eine Festkörperreaktion gemäß $2Li_2S_2 + 4e^- + 4Li^+ \rightarrow 4Li_2S$ statt und die Reaktionskinetik wird niedriger (siehe dazu Kapitel 2.2).

Die eigenen XRD-Messungen (Abbildung 4.29) zeigen zu Beginn des unteren Entladespannungsplateaus einen Li_2S -Peak, d. h. hier beginnt die Kristallisation von Lithiumsulfid und damit der Übergang von der flüssigen zur festen Phase. Das Zwischenprodukt Li_2S_2 welches auch kristallin sein soll, konnte bisher noch nicht stichhaltig nachgewiesen werden.

Am Ende der Entladung ist die Intensität des Li_2S -Reflexes weiter angestiegen, d. h. beide Reaktionen (flüssig-fest und fest-fest) haben vermehrt stattgefunden. Bei den Modellkathoden wird dies durch eine erkennbare Schicht auf den Kanalwänden ersichtlich (Abbildung 4.12b). Die EDX-Analyse diese Schicht zeigt einen deutlichen Schwefelpeak und weist so auf Lithiumsulfid hin, was in einer anschließenden XRD-Messungen bestätigt werden konnte (Abbildung 4.13). Außerdem wurde auf der Gegenelektrode, der Anode, ebenfalls Lithiumsulfid nach Entladung der Zelle detektiert (Abbildung 4.42c und A.8). Das Auftreten einer Lithiumsulfid-Schicht auf der Anodenseite kann als Indiz für die Existenz des Shuttle-Mechanismus gesehen werden.

Den XRD-Messungen zufolge konnte nach einer langen Ruhephase vor Entladung der Zelle kein Schwefel in der Kathode detektiert werden. Da in der unzyklierten Kathode jedoch Schwefel vorhanden war (Abbildung 4.29), muss der erste Phasenübergang fest-flüssig bereits vor der Entladung stattgefunden haben. Zellen, die eine Ruhephase von 4 h (Standardruhephase vor Entladung: 2 h) erfahren haben, zeigten kein oberes Entladungsplateau und lieferten dementsprechend eine geringere Kapazität bei der ersten Entladung. Bei der zweiten Entladung trat dieses obere Spannungsplateau jedoch auf und auch die entladene Kapazität stieg an, wie beispielsweise in Abbildung 4.23a und Abbildung A.6 zu erkennen. Auch bei den folgenden Entladungen war dieses obere Spannungsplateau immer vorhanden. Mit dessen Auftreten wird beim Entladen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ausgehend von kristallinem Schwefel eine Fest-Flüssig-Reaktion gemäß $S_8 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S_8$ assoziiert.

Auch nach der Ladung der Zellen trat kein Schwefelreflex im Röntgendiffraktogramm auf, obwohl gegen Ende der Ladung eine starke Spannungserhöhung stattgefunden hat, was im Allgemeinen mit einer Bildung von Schwefel korreliert wird [77]. Dieses Nichtauftreten des Schwefelreflexes nach der Ruhephase und im geladenen Zustand kann allerdings dem Umstand einer langen Ruhephase und einer entsprechend geringen Schwefelmenge vor der Strukturanalyse geschuldet sein. Entsprechend

gleichen sich die Diffraktogramme nach Ladung und nach der Ruhephase bzw. vor der ersten Entladung. Bei der zweiten Entladung tritt das erste Plateau wieder auf, welches mit einer fest-flüssig Phasenreaktion bzw. mit einer Verkürzung der Polysulfidketten von Li_2S_8 zu Li_2S_6 einhergeht (Kapitel 2.2.3).

Im Verlauf der Experimente wurde weiterhin festgestellt, dass Zellen mit Folienkathoden und einer Elektrolytmenge $< 10 \mu l/mg_S$ bei der ersten Entladung immer ein oberes Spannungsplateau aufwiesen, egal wie lange die Ruhephase zuvor war (Abbildung A.7). Bei geringer Elektrolytmenge wird folglich nicht der ganze Schwefel schon vor Beginn gelöst, sondern erst im Laufe der Entladung. Dieser Einfluss der Elektrolytmenge konnte auch bei der Herstellung separater Polysulfid-Lösungen beobachtet werden. Wird mit Schwefel und Lithiumsulfid eine Polysulfid-Lösung mit einer Konzentration analog der Elektrolytmenge von $10 \mu l/mg_S$ angesetzt, so wird nicht der ganze Schwefel gelöst und es ist auch nach mehreren Tagen noch immer kristalliner Schwefel in der Lösung mit bloßem Auge zu erkennen (Abbildung A.11). Die Sättigung des Elektrolyten mit Polysulfiden ist also erreicht. Zellen mit dieser Elektrolytmenge zeigten eine höhere Abhängigkeit von der C-Rate bzw. lieferten bei gleicher C-Rate geringere Kapazitäten als Zellen mit höherer Elektrolytmenge (Abbildung 4.21). Da der Übergang der flüssigen in die feste Phase kinetisch limitiert ist, kann die höhere C-Raten-Abhängigkeit durch einen unterschiedlichen Anteil an gelöstem Schwefel vor dem galvanostatischen Batterietest erklärt werden: Bei Zellen mit hoher Elektrolytmenge wird die Elektrolytsättigung nämlich nicht erreicht, der gesamte Schwefel kann nach Zusammenbau bzw. mit Beginn der Entladung gelöst werden und ausgehend von der flüssigen Li_2S_8 -Phase zur Li_2S_2 - bzw. Li_2S -Phase reagieren. Dadurch entfällt bei Zellen mit $\geq 10 \mu l/mg_S$ die kinetische Limitierung durch Übergang der festen in die flüssige Phase und es wird ein äußerst geringer Einfluss gegenüber der C-Rate beobachtet. Bei Zellen mit geringerer Elektrolytmenge kommt es nicht zur Lösung des gesamten Schwe-

fels zu Beginn der Entladung. Der nicht gelöste Schwefel kann erst gelöst werden, wenn der Elektrolyt nicht mehr gesättigt ist, was aufgrund des Ausfalls von kristallinem Li_2S_2 bzw. Li_2S während des zweiten Entladungsplateaus erreicht wird.

Noch ausgeprägter wird dieser Effekt bei den laserstrukturierten Modellkathoden. Bei niedriger Elektrolytmenge und entsprechend hoher Schwefelmasse in der Kathode reichen selbst 50 h nicht aus, um den Schwefel komplett umzusetzen. Nach dieser Zeitspanne ist noch unverbrauchter Schwefel in der Zelle zu finden, wie Abbildung 4.12 verdeutlicht. Auch bei den Gewebekathoden zeigte sich dieser Zusammenhang von C-Rate, Elektrolytmenge und erreichbarer Kapazität. So zeigten Zellen, die mit $5 \mu l/mg_S$ und C/30 zyklisiert wurden (Abbildung 4.37) die gleichen Kapazitäten, wie jene, die mit $10 \mu l/mg_S$ befüllt und C/10 zyklisiert wurden (Abbildung 4.38b).

Neben diesem Effekt spielt bei der Abhängigkeit der C-Rate die vergleichsweise hohe Dicke der Gewebekathoden von $600 \mu m$ eine entscheidende Rolle. Wie Cheon et al. [15] und Ryu et al. [100] bereits zeigten, ist die Diffusion des Elektrolyten in die tieferen Bereiche der Elektrode bei einer hohen C-Rate der limitierende Faktor bezüglich der Schwefelausnutzung. Die in dieser Arbeit untersuchten $600 \mu m$ dicken Gewebekathoden zeigten ebenfalls eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber der C-Rate (Abbildung 4.34), wobei die mit einem Rakelspalt von $300 \mu m$ hergestellten Folienkathoden eine höhere Abhängigkeit als die dünneren Kathoden zeigten (Abbildung 4.23). Außerdem ist bei diesen Kathoden insgesamt die spezifische Kapazität geringer als bei den mit $200 \mu m$ Rakelspalt hergestellten Exemplaren. Einen entsprechenden Einfluss der Kathodendicke haben Cheon et al. [15] ebenfalls nachgewiesen.

5.2 Mikro-Shuttle

Mit Hilfe des beschriebenen Effektes der Elektrolytmenge auf die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladerate und der Beobachtung der Spaltausbildung lässt sich ein Modell zur Funktionsweise der laserstrukturierten Modellkathoden erstellen. Dieses soll als Modell des Mikro-Shuttles bezeichnet werden und gilt im Prinzip für alle partikulären Schwefelkathoden mit Flüssigelektrolyt, deren Schwefelpartikelgröße im μm -Bereich liegt. In Abbildung 5.1a ist der Schnitt durch eine Modellkathode schematisch dargestellt. Zu Beginn der Entladung stehen Schwefel und Kohlenstoff in direktem Kontakt, die Drei-Phasen-Kontaktlinie (Reaktionslinie) verläuft in der Abbildung senkrecht zur Zeichnungsebene. Bei Entladung findet die Reaktion an den Drei-Phasen-Kontakten an der Kanalwand entlang in Richtung des Inneren der Probe statt und es entsteht eine Lücke zwischen Schwefel und Graphit (Abbildung 5.1b). Eine solche Lücke war auch beim Modellsystem Schwefeltropfen zu finden. Sowohl vom Randbereich als auch vom Bereich der eingebrachten Probe ging eine Lückenbildung ins Innere der Kerbe aus (Abbildung 4.14c und 4.14d).

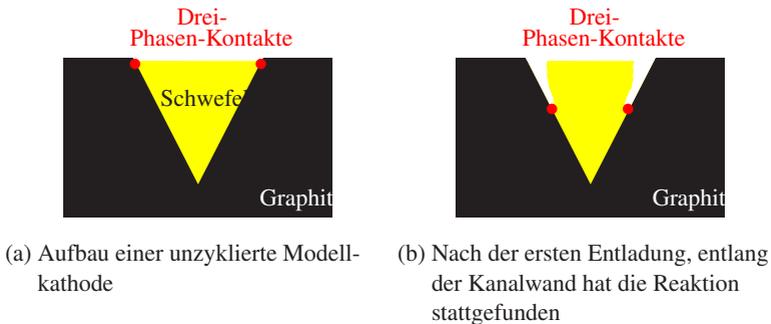


Abbildung 5.1: Laserstrukturierte und mit Schwefel gefüllte Modellkathode im Schnitt, schematisch. In rot sind jeweils die Drei-Phasen-Kontakte dargestellt, an denen die Reaktion von Schwefel mit Lithium-Ionen und Elektronen zum Polysulfid stattfindet.

Nach ausreichender Entladetiefe oder Zyklenzahl besitzen der Schwefel und Kohlenstoff keine gemeinsame Grenzfläche mehr. Eine direkte Reduktion des Schwefels durch Reaktion mit Lithium-Ionen und Elektronen zu einem Li_2S_8 -Polysulfid kann also nicht mehr direkt stattfinden. Ein weiteres Ausnutzen des Schwefels ist nur möglich, wenn er in Form des bekannten Shuttle-Mechanismus kontaktiert wird. Dazu reagiert ein kurz-kettiges Polysulfid, welches im Lauf der Entladung bereits gebildet wurde, mit Schwefel an dessen freier Oberfläche unter Erhöhung der Oxidationszahl des Schwefels zu einem langkettigen Polysulfid. Dieses diffundiert nun an die Grenzfläche Elektrolyt-Kohlenstoff und kann dort unter Aufnahme von Lithium-Ionen und Elektronen seine Kette wieder verkürzen. Wie Abbildung 5.2 verdeutlicht, ist der Drei-Phasen-Kontakt zu zwei Zwei-Phasen-Kontakten – Schwefel-Elektrolyt und Elektrolyt-Graphit – geworden. Der geschlossene Mikro-Shuttle sorgt dabei für den Materialtransport zwischen diesen Zwei-Phasen-Kontakten. Der Unterschied zum bereits geschilderten Shuttle-Mechanismus (Kapitel 2.2.4) besteht darin, dass die benötigten Elektronen nach wie vor über den äußeren Stromkreislauf – und damit den elektrischen Verbraucher – fließen und durch den Mikro-Shuttle selbst kein Verlust an aktivem Schwefel auftritt. Das Endprodukt Li_2S ist elektrisch isolierend und kann nicht für einen Elektronentransport zwischen dem Schwefel und dem Elektronenleiter sorgen, selbst wenn die Lücke im Kanal komplett damit aufgefüllt werden würde. Dieser Mikro-Shuttle gilt prinzipiell, sobald die Entfernung zwischen elektronenleitender Phase und Schwefel für eine Übertragung der Elektronen durch den Elektrolyten zu groß ist. Gleichzeitig bedeutet diese Erkenntnis aber auch, dass immer Elektrolyt auf der Kathodenseite vorhanden sein muss, um das Funktionieren einer Schwefelkathode bei entsprechender Schwefelpartikelgröße zu gewährleisten.

Mittels der Kanalgeometrie lässt sich für jede Kanalstruktur eine maximaler Abstand des Schwefels von der Kanalwand abschätzen. Dieser maximale Abstand (Pfeile in Abbildung 5.3a) ist in der Mitte des Kanals (●), direkt an der Kontaktstelle des Schwefels zum Elektrolyten finden.

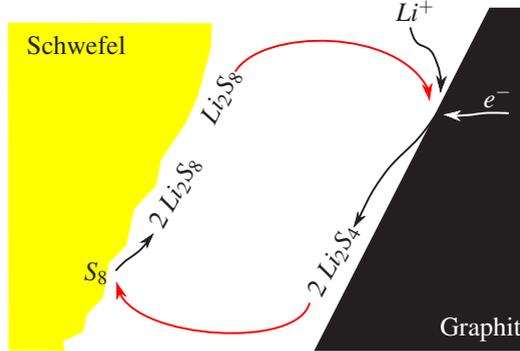
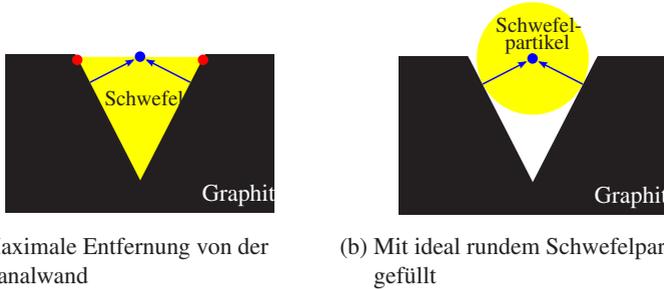


Abbildung 5.2: Modell des Mikro-Shuttles. Der Drei-Phasen-Kontakt wird zu zwei Zwei-Phasen-Kontakten (Schwefel-Elektrolyt und Elektrolyt-Graphit). Die für die Verkürzung der Polysulfidketten benötigten Elektronen werden an der Kathode ausgetauscht.

