

Mesostrukturierung und chemische Modifikation von Kathodenmaterialien zur Anwendung in Lithium-Schwefel Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
Institut für Nanotechnologie (INT)
Battery and Electrochemistry Laboratory (BELLA) - Großforschungsbereich

genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von

Artur Schneider, M.Sc.

aus Odessa, Ukraine

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Manfred Kappes

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Janek

Datum der mündlichen Prüfung: 20.04.2016

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2013 bis April 2016 am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Gruppe Battery and Electrochemistry Laboratory (BELLA) unter wissenschaftlicher Leitung von Prof. Dr. Jürgen Janek.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Dissertation wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt.

Karlsruhe, den

Artur Schneider

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Strukturierung und Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien, ihrer chemischen Modifikation, sowie deren Einsatz als Kathodenmaterialien in Lithium-Schwefel Batterien. Die Synthese eines, für die Anwendung maßgeschneiderten, Kohlenstoffs erfolgte über das Exotemplatverfahren, unter Verwendung eines strukturierten SiO_2 -Templats. Nach wiederholter Infiltration und Carbonisierung der ionischen Flüssigkeit EMIM-DCA konnte ein turbostratischer Kohlenstoff mit hierarchischer Porengrößenverteilung und einem Stickstoffgehalt von 12 gew.% erhalten werden. Dieser wurde hinsichtlich seiner Porenstruktur und chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Mittels Schmelzinfiltration wurde ein Kompositmaterial hergestellt, welches einen Schwefelgehalt von 80 - 82 gew.% aufweist. Das Komposit wurde für die Fertigung von Lithium-Schwefel Batterien verwendet. Es wurden ausgewählte Zellfertigungsparameter, beispielsweise die Schwefelbeladung und die Elektrolytmenge variiert und im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zellen untersucht. Bei festgelegter Morphologie und Porenstruktur konnte die chemische Zusammensetzung des Kohlenstoffs, durch Variation des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts, verändert und der Effekt auf das Zyklierverhalten untersucht werden. Es wurde gezeigt, dass die Fähigkeit des Kohlenstoffs Polysulfidspezies zu adsorbieren mit steigendem Stickstoff-, beziehungsweise Sauerstoffgehalt erhöht wird und dies direkte Auswirkungen auf die spezifische Kapazität der Gesamtzelle hat. Weiterhin wurde unter Verwendung von *in operando* Röntgenpulverdiffraktometrie das Auftreten kristalliner Spezies im Verlauf der Zyklierung untersucht. Die Bildung und Auflösung von α - und β -Schwefel im Ladeprozess und von Lithiumsulfid im Entladeprozess konnte in Abhängigkeit des Zyklus und des Ladezustands detektiert werden. Hierbei wurde die Umwandlung von β -Schwefel in eine nicht-kristalline Spezies im geladenen Zustand beobachtet. Schließlich wurden, unter Verwendung von EMIM-DCA als Vorläufer, zwei alternative Kohlenstoffstrukturen hergestellt. Basierend auf der Replikation von kompaktierten SiO_2 -Nanopartikeln wurde ein mesoporöser Kohlenstoff mit unimodalen, sphärischen Poren synthetisiert. Die mesoskopische Porenstruktur führte zu einer Erhöhung der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche, was sich in einer verbesserten Ratenfähigkeit des Komposits bemerkbar machte. Zuletzt wurden freistehende Kohlenstoff-Plättchen mit einer hierarchischen Porengrößenverteilung durch Replikation von Glasfaser-Mikrofiltern synthetisiert. Mit diesen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, unter Verzicht auf Binder und Stromableiter, leistungsfähige Kathoden herzustellen und auf diese Weise die Energiedichte zu erhöhen.

Abstract

This thesis addresses the structuring and characterization of carbon materials, their chemical modification and their use as cathode materials for lithium-sulfur batteries. The synthesis of the tailored carbons was conducted via hard-templating approach, using a structured silica template. After repeated infiltration and carbonization of the ionic liquid *EMIM-DCA*, a turbostratic carbon with a hierarchical pore size distribution and a nitrogen content of 12 wt.% was obtained. It was subsequently characterized in terms of pore structure and chemical composition. The melt infiltration of elemental sulfur resulted in a composite with a sulfur content of 80-82 wt.%, which was then used for the fabrication of lithium-sulfur batteries. Different cell fabrication parameters, e. g. sulfur loading and electrolyte amount were analyzed regarding their effect on the cell performance. In order to investigate the influence of the chemical composition on the cycling behaviour of the cathode, the nitrogen and oxygen content of the carbon material was varied, keeping the morphology and pore structure constant. It was shown that the carbons' ability to adsorb soluble polysulfide species increases in line with the nitrogen and oxygen content of the carbon. Furthermore, cycling data of the analyzed carbons prove that the specific capacity directly correlates with the polysulfide adsorption capability and can be triggered by the heteroatom content of the carbon. The charge and discharge mechanism was analyzed in detail by detection of the crystalline species using *in operando* XRD. The formation and dissolution of the charge products, α -sulfur and β -sulfur, and the discharge product, lithium sulfide, was detected as a function of the cycle number and state of charge. It was shown, that β -sulfur is not stable in the charged state under OCV conditions and a non-crystalline species is formed after approximately four hours. Finally, making use of EMIM-DCA as precursor, two alternative carbon structures were prepared and tested in batteries. First, a mesoporous carbon with unimodal pore size distribution was synthesized by replication of compacted SiO₂ nanoparticles. The composite showed an increased rate capability, which was assigned to the lowered contact resistance due to a larger carbon/sulfur interface. Second, free-standing carbon platelets with a hierarchical pore size distribution were synthesized by replication of a glass fiber microfilter. It was shown that the energy density of a cathode can be increased by using an interconnected carbon network without the additional weight of a binder and a current collector.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

1. A. Schneider, C. Weidmann, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Ionic Liquid-Derived Nitrogen-Enriched Carbon/Sulfur Composite Cathodes with Hierarchical Microstructure - A Step Toward Durable High-Energy and High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Chemistry of Materials*, 27:1674-1683, 2015.
2. A. Schneider, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Free-Standing and Binder-Free Highly N-Doped Carbon/Sulfur Cathodes with Tailorable Loading for High-Areal-Capacity Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:20482-20486, 2015.
3. C. Reitz, B. Breitung, A. Schneider, D. Wang, M. von der Lehr, T. Leichtweiss, J. Janek, H. Hahn, and T. Brezesinski. Hierarchical Carbon with High Nitrogen Doping Level: A Versatile Anode and Cathode Host Material for Long-Life Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries, Manuskript angenommen in *ACS Applied Materials & Interfaces*.
4. A. C. Juhl, A. Schneider, B. Ufer, T. Brezesinski, J. Janek, and M. Fröba. Hollow Carbon Spheres for Lithium-Sulfur Batteries – Distribution of Sulfur and Electrochemical Performance, Manuskript in Begutachtung.
5. A. Schneider, B. Breitung, C. Suchomski, T. Leichtweiss, J. Janek, and T. Brezesinski. Graphitic Carbon Nitride – A Novel Cathode Matrix Material for High-Loading Lithium-Sulfur Batteries, Manuskript in Vorbereitung .
6. A. Schneider, C. Suchomski, T. Leichtweiss, J. Janek, and T. Brezesinski. Improvement of Specific Capacity in Lithium-Sulfur Batteries by Tailoring the Polysulfide Adsorption Capability of the Carbon Matrix, Manuskript in Vorbereitung.

Patentanmeldungen

1. A. Schneider, C. Weidmann, J. Janek, and T. Brezesinski. Process for producing a monolithic body of a porous carbon material, monolithic bodies of special porous carbon materials and their use. PF 76505 EP, 2014.

Konferenzbeiträge

1. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Analytical Investigations of Lithium-Sulfur Batteries using Synchrotron-based X-ray Diffraction, *556. WE-Heraeus-Seminar: Analytical Tools for Fuel Cells and Batteries*, 23. - 26. März 2014, Bad Honnef, Deutschland.
2. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Nitrogen-Enriched, Nanostructured Carbon Materials for Application in High-Loading Lithium-Sulfur Cells, *International Meeting on Lithium Batteries, IMLB*, 10. - 14. Juli 2014, Como, Italien.
3. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Structured Conductive Carbon/Sulfur Nanocomposite Electrodes for Application in Li/S Batteries, *German-Israeli Battery School*, 27. - 31. Oktober 2014, Tel Aviv, Israel.
4. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Hierarchically Structured Conductive Carbon/Sulfur Nanocomposite Electrodes for Application in Li/S Batteries, *IWS - 3. Workshop Lithium-Schwefel-Batterien*, 12. - 13. November 2014, Dresden, Deutschland.
5. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Hierarchically Structured N-doped Carbon/Sulfur Nanocomposite Electrodes for Application in Li/S Batteries, *27. Deutsche Zeolith-Tagung*, 25. - 27. Februar 2015, Oldenburg, Deutschland.
6. A. Schneider, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Ionic Liquid-Derived N-Doped Carbon/Sulfur Composite Cathodes with Tailored Nanostructure for High-Performance Li/S Batteries, *The Electrochemical Society, ECS Meeting*, 26. - 31. Juli 2015, Glasgow, Schottland.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Elektrochemische Grundlagen	3
2.2	Funktionsprinzip von Lithium-Ionen Batterien	6
2.3	Elektrodenmaterialien	7
2.4	Das Lithium-Schwefel System	14
2.4.1	Grundlagen	14
2.4.2	Elektrochemische Prozesse	15
2.4.3	Funktionsrelevante Eigenschaften	20
2.5	Konzepte zur Problemlösung	27
2.5.1	Einkapselung	27
2.5.2	Organoschwefel-Verbindungen	28
2.5.3	Poröse Kohlenstoffmaterialien	30
2.6	Grundlagen zur Materialstrukturierung	31
2.6.1	Sol-Gel Prozess	31
2.6.2	Strukturdirigierende Materialien	32
2.6.3	Exotemplatverfahren	34
3	Motivation und Arbeitsablauf	37
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Anforderungen an eine Kathodenmatrix	41
4.2	Synthesestrategie	42
4.2.1	Darstellung und Charakterisierung des hierarchischen SiO ₂ -Templats	43
4.2.2	Darstellung und Charakterisierung des hierarchischen Kohlenstoffs .	45
4.2.3	Darstellung und Charakterisierung des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits	51
4.2.4	Kapitelzusammenfassung und Bewertung	54
4.3	Zyklisierverhalten und Variation von Zellfertigungsparametern	55
4.3.1	Variation der Beladung an Aktivmaterial	56
4.3.2	Untersuchung des Infiltrationseffekts	61
4.3.3	Variation der Elektrolytmenge	62

4.3.4	Kapitelzusammenfassung und Bewertung	64
4.4	Chemische Modifikation der Kathodenmatrix	65
4.4.1	Untersuchung des Effekts des Stickstoffgehalts	65
4.4.2	Untersuchung des Effekts sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen .	72
4.4.3	Graphitisches Kohlenstoffnitrid als neuartiges Kathodenmaterial . .	76
4.4.4	Kapitelzusammenfassung und Bewertung	82
4.5	<i>In Operando</i> Röntgendiffraktometrie	85
4.5.1	Kapitelzusammenfassung und Bewertung	90
4.6	Alternative Kohlenstoffstrukturen	91
4.6.1	Mesoporöser Kohlenstoff mit unimodaler Porengrößenverteilung . .	92
4.6.2	Kohlenstoff-Plättchen mit hierarchischer Porengrößenverteilung als freistehende Kathodenmatrix	96
4.6.3	Kapitelzusammenfassung und Bewertung	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	101
6	Danksagung	105
7	Literaturverzeichnis	107
A	Appendix	125
A.1	Experimentelle Grundlagen	126
A.2	Synthesen	137

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

2.1	Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Batterie	7
2.2	Übersicht über negative und positive Aktivmaterialien in Lithium-Ionen Batterien	13
2.3	Funktionsprinzip einer Lithium-Schwefel Zelle bei Ladung und Entladung .	15
2.4	Schematischer Spannungsverlauf des Lade- und Entladeprozesses	17
2.5	Illustration des Reduktionsprozesses vom Schwefel zu Lithiumsulfid	19
2.6	Schematische Darstellung des Shuttle-Mechanismus	21
2.7	Simulierte Ladeprofile bei verschiedenen Lade-Shuttelfaktoren f_c	22
2.8	Schematische Darstellung der SEI-Bildung und des Dentritenwachstums . .	25
2.9	Schematische Darstellung der SEI-Bildung bei Kontakt mit dem Basiselek- trolyten, sowie in Anwesenheit von Lithiumnitrat und Polysulfiden	26
2.10	Darstellung von Nanopartikeln mit Dotter-Schale Morphologie	28
2.11	Chemische Struktur von SPAN	29
2.12	Darstellung des CMK-3 Kohlenstoffs	30
2.13	Schematische Darstellung des TLCT- und des kooperativen Mechanismus .	33
2.14	Phasendiagramm einer binären Mischung und spinodale Entmischung . . .	34
2.15	Schematische Darstellung des Exotemplatverfahrens	35

Kapitel 3 Motivation und Arbeitsablauf

3.1	Illustration der Arbeitshypothese	38
3.2	Darstellung des Arbeitsablaufs	39

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

4.1	Schematische Darstellung der Synthesestrategie	43
4.2	Morphologie und Struktur des SiO ₂ -Monolithen	44
4.3	Analyse der Porenstruktur des SiO ₂ -Monolithen	44
4.4	Fotografie und Elektronenmikroskopie von CME-12%N	46
4.5	Analyse der Porenstruktur von CME-12%N	47
4.6	XPS, XRD und Ramanspektrum von CME-12%N	49
4.7	Zusammenfassende strukturelle Darstellung von CME-12%N.	50

4.8	Schematische Darstellung von hexagonaler, rhomboedrischer und turbostratischer Kristallstruktur in Graphit	51
4.9	XRD, Ramanspektrum und TGA des CME-12%N/S-Komposits	53
4.10	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberflächen	55
4.11	REM-Aufnahmen unzyklisierter CME-12%N/S-Kompositkathoden	57
4.12	Zyklisierung von Lithium-Schwefel Zellen mit unterschiedlicher Beladung .	58
4.13	Typische Spannungsprofile und Ratentest	60
4.14	Vergleich von Lithium-Schwefel Zellen mit infiltrierten und unfiltrierten CME-12%N/S-Kompositkathoden	61
4.15	Vergleich der Zyklisierung bei unterschiedlichen Elektrolytmengen	63
4.16	Bindungsmodi von Polysulfiden auf sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen	66
4.17	Porosimetrie der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt	67
4.18	Kapazitäts- und Spannungsverläufe von Kompositkathoden mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt	69
4.19	UV-Vis Messungen der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt zur Bestimmung der Polysulfidadsorption	71
4.20	XPS-Spektren von geheiztem CME-12%N	73
4.21	UV-Vis Messungen der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zur Bestimmung der Polysulfidadsorption	74
4.22	Kapazitätsverläufe von CME-12%N/S-Kompositkathoden mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt	75
4.23	Reaktionspfad zur Bildung von g-C ₃ N ₄	77
4.24	Elektronenmikroskopie von g-C ₃ N ₄	77
4.25	XPS, XRD und Ramanspektrum des g-C ₃ N ₄	79
4.26	Physisorption und Porosimetrie von g-C ₃ N ₄	80
4.27	Kapazitäts- und Spannungsverläufe von g-C ₃ N ₄ /S-Kompositkathoden . . .	81
4.28	Zusammenfassende Darstellung der Kohlenstoff/Schwefel-Wechselwirkungen in den chemisch modifizierten Kohlenstoffen	84
4.29	Fotografie und schematischer Aufbau einer Pouch-Zelle	85
4.30	Synchrotron-gestützte XRD-Messung von Pouch-Zellen mit CME-12%N/S-Kompositkathoden des ersten Zyklus im geladenen und entladenen Zustand	86
4.31	Synchrotron-gestützte, <i>in operando</i> XRD-Messung von Pouch-Zellen mit CME-12%N/S-Kompositkathoden	87
4.32	Synchrotron-gestützte <i>in operando</i> XRD-Messung einer vollständig geladenen Zelle unter Leerlaufspannung	89
4.33	Zusammenfassende Darstellung der <i>in operando</i> XRD-Studie	91
4.34	Morphologie und Struktur von CLE-12%N	93
4.35	Analyse der Porenstruktur von CLE-12%N	94
4.36	Kapazitätsverlauf und Ratentest der CLE-12%N/S-Kompositkathoden . .	95