In Abbildung 5.4 ist die spezifische Kapazität der ersten Entladung gegen diese maximale Entfernung von der Kanalwand aufgetragen. Bei einem Strom entsprechend einer C-Rate von $C/30$ erlaubt eine Entfernung von $\approx 12 \mu\text{m}$ eine Ausnutzung des Schwefels zu 55 %. Wird diese Entfernung auf ein ideal rundes Partikel übertragen (Abbildung 5.3b), welches dann einen Durchmesser von $24 \mu\text{m}$ hätte, so könnten bei einer monomodalen Partikelverteilung $24 \mu\text{m}$ große Partikel zu 55 % ausgenutzt werden. Diese maximal erreichte Kapazität der Modellkathoden liegt mit $\approx 920 \text{mAh/g}_S$ im Bereich der Fehlertoleranz der Folienkathoden (Abbildung A.4), deren Schwefelpartikel einen d_{50} von $27 \mu\text{m}$ hatten.

Obwohl diese Werte für die Kapazität recht gut miteinander übereinstimmen, spielt der gefundene Mikro-Shuttle bei den Folien- und Gewebekathoden vermutlich nur eine geringe Rolle. Bei Verwendung einer Feder ermöglichen es der Binderanteil in den Folienkathoden bzw. die poröse Struktur des Gewebes die Kathode mechanisch zu komprimieren. Geringere Kanengeometrien zur Verringerung der Entfernung zur Kanalwand und somit zur Verkleinerung der gedachten Partikel waren mit dem eingesetzten Lasersystem jedoch nicht möglich.



(a) Maximale Entfernung von der Kanalwand (b) Mit ideal rundem Schwefelpartikel gefüllt

Abbildung 5.3: Laserstrukturierte und mit Schwefel gefüllte Modellkathode im Schnitt, schematisch. In rot sind die Drei-Phasen-Kontakte dargestellt. In blau die maximale Entfernung des Schwefels von der Kanalwand.

5.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche

Neben der Anzahl der Drei-Phasen-Kontakte hat die spezifische Oberfläche der Kathode einen großen Einfluss auf die erreichbare Kapazität. Steht pro Aktivmasse Schwefel eine größere freie Kohlenstoffoberfläche für die Reaktion der langkettigen Polysulfide und die Nukleation des Lithiumsulfids zur Verfügung, so steigt auch die spezifische Kapazität an. Besonders gut ist das bei den Modellkathoden in Abbildung 4.10 zu sehen. Aber auch bei den Folienkathoden lässt sich dieser Zusammenhang beobachten (Abbildung 5.5a). Um den Einfluss der SEI-Bildung auszuschließen, ist in der Abbildung die Kapazität des zweiten Zyklus angegeben. Da Adsorption- und Keimbildungsvorgängen die Kapazität beeinflussen wurden die Zellen mit einer niedrigen C-Rate von $C/10$ zyklert.

Wie in Abbildung 5.5a dargestellt ist, steigt mit zunehmender freier Oberfläche die spezifische Kapazität bis zu einem Wert von $35 \text{ m}^2/\text{mgs}$ an. Nimmt die Oberfläche über diesen Wert hinaus zu, so hat dies keine weitere Kapazitätssteigerung zur Folge. Bei Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch Verwendung von Graphitgeweben ist keine höhere Schwefelausnutzung möglich, wie Abbildung 5.5b verdeutlicht.

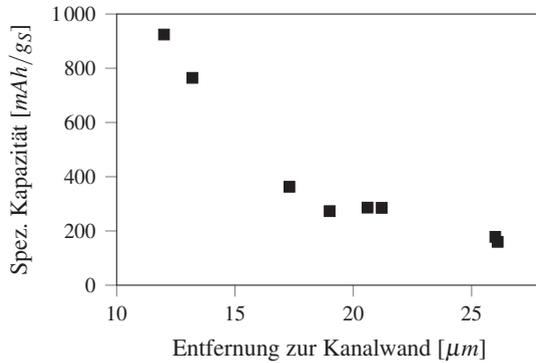
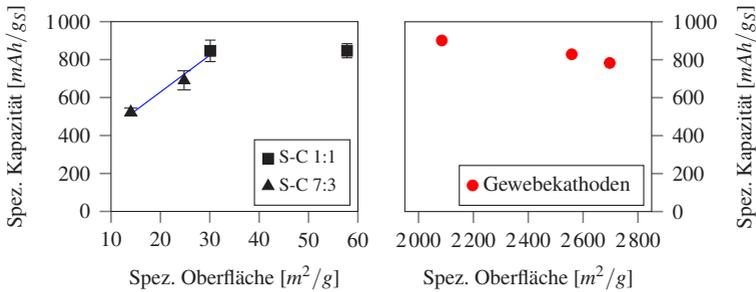


Abbildung 5.4: Spezifische Kapazität der ersten Entladung von Modellkathoden mit unterschiedlicher Kanalbreite, aufgetragen gegen die maximale Entfernung des Schwefels von der Kanalwand. Die Entladerate betrug C/30.

Die höchsten Kapazitäten der Gewebekathoden lagen für den zweiten Zyklus jeweils unter 1000 mAh/g_S und damit nur wenig über denen der Folienkathoden. Für den ersten Zyklus erreichten sowohl die Folien- als auch die Gewebekathoden Kapazitäten über 1000 mAh/g_S . Das bedeutet, dass auch bei einer Vergrößerung der Oberfläche weit über den Wert von $35 \text{ m}^2/\text{g}_S$ hinaus, keine höhere Schwefelausnutzung möglich ist.

In der XRD-Messung der Folienkathoden ist nach der ersten Entladung kein kristalliner Schwefel mehr zu finden (Abbildung 4.29). D. h. der Wert von $\approx 1000 \text{ mAh/g}_S$ beim ersten Entladen entspricht einer Nutzung des Schwefels in einem Umfang von 60 %, die restlichen 40 % werden im Elektrolyten gelöst bzw. durch Nebenreaktionen und den Aufbau der SEI schon beim ersten Entladen verbraucht. Bei einer vergleichsweise hohen Elektrolytmenge von $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ wurde beobachtet, dass Teile des Elektrolyten immer im Bereich der Feder (Abbildung 3.3), also hinter dem Stromableiter zu finden waren und somit vermutlich nicht an der Reaktion zwischen den Elektroden teilgenommen haben. 60% Schwefelausnutzung im ersten Zyklus sind daher als obere Grenze zu sehen.



(a) Werte der Folienkathoden mit 15 % Binder und unterschiedlichem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis, Zellen mit C/10 zyklert (b) Kapazität von Gewebekathoden mit unterschiedlichem Rußanteil, Zellen mit C/30 zyklert

Abbildung 5.5: Einfluss der freien Oberfläche auf die spezifische Kapazität verschiedener Kathodentypen. Gezeigt ist jeweils die Kapazität des zweiten Zyklus.

Wird für die Folienkathoden die zur Verfügung stehende Oberfläche auf einen Wert nahe null linear extrapoliert (Regressionsgerade in Abbildung 5.5a), so wäre noch eine spezifische Kapazität von 245mAh/g_S erreichbar. Das bedeutet, dass allein durch Reaktion von flüssigen Polysulfiden, unter Reduktion der Kettenlängen immerhin knapp 15 % Schwefel ausgenutzt werden können. Dieser Wert liegt nach Jung und Kim [54] hinter dem Ende des oberen und vor Beginn des unteren Entladespannungsplateaus. Mit Beginn des unteren Plateaus beginnt die kristalline Abscheidung von Li_2S_2 bzw. Li_2S . Dafür ist eine entsprechende Oberfläche erforderlich.

Für die Gewebekathoden bedeutet das Ergebnis von $\approx 1000 \text{mAh/g}_S$, dass die Mikro- und Mesoporen mit ihren Porengrößen $< 50 \text{nm}$, die für die hohe Oberfläche des Gewebes verantwortlich sind, keine Steigerung der Kapazität durch eventuelle Adsorption der Polysulfide zur Folge haben. Trotzdem ist die Gewebekathode aufgrund der hohen erzielbaren Schwefelbeladungen weiterhin attraktiv.

5.4 Einfluss der elektronischen Leitfähigkeit

Die verschiedenen Ausgangsmaterialien der Folienkathoden haben nicht nur einen Einfluss auf die BET-Oberfläche der Kathoden, sondern auch auf die elektronische Leitfähigkeit der Kathodenschicht (Abbildung 4.19). In Abbildung 5.6 ist die mit der Vier-Punkt-Methode gemessene elektrische Leitfähigkeit gegen die Kapazität der zweiten Entladung für C/10 zyklerte Zellen aufgetragen. Eine steigende elektrische Leitfähigkeit hat zunächst eine Erhöhung der Kapazität zur Folge. Ab einem Wert von $\approx 75 \text{ S/m}$ lässt dieser positive Einfluss nach, die Kapazität steigt nicht weiter an und erreicht einen fast konstanten Wert. Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 scheint die Leitfähigkeit also keinen Einfluss auf die Kapazität zu haben, diese scheint ihr Maximum erreicht zu haben. Kathoden mit einem Verhältnis von 7:3 erzielen mit steigender Leitfähigkeit zwar höhere Kapazitäten, insgesamt liegen die Werte aber deutlich unter denen der 1:1-Kathoden. Zur Ermittlung der Werte für die spezifische Kapazität sowie für die elektrische Leitfähigkeit wurden das Mittel aus mindestens drei Messungen gebildet.

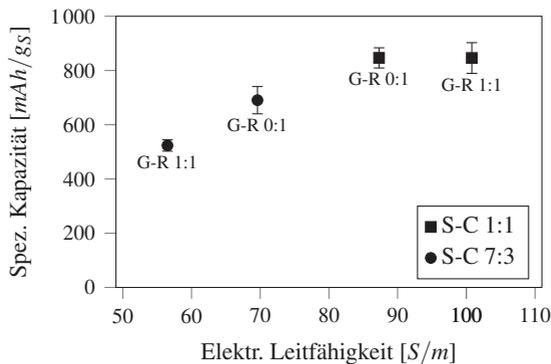


Abbildung 5.6: Die spezifische Kapazität der zweiten Entladung gegen die elektrische Leitfähigkeit für die verschiedenen Zusammensetzungen der Folienkathoden mit 15 % Binder aufgetragen.

Wie in Abbildung 4.19 erkennbar ist, steigt bei Austausch des Rußes durch Graphit und bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 die elektrische Leitfähigkeit an, für ein Verhältnis von 7:3 fällt sie hingegen ab. Die plättchenförmige Struktur des eingesetzten Graphits wird gut in Abbildung 4.4a ersichtlich. Die Plättchen bestehen aus parallel zueinander verlaufenden Schichten, Basalebene genannt. Diese Ebenen bestehen aus kovalent gebundenen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Entlang einer solchen Ebene ist die Bindungsenergie um ein Vielfaches höher als zwischen benachbarten Ebenen. Daraus resultiert eine starke Anisotropie. Die Struktur des Rußes hingegen (Abbildung 4.4b) wird aus kettenförmigen Agglomeraten gebildet, deren Primärpartikelgrößen im nm -Bereich liegen. Diese weitverzweigten Aggregate ermöglichen eine Leitfähigkeit des Rußes, die zwar deutlich unter der des Graphits liegt, jedoch nicht so anisotrop wie die des Graphits ist. Obwohl Ruß durch den elektrisch besser leitenden Graphit ersetzt wird, fällt die Leitfähigkeit der Kathodenschicht für die 7:3-Schwefel-Kohlenstoff-Zusammensetzungen ab. Mit diesen Erkenntnissen lässt sich ein Modell für die Struktur der Kathode erstellen. In Abbildung 5.7 sind zunächst die reinen Volumenverhältnisse für die verschiedenen Zusammensetzungen der Folienkathoden graphisch dargestellt.

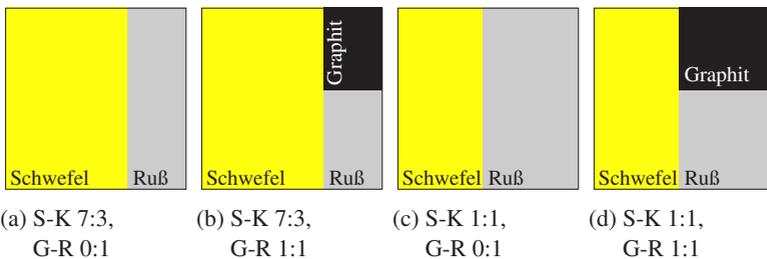


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Volumenverhältnisse für die verschiedenen Folienkathoden. Abgebildet sind nur die partikulären Bestandteile, nicht der Anteil des Binders. S-K steht dabei für das Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis, G-R für das Verhältnis Graphit zu Ruß.

Ist der Graphitanteil bezogen auf die ganze Kathode hoch (Abbildung 5.7d), so werden die höchsten Leitfähigkeitswerte erreicht. Dies kann damit erklärt werden, dass die Graphitpartikel die Perkolationschwelle überschreiten und ein für Elektronen leitfähiges Netzwerk bilden. Ist der Anteil des Graphits im Verhältnis zur gesamten Kathode gering (Abbildung 5.7b), so besteht eine kleinere Anzahl von Graphit-Graphit-Partikelkontakten und die Leitfähigkeit fällt ab. Gemäß diesen Erkenntnissen können die in Abbildung 5.8 skizzierten Modelle erstellt werden.