4.37 Morphologie und Struktur von CGF-12%N	97
4.38 Analyse der Porenstruktur von CGF-12%N	98
4.39 Kapazitätsverlauf von CGF-12%N/S-Kompositkathoden	98

Kapitel A Appendix

A.1 Bragg Bedingung	127
A.2 Einteilung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC	132
A.3 Adsorptions- und Desorptionsprozesse in mesoporösen Feststoffen	133
A.4 Exemplarisches Strom- und Spannungsprofil für den Entlade- und Ladevorgang	135
A.5 Modifizierte Knopfzelle	136

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic layer deposition, Atomlagenabscheidung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CC	Constant current, Konstantstromverfahren
CCD	Charge-coupled device, Ladungsgekoppeltes Bauelement
CME	Carbon monolith EMIM-DCA
CMEF	Carbon monolith EMIM-DCA/furfuryl alcohol
CMF	Carbon monolith furfuryl alcohol
CMK	Carbon mesostructures at KAIST
CV	Constant voltage, Konstantspannungsverfahren
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOL	1,3-Dioxolan
EMIM-DCA	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-dicyanamid
EMK	Elektromotorische Kraft
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FWHM	Full width at half maximum, Halbwertsbreite
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KAIST	Korea Advanced Institute of Science and Technology

LIB	Lithium-Ionen Batterie
MCM	Mobil composition of matter
NLDFT	Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
OCV	Open-circuit voltage, Leerlaufspannung
PAN	Polyacrylnitril
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PEO	Polyethylenoxid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBA	Santa Barbara
SEI	Solid electrolyte interphase, Grenzflächenschicht
SOC	State of charge, Ladungszustand
SPAN	Geschwefeltes Polyacrylnitril
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFSI	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TLCT	True liquid crystal templating, Echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus
TMA	Trimethylaluminium
TMOS	Tetramethylorthosilicat
UV/Vis	Elektronenabsorptionsspektroskopie
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenpulverdiffraktometrie

1. Einleitung

Die Entwicklung kosteneffizienter und leistungsfähiger Batteriesysteme ist, hinsichtlich des steigenden Energiebedarfs für stationäre und mobile Anwendungen, von höchster Relevanz und derzeit Gegenstand vielfältiger Forschungsbemühungen.[1–3] Seit ihrer Markteinführung durch die Firma Sony im Jahr 1991 haben Lithium-Ionen Batterien (LIBs), aufgrund ihrer hohen Energiedichte, hoher Betriebsspannung und geringer Selbstentladung kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Eine aktuelle Marktstudie prognostiziert den Anstieg des LIB-Marktvolumens für Automobilanwendungen von 9 Mrd. \$ in 2015 auf >50 Mrd. \$ im Jahr 2020.[4] Hierbei werden insbesondere die Entwicklungen bei Personenkraftwagen, mit einem derzeitigen Marktanteil von 80% den Markt beeinflussen. Neben der Elektromobilität und der tragbaren Elektronik geraten stationäre Speicher in den Fokus der Öffentlichkeit. Diese sollen in der Lage sein den fluktuierenden Energiefluss aus regenerativen Energieformen, beispielsweise Windenergie und Photovoltaik, zwischenzuspeichern und bei Bedarf wieder ins Stromnetz einzuspeisen.[5] Da die kommerziellen LIBs, auf Basis von Lithium-Übergangsmetalloxiden, hinsichtlich ihrer Energiedichte annähernd ihre physikalische Grenze erreicht haben, wird verstärkt an alternativen Materialien und Systemen der neuen Generation geforscht.[6] Unter einer Vielzahl von Kathodenmaterialien weist elementarer Schwefel eine der höchsten theoretischen Kapazitäten von $1672 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ auf, welches in einer Batterie mit einer Lithiumanode, bei einer mittleren Entladespannung von 2,1 V, eine theoretische Energiedichte von $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ermöglicht. Damit sind die theoretischen Parameter des Lithium-Schwefel Systems zwischen fünf- bis zehnmal höher als die von konventionellen LIBs.[7] Neben der hohen Energiedichte zeichnet sich die Lithium-Schwefel Batterie durch geringe Toxizität, geringe Kosten und gute Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien aus. Aufgrund der elektrisch isolierenden Eigenschaft des Schwefels, sowie dessen komplexer Zellchemie verbleiben einige der daraus resultierenden Probleme bis zum heutigen Tag ungelöst. Insbesondere die Notwendigkeit zum Einsatz von elektrisch leitfähigen Additiven, die Löslichkeit der intermediären Spezies und die Zersetzung des Elektrolyten führen zu einer reduzierten Kapazität und einer ungenügenden Zyklenstabilität.[8]

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Elektrochemische Grundlagen

Batterien sind elektrochemische Energiespeicher, die in der Lage sind zugeführte elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln und zu speichern. Bei Bedarf kann die elektrische Energie durch Umkehren dieser Prozesse genutzt werden. Der Begriff der "Batterie", ursprünglich für nicht wiederaufladbare Primärzellen verwendet, wurde im Sprachgebrauch auf Sekundärzellen erweitert. Aufgrund der Prozessreversibilität sind diese im Gegensatz zu Primärzellen wiederaufladbare Systeme, bestehend aus einem einzigen oder mehrerer zusammengeschlossener galvanischer Elemente. Als galvanisches Element wird eine Kombination aus zwei räumlich getrennten Elektroden bezeichnet, die über einen Elektrolyten miteinander verbunden sind. Werden die Elektroden über einen externen, elektrischen Leiter verbunden, so kommt es definitionsgemäß an der negativen Elektrode, der Anode, zur Oxidation (Abgabe von Elektronen) und an der positiven Elektrode, der Kathode, zur Reduktion (Aufnahme von Elektronen). Die Kathode weist dabei das höhere Potential und die Anode das niedrigere Potential auf. Die Redoxreaktion geht einher mit einem Elektronenfluss über den elektrischen Leiter und einem Ionenfluss über den Elektrolyten. Grundlegende Voraussetzung für den freiwilligen Ablauf der Oxidation und Reduktion in einer galvanischen Zelle ist eine exergone Gesamtreaktion ($\Delta_r G^0 < 0$). Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$, welche die Triebkraft einer chemischen Reaktion ist, ergibt sich aus der Differenz der freien Bildungsenthalpien $\Delta_f G^0$ der beteiligten Edukte und Produkte (Gleichung 2.1).

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f G^0(\text{Edukte}) \quad (2.1)$$

Die *freie Enthalpie* G , auch als Gibbs-Energie bezeichnet, ist über die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung definiert (Gleichung 2.2).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.2)$$

mit der *Enthalpie* H , der *Temperatur* T und der *Entropie* S . Aus der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$ kann die Potentialdifferenz E^0 berechnet werden (Gleichung 2.3).

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} \quad (2.3)$$

mit der *Anzahl der übertragenen Elektronen* z und der *Faradaykonstante* F . Diese Potentialdifferenz wird als EMK (Elektromotorische Kraft) bezeichnet und ist ein Maß für die theoretische Zellspannung bei Standardbedingungen. Da Elektrodenpotentiale nicht einzeln messbar sind, wurde eine Standard-Referenzhalbzelle definiert, gegen die das Standardelektrodenpotential E^0 bestimmt wird. Diese Referenzhalbzelle wird als Standard-Wasserstoffelektrode bezeichnet. Eine Auflistung von Redoxpaaren findet sich in der elektrochemischen Spannungsreihe. Die Potentialdifferenz der Zelle für zwei beliebige Redoxpaare kann als Differenz der Standardelektrodenpotentiale von Kathode und Anode berechnet werden (Gleichung 2.4).

$$E_{\text{Zelle}}^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 \quad (2.4)$$

Elektrodenpotentiale sind weiterhin von den Aktivitäten, beziehungsweise Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies und von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit wird durch die Nernstsche Gleichung wiedergegeben (Gleichung 2.5).

$$E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Zelle}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \approx E_{\text{Zelle}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (2.5)$$

mit dem *Elektrodenpotential* E_{Zelle} , dem *Standardelektrodenpotential* E_{Zelle}^0 , der *idealen Gaskonstante* R , der *Temperatur* T , der *Elektronenanzahl* z , der *Faradaykonstante* F , den *Konzentrationen* c und den *Aktivitäten* der beteiligten Spezies a . Trotz theoretischer Berechnungen der Zellspannung, weicht die tatsächlich messbare Klemmenspannung gegenüber der Referenzelektrode in den meisten Fällen vom theoretischen Wert ab. Beim Entladeprozess wird eine reduzierte, beim Ladeprozess eine erhöhte Klemmenspannung gemessen. Dies hat insgesamt einen Verlust an elektrischer Energie zur Folge, welche sich zusammensetzt aus der Klemmenspannung multipliziert mit der Stromstärke. Grund dafür sind Überspannungseffekte, deren Beiträge wie folgt unterteilt werden können.

1) Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung wird durch die kinetische Hemmung der Durchtrittsreaktion an einer Phasengrenze hervorgerufen. Die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion ist dabei abhängig von den Elektrodeneigenschaften und den Reaktanden.

2) Ohmsche Überspannung

Die Ohmsche Überspannung ist bedingt durch den Widerstand der Zellkomponenten, der Aktivmaterialien sowie dem Elektrolyten. Gemäß dem Ohmschen Gesetz skaliert dieser Beitrag proportional mit der Stromstärke.

3) Diffusionsüberspannung

Die Diffusions- oder Konzentrationsüberspannung kann auf einen gehemmten Stofftransport der aktiven Spezies zur Phasengrenze zurückgeführt werden. Auf der Elektrode entsteht eine Diffusionsbarriere, die sogenannte Nernstsche Diffusionsschicht, welche durch einen linearen Abfall der Konzentration einer Teilchensorte zur Oberfläche hin gekennzeichnet ist. Dabei ist der Diffusionsvorgang von der Intensität der Durchmischung und von der Form der Elektrode abhängig.

4) Reaktionsüberspannung

Die Reaktionsüberspannung bezeichnet einen Beitrag, der durch die kinetische Hemmung von zwischen- oder nachgelagerten Reaktionen hervorgerufen wird.

Batteriesysteme werden anhand einiger wichtiger Kenngrößen bewertet. Hierzu zählen unter anderem die spezifische Kapazität, die Energiedichte und die Coulomb Effizienz.[9] Die *theoretische, spezifische Kapazität* Q_{th} gibt die Menge an *elektrischer Ladung* Q_i an, die ein Elektrodenmaterial, bezogen auf seine *Masse* m speichern kann (Gleichung 2.6).

$$Q_{th} = \frac{Q_i}{m} \quad \left[\frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{kg}} \right] \quad (2.6)$$

Nach den Faradayschen Gesetzen ist die ausgetauschte *Gesamtladung* Q_i proportional zur *Stoffmenge* n und der *Ladungszahl* z , womit sich für die spezifische Kapazität folgender Zusammenhang ergibt (Gleichung 2.7).

$$Q_{th} = \frac{n \cdot z \cdot F}{m} = \frac{z \cdot F}{M} \left[\frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{g}} \right] = \frac{z \cdot F}{3,6 \cdot M} \left[\frac{\text{mA} \cdot \text{h}}{\text{g}} \right] \quad (2.7)$$

Die Energiedichte w_{th} bezeichnet die auf die Masse oder auf das Volumen bezogene Energiemenge eines Materials. Die gravimetrische Energiedichte und die volumetrische Energiedichte können folgendermaßen berechnet werden (Gleichungen 2.8, 2.9).

- Gravimetrische Energiedichte

$$w_{th}^{grav} = \frac{\Delta_r G^0}{m} = \frac{n \cdot z \cdot F \cdot E^0}{m} = \frac{z \cdot F \cdot E^0}{M} = Q_{th} \cdot E^0 \quad (2.8)$$

- Volumetrische Energiedichte

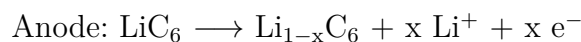
$$w_{\text{th}}^{\text{vol}} = \frac{\Delta_r G^0}{V} = \frac{z \cdot F \cdot E^0}{V_m} \quad (2.9)$$

Die Coulomb Effizienz, auch als Ladewirkungsgrad bezeichnet, ist eine Kenngröße, die die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse beim Lade- und Entladevorgang beschreibt. Diese kann durch innere Zellwiderstände und Nebenreaktionen verringert sein. Sie ist definiert als der Quotient aus der *aufgenommenen Ladungsmenge* Q_{Ladung} und der *abgegebenen Ladungsmenge* $Q_{\text{Entladung}}$ (Gleichung 2.10).

$$\eta_{\text{Coul.}} = \frac{Q_{\text{Ladung}}}{Q_{\text{Entladung}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.10)$$

2.2. Funktionsprinzip von Lithium-Ionen Batterien

LIBs zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Energiedichte aus. Die Reaktionsprozesse beim Laden und Entladen der Batterie beruhen auf der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in die Kristallstruktur der Elektrodenmaterialien. Dieser Prozess wird als Insertion, beziehungsweise Deinsertion bezeichnet und geht einher mit einer Migration von Lithium-Ionen durch den Elektrolyten, sowie einem Elektronenfluss durch den äußeren Stromkreis. Beim Entladeprozess kommt es an der Kathode zur Reduktion (Insertion von Lithium-Ionen) und an der Anode zur Oxidation (Deinsertion von Lithium-Ionen). Während des Ladens laufen die chemischen Prozesse umgekehrt ab.[10] Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau und beschreibt den Entladevorgang einer kommerziellen LIB mit einer Graphitanode und einer Lithium-Metalloxid-Kathode, beispielsweise Lithium-Cobalt(III)-oxid (LiCoO_2). An den Elektroden laufen dabei die folgenden Reaktionen ab.



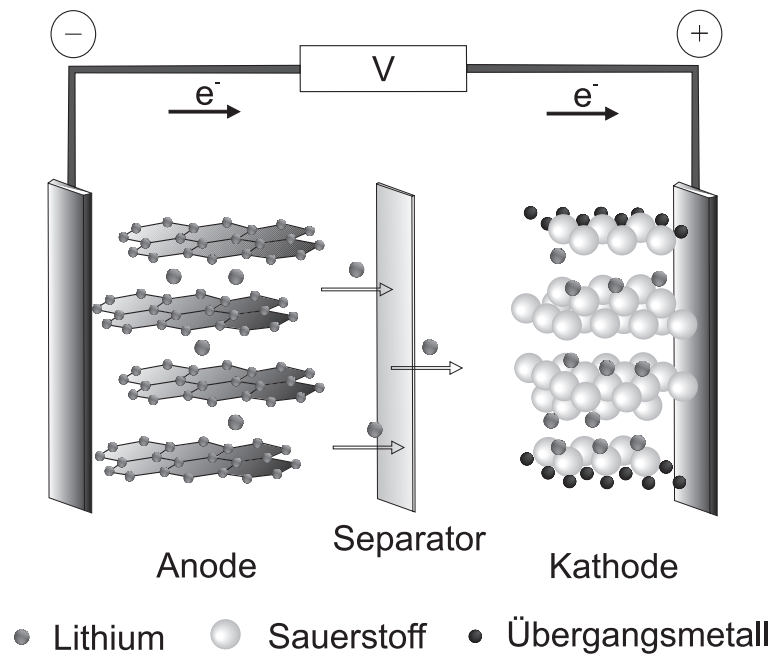


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer LIB im Entladeprozess. Der Aufbau beinhaltet eine Graphitanode, einen Separator und eine Übergangsmetalloxid-Kathode. Beim Entladen werden Lithium-Ionen aus der Anode deinsertiert, diffundieren zur Kathode und werden dort insertiert. Entnommen und modifiziert aus [11].