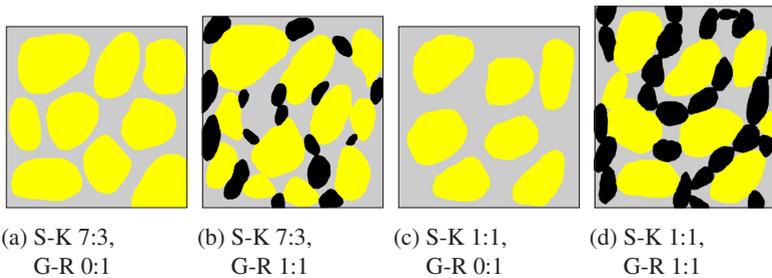


Abbildung 5.8: Modelle zur Morphologie der verschiedenen Kathoden. Ausgangspunkt sind die Volumenverhältnisse von Kohlenstoff und Schwefel, das Verhältnis von Graphit zu Ruß, die Erkenntnisse aus den Dickenmessungen und den Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit. In den grauen Bereichen sind Ruß, Binder und Poren enthalten.

Auch die Gewebekathoden zeigen, ähnlich den Folienkathoden, eine Erhöhung der spezifischen Kapazität bei Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 5.9), welche bei diesem Typ von Kathode nur über das Einbringen von Ruß in das Gewebe gesteigert werden kann. Mit Steigerung des Rußanteils steigt auch die Leitfähigkeit der Kathode an (Abbildung 4.32), wobei für die Einbringung des Schwefels über einen Schlicker lediglich Werte für die Leitfähigkeit im Bereich der Folienkathoden erreicht werden. In Abbildung 5.9 sind die erreichten Kapazitäten der Gewebekathoden gegen deren elektrische Leitfähigkeiten aufgetragen.

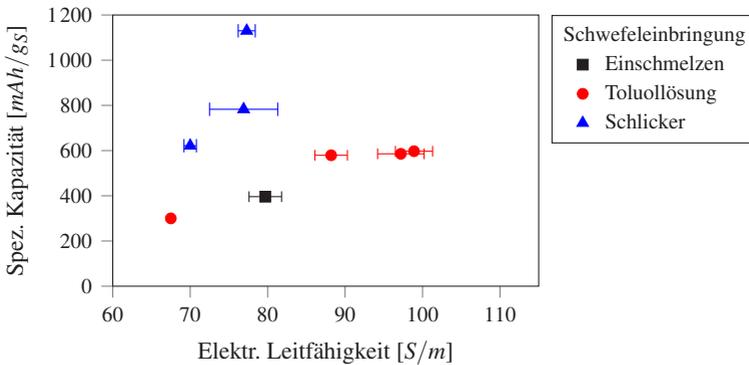


Abbildung 5.9: Elektrische Leitfähigkeit gegen die Kapazität der zweiten Entladung für Gewebekathoden, die über verschiedene Routen mit Schwefel infiltriert wurden.

Für das Gewebe, bei dem Schwefel eingeschmolzen wurde, wird eine Kapazität von 400 mAh/g_S bei der zweiten Entladung erreicht. Wird Schwefel über die Toluolroute in das Gewebe infiltriert, so sinkt die erzielte Kapazität auf 300 mAh/g_S ab. Erst durch das Einbringen von Ruß und einer damit verbundenen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit steigt die Kapazität auf einen Wert von 600 mAh/g_S an. Mit Erhöhung des Rußanteils steigt zwar die Leitfähigkeit der Gewebekathode an (Abbildung 4.32), jedoch hat dies keine beobachtbaren Auswirkung auf die Ausnutzung des Schwefels, die erzielten Kapazitäten für toluolinfiltrierte Gewebekathoden mit Ruß liegen während der zweiten Entladung alle bei $\approx 600 \text{ mAh/g}_S$. Aufgrund des Aufbaus der Testzellen und des damit verbundenen Zusammendrückens des Gewebes durch die Feder (ähnlich eines Schwammes) scheidet sich der Ruß, der nicht über einen Binder an das Gewebe angebunden ist, als Deckschicht auf dem Gewebe ab. Mit steigendem Rußanteil und Zyklenzahl tritt diese Deckschichtbildung verstärkt auf.

Wurde der Schwefel mittels eines Schlickers in das Gewebe infiltriert, steigt die Kapazität auf Werte $> 1000 \text{ mAh/g}_S$ an, welche im Bereich der

Folienkathoden liegen. Wie in Abbildung 4.30e zu sehen ist, bilden mit Schlicker infiltrierte Gewebe eine deutlich erkennbare Schicht auf dem Graphitgewebe aus, was die ähnlichen Werte für die Kapazität erklären könnte. In diesem Fall würde das Graphitgewebe lediglich als Elektronenableiter dienen. Der hohe Wert von 1130 mAh/g_S für die Kapazität einer mit Schlicker infiltrierten Probe in Abbildung 5.9 kann entweder auf eine inhomogene Infiltration zurückgehen oder aber der Schwefel im Innern der Probe wird durch das Auftreten breiter Risse und einer damit verbundenen besseren Durchdringung der Schicht durch Elektrolyt zu Beginn der Zyklenexperimente verstärkt ausgenutzt.

Die mit einem Schlicker infiltrierte Gewebe wurden hergestellt, um sie direkt mit den Folienkathoden vergleichen zu können. Dazu wurde ein Schlicker mit 15 % Binder und einem Schwefel-Ruß-Verhältnis von 1:1 so lange in das Gewebe eingestrichen, bis ein Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 analog zu den Folienkathoden erreicht war. Wie aus dem Vergleich der Kapazitätswerte für die Folienkathoden (Abbildung 5.6) und die mit Schlicker infiltrierte Gewebekathoden (Abbildung 5.9) hervorgeht, unterscheiden sich die erzielten Kapazitäten kaum voneinander. Somit scheint die größere Dicke von $800 \mu\text{m}$ der Gewebekathode im Vergleich zu $< 80 \mu\text{m}$ Dicke der Folienkathode fast keine Auswirkung auf den Anteil nutzbaren Schwefels zu haben. Wie bereits oben diskutiert ist der Hauptteil des Schlicker als Schicht auf dem Gewebe zu finden (Abbildung 4.30e). Folienkathoden und mit Schlicker infiltrierte Gewebekathoden unterscheiden sich also hauptsächlich in der Art des Stromableiters. Die Trocknungsrisse in der Schicht auf dem Gewebe und die Struktur des Gewebes selbst lassen eine bessere Durchdringung durch den Elektrolyten und somit bessere Ausnutzung der hinteren Bereiche der Beschichtung zu. Folglich verwundert es nicht, dass die dickeren Gewebekathoden initiale Kapazitätswerte in der gleichen Größenordnung der Folienkathoden erreichen. Die wesentlich höhere Beladung der Gewebe mit Schwefel wird jedoch durch eine starke Abnahme der Kapazität mit steigender Zyklenzahl

aufgewogen (Abbildung 4.39). Die Folienkathoden zeigen wesentlich geringere Abnahmen der Kapazitäten mit steigender Zyklenzahl (Abbildung 4.24b). Zu Beginn der Zyklensexperimente verhalten sich Folienkathoden und Gewebekathoden mit Schlicker also ähnlich, mit steigender Zyklenzahl tritt jedoch, wie bei anders infiltrierten Gewebekathoden auch, das Verhalten der schnellen Alterung auf.

Für die Folienkathoden lässt sich zusammenfassend folgender Einfluss der Leitfähigkeit und Oberfläche auf die spezifische Kapazität feststellen: Ist der Kohlenstoffanteil hoch, so verbessert eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit die erreichbare Kapazität nicht. Aufgrund der hohen Kohlenstoffmenge ist auch bei Ersetzen des Rußes durch Graphit noch genügend freie Oberfläche für die Adsorption der Polysulfide und Keimbildung des Lithiumsulfids vorhanden. Ist der Kohlenstoffanteil allerdings gering, so verschlechtert der Austausch von Ruß durch Graphit und einer damit einhergehenden Unterschreitung der Perkolationschwelle sowohl die Leitfähigkeit als auch den Wert der freien Oberfläche. Dies verringert die Kapazität.

Es lässt sich festhalten, dass Folienkathoden eine Mindestoberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Mindestleitfähigkeit von $\approx 75 \text{ S/m}$ besitzen müssen, um Anfangskapazitäten von $> 800 \text{ mAh/g}_S$ zu erreichen. Bei diesen Kapazitäten sind Schwefelbeladungen von $1\text{--}2,8 \text{ mgS/cm}^2$ möglich. Solen diese beispielsweise durch eine höhere Schichtdicke gesteigert werden, so hat dies gemäß Abbildung 4.23a sinkende Kapazitäten zur Folge.

Die weitere Steigerung der Schwefelbeladung gelingt durch die Verwendung von porösen Graphitgeweben. Jedoch tragen die sehr hohen BET-Oberflächen der verwendeten Gewebe nicht zu einer größeren Ausnutzung des Schwefels bei.

5.5 Zyklenstabilität, Alterung und Selbstentladung

Die Kapazitätsabnahme der Folienkathoden und die damit verbundene Degradation der Zellen war unerwarteterweise unabhängig von der Wahl der Ausgangsstoffe (Schwefel, Graphit, Ruß und Binder) und deren jeweiligen Anteilen in der Kathode.

Die Auswirkungen der Kathodenzusammensetzung sowie des Austausches der Anode bzw. Kathode auf die spezifische Kapazität einer Lithium-Schwefel-Zelle wurden in Kapitel 4.3.6 erläutert. Wurden in einer bereits zyklerten Zelle nur Elektrolyt nachgefüllt, so zeigten die Ergebnisse zunächst keinen Unterschied bezüglich der verbliebenen Ladungsmenge (SOC). Ein Öffnen der Zelle mit Demontage wirkte sich hingegen negativ auf die Kapazität der weiteren Zyklen aus. Bei langen Polysulfidketten (SOC = 100 %) war diese Demontage kritischer als bei kurzen Polysulfidketten (SOC = 0 %). Wird davon ausgegangen, dass beim Auseinanderbauen immer Elektrolyt mit darin gelösten Polysulfiden verloren geht, muss im geladenen Zustand (SOC = 100 %) eine größere Menge Schwefel als im entladenen Zustand (SOC = 0 %) in Form von Polysulfiden im Elektrolyten vorgelegen haben, da die Kapazität im geladenen Zustand nämlich stärker abnimmt als im entladenen Zustand.

Diao et al. [26] stellen bei ihren Untersuchungen fest, dass nach der Entladung (SOC = 0 %) ca. 20 % Schwefel im Elektrolyten gelöst vorliegen, nach dem Ladeprozess (SOC = 100 %) ca. 45 %. Als weiteres Indiz für eine hohe Polysulfidkonzentration bei einer geladenen Zelle können die XRD-Messungen in Abbildung 4.29 gesehen werden: Sowohl nach der anfänglichen Ruhephase als auch nach dem ersten Laden wurde kein Schwefel detektiert, d. h. er liegt in Form von langkettigen Polysulfiden gelöst im Elektrolyten vor. Mit der Bildung von Li_2S_2 bzw. Li_2S im entladenen Zustand ist Schwefel kristallin gebunden und damit die Konzentration von Schwefel im Elektrolyten (in Form von kurz-kettigen Polysulfiden) geringer.

Hinzufügen von Elektrolytflüssigkeit hat, wie bereits geschildert, keinen direkten Einfluss auf die entnehmbare Kapazität. Zum einen ist mit $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ genügend Elektrolyt im System vorhanden, so dass bereits der gesamte Schwefel gelöst ist und ein Verdünnen keinen weiteren Schwefel lösen kann; auch eine mögliche Änderung der Viskosität des Elektrolyten zeigt keinen Einfluss auf die Kapazität. Zum anderen wurde durch stattfindende Nebenreaktionen des Elektrolyten mit Lithium und Schwefel bzw. Polysulfiden bei einer Zyklenzahl von 20 vermutlich noch nicht so viel Elektrolyt verbraucht, dass das Nachfüllen einen Effekt zeigen würde. Allgemein entstehen Nebenprodukte nach der im Kapitel 2.4.2 angegebenen Reaktionsgleichung. In Tabelle 5.1 sind mögliche Reaktionsprodukte aufgelistet. Durch diese Nebenreaktionen wird nicht nur Elektrolyt, sondern auch Schwefel verbraucht.

	Reaktionsprodukte
Leitsalz	HCO_2Li Li_xSO_y Li_xCF_y LiF $Li_2NSO_2CF_3, Li_2NSO_2CF_3$
DOL	H_2CO_2Li H_2 $ROLi$ ($R = CH_3, CH_3CH_2, \dots$) $LiOCH_2CH_2(OCH_2)_nOX$ ($X = OLi, H, OR$)
DME	MeS_xLi $MeOLi$ CH_4 $CH_3O(CH)_2$

Tabelle 5.1: Übersicht über die möglichen Reaktionsprodukte des Elektrolyten mit Lithium und Schwefel bzw. Polysulfiden, nach [27, 79, 123, S. 68]

Das bei einer geringen Elektrolytmenge beobachtete Austrocknen der Zelle, wie es verstärkt bei Gewebekathoden vorkam, tritt bei einer Elektrolytmenge von $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ im untersuchten Zyklusraum nicht auf. Insgesamt zeigte sich durch Nachfüllen des Elektrolyten also nur der SOC-Effekt.

Obwohl bei Untersuchungen der Lithiumanode nach mehreren Zyklen eine deutliche Deckschicht auf dieser gefunden wurde (Abbildung 4.28), verbessert ein Tausch der Anode bei den Folienkathoden die nachfolgenden Kapazitäten nicht (Abbildung 4.25c). Die SEI scheint also bei den gewählten C-Raten noch eine genügend große Diffusionsgeschwindigkeit für Lithium-Ionen zu besitzen. Da in allen Zellen mit Lithiumüberschuß gearbeitet worden ist, war bei den gemessenen Zyklenzahlen noch ausreichend metallisches Lithium vorhanden, was erklären kann, dass der beobachtete Lithiumverlust durch SEI-Bildung die Kapazität nicht beeinflusste. Im Gegensatz zu den Folienkathoden steigt bei den Gewebekathoden die Kapazität beim Austausch der Anode an (Abbildung 4.40). Auf eine Interkalation des Lithiums in das Gewebe kann der Anstieg der Kapazität nicht zurückgehen. Zum einen findet eine Interkalation erst deutlich unterhalb von 1 V vs. Li^+/Li statt, zum anderen wurde beim Auseinanderbauen solcher Zellen teilweise eine mehrere μm -dicke Schicht auf der Anode festgestellt. In Zellen mit hohem Rußanteil war nur noch diese Schicht vorhanden. Die Degradation und letztendlich der Einbruch der Kapazität einer solchen Zelle kann daher auch auf die starke Deckschichtbildung auf der Anodenseite bei entsprechendem Verbrauch von Elektrolyt und Schwefel zurückgeführt werden. In Folge der Bildung dieser Schicht kommt es zu dem beobachteten Austrocknen der Gewebekathoden-Zelle.