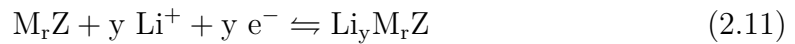
2.3. Elektrodenmaterialien

Ein wesentliches Ziel bei der Entwicklung von neuen und leistungsfähigeren Elektrodenmaterialien ist die Steigerung der Energiedichte. Dabei werden im Wesentlichen zwei verschiedene Konzepte verfolgt. Zum einen kann die mittlere Entladespannung, also die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode, gesteigert und zum anderen die spezifische Kapazität der Elektrodenmaterialien erhöht werden. Für die Anwendung in LIBs existieren heutzutage eine Vielzahl verschiedenartiger Kathoden- und Anodenmaterialien. Diese lassen sich nach der Art der chemischen Prozesse in die folgenden drei Materialklassen einteilen.

- **Insertionsmaterialien**

Die Insertionsmaterialien bilden die am weitesten verbreitete Materialklasse für die Verwendung in kommerziell erhältlichen LIBs. Hierbei kommt es während des Lade- und Entladevorgangs zur Insertion, beziehungsweise Deinsertion von Lithium-Ionen in die Kristallstruktur des Wirtsgitters.[10] Da dieser Prozess reversibel abläuft und nur mit geringfügigen strukturellen Veränderungen des Wirtsmaterials einhergeht,

weisen diese Materialien eine hohe Stabilität auf. Infolge des zugrunde liegenden Mechanismus ist die spezifische Kapazität jedoch limitiert, da pro Metallkation maximal ein Elektron übertragen werden kann. Allgemein lässt sich die Elektrodenreaktion folgendermaßen formulieren (Gleichung 2.11).



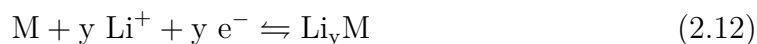
Der Einsatz von Insertionsmaterialien verhalf der Lithium-Ionen Technologie, mit der Kommerzialisierung im Jahre 1991 durch die Firma Sony, zum Durchbruch. Bei der auf den Markt gebrachten Batterie wurde das, von Goodenough in den 80er Jahren erforschte, Kathodenmaterial Lithium-Cobalt(III)-oxid (LiCoO_2) mit einer Anode aus amorphem Kohlenstoff kombiniert.[12, 13] Zwar hat Kohlenstoff gegenüber metallischem Lithium entscheidende Defizite, beispielsweise ein höheres Elektrodenpotential eine höhere Äquivalentmasse, allerdings senken die geringere Reaktivität und das Vermeiden von Dendritenbildung das Sicherheitsrisiko. Trotzdem ist metallisches Lithium als negative Elektrode sehr attraktiv. Dessen sicherer Einsatz in Batterien wird als "Heiliger Gral" der Batterieforschung angesehen.[1, 14] Aufgrund eines stark negativen Elektrodenpotentials und einer geringen Äquivalentmasse weist Lithium eine hohe gravimetrische Kapazität ($3860 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) auf. Die hohe Reaktivität und insbesondere die dendritische Abscheidung, welche zu internen Kurzschlüssen führen kann, stellen jedoch ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Aktuell ist der kommerzielle Einsatz in Sekundärbatterien nur in speziellen Anwendungen möglich.[15] Bei der Nutzung von amorphem Kohlenstoff hingegen ergeben sich auf Kosten der Kapazität deutlich weniger Sicherheitsprobleme, da kein elementares Lithium mehr in der Zelle vorhanden ist. Es können 0,5 - 0,6 Lithiumatome pro C_6 -Einheit reversibel eingelagert werden, wodurch eine Kapazität von ca. $200 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht wird. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Potential abhängig vom Beladungszustand ist und zwischen 50 mV und 700 mV variiert. Hieraus resultiert eine stetig abfallende Entladekurve.[15, 16] Für kommerzielle Batterien wird heutzutage zumeist Graphit als Anodenmaterial verwendet. Dieser zeigt, gegenüber Lithium, ein vergleichbar geringes Sicherheitsrisiko und eine, aufgrund der reversiblen Einlagerung von bis zu einem Lithiumatom pro C_6 -Einheit, höhere spezifische Kapazität ($372 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Diese Einlagerung findet in einem engen Potentialbereich von 50 - 250 mV statt und führt, im Vergleich zum amorphen Kohlenstoff, zu einer stabileren Entladekurve.[15, 17] Seitens der Kathode werden Metalloxide mit zweidimensionaler Schichtstruktur (LiMO_2 ; $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$), oxidische Materialien mit Spinellstruktur (LiM_2O_4 ; $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$), sowie polyanionische Materialien, beispielsweise mit Olivinstruktur (LiMPO_4 ; $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) verwendet.[9, 18] Das auf einer Schichtstruktur ba-

sierende LiCoO_2 (Lithium-Cobalt(III)-oxid) ist das bis heute am meisten verwendete Kathodenmaterial in LIBs. Es besitzt eine hohe mittlere Entladespannung von 4,0 V gegenüber Li/Li^+ und eine effektiv nutzbare Kapazität von $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. [19] Nachteil ist, dass sich das Material bei höheren Spannungen oder bei erhöhter Temperatur in einer stark exothermen Reaktion zersetzt. [17] Die Weiterentwicklung dieses Materials wird insbesondere durch industrielles Interesse getrieben. Beispielsweise dotierten Zaheena *et al.* LiCoO_2 -Partikel mit Magnesium. Hierdurch konnten sie ein Material mit der Zusammensetzung $\text{LiMg}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ herstellen. Durch die Magnesiumdotierung wurde die Leistungsfähigkeit der Elektroden verbessert. Der positive Effekt wird der marginalen Erhöhung der Gitterkonstanten zugeschrieben, welches zusätzlichen Raum für die Insertion/Deinsertion von Lithium-Ionen liefert und die Struktur stabilisiert. [20] Trotz einiger Verbesserungen wird, aufgrund des Sicherheitsrisikos und des steigenden Cobalt-Preises, vermehrt nach Alternativen gesucht. LiMn_2O_4 (Manganspinell) besitzt bei einer praktischen Kapazität von $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ eine mittlere Entladespannung von 4,0 V. [21] Trotz einer insgesamt geringeren Energiedichte und unzureichender chemischer Stabilität ist das Material, aufgrund des geringeren Kostenfaktors für die praktische Anwendung von Interesse. [22] Die gegenwärtige Forschung beschäftigt sich mit der Erhöhung der Zyklenstabilität, beispielsweise durch chemische Modifikation (Dotierung) des Materials. Kumagai *et al.* synthetisierten Aluminium-dotiertes LiMn_2O_4 , mit der Strukturformel $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,2 < x < 0,3$). Durch den Einbau von Al^{3+} in das Kristallgitter konnte die Volumenänderung des Materials während des Insertions-/Deinsertionsprozesses reduziert und so die mechanisch bedingte Degradation verringert werden. [23] Weiterhin sind Materialien mit Olivinstruktur ebenfalls als Kathodenmaterialien geeignet, wobei das LiFePO_4 (Lithium-Eisenphosphat) hervorzuheben ist. Bei einer Kapazität von $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ zeigt es bei einer relativ niedrigen, mittleren Spannung von 3,4 V eine sehr flache Entladekurve. [24] Dies ist darauf zurückzuführen, dass es bei Zyklisierung des Materials zu keiner signifikanten Volumenänderung kommt (engl. *zero-strain material*). [25] Aufgrund der geringen intrinsischen, elektrischen Leitfähigkeit des Materials ist die Reduktion der Partikelgröße, sowie die Beschichtung mit leitfähigem Kohlenstoff Gegenstand der Forschung. Dominko *et al.* beschichteten LiFePO_4 -Partikel mit Kohlenstoff und verbesserten auf diese Weise dessen Eigenschaften als Kathodenmaterial. [26] Schließlich wird im Bereich der Insertionsmaterialien das größte Entwicklungspotential den sogenannten NCM- (Nickel, Cobalt, Mangan) und NCA-Verbindungen (Nickel, Cobalt, Aluminium) zugeschrieben. Diese beruhen ebenfalls auf einer Schichtstruktur und verdrängen, aufgrund von starkem industriellen Interesse, zunehmend LiCoO_2 in der Anwendung. [27–29] Beispielsweise basiert der Antrieb des Tesla Model S auf einer 85 kWh Batterie, welche zusammengesetzt ist aus insgesamt 7104 zylindrischen Einzelzellen mit NCA/Graphit-Technologie

(Panasonic-18650).[30] Diese Mischkristallverbindungen zeichnen sich, je nach Zusammensetzung, durch eine hohe spezifische Kapazität von 160 - 200 mAh·g⁻¹ und eine hohe Entladespannung von 3,8 V aus. [31, 32] Durch Variation der Zusammensetzung wird die stabile Kristallstruktur von LiCoO₂, die hohe Kapazität von LiNiO₂ mit der höheren Sicherheit und Umweltverträglichkeit von LiMnO₂, beziehungsweise LiAlO₂ kombiniert.[27] Trotz vieler Entwicklungen im Bereich der Insertionsmaterialien, welche mittelfristig den Batteriemarkt beherrschen werden, muss auf längere Sicht, aufgrund unzureichender Energiedichte nach Alternativen, wie beispielsweise Legierungen oder Konversionsmaterialien, gesucht werden.