Ist also genügend Lithium und Elektrolyt in der Zelle vorhanden hat die Korrosion der Anode keinen Einfluss auf die Kapazität.

Beim Tausch der Kathoden steigt die Kapazität der Zelle sowohl für Gewebe- als auch für Folienkathoden im darauffolgenden Zyklus auf die initialen Werte an (Abbildung 4.25b und 4.40). Da bei allen Zellen beim Tausch einer Komponente immer Elektrolyt nachgefüllt wurde, können auch beinahe ausgetrocknete Zellen wieder hohe Kapazitäten erreichen. Bei den Folienkathoden wurde zwar die initiale Kapazität wieder erreicht, allerdings wurde trotz vorhandenem Schwefel in Form von Polysulfiden im Elektrolyten keine höhere Kapazität erzielt. Eine mögliche Ursache

liegt in der begrenzten freien Oberfläche. So wurde durch den Tausch der Kathode zwar kristalliner Schwefel ins System eingebracht, jedoch keine neue Oberfläche für die Adsorptions- bzw. Keimbildungsvorgänge geschaffen. Die Kathoden, mit denen diese Experimente durchgeführt wurden, hatten eine spezifische Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}_S$ und liegen damit unter der geforderten Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}_S$. Der Einfluss der Oberfläche auf die Kapazität (Abbildung 5.5a) ist bei diesen Untersuchungen also der entscheidende Faktor.

Mit den gebrauchten Lithiumscheiben wurden in weiteren Experimenten neue Zellen aufgebaut und damit ein Tausch aller Zellkomponenten außer der Lithiumanode durchgeführt. Trotz gebrauchtem Lithium wurde für die entladene Zelle die initiale Kapazität erreicht, für die geladene Zelle jedoch nicht. Dieser Einfluss des SOC auf die Kapazität gleicht dem des Einbringens einer neuen Schwefelkathode. Insgesamt scheint also der Verbrauch des Schwefels höher als der des Lithiums zu sein.

Mit all ihren Nebenreaktionen können die beobachteten Vorgänge im Innern einer Lithium-Schwefel-Zelle die Ursache für den starken Schwefelverbrauch sein. Dazu zählt auch die irreversible Abscheidung von Li_2S . Auch Elazari et al. [29] stellen bei ihren Untersuchungen eine Abscheidung von Lithiumsulfid-Platten mit schlechter elektrischer Kontaktierung auf der Oberfläche der leitfähigen Matrix fest. Außerdem können sie nachweisen, dass das Verhältnis von leitender zu gesamter Oberfläche mit steigender Zyklenzahl zurückgeht, es also ähnlich der Exfolierung bei handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien zu einem Kontaktverlust größerer Bereiche kommt.

Hinweise auf Nebenreaktionen und permanente Deckschichtzerstörung und Neubildung können auch durch die Analyse der Coulombschen Effizienz gefunden werden. Wie in Abbildung 4.22b zu erkennen ist, steigt die Coulombsche Effizienz mit der Zyklenzahl an, d. h. der Unterschied zwischen entladener und beladener Kapazität (Gleichung (2.9)) wird mit fortschreitender Lebensdauer geringer, gleichzeitig fällt die Kapazität ab. Die

Steigerung der Coulombschen Effizienz bedeutet, dass weniger Schwefel während des vollen Zyklus verloren geht. Schwefel kann bei der in Teilen immer wieder stattfindenden Neubildung der SEI-Schicht (Passivierungsschicht) und anderen parasitären Effekte (beispielsweise der Bildung von unerwünschten Schwefelverbindungen, Tabelle 5.1) verbraucht werden. Das Abfallen der Kapazität bedeutet, dass weniger Schwefel elektrochemisch aktiv ist. Bei gleichbleibendem Ladestrom bedeutet eine geringere Schwefelmasse, dass die Zelle mit höherer C-Rate geladen wird. Eine geringere Schwefelmasse bzw. höhere C-Rate führen gemäß Gleichung (2.11) zu einem geringeren Lade-Shuttle-Faktor und damit möglichen Shuttlestrom.

Der eventuelle Rückgang der Schichtbildung durch Passivierung und die Verringerung des Lade-Shuttle-Faktors führen beim Laden zu einem geringeren Energieverlust in der Zelle und damit zu einer Erhöhung der Coulombschen Effizienz mit zunehmender Zyklenzahl.

Zuletzt wird nun ein Blick auf die Selbstentladung von Lithium-Schwefel-Zellen geworfen. Für die hohe Selbstentladung [77, 96, 97] ist der in Kapitel 2.2.4 beschriebene Shuttle-Mechanismus verantwortlich, der für einen konstanten Transport von Schwefel in Form von Polysulfiden zwischen den Elektroden sorgt.

Bei den eigenen Untersuchungen konnte nach 30 Tagen eine Kapazität von 80 % der zuletzt entladenen Kapazität erreicht werden (Abbildung 4.26). Dieser Wert liegt im Bereich der von Ryu et al. [97] ermittelten Werte für die Selbstentladung von 16–41 % pro Monat und deutlich über dem für Lithium-Ionen-Batterien (1–5 %/Monat, [22]). Bei einer geladenen Zelle ist der Kapazitätsverlust durch die Ruhephase höher als der Kapazitätsverlust bei einer entladenen Zelle. Liegt der Schwefel in langen Polysulfidketten bzw. teilweise kristallin vor, so kommt es nach Mikhaylik und Akridge [77] zu höheren Werten des Shuttle-Faktors (Gleichung (2.11)) und damit zu einer höheren Selbstentladung. Auch Zhang [149] weist auf den höchsten Redox-Shuttle im oberen Entladespannungspla-

teau hin. Eine hohe Leitsalzkonzentration führt zu einer niedrigeren Shuttlekonstante im diesem oberen Spannungsplateau und damit zu geringerer Selbstentladung [77]. Findet ein großer Materialtransport im Shuttle statt, was letztendlich zur Li_2S -Bildung auf der Anode und damit zu hohem Schwefelverlust führen kann, so sind die Kapazitätswerte nach einer langen Ruhephase entsprechend niedriger. Wenn mehr kurzkettinge Polysulfide im entladenen Zustand vorliegen, so findet durch eine geringe Shuttleaktivität eine geringere Lithiumsulfid-Bildung statt und der Kapazitätsabfall ist in diesem Zeitraum entsprechend geringer (Abbildung 4.26).

Nach den 30 Tagen wurde im weiteren Verlauf der Zyklierung ein geringerer Kapazitätsverlust pro Zyklus im Vergleich zur nicht selbstentladenen Zelle beobachtet. Die parasitären Vorgänge im Innern der Zelle, die zu dem anfänglich starken Kapazitätsverlust geführt haben, sind also weiter zurückgegangen.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und entsprechend den Erkenntnissen ein Ausblick für die Entwicklung von Lithium-Schwefel-Zellen gegeben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Elektrodenmaterialien, die in Konversionsreaktionen mit Lithium reagieren, erreichen deutlich höhere theoretische Energiedichten als die derzeit kommerziellen Interkalationsmaterialien. Ein vielversprechender Vertreter dieser Materialklasse ist Lithium-Schwefel.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Variation von Leit-zusätzen und Herstellungsrouten für Schwefelkathoden und deren elektrochemischem Verhalten in Lithium-Schwefel-Zellen. Aus den Ergebnissen wurden grundlegende Modelle zur Funktionsweise und zum Einfluss der Zusammensetzung auf die Eigenschaften einer Lithium-Schwefel-Batterie abgeleitet. Dazu wurden Verfahren zur Herstellung laserstrukturierter, schlicker- und gewebebasierter Kathoden entwickelt und verschiedene Methoden für deren Charakterisierung angewandt. Die angefertigten Kathoden wurden gegen Lithium in Glaszellen zyklisiert. Der Fokus dieser galvanostatischen Batterietests lag dabei auf den initialen Entladekapazitäten und dem Alterungsverhalten der Elektroden.

Während der Entladung reagiert Schwefel mit Lithium zu Lithiumsulfid. Im Verlauf der Entladekurve zeigt sich dabei ein oberes und ein unteres Spannungsplateau. In den durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, dass 15 % des Schwefels bis zum Beginn des unteren Plateaus ausgenutzt werden und danach – anhand von XRD-Messungen validiert – eine Ausscheidung bzw. Kristallisation des Lithiumsulfids einsetzt, die im Laufe der weiteren Entladung anwächst. Die erzielten Kapazitäten korrelierten dabei stark mit der eingesetzten Elektrolytmenge. So wiesen hohe Elektrolytmengen pro Milligramm Schwefel bei C-Raten von C/2 höhere

Kapazitäten auf als niedrige Elektrolytmengen. Bei Einsatz einer hohen Elektrolytmenge kann bereits vor Beginn der Entladung mehr Schwefel im Elektrolyten gelöst werden, somit fällt der kinetisch limitierte Einfluss des Übergangs von der festen Schwefelphase zur flüssigen Polysulfidphase geringer aus. Hohe Schwefelausnutzungen waren also nur bei einer ausreichenden Elektrolytmenge realisierbar. Bei den 40–80 μm dicken Folienkathoden lag diese bei mehr als 10 $\mu\text{l}/\text{mgs}$.

Der Einfluss der Elektrolytmenge zeigte sich auch bei den mit Schwefel gefüllten laserstrukturierten Graphitscheiben. Auch bei diesen konnte die initiale Kapazität durch die Erhöhung der Elektrolytmenge gesteigert werden. Andere wichtige Faktoren zur Erhöhung der Schwefelausnutzung waren jedoch zum einen die Drei-Phasen-Kontakte von Schwefel mit Graphit und dem Elektrolyt (Lithium-Ionen-Leiter) und zum anderen die freie Oberfläche des Graphits, die als Reaktionszone für Polysulfide und für die Keimbildung von Lithiumsulfid wichtig ist. Mit steigender Zahl der Drei-Phasen-Kontakte stieg bei ausreichender Elektrolytmenge der ausgenutzte Schwefelanteil an. Auch eine Erhöhung der freien Oberfläche hatte einen positiven Einfluss auf die erreichbare Kapazität. Mit den Erkenntnissen aus galvanostatischen Batterietests und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte das Modell des Mikro-Shuttles entwickelt werden. Dieses Modell gilt für Lithium-Schwefel-Zellen mit Flüssigelektrolyt. Einerseits ist die Lösung von Polysulfiden im Flüssigelektrolyt für den parasitären Shuttle-Mechanismus verantwortlich, bei dem Elektronen beim Entladen an der Grenzfläche Lithium-Elektrolyt ausgetauscht werden und dadurch einen irreversiblen Kapazitätsverlust bewirken. Andererseits ist aber eine Lösung von Polysulfiden für die Funktionsweise der Schwefelkathode mit Partikelgrößen von Schwefel im μm -Maßstab unabdingbar, wie das Modell des Mikro-Shuttle darlegt. Bei diesem Mikro-Shuttle werden im Gegensatz zum bekannten Shuttle-Mechanismus die Elektronen zur Polysulfidkettenverkürzung an der Kathodengrenzfläche

ausgetauscht. Sie sind somit in Bezug auf die Verrichtung elektrischer Arbeit nicht verloren.

Der Einfluss der freien Oberfläche fand sich auch bei den Experimenten mit Folienkathoden wieder. Durch Variation der Zusammensetzung von Schwefel, Graphit und Ruß konnten die freie Oberfläche und die elektrische Leitfähigkeit der Folienkathoden verändert werden. Mit einer Elektrolytmenge größer $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ waren bei diesen Kathoden Schwefelausnutzungen von bis zu 60% möglich. Dabei wurde die Schwefelausnutzung maßgeblich durch die Parameter spezifische Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. So wurden die höchsten Kapazitäten lediglich bei Oberflächen größer $35 \text{ m}^2/\text{g}$ und bei einer Leitfähigkeit ab $75 \text{ S}/\text{m}$ erzielt. Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 1:1 verbesserte sich die Leitfähigkeit der Folienbeschichtung bei Erhöhung des Graphitanteils und einer Reduzierung des Rußanteils. Bei einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 wirkt sich das Einbringen von Graphit negativ auf die Leitfähigkeit aus. Bei einer Zusammensetzungen mit einem Verhältnis von 1:1 schien also die Perkolationsschwelle für den Ladungstransport zwischen den Graphitpartikeln überschritten worden zu sein, bei einer Zusammensetzung mit einem Verhältnis von 7:3 jedoch nicht. Insgesamt zeigte sich also – besonders für die Folienkathoden – dass die Kapazität eine Funktion der Elektrolytmenge, der freien Oberfläche und (je nach Elektrolytmenge) der C-Rate ist.

Die als dritte Variante einer Schwefelkathode untersuchten Graphitgewebe haben eine sehr hohe spezifische Oberfläche bei guter elektrischer Leitfähigkeit. Bei dieser Art der Kathode waren Schwefelbeladungen bis zu $14 \text{ mg}/\text{cm}^2$ möglich, im Gegensatz zu Folienkathoden mit maximal $\approx 3 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Außerdem konnte bei diesen Kathoden auf einen separaten Elektronenableiter verzichtet werden. Bei einer Dicke von $600 \mu\text{m}$ war jedoch eine Reduktion der C-Rate auf vergleichsweise niedrige C/10 notwendig, um akzeptable Kapazitäten zu erzielen. Die hohe Oberfläche von bis zu $\approx 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ermöglichte wider Erwarten keine weitere Steigerung

der Kapazität. Die maximale Ausnutzung von 60% Schwefel, die bei den Folienkathoden erreicht wurde, konnte auch bei den Gewebekathoden beobachtet werden. Da die Größe der Poren, die für die hohe Oberfläche verantwortlich sind, im Bereich von wenigen Nanometern liegt, wurden außerdem Rußpartikel als potentielle Keimbildner für Lithiumsulfid binderfrei in die Gewebe eingebracht. In elektrochemischen Untersuchungen zeigten diese Kathoden zwar eine hohe initiale Kapazität, jedoch auch geringe Zyklusstabilitäten. Ohne feste Anbindung an das Gewebe diffundierte der Ruß aus dem Innern der Kathode an die Grenzfläche Kathode-Elektrolyt und bildete dort eine mehrere μm -dicke Deckschicht. Außerdem wurden Rußablagerungen auch auf der Lithiumanode gefunden, die die schnellere Korrosion der Anode erklären könnten.

Generell stellte sich die Anode in Verbindung mit dem verwendeten Elektrolyten als Schwachstelle im System Lithium-Schwefel heraus. Alterungsuntersuchungen, bei denen die Lithiumanode unter Beibehaltung der übrigen Zellkomponenten ausgetauscht wurde, schienen zunächst zu zeigen, dass die Korrosion der Anode keinen Einfluss auf die Kapazität hat. Bei näherer Betrachtung zeigte sich jedoch, dass dies nur solange galt, solange genügend Lithium – in Form eines Überschusses – in der Zelle vorhanden war und ausreichend Elektrolyt zur Verfügung stand. Ein Einfluss einer Passivierung der Anode auf die Kinetik der Zelle konnte bei ausreichend Lithium und Elektrolyt nicht beobachtet werden. War kein Lithium-Überschuss oder wenig Elektrolyt vorhanden, so fiel die Kapazität mit steigender Zyklenzahl stark ab. Die Ursachen dafür können in den parasitären Nebenreaktionen des Elektrolyten mit Lithium und den Polysulfiden liegen. So wurde bei niedriger Elektrolytmenge ein Austrocknen und ein damit einhergehendes Versagen von Lithium-Schwefel-Zellen beobachtet. Außerdem wuchsen auf der Anode beim Laden Lithiumendriden, die sich zunächst nur durch kleine Sprünge im Spannungsverlauf bemerkbar machten, jedoch für eine technische Anwendung ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen.

Für die beobachteten Probleme werden verschiedene Lösungsansätze auf Kathoden- und Anodenseite diskutiert. Eine vorangegangene Passivierung der Anode bzw. entsprechende Zusätze zum Flüssigelektrolyt, die eine stabile SEI bewirken, könnten in Bezug auf das Dendridenwachstum Abhilfe schaffen. Besser noch wären Festkörperionenleiter als Separatoren, die keine offene Porosität aufweisen. Diese können somit ein Dendridenwachstum hemmen und darüber hinaus bei Verwendung eines notwendigen Flüssigelektrolyten auf der Kathodenseite die Diffusion von Polysulfiden zur Anode unterdrücken. Der Einsatz von Materialien, die die Polysulfide innerhalb der Kathode binden, ist ein weiterer Ansatz zur Steigerung der initialen Kapazität und Zyklenstabilität. Momentan ist die Herstellung dieser Materialien jedoch nur im Labormaßstab realisierbar und dementsprechend vergleichsweise teuer. Festkörperionenleiter haben gegenüber den polysulfidbindenden Materialien den Vorteil, dass sie nicht nur im Lithium-Schwefel-System, sondern auch in weiteren Lithium-Ionen-Systemen eingesetzt werden können.

A Anhang

Spezialgraphit / Specialty Graphite Marke / Grade R7710

Specialty Graphites from SGL CARBON

Werkstoff / material: Graphit / graphite
Formgebung / forming: isostatisch gepreßt / isostatically pressed
Einsatz / application: Laborbedarf / analytical applications

Typische Werte / typical data

Eigenschaft / property	Methode / test standard	Wert / value	Einheit / unit
mittlere Korngröße / average grain size		3	µm
Dichte / bulk density	DIN IEC 60413 / 204	1.88	g/cm ³
offene Porosität / open porosity	DIN 66133	10	Vol. %
mittlere Porengröße / medium pore size	DIN 66133	0.6	µm
Permeabilität / permeability	DIN 51935	0.01	cm ² /s
Rockwell-Härte / Rockwell hardness HR _{15/100}	DIN IEC 60413 / 303	110	
spezif. elektr. Widerstand / specific electrical resistivity	DIN IEC 60413 / 402	13	µΩm
Biegefestigkeit / flexural strength	DIN IEC 60413 / 501	85	N/mm ²
Druckfestigkeit / compressive strength	DIN 51910	170	N/mm ²
Elastizitätsmodul / Young's modulus	DIN 51915	13.5 · 10 ³	N/mm ²
Wärmedehnung (20-200°C) / therm. expansion (68-392°F)	DIN 51909	4.7 · 10 ⁻⁶	K ⁻¹
Wärmeleitfähigkeit / thermal conductivity	DIN 51908	100	Wm ⁻¹ K ⁻¹
Aschewert / ash value	DIN 51903	*)	ppm

*) Asche gemäß Spezifikation

*) Ash value according purity specifications



Specialty Graphite Europe
Business Unit

SGL CARBON GmbH
Werk Ringsdorf

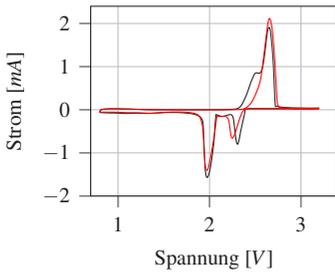
Drachenburgstraße 1
D-53170 Bonn
Phone +49 (228) 841-0
Fax +49 (228) 841-523
www.sglcarbon.com

Diese Angaben entsprechen dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und sollen über unsere Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten informieren. Sie haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften der Produkte oder deren Eignung für einen konkreten Einsatzzweck zuzuschreiben.

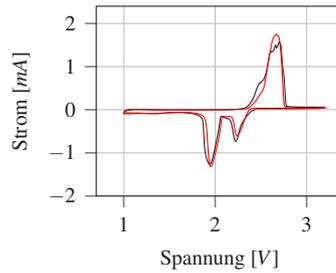
This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should not therefore be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application.

Datenblatt R7710/01.01/D/E Printed in Germany

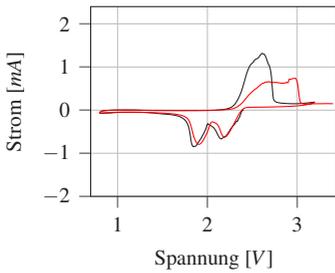
Ergebnisse – Folienkathoden



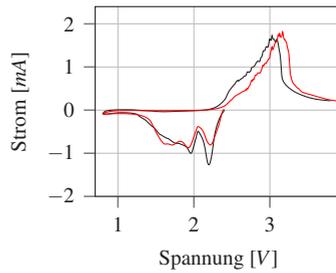
(a) CV-Messung einer Zelle mit 15 % B., S-K und G-R 1:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)



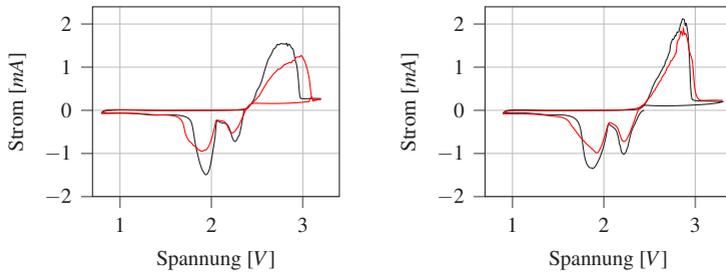
(b) CV-Messung einer Zelle mit 5 % B., S-K und G-R 1:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)



(c) CV-Messung einer Zelle mit 15 % B., S-K 7:3 und G-R 1:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)

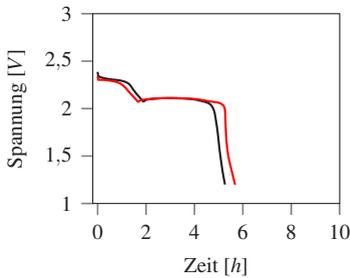


(d) CV-Messung einer Zelle mit 5 % B., S-K 7:3 und G-R 1:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)

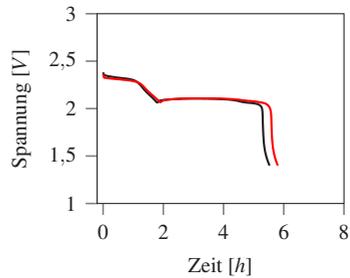


- (a) CV-Messung einer Zelle mit 15 % B., S-K 7:3 und G-R 0:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)
- (b) CV-Messung einer Zelle mit 5 % B., S-K 7:3 und G-R 0:1 (schwarz: 1.Zyklus, rot: 2. Zyklus)

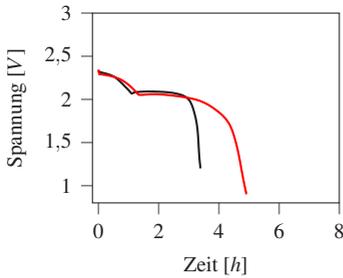
Abbildung A.2: Zyklische Voltammetriekurven der verschiedenen Folienkathoden. Der Vorschub der Spannung betrug $100 \mu\text{V}/\text{s}$, der Durchmesser der Kathoden 10 mm .



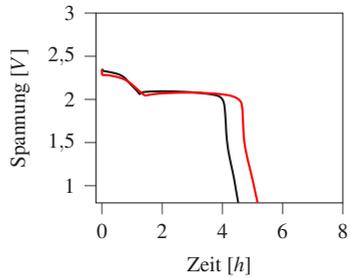
(a) Zusammensetzungen mit S-K 1:1, G-R 1:1 (schwarz: 15 % Binder; rot: 5 % Binder)



(b) Zusammensetzungen mit S-K 1:1, G-R 0:1 (schwarz: 15 % Binder; rot: 5 % Binder)

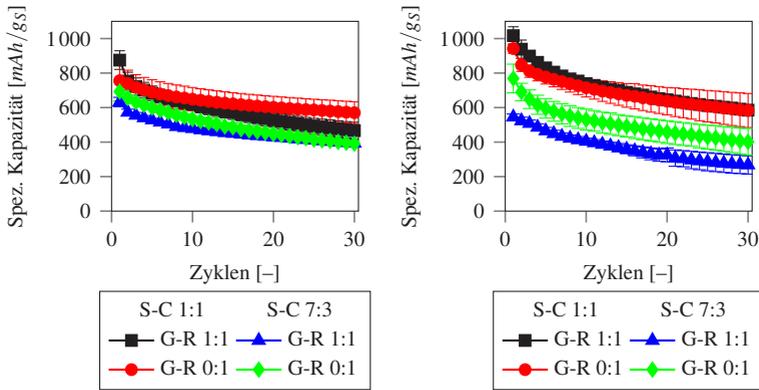


(c) Zusammensetzungen mit S-K 7:3, G-R 1:1 (schwarz: 15 % Binder; rot: 5 % Binder)



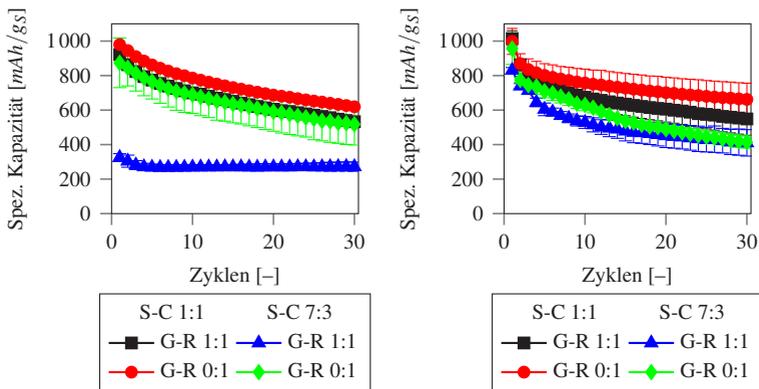
(d) Zusammensetzungen mit S-K 7:3, G-R 0:1 (schwarz: 15 % Binder; rot: 5 % Binder)

Abbildung A.3: Erste Entladekurven der verschiedenen Folienkathoden. Exemplarisch wurde eine Zelle abgebildet und nicht die Mittelwerte. Entladen wurde mit C/10, die Elektrolytmenge betrug $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$.



(a) Kathode enthielt 15% Binder und wurde mit C/2 zyklert

(b) Kathode enthielt 15% Binder und wurde mit C/10 zyklert



(c) Kathode enthielt 5% Binder und wurde mit C/2 zyklert

(d) Kathode enthielt 5% Binder und wurde mit C/10 zyklert

Abbildung A.4: Spezifische Kapazitäten für verschiedene Zusammensetzungen gegen die Zyklenzahl aufgetragen, S-C steht dabei für das Schwefel-Kohlenstoff- und G-R für das Graphit-Ruß-Verhältnis. Die Zellen wurden jeweils mit $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ befüllt.

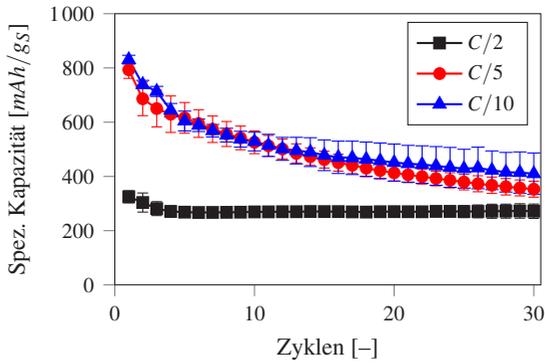


Abbildung A.5: Einfluss der Entladerate auf die spezifische Kapazität bei einer Folie mit 5% Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 und Graphit-Ruß-Verhältnis von 0:1. Die Elektrolytmenge betrug $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$.

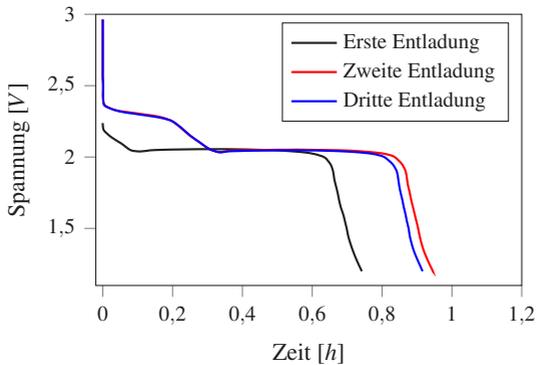


Abbildung A.6: Erste und **zweite** und **dritte** Entladung einer Zelle mit 4 h Ruhephase vor der ersten Entladung. Die Folie hatte 15% Binder, ein Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1. Sie wurde mit $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ Elektrolyt befüllt und $C/2$ zyklisiert.