- **Lithiumlegierungen**

Lithium ist in der Lage mit anderen Metallen Legierungen zu bilden. Hierzu zählen unter anderem Aluminium, Zinn und Silizium.[33, 34] Die reversible Reaktion ist folgendermaßen zu beschreiben (Gleichung 2.12).

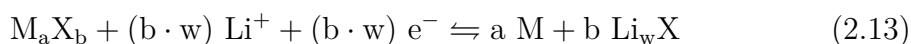


Anders als bei Insertionsmaterialien wird Lithium in Legierungen nicht in eine existierende Kristallstruktur eingelagert. Die Speicherung erfolgt über Phasenumwandlungsprozesse, die zu einem lithiumhaltigen, binären Endprodukt führen.[35–37] Großer Vorteil der legierungsbildenden Materialien sind die hohe gravimetrische und volumetrische Kapazität. Für den Fall der Siliziumverbindung Li₂₂Si₅ liegen diese bei 4200 mAh·g⁻¹, beziehungsweise 2400 mAh·l⁻¹. [35] Die volumetrische Kapazität ist sogar höher als die von metallischem Lithium, da die Lithiumatome in der Legierung dichter gepackt sind. Während der Insertion und Extraktion von Lithium-Ionen kommt es jedoch zu signifikanten Volumenänderungen, die für den Fall des Siliziums bis zu 400% betragen können. Hieraus ergibt sich eine große mechanische Belastung, die zu einer Degradation der Elektrode, zur Pulverisierung der Partikel und schließlich zu Kapazitätsverlust der Batterie führt. Studien von Cui *et al.* zeigen, dass es bei Silizium-Partikeln während der Lithiierung bereits oberhalb einer kritischen Größe von 870 nm zu einem Bruch kommt.[38] Zur Vermeidung dieses Phänomens müssen nanoskalige Partikel verwendet werden. Weiterhin ergaben Studien von Erk *et al.*, dass Siliziumdioxid (SiO₂), welches sich an Luft als passivierende Schutzschicht auf elementarem Silizium bildet, elektrochemisch inaktiv ist und neben einem irreversiblen Kapazitätsverlust zu einem erhöhten Kontaktwiderstand der Elektrode führt.[39] In der gegenwärtigen Forschung werden verschiedene Ansätze verfolgt, um diesen Problemen zu begegnen. Diese schließen unter anderem die Reduktion des Partikeldurchmessers, sowie die Nanostrukturierung und Einkapselung der Mate-

rialien ein.[40–43] Yang *et al.* verwendeten eine magnesiothermische Reduktion von SiO_2 zur Herstellung eines mesoporösen Silizium-Materials. Dieses ist aufgrund des gleichmäßig verteilten Porenvolumens in der Lage die Volumenänderungen während der Zyklisierung aufzunehmen. In Batterien lieferte es über 100 Zyklen eine spezifische Kapazität von $\sim 1500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. [44] Cui *et al.* wählten einen alternativen Weg der Nanostrukturierung und nutzten einen Mikroemulsionsprozess zur Herstellung eines Granatapfel-artigen Silizium-Kohlenstoff Komposits mit einer Kohlenstoffhülle, einem Leerraum und einem Siliziumkern. Auch dieses Material ist, aufgrund seiner Nanostruktur, in der Lage die Volumenänderungen aufzunehmen und liefert in Batterien mit einer Lithiumanode, über 1000 Zyklen eine spezifische Kapazität von $\sim 1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. [45] Die beachtlichen Verbesserungen seitens der Anode zeigen, dass es mittels maßgeschneiderter Nanostrukturierung möglich ist, die Eigenschaften eines Elektrodenmaterials signifikant zu verbessern. Konversionsmaterialien sind mit sehr ähnlichen Problemen behaftet, weshalb bei deren Weiterentwicklung analoge Lösungsansätze, wie beispielsweise die Beschichtung oder Dotierung der Materialien, verwendet werden. Insbesondere aufgrund ihrer hohen theoretischen Energiedichte sind sie für Batterien der nächsten Generation geeignet.

- **Konversionsmaterialien**

Konversionsmaterialien weisen, ähnlich wie Legierungen, starke strukturelle Änderungen auf. Es findet eine chemische Konversion des Aktivmaterials statt, welche zu der Bildung einer oder mehrerer fester Phasen mit definierter Zusammensetzung führt.[6] Die Reaktionsgleichung lässt sich wie folgt darstellen (Gleichung 2.13).



M ist ein Metall und X ein Anion, beispielsweise H^- , N^{3-} , S^{2-} , F^- , O^{2-} . Beim Entladen der Batterie wird die Metallverbindung zum elementaren Metall reduziert, sodass wesentlich höhere spezifische Kapazitäten ermöglicht werden als bei Insertionsmaterialien. Die technische Umsetzung solcher Materialien gestaltet sich jedoch als problematisch, da die chemische Konversion des Aktivmaterials zu einer starken Volumenänderung führt. Aufgrund der mechanischen Belastung kommt es, durch Pulverisierung und Rissen in der Elektrode, zur elektrischen Isolierung des Aktivmaterials, sodass die Kapazität sinkt.[35] Weiterhin sind die Umwandlungsprozesse häufig kinetisch gehemmt, sodass es zu Überspannungen kommt. Poizot *et al.* beschreibt die Verwendung von Übergangsmetalloxid-Nanopartikeln (MO mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$), welche über 100 Zyklen eine spezifische Kapazität von $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ lieferten.[46] Der Redoxprozess beruht dabei auf der Bildung von Li_2O und dem elementaren Metall.

Neben der hohen Volumenänderung zeigen diese Materialien jedoch signifikante Überspannungseffekte, da die Rückreaktion, welche die Extraktion von Lithium-Ionen aus Li_2O beinhaltet, thermodynamisch sehr ungünstig ist. Hierdurch ist der Einsatz von Nanopartikeln zwingend notwendig.[47] Hinsichtlich der Erforschung und Entwicklung neuer Materialien mit alternativer Zellchemie sind insbesondere zwei Systeme in den Fokus der Forschung gerückt, die Lithium-Sauerstoff und die Lithium-Schwefel Batterie. Das Li-O_2 -System hat bei einer mittleren Entladespannung von 3,0 - 3,2 V eine theoretische Energiedichte von $3500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, welche annähernd zehnmal höher ist als die von $\text{LiCoO}_2/\text{Graphit}$ ($\sim 380 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$).[48] Das System besteht aus einer Lithiumanode, einem Separator, einem Elektrolyten und einer porösen Kathode, welche selbst elektrochemisch inaktiv ist. Der Betrieb der Zelle ist abhängig vom Elektrolyten, verläuft jedoch grundsätzlich über die Reduktion von O_2 an der Kathode und Bildung von Li_2O_2 als Produkt der Entladung. Neben zahlreichen, mit der Lithiumanode verbundenen, Limitierungen sind beim Li-O_2 -System viele Probleme hinsichtlich Elektrolyt und Kathode ungelöst. Insbesondere die Stabilität der nicht-wässrigen Elektrolyte, sowie die Löslichkeit und Diffusivität von O_2 ist bislang unzureichend.[49, 50] Seitens der Kathode werden gegenwärtig nanostrukturierte Elektrodenmatrizen, unter anderem Kohlenstoff, sowie geeignete Katalysatoren für die Reduktion von O_2 untersucht.[51, 52] Beispielsweise nutzten Xiao *et al.* eine Graphenkathode mit einer hierarchischen Porengrößenverteilung, welche in einer Li-O_2 -Zelle eine spezifische Kapazität von $15000 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{Graphen}}^{-1}$ lieferte. Sie führten das verbesserte Zyklisierverhalten auf die Porenstruktur zurück, welche sowohl eine schnelle O_2 -Diffusion ermöglicht als auch die Verstopfung der Elektrode durch elektrisch isolierende Reaktionsprodukte verhindert.[53] Insbesondere durch Nutzung nanostrukturierter Materialien wurden in der Vergangenheit viele Fortschritte beim Li-O_2 -System gemacht. Trotzdem erscheinen die mit dem System verbundenen Probleme zu zahlreich und zu gravierend, sodass viele Experten den Glauben an eine Existenz einer Li-O_2 -Batterie außerhalb des Labors anzweifeln.[3, 54] Hinsichtlich der Umsetzbarkeit wird der, bereits seit den 1960-Jahren bekannten, Lithium-Schwefel Batterie deutlich mehr Potential zugeschrieben.[55] Dieses System besteht aus einer Lithiumanode, einem Separator, einem Elektrolyten und einer Schwefel-Kompositkathode. Bei der Entladung wird elementarer Schwefel zu Lithium-sulfid (Li_2S) reduziert. Aufgrund der hohen spezifischen Kapazität und theoretischen Energiedichte wurde dieses System als Gegenstand der vorliegenden Arbeit ausgewählt und wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