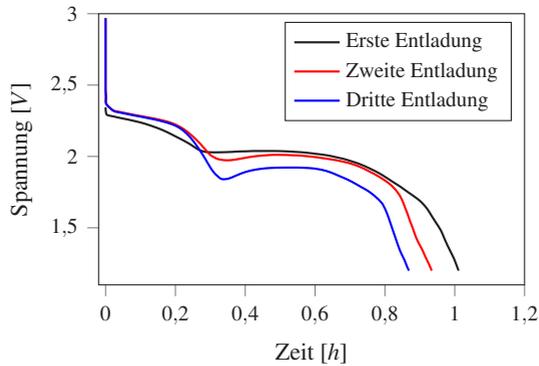


Abbildung A.7: Erste und **zweite** und **dritte** Entladung einer Zelle mit 4 h Ruhephase vor der ersten Entladung. Die Folie hatte 15 % Binder, ein Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1. Sie wurde mit $10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$ Elektrolyt befüllt und C/2 zyklert.

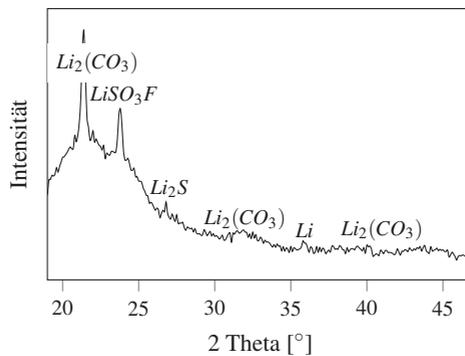
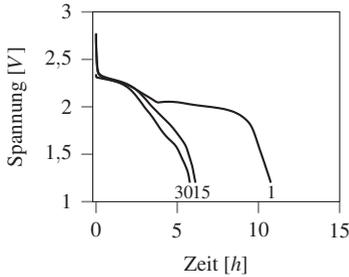
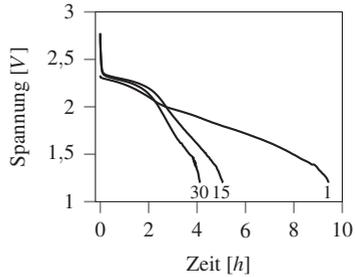


Abbildung A.8: Röntgendiffraktogramm einer Lithiumanode aus einer Zelle der Kathode eine Zusammensetzung von 15 % Binder und ein Schwefel-Kohlenstoff- bzw. Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 hatte. Die Zelle wurde mit C/2 zyklert.

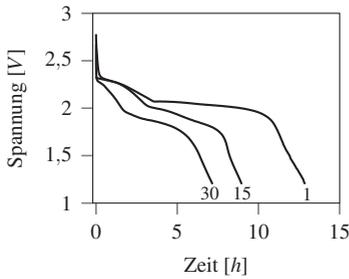
Ergebnisse – Gewebekathoden



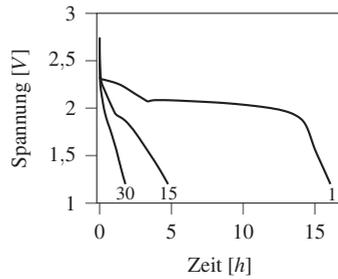
(a) Schwefel in Toluol gelöst. Die C-Rate betrug $C/30$



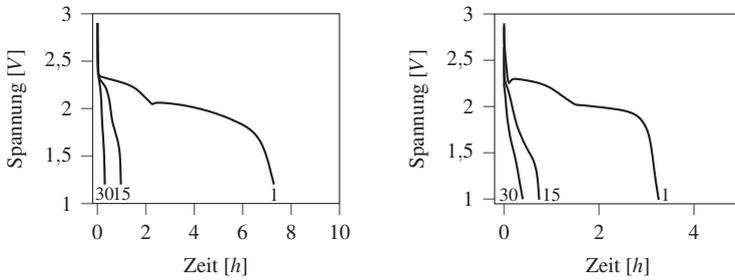
(b) Gewebe mit Toluol behandelt, anschließend Schwefel eingeschmolzen, C-Rate: $C/30$



(c) Gewebe mit Schwefel-Ruß-Toluollösung infiltriert. Rußanteil: 10%, C-Rate: $C/30$



(d) Gewebe mit Schwefel-Ruß-Toluollösung infiltriert. Rußanteil: 30%, C-Rate: $C/30$



(a) Gewebe mit Schlicker (5% B., S-C 1:1, G-R 0:1) infiltriert bis G-R 1:1, die C-Rate betrug C/10

(b) Gewebe mit Schlicker (5% B., S-C 9:1, G-R 0:1) infiltriert bis Schwefelbeladung analog den Folienkathoden, C-Rate: C/10

Abbildung A.10: Entladespannungsprofile für unterschiedlich infiltrierter Gewebekathoden. Exemplarisch an einzelnen Zellen gezeigt. Die Elektrolytmenge betrug bei allen Zellen $10 \mu\text{l}/\text{mgS}$.



(a)



(b)



(c)



(d) Konzentration analog zu $40 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ Li_2S_8 -Polysulfidlösung



(e) Konzentration analog zu $20 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ Li_2S_8 -Polysulfidlösung



(f) Konzentration analog zu $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ Li_2S_8 -Polysulfidlösung

Abbildung A.11: Optische Aufnahmen verschieden konzentrierter Polysulfidlösungen. Die Lösung wurde mit Lithium-Schwefel und Schwefel stöchiometrisch angesetzt. Bei der Konzentration analog zu $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ Li_2S_8 -Polysulfidlösung sind in A.11f vereinzelt Schwefelpartikel zu erkennen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten verschiedener Batteriesysteme, nach [111, 116]	2
2.1	Schematische Darstellung des Entladeprozesses einer Lithium-Ionen-Zelle bei Verwendung einer Graphitanode und einer Interkalationskathode	6
2.2	Übersicht über derzeit eingesetzte negative und positive Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien, nach [74, 120]	8
2.3	Lithium-Schwefel Phasendiagramm. L_2 steht für die lithiumreiche, L_1 für die schwefelreiche flüssige Phase, nach [23, 104].	17
2.4	Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse an der Lithiumoberfläche während des Zyklierens, nach [24]	18
2.5	Phasendiagramm des Schwefels, nach [95]	19
2.6	Verlauf der Spannung bei Entladung und Ladung einer Lithium-Schwefel-Zelle über der Zeit (beispielhaft)	21
2.7	Schematische Darstellung des Shuttle-Mechanismus mit exemplarischer Polysulfid-Reaktion, nach [3]	25
2.8	Simulierte Ladeprofile bei verschiedenen Lade-Shuttelfaktoren, nach [77]	27
3.1	Schnitt durch eine Modellkathode deren Kanäle bereits mit Schwefel befüllt wurden (schematisch). An den Drei-Phasen-Kontakten stehen Schwefel, Ionen- und Elektronenleiter in direktem Kontakt.	47
3.2	Durch Laserablation hergestellte Strukturen mit Texturparameter (schematisch)	48

3.3	Fertig aufgebaute Testzelle	57
3.4	Vier-Punkt-Messmethode nach [121]	57
3.5	Verlauf der physikalischen Größen bei der Zyklischen Voltammetrie	59
3.6	Verlauf des Stroms und der Spannung über die Zeit für eine Lithium-Schwefel-Zelle (exemplarisch)	61
4.1	Partikelgrößenverteilung des Schwefelpulvers	63
4.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schwefelpul- vers	64
4.3	Diffraktogramm des verwendeten Rußes (C-Energy Super C65). Es wurde mit $Cu-K\alpha$ Strahlung gemessen.	65
4.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwen- deten Leitadditive	66
4.5	Aufnahmen der mittels Laserablation hergestellten Mikrokanä- le. Material des Substrats ist ein isostatisch gepresster Graphit.	67
4.6	Optische Aufnahmen der mit Schwefel gefüllten Kanäle	68
4.7	Zyklische Voltammetriekurven verschiedener Zellen auf Iso- graphitbasis. Als Gegenelektrode wurde Lithium verwendet.	70
4.8	Galvanostatische Zyklertests der Modellkathoden	71
4.9	Die spezifischen Kapazität der ersten Entladung als Funktion der Länge der Reaktionslinie abgebildet	72
4.10	Einfluss der Reaktionszone (Kontaktfläche zwischen Graphit und Elektrolyt) auf die spezifische Kapazität des ersten Zyklus	73
4.11	Einfluss der Beladung mit Schwefel (a) bzw. der Elektrolyt- menge (b) auf die spezifische Kapazität der ersten Entladung bei den Modellkathoden	74
4.12	Elektronenmikroskopische Aufnahme einer zyklisierten Modell- kathode	75
4.13	Energiedispersives Röntgenspektrum (a) und Röntgendiffrak- togramm (b) einer fünffach zyklisierten Modellkathode	76

4.14	Optische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des auf einer Graphitscheibe aufgeschmolzenen und rekristallisierten Schwefels, vor und nach der Zyklisierung gegen Lithium	78
4.15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen verschiedener Bereiche einer einfach entladenden Lithiumanode aus einer Schwefeltropfen-Zelle	79
4.16	Schichtdicke (a) und Porosität (b) in Abhängigkeit des Rußanteils in der Folie aufgetragen	81
4.17	Die spezifischen Oberflächen der Folienkathoden, mittels der BET-Methode bestimmt und in Abhängigkeit des Rußgehalts aufgetragen	82
4.18	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer unzyklerten Folienkathoden mit 15 % Binder und einem Schwefel-Kohlenstoff- und Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1	83
4.19	Spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Folien mit 15 % Binder in Abhängigkeit des Graphitanteils aufgetragen	84
4.20	Zyklische Voltammetriekurven der Folienkathoden. Der Vorschub der Spannung betrug $100 \mu V/s$, der Durchmesser der Kathoden $10 mm$	85
4.21	Einfluss der Elektrolytmenge pro Milligramm Schwefel auf die spezifische Kapazität bei einer Rate von $C/2$	87
4.22	Galvanostatische Batterietests von Folien mit einem Schwefel-Kohlenstoff- und einem Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 bei 15 % Binderanteil	88
4.23	Einfluss der Rakeldicke auf die Kapazität und deren Abhängigkeit von der C-Rate, jeweils gegen die Zyklenzahl aufgetragen	89
4.24	Spezifische Kapazitäten für verschiedene Zusammensetzungen gegen die Zyklenzahl aufgetragen	91
4.25	Untersuchungen zum Alterungsverhalten	94
4.26	Untersuchungen zur Selbstentladung	95

4.27	Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit EDX-Messung von zyklisierten Schwefel-Kohlenstoff-Kathoden	97
4.28	Optische Aufnahmen von zyklisierten Lithiumanoden im entladenen Zustand nach verschiedenen Zyklenzahlen	98
4.29	Röntgenstrukturuntersuchungen von Folienkathoden mit einer Zusammensetzung mit 15 % Binder und einem Schwefel-Kohlenstoff- bzw. Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 nach unterschiedlichen Entladetiefen	99
4.30	REM-Aufnahmen der mit Schwefel, Schwefel-Ruß bzw. einem Schlicker infiltrierten Gewebekathoden	102
4.31	Untersuchungen zur Qualität der Schwefelinfiltration, dazu wurden EDX-Analysen und REM-Aufnahmen der gefüllten Gewebe angefertigt	103
4.32	Einfluss der verschiedenen Herstellungsrouten auf die spezifische Leitfähigkeit von Gewebekathoden, gegen den Rußanteil aufgetragen	104
4.33	Entladespannungsprofile für verschiedene Zyklen einer mit geschmolzenem Schwefel infiltrierten Gewebekathode. Die Elektrolytmenge betrug $10 \mu\text{l}/\text{mg}_S$ und die C-Rate C/30.	106
4.34	Vergleich der Kapazitäten für verschiedene Infiltrationsmethoden	107
4.35	Vergleich der Kapazitäten von schwefelinfiltrierten Ausgangsgeweben mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen	108
4.36	Einfluss verschiedener Rußanteile in der Schwefel-Ruß-Toluollösung auf die spezifischen Kapazitäten von Gewebekathoden.	109
4.37	Auswirkungen der Variation von Elektrolytmenge auf die spezifische Kapazität, aufgetragen gegen die Zyklenanzahl	110
4.38	Einfluss der Beladung mit Schwefel auf die spezifische Kapazität, aufgetragen gegen die Zyklenzahl.	111

4.39	Zyklenexperimente der Gewebekathoden. Diese wurden mit einem Schwefel-Ruß-Schlicker infiltriert, um sie bei identischem Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 mit den Folienkathoden vergleichen zu können.	113
4.40	Galvanostatischer Batterietest zur Untersuchungen des Alterungsverhaltens. Dazu wurden die Elektroden nach 20 bzw. 21 Zyklen getauscht.	113
4.41	REM-Aufnahmen von Geweben, die über verschiedene Routen hergestellt wurden, nach deren Zyklisierung bzw. einer langen Ruhephase	117
4.42	Optische Aufnahmen und Röntgendiffraktogramm von Lithiumanoden aus Zellen mit Gewebekathoden.	118
5.1	Laserstrukturierte und mit Schwefel gefüllte Modellkathode im Schnitt, schematisch.	123
5.2	Modell des Mikro-Shuttles. Der Drei-Phasen-Kontakt wird zu zwei Zwei-Phasen-Kontakten (Schwefel-Elektrolyt und Elektrolyt-Graphit).	125
5.3	Laserstrukturierte und mit Schwefel gefüllte Modellkathode im Schnitt, schematisch.	126
5.4	Spezifische Kapazität der ersten Entladung von Modellkathoden mit unterschiedlicher Kanalbreite, aufgetragen gegen die maximale Entfernung des Schwefels von der Kanalwand. . . .	127
5.5	Einfluss der freien Oberfläche auf die spezifische Kapazität verschiedener Kathodentypen.	128
5.6	Die spezifische Kapazität der zweiten Entladung gegen die elektrische Leitfähigkeit für die verschiedenen Zusammensetzungen der Folienkathoden mit 15 % Binder aufgetragen. . . .	129
5.7	Schematische Darstellung der Volumenverhältnisse für die verschiedenen Folienkathoden.	130