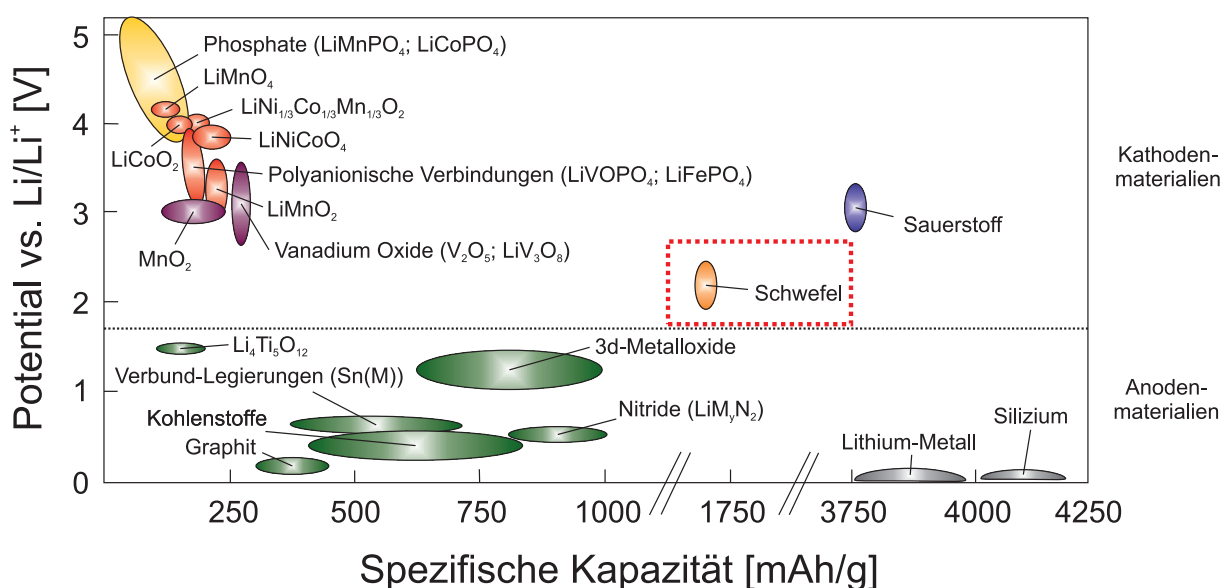


Abbildung 2.2.: Übersicht über negative und positive Aktivmaterialien in LIBs. Am oberen linken Bildrand befinden sich Insertionsmaterialien auf Basis von Übergangsmetallverbindungen, welche als Kathodenmaterialien verwendet werden. Am unteren Bildrand befinden sich die kohlenstoffhaltigen Anodenmaterialien, bei moderater spezifischer Kapazität, sowie Lithium und Silizium, bei hoher spezifischer Kapazität. Schließlich sind oben rechts zwei vielversprechende Konversionsmaterialien verzeichnet, wobei Schwefel orange hervorgehoben ist. Entnommen, modifiziert und erweitert aus [6, 10, 56].

Abbildung 2.2 zeigt eine Auswahl der beschriebenen Materialien, die gemäß ihrer spezifischen Kapazität und ihres Potentials gegenüber dem Redoxpaar Li/Li^+ eingeteilt sind.[56] In der aktuellen Entwicklung von leistungsfähigeren LIBs existieren einige Ansätze zur Erhöhung der Energiedichte und der Zyklenstabilität. Diese Ansätze sind im Folgenden kurz umrissen, da sie in der Batterieforschung größtenteils universeller Natur sind und in adaptierter Form in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

- Nanostrukturierung der Elektrodenmaterialien über geeignete Synthesemethoden und Reduktion der Partikelgröße. Hierdurch können Kontaktwiderstände minimiert, sowie eine homogene Materialverteilung, gute Elektrolytzugänglichkeit und kürzere Diffusionswege gewährleistet werden.
- Chemische Modifikation der Elektrodenmaterialien über Dotierung, Einkapselung oder Beschichtung. Durch die Nachbehandlung der Materialien können Eigenschaften, wie beispielsweise die Lage des Potentials gegenüber Li/Li^+ , die chemische Stabilität, sowie elektrische Leitfähigkeit gezielt beeinflusst werden.

- Zusatz von geeigneten Elektrolytadditiven zur Bildung von stabilisierenden Deckschichten, welche die Degradation der Elektrodenmaterialien verringern.
- Optimierung der Batterieprozessierung, beispielsweise durch Verwendung dünner Separatoren oder Verringerung des Totvolumens einer Zelle.

2.4. Das Lithium-Schwefel System

2.4.1. Grundlagen

Das Konzept der Lithium-Schwefel Batterie geht zurück auf die Arbeiten von Herbert und Ulam in den frühen 1960er-Jahren.[57] Aufgrund der komplexen Elektrochemie und dem Erfolg der Lithium-Ionen Technologie ist das Lithium-Schwefel System lange Zeit aus dem Fokus gerückt und bekam erst Mitte der 1990er-Jahre durch Entwicklungen in der Materialforschung neue Impulse. Elementarer Schwefel ist ein äußerst attraktives Elektrodenmaterial mit einer spezifischen Kapazität von $1672 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (siehe Gleichung 2.15), welches sich weiterhin durch seine gute Verfügbarkeit, die niedrigen Produktionskosten und seine Umweltverträglichkeit auszeichnet. Die theoretische Energiedichte einer Lithium-Schwefel Batterie beträgt $\sim 2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (siehe Gleichung 2.17) und übersteigt damit deutlich die Energiedichte kommerzieller LIBs ($\sim 380 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$).[48] Der typische Aufbau einer Lithium-Schwefel Zelle besteht aus einer Schwefelkathode, einem Elektrolyten, einem Separator und einer Anode aus metallischem Lithium. Abbildung 2.3 illustriert das Funktionsprinzip einer Lithium-Schwefel Zelle beim Lade- und Entladevorgang. Beim Entladevorgang wird metallisches Lithium an der negativen Elektrode oxidiert. Die Lithium-Ionen diffundieren zur positiven Elektrode, an der die Reduktion von Schwefel zu Li_2S stattfindet. Während des Ladevorgangs findet der umgekehrte Prozess statt.[48]