5.8	Modelle zur Morphologie der verschiedenen Kathoden. Ausgangspunkt sind die Volumenverhältnisse von Kohlenstoff und Schwefel, das Verhältnis von Graphit zu Ruß, die Erkenntnisse aus den Dickenmessungen und den Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit.	131
5.9	Elektrische Leitfähigkeit gegen die Kapazität der zweiten Entladung für Gewebekathoden, die über verschiedene Routen mit Schwefel infiltriert wurden.	132
A.2	Zyklische Voltammetriekurven der verschiedenen Folienkathoden.	149
A.3	Erste Entladekurven der verschiedenen Folienkathoden. . . .	150
A.4	Spezifische Kapazitäten für verschiedene Zusammensetzungen gegen die Zyklenzahl aufgetragen.	151
A.5	Einfluss der Entladerate auf die spezifische Kapazität bei einer Folie mit 5 % Binder, einem Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis von 7:3 und Graphit-Ruß-Verhältnis von 0:1.	152
A.6	Erste Entladungen einer Zelle mit 4 h Ruhephase vor der ersten Entladung. Die Elektrolytmenge betrug $40 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$	152
A.7	Erste Entladungen einer Zelle mit 4 h Ruhephase vor der ersten Entladung. Die Elektrolytmenge betrug $10 \mu\text{l}/\text{mg}_\text{S}$	153
A.8	Röntgendiffraktogramm einer Lithiumanode aus einer Zelle der Kathode eine Zusammensetzung von 15 % Binder und ein Schwefel-Kohlenstoff- bzw. Graphit-Ruß-Verhältnis von 1:1 hatte.	153
A.10	Entladespannungsprofile für unterschiedlich infiltrierter Gewebekathoden	155
A.11	Optische Aufnahmen verschieden konzentrierter Polysulfidlösungen.	156

Tabellenverzeichnis

2.1	Kennwerte verschiedener Lithium-Ionen-Systeme	10
4.1	Übersicht über die untersuchten Folienzusammensetzungen . .	80
4.2	Mittels zyklischer Voltammetrie bestimmte Werte für die spezifische Kapazität der Folienkathode aus Abbildung 4.20b . .	85
5.1	Übersicht über die möglichen Reaktionsprodukte des Elektrolyten mit Lithium und Schwefel bzw. Polysulfiden, nach [27, 79, 123, S. 68]	136

Literaturverzeichnis

- [1] W. W. A. Jossen. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006. ISBN 978-3-939359-11-1.
- [2] J. Affinitio. Symposium on scalable energy beyond Li-Ion: Material Perspectives. *Developing Li-S Chemistry for high energy rechargeable batteries*, Oak Ridge National Laboratory, 7.- 8. Oktober 2010.
- [3] J. Akridge, Y. Mikhaylik und N. White. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 175(1–4):243–245, 2004.
- [4] R. Apostolova, L. Neduzhko und E. Shembel. Electrolytic iron sulfides in prototype lithium batteries with gel electrolytes based on poly (vinyliden fluoride) and its derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(6):978–982, 2008.
- [5] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon und W. Van Schalkwijk. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature materials*, 4(5):366–377, 2005.
- [6] D. Aurbach und Y. Gofer. The behavior of lithium electrodes in mixtures of alkyl carbonates and ethers. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(12):3529–3536, 1991.
- [7] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley und J. Affinitio. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Den-

- sity, Rechargeable Li-Sulfur Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(8):A694–A702, 2009.
- [8] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Wiley-VCH, New York, 2. ed. edition, 2001. ISBN 978-0-471-04372-0.
- [9] M. Barghamadi, A. Kapoor und C. Wen. A Review on Li-S Batteries as a High Efficiency Rechargeable Lithium Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):A1256–A1263, 2013.
- [10] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. L. J. Hardwick und J.-M. Tarascon. *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*. *Nature materials*, 11(1):19–29, 2011.
- [11] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher und M. R. Palacín. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35):E170–E192, 2010.
- [12] D. Chang, S. Lee, S. Kim und H. Kim. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 112(2):452–460, 2002.
- [13] J.-J. Chen, Q. Zhang, Y.-N. Shi, L.-L. Qin, Y. Cao, M.-S. Zheng und Q.-F. Dong. A hierarchical architecture S/MWCNT nanomicrosphere with large pores for lithium sulfur batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(16):5376–5382, 2012.
- [14] S. Cheon, K. Ko, J. Cho, S. Kim, E. Chin und H. Kim. Rechargeable lithium sulfur battery - I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(6):A796–A799, 2003.
- [15] S. Cheon, K. Ko, J. Cho, S. Kim, E. Chin und H. Kim. Rechargeable lithium sulfur battery - II. Rate capability and cycle characteri-

- stics. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(6):A800–A805, 2003.
- [16] S. Cheon, S. Choi, J. Han, Y. Choi, B. Jung und H. Lim. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(12):A2067–A2073, 2004.
- [17] J. Choi, J. Kim, G. Cheruvally, J. Ahn, H. Ahn und K. Kim. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 52(5):2075–2082, 2007.
- [18] J. Choi, G. Cheruvally, D. Kim, J. Ahn, K. Kim und H. Ahn. Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *Journal of Power Sources*, 183(1):441–445, 2008.
- [19] Y. Choi, S. Kim, S. Choi, J. Han, J. Kim, S. Jeon und B. Jung. Effect of cathode component on the energy density of lithium-sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 50(2–3):833–835, 2004.
- [20] Y. Choi, B. Jung, D. Lee, J. H. Jeong, K. Kim, H. Ahn, K. Cho und H. Gu. Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al_2O_3 for lithium/sulfur cell. *Physica Scripta*, T129:62–65, 2007.
- [21] Y. Choi, K. Kim, H. Ahn und J. Ahn. Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2):313–316, 2008.
- [22] F. Conte. Battery and battery management for hybrid electric vehicles: a review. *Elektrotechnik und Informationstechnik*, 123(10):424–431, 2006.
- [23] P. Cunningham, S. Johnson und E. Cairns. Phase Equilibria in Lithium-Chalcogen Systems II. Lithium-Sulfur. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(11):1448–1450, 1972.

- [24] C. Daniel, Editor. *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, 2., completely rev. and enlarged edition, 2011. ISBN 978-3-527-32695-2.
- [25] A. Debart, L. Dupont, R. Patrice und J. Tarascon. Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium: The intriguing case of the copper sulphide. *Solid State Sciences*, 8(6):640–651, 2006.
- [26] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong und X. Hong. Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of Li-S battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4):A421–A425, 2012.
- [27] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong und X. Hong. Insights into Li-S Battery Cathode Capacity Fading Mechanisms: Irreversible Oxidation of Active Mass during Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(11):A1816–A1821, 2012.
- [28] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong und X. Hong. Shuttle Phenomenon - The Irreversible Oxidation Mechanism of Sulfur Active Material in Li-S Battery. *Journal of Power Sources*, 2013.
- [29] R. Elazari, G. Salitra, Y. Talyosef, J. Grinblat, C. Scordilis-Kelley, A. Xiao, J. Affinito und D. Aurbach. Morphological and Structural Studies of Composite Sulfur Electrodes upon Cycling by HRTEM, AFM and Raman Spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(10):A1131–A1138, 2010.
- [30] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko und D. Aurbach. Sulfur-Impregnated Activated Carbon Fiber Cloth as a Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-S Batteries. *Advanced Materials*, 23(47):5641–5644, 2011.
- [31] S. Evers, T. Yim und L. F. Nazar. Understanding the Nature of Absorption/Adsorption in Nanoporous Polysulfide Sorbents for the

- Li-S Battery. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(37):19653–19658, 2012.
- [32] X. Feng, X. He, W. Pu, C. Jiang und C. Wan. Hydrothermal synthesis of FeS_2 for lithium batteries. *Ionics*, 13(5):375–377, 2007.
- [33] Y. Fu und A. Manthiram. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *RSC Advances*, 2(14):5927–5929, 2012.
- [34] Y. Fu und A. Manthiram. Orthorhombic Bipyramidal Sulfur Coated with Polypyrrole Nanolayers As a Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(16):8910–8915, 2012.
- [35] J. B. Goodenough und Y. Kim. Locating redox couples in the layered sulfides with application to $Cu[Cr_2]S_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10):2904–2911, 2009.
- [36] E. Goren, O. Chusid und D. Aurbach. The Application of In Situ FTIR Spectroscopy to the Study of Surface Films Formed on Lithium and Noble Metals at Low Potentials in Li Battery Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(5):L6–L9, 1991.
- [37] M. Hagen. *Untersuchung von binderfreien Schwefelkathoden als Hochenergiespeicher der nächsten Generation*. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 2013. ISBN 978-3-8396-0655-1.
- [38] M. Hagen, S. Dörfler, H. Althues, J. Tübke, M. Hoffmann, S. Kaskel und K. Pinkwart. Lithium–sulphur batteries–binder free carbon nanotubes electrode examined with various electrolytes. *Journal of Power Sources*, 213:239–248, 2012.
- [39] S. Han, M. Song, H. Lee, H. Kim, H. Ahn und J. Lee. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium sulfur rechargeable batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(7):A889–A893, 2003.

- [40] J. Hassoun und B. Scrosati. Moving to a Solid-State Configuration: A Valid Approach to Making Lithium-Sulfur Batteries Viable for Practical Applications. *Advanced Materials*, 22(45):5198–5201, 2010.
- [41] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga und M. Tatsumi-sago. Rechargeable lithium batteries, using sulfur-based cathode materials and Li_2S - P_2S_5 glass-ceramic electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50(2–3):893–897, 2004.
- [42] A. Hayashi, R. Ohtsubo, T. Ohtomo, F. Mizuno und M. Tatsumi-sago. All-solid-state rechargeable lithium batteries with Li_2S as a positive electrode material. *Journal of Power Sources*, 183(1):422–426, 2008.
- [43] J. Heinze. Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 23(11):831–847, 1984.
- [44] J.-Q. Huang, X.-F. Liu, Q. Zhang, C.-M. Chen, M.-Q. Zhao, S.-M. Zhang, W. Zhu, W.-Z. Qian und F. Wei. Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium-sulfur batteries with high rate performance from -40 to 60 ° C. *Nano Energy*, 2(2):314–321, 2013.
- [45] R. Huggins. *Advanced batteries : materials science aspects*. Springer, New York, 2009. ISBN 978-0-387-76423-8.
- [46] International Energy Agency. *World Energy Outlook*. OECD/IEA, Paris, 2013. ISBN 978-92-64-20130-9.
- [47] B. Jeon, J. Yeon, K. Kim und I. Chung. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 109(1):89–97, 2002.

- [48] B. Jeon, J. Yeon und I. Chung. Preparation and electrical properties of lithium-sulfur-composite polymer batteries. *Journal of Materials Processing Technology*, 143:93–97, 2003.
- [49] S. Jeong, Y. Lim, Y. Choi, G. Cho, K. Kim, H. Ahn und K. Cho. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions. *Journal of Power Sources*, 174(2):745–750, 2007.
- [50] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns und Y. Zhang. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46):18522–18525, 2011.
- [51] X. Ji, K. Lee und L. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials*, 8(6):500–506, 2009.
- [52] X. Ji, S. Evers, R. Black und L. F. Nazar. Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nature Communications*, 2:325–332, 2011.
- [53] H. Jung, C.-M. Park und H.-J. Sohn. Bismuth sulfide and its carbon nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(5):2135–2139, 2011.
- [54] Y. Jung und S. Kim. New approaches to improve cycle life characteristics of lithium-sulfur cells. *Electrochemistry Communications*, 9(2):249–254, 2007.
- [55] N. Kim, C. Lee, J. Seo, W. Lee und Y. Roh. Correlation between positive-electrode morphology and sulfur utilization in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 132(1–2):209–212, 2004.
- [56] S. Kim, Y. J. Jung und S. J. Park. Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells contain-

- ning organic solvent electrolytes. *Journal of Power Sources*, 152 (1):272–277, 2005.
- [57] S. Kim, Y. Jung und S. Park. Effect of imidazolium cation on cycle life characteristics of secondary lithium-sulfur cells using liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(5):2116–2122, 2007.
- [58] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno und T. Tatsumi. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte. *Journal of Power Sources*, 182(2):621–625, 2008.
- [59] V. Kolosnitsyn, E. Kuzmina, E. Karaseva und S. Mochalov. A study of the electrochemical processes in lithium - sulphur cells by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 196(3):1478–1482, 2011.
- [60] V. S. Kolosnitsyn und E. V. Karaseva. Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (5):506–509, 2008.
- [61] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva und A. L. Ivanov. Electrochemistry of a lithium electrode in lithium polysulfide solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(5):564–569, 2008.
- [62] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi und T. Ohzuku. Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries I. First-Principles Calculation on the Crystal and Electronic Structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10): A1545–A1551, 2004.
- [63] C. Lai, X. P. Gao, B. Zhang, T. Y. Yan und Z. Zhou. Synthesis and Electrochemical Performance of Sulfur/Highly Porous Carbon Composites. *Journal Of Physical Chemistry C*, 113(11):4712–4716, 2009.

- [64] H. Li, P. Balaya und J. Maier. Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(11):A1878–A1885, 2004.
- [65] N. Li, M. Zheng, H. Lu, Z. Hu, C. Shen, X. Chang, G. Ji, J. Cao und Y. Shi. High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating. *Chemical Communications*, 48(34):4106–4108, 2012.
- [66] C. Liang, N. Dudney und J. Howe. Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chemistry of Materials*, 21(19):4724–4730, 2009.
- [67] D. R. Lide, Editor. *CRC handbook of chemistry and physics*. 67. CRC Press, 1986/87. ISBN 978-0-8493-0467-5.
- [68] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney und C. Liang. Phosphorous Pentasulfide as a Novel Additive for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8):1064–1069, 2013.
- [69] X. Liu, T. Murata, H. Yasuda und M. Yamachi. Effect of Polymer Layer on the Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Secondary Cells in Various Organic Solvents. *GS News Tech Rep (Web)*, 62(1):10–15, 2003.
- [70] M. Lordgooei, K. R. Carmichael, M. J. Rood und S. Larson. Development of an Activated Carbon Fiber Cloth Adsorption Regeneration System to Recover and Reuse Toxic Volatile Organic Compounds. University of Illinois, 1999. URL http://www.istc.illinois.edu/info/library_docs/rr/RR-E81.PDF. Abgerufen am 07.01.2014.
- [71] Z. Lu, L. Yang und Y. Guo. Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis. *Journal of Power Sources*, 156(2):555–559, 2006.

- [72] A. Manthiram, Y. Fu und Y.-S. Su. Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5): 1125–1134, 2013.
- [73] D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou und E. J. Cairns. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 89(2):219–226, 2000.
- [74] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob und D. Aurbach. A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27):9938–9954, 2011.
- [75] S. Meini, M. Piana, H. Beyer, J. Schwämmlein und H. A. Gasteiger. Effect of Carbon Surface Area on First Discharge Capacity of Li-O₂ Cathodes and Cycle-Life Behavior in Ether-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(12):A2135–A2142, 2012.
- [76] Y. Mikhaylik und J. Akridge. Low temperature performance of Li/S batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3):A306–A311, 2003.
- [77] Y. Mikhaylik und J. Akridge. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(11): A1969–A1976, 2004.
- [78] Y. V. Mikhaylik. Electrolytes for lithium sulfur cells, 2009. US Patent 7,553,590.
- [79] Y. V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu und J. Affinito. High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions. *ECS Transactions*, 25(35):23–34, 2010.

- [80] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman und J. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783–789, 1980.
- [81] M. Morita, S. Aoki und Y. Matsuda. AC-Impedance Behavior of Lithium Electrode in Organic Electrolyte-solutions containing Additives. *Electrochimica Acta*, 37(1):119–123, 1992.
- [82] G.-A. Nazri und G. Pistoia. *Lithium batteries: science and technology*. Springer, 2004. ISBN 978-0-387-92674-2.
- [83] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui und M. F. Toney. In Operando X-ray Diffraction and Transmission X-ray Microscopy of Lithium Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14):6337–6343, 2012.
- [84] Y. Nimon, S. Visco, M. Y. Chu et al. Dioxolane as a Protector for Lithium Electrodes, 2000. WO Patent 2,000,046,870.
- [85] K. Nitzsche. *Schichtmesstechnik*. Deut. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Aufl. edition, 1975. ISBN 978-3-8023-1530-5.
- [86] T. Ohzuku und R. Brodd. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2):449–456, 2007.
- [87] M.-S. Park, J.-S. Yu, K. J. Kim, G. Jeong, J.-H. Kim, Y.-N. Jo, U. Hwang, S. Kang, T. Woo und Y.-J. Kim. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19):6796–6804, 2012.
- [88] C. R. Patra, A. Odani, V. G. Pol, D. Aurbach und A. Gedanken. Microwave-assisted synthesis of tin sulfide nanoflakes and their electrochemical performance as Li-inserting materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(2):186–194, 2007.

- [89] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont und J. Tarascon. Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path. *Journal of Power Sources*, 97-8:235–239, 2001.
- [90] L. Qiu, S. Zhang, L. Zhang, M. Sun und W. Wang. Preparation and enhanced electrochemical properties of nano-sulfur/poly (pyrrole-co-aniline) cathode material for lithium/sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 55(15):4632–4636, 2010.
- [91] M. Rao, W. Li und E. J. Cairns. Porous carbon-sulfur composite cathode for lithium/sulfur cells. *Electrochemistry Communications*, 17:1–5, 2012.
- [92] R. Rauh, F. Shuker, J. Marston und S. Brummer. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 39(10):1761–1766, 1977.
- [93] T. B. Reddy, Editor. *Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4. ed. edition, 2011. ISBN 978-0-07-162421-3.
- [94] A. Reiche. *Der Ladungstransport in polymeren Gelelektrolyten*. Universitäts- und Landesbibliothek, 2001.
- [95] E. Riedel und C. Janiak. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 8. aufl. edition, 2011. ISBN 978-3-11-022566-2.
- [96] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, J. Lee und E. Cairns. Self-discharge of lithium-sulfur cells using stainless-steel current-collectors. *Journal of Power Sources*, 140(2):365–369, 2005.
- [97] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, K. Cho und T. Nam. Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGD-ME liquid electrolyte. *Electrochimica acta*, 52(4):1563–1566, 2006.

- [98] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, K. Cho, T. Nam, J. Kim und G. Cho. Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature. *Journal of Power Sources*, 163(1):201–206, 2006.
- [99] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn und J. Lee. Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature. *Journal of Power Sources*, 153(2):360–364, 2006.
- [100] H. Ryu, Z. Guo, H. Ahn, G. Cho und H. Liu. Investigation of discharge reaction mechanism of lithiumliquid electrolytesulfur battery. *Journal of Power Sources*, 189(2):1179–1183, 2009.
- [101] G. Scherer. Theory of Drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):3–14, 1990.
- [102] B. Scrosati und J. Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9):2419–2430, 2010.
- [103] Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu und Y. Cui. Sulphur- TiO_2 yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nature Communications*, 4:1331–1337, 2013.
- [104] R. A. Sharma. Equilibrium Phases in the Lithium-Sulfur System. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(11):1439–1443, 1972.
- [105] E. Shembel, R. Apostolova, V. Nagirnyi, A. Baskevich und P. Litvin. Electrolytic Iron Sulfide Products in Lithium Batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40(7):736–742, 2004.
- [106] J. Shim, K. Striebel und E. Cairns. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(10):A1321–A1325, 2002.

- [107] J. Shin und E. Cairns. N-Methyl-(n-butyl)pyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-poly(ethylene glycol) dimethyl ether mixture as a Li/S cell electrolyte. *Journal of Power Sources*, 177(2):537–545, 2008.
- [108] Siemens AG. Elektrisierte Gesellschaft. *Picture of the Future*, Seite 14–16, Frühjahr 2011.
- [109] Siemens AG. Das Jahrhundertprojekt. *Picture of the Future*, Seite 10–13, Herbst 2012.
- [110] Siemens AG. Die Sonne zähmen. *Picture of the Future*, Seite 64–65, Herbst 2013.
- [111] Sion Power. Technology overview. URL <http://www.sionpower.com/technology.html>. Abgerufen am 14.01.2014.
- [112] M. Song, S. Han, H. Kim, J. Kim, K. Kim, Y. Kang, H. Ahn, S. Dou und J. Lee. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(6):A791–A795, 2004.
- [113] C. H. Sorhage. *Mikrostruktur-Eigenschaftsbeziehungen der Kathode einer Lithium-Schwefel-Batterie*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe: 747. VDI-Verlag, 2012. ISBN 978-3-18-374705-4.
- [114] M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone und E. Grivei. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(7):3404–3413, 2011.
- [115] B. Speiser. Electroanalytical Methods. 2. Cyclic Voltammetry. *Chemie in unserer Zeit*, 15(2):62–67, 1981.
- [116] Steatite Batteries. Oxis Lithium-Sulfur Batteries. URL <http://www.steatite-batteries.co.uk/oxis-energy.html>. Abgerufen am 14.01.2014.

- [117] J. Sun, Y. Huang, W. Wang, Z. Yu, A. Wang und K. Yuan. Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 53(24):7084–7088, 2008.
- [118] J. Sun, Y. Huang, W. Wang, Z. Yu, A. Wang und K. Yuan. Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder. *Electrochemistry Communications*, 10(6):930–933, 2008.
- [119] U. G. Survey. *Mineral commodity summaries*. U.S. Geological Survey, 2013. ISBN 978-1-4113-3548-6.
- [120] J. Tarascon und M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861):359–367, 2001.
- [121] A. Uhlig. The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering. *Bell System Technical Journal*, 34(1):105–128, 1955.
- [122] Van Schalkwijk, Walter and Scrosati, Bruno. *Advances in lithium-ion batteries*. Springer, 2002. ISBN 978-0-306-47356-2.
- [123] M. Wakihara, Editor. *Lithium ion batteries : fundamentals and performance*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998. ISBN 978-3-527-29569-2.
- [124] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui und H. Dai. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Letters*, 11(7):2644–2647, 2011.
- [125] J. Wang, J. Yang, J. Xie und N. Xu. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 14(13–14):963–965, 2002.

- [126] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan und C. Jiang. Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials. *Electrochimica Acta*, 48(13):1861–1867, 2003.
- [127] J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie und N. Xu. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 13(6):487–492, 2003.
- [128] J. Wang, Y. Wang, X. He, J. Ren, C. Jiang und C. Wan. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 138(1–2):271–273, 2004.
- [129] J. Wang, S. Y. Chew, Z. W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S. H. Ng, S. L. Chou und H. K. Liu. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon*, 46(2):229–235, 2008.
- [130] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu und Y. Li. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 4(6):499–502, 2002.
- [131] J.-Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J. A. Stride, X. Xu und H.-K. Liu. Sulfur-Graphene Composite for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, 196(16):7030–7034, 2011.
- [132] L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao und C. Jiang. Charge/discharge characteristics of sulfurized polyacrylonitrile composite with different sulfur content in carbonate based electrolyte for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 72:114–119, 2012.
- [133] Q. Wang, W. Wang, Y. Huang, F. Wang, H. Zhang, Z. Yu, A. Wang und K. Yuan. Improve Rate Capability of the Sulfur Cathode Using a Gelatin Binder. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(6):A775–A779, 2011.

- [134] W. Wang, Y. Wang, Y. Huang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, A. Wang und K. Yuan. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with $LiClO_4$ DOL/DME electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2):321–325, 2010.
- [135] M. Winter und R. J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical reviews*, 104(10):4245–4270, 2004.
- [136] F. Wu, S. Wu, R. Chen, S. Chen und G. Wang. Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chinese Chemical Letters*, 20(10):1255–1258, 2009.
- [137] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen und T. Zhao. Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(13):6057–6063, 2011.
- [138] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. Nie, G. J. Exarhos und J. Liu. A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Advanced Materials*, 24(9):1176–1181, 2012.
- [139] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo und L.-J. Wan. Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45):18510–18513, 2012.
- [140] S. Xiong, X. Kai, X. Hong und Y. Diao. Effect of libob as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries. *Ionics*, 18(3):249–254, 2012.
- [141] Y. Yang, G. Zheng und Y. Cui. Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 42(7):3018–3032, 2013.

- [142] L. Yin, J. Wang, F. Lin, J. Yang und Y. Nuli. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(5):6966–6972, 2012.
- [143] L. Yuan, J. Feng, X. Ai, Y. Cao, S. Chen und H. Yang. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 8(4): 610–614, 2006.
- [144] L. Yuan, H. Yuan, X. Qiu, L. Chen und W. Zhu. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 189(2):1141–1146, 2009.
- [145] B. Zhang, C. Lai, Z. Zhou und X. P. Gao. Preparation and electrochemical properties of sulfur-acetylene black composites as cathode materials. *Electrochimica Acta*, 54(14):3708–3713, 2009.
- [146] B. Zhang, X. Qin, G. Li und X. Gao. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy & Environmental Science*, 3(10):1531–1537, 2010.
- [147] S. Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 164(1):351–364, 2007.
- [148] S. S. Zhang. Role of $LiNO_3$ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 70:344–348, 2012.
- [149] S. S. Zhang. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources*, 231: 153–162, 2013.
- [150] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong und Y. Cui. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity

- rechargeable lithium batteries. *Nano letters*, 11(10):4462–4467, 2011.
- [151] W. Zheng, X. Hu und C. Zhang. Electrochemical properties of rechargeable lithium batteries with sulfur-containing composite cathode materials. *Electrochemical and Solid State Letters*, 9(7): A364–A367, 2006.
- [152] X. Zhu, Z. Wen, Z. Gu und Z. Lin. Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 139(1–2):269–273, 2005.
- [153] C.-X. Zu und H. Li. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(8):2614–2624, 2011.

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar
oder als Druckausgabe bestellbar.

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant. 2011
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
**Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung
von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.** 2011
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
**New contributions to R-curves and bridging stresses –
Applications of weight functions.** 2012
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
**Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung
auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikro-
struktur von bleifreier Piezokeramik ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$).** 2012
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
**Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter
Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.** 2012
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
**Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth
in Neutron Irradiated RAFM Steels.** 2012
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
**Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und
Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.** 2012
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
**Experimental Investigations of Deformation Pathways
in Nanowires.** 2012
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue. 2012
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4. 2012
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082. 2012
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen. 2013
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction. 2013
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales. 2013
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron. 2013
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niedruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid. 2013
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten. 2013
ISBN 978-3-86644-993-0
- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung. 2013
ISBN 978-3-7315-0004-9

- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth. 2013
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces. 2013
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys. 2013
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs). 2013
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method. 2013
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen. 2013
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃. 2013
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings. 2013
ISBN 978-3-7315-0049-0
- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Stefan Dietrich
Mechanisches Verhalten von GFK-PUR-Sandwichstrukturen unter quasistatischer und dynamischer Beanspruchung. 2013
ISBN 978-3-7315-0074-2

- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien. 2013
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode. 2013
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels. 2014
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse. 2014
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen. 2014
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). 2014
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Magalie Huttin
Phase-field modeling of the influence of mechanical stresses on charging and discharging processes in lithium ion batteries. 2014
ISBN 978-3-7315-0213-5
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens. 2014
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien. 2014
ISBN 978-3-7315-0221-0
- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes. 2014
ISBN 978-3-7315-0224-1

- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids. 2014
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments. 2014
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat. 2014
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien. 2014
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems. 2014
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method. 2014
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia. 2014
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur. 2015
ISBN 978-3-7315-0296-8

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Die elektrochemische Energiespeicherung ist in der Elektromobilität und der dezentralen Energieversorgung einer der wichtigsten Bausteine. Der Lithium-Schwefel-Akkumulator mit seiner hohen theoretischen Kapazität und Energiedichte hat das Potential in Zukunft, hierbei eine gewichtige Rolle zu spielen. Je nach Zusammensetzung und Herstellung der Kathode variieren diese Kennwerte jedoch sehr stark.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Kathodenstruktur und -zusammensetzung auf die Kapazität und Lebensdauer untersucht. Neben der Variation der Mengenanteile der verschiedenen Kathodenkomponenten, deren Auswirkungen auf die spezifische Oberfläche und elektrische Leitfähigkeit standen die Methoden der Schwefleinbringung und der Einfluss der Elektrolytmenge im Fokus der Untersuchungen.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-0296-8