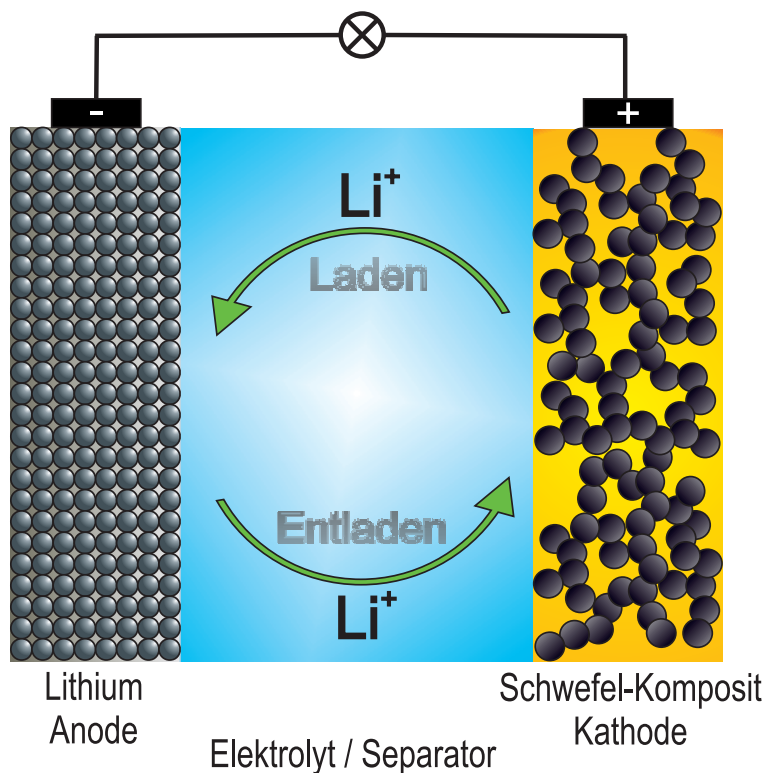
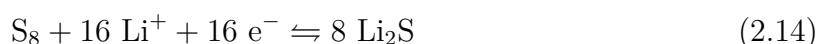


Abbildung 2.3.: Funktionsprinzip einer Lithium-Schwefel Zelle.

2.4.2. Elektrochemische Prozesse

Schwefel ist ein Konversionsmaterial, dessen Reduktion in mehreren Reaktionsschritten zum Endprodukt, dem Li_2S , erfolgt. Dabei kommt es zur Bildung verschiedener Intermediate, die zueinander in Gleichgewicht stehen und sich während der Reaktion ineinander umwandeln können. Die folgende Gesamt-Redoxreaktion liefert bei vollständiger Umsetzung zum Endprodukt eine mittlere Entladespannung von 2,15 V.



Pro Schwefelatome können, nach Gleichung 2.14, maximal zwei Elektronen übertragen werden. Aus Gleichung 2.7 kann im Folgenden die spezifische Kapazität für den elementaren Schwefel berechnet werden (Gleichung 2.15).

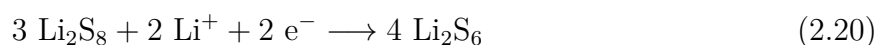
$$Q_{\text{th,S}} = \frac{z \cdot F}{M_S} = \frac{2 \cdot 96485,3 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{32,066 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6019 \frac{\text{As}}{\text{g}} = 1672 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (2.15)$$

Für die Berechnung der gravimetrischen Energiedichte wird die Masse des Entladungsprodukts Li_2S herangezogen. Dies dient einer besseren Vergleichbarkeit zu anderen Elektrodenmaterialien, deren Angabe sich auf den jeweils lithiierten Zustand bezieht. Aus der spezifischen Kapazität von Li_2S in Gleichung 2.16 ergibt sich die gravimetrische Energiedichte einer Lithium-Schwefel Batterie mit einer durchschnittlichen Entladespannung von 2,15 V (Gleichung 2.17).[58]

$$Q_{\text{th,Li}_2\text{S}} = \frac{2 \cdot 96485,3 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}{45,948 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4200 \frac{\text{As}}{\text{g}} = 1167 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (2.16)$$

$$w_{\text{th,Li}_2\text{S}}^{\text{grav}} = Q_{\text{th,Li}_2\text{S}} \cdot \Delta E^0 = 1167 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 2,15 \text{ V} = 2510 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \quad (2.17)$$

Abbildung 2.4 zeigt den typischen Spannungsverlauf einer Lithium-Schwefel Zelle beim Lade- und Entladeprozess. Beim Entladevorgang ist das Auftreten zweier Stufen mit jeweils flachem Kurvenverlauf, den sogenannten Spannungsplateaus, charakteristisch. Grundsätzlich lässt sich die Gesamtreaktion in drei Teilschritte gliedern.[58–60] In **Teil I**, dem Bereich des oberen Spannungsplateaus zwischen 2,4 V und 2,3 V, erfolgt die Reduktion von elementarem Schwefel (S_8) zu langkettigen Polysulfiden. Diese Intermediate sind im Elektrolyten sehr gut löslich und stehen, aufgrund ihrer Instabilität, im Gleichgewicht mit kürzerkettigen Polysulfiden und Schwefel.[61] Der Vorgang verläuft in einer kaskadenartigen Reaktion mit einer schnellen Kinetik, wobei der genaue Mechanismus nicht zweifelsfrei aufgeklärt ist (Gleichungen 2.18, 2.19, 2.20).[62–64]



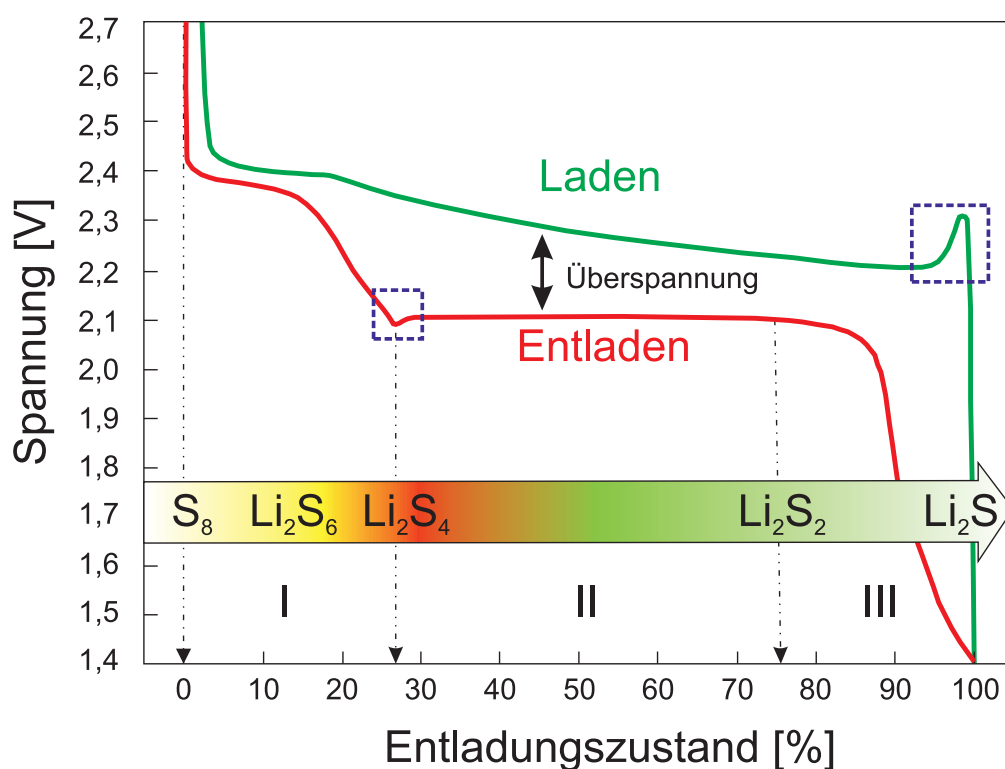
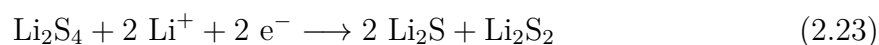
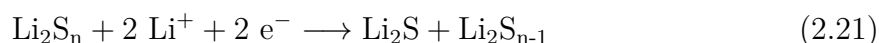


Abbildung 2.4.: Schematischer Spannungsverlauf des Lade- und Entladeprozesses. Teil I wird der Reduktion von elementarem Schwefel zu löslichen Polysulfidspezies zugeordnet. In Teil II läuft die weitere Reduktion zu festem Li_2S_2 ab. Schließlich wird Li_2S_2 in Teil III zum Endprodukt Li_2S umgewandelt. Das charakteristische Auftreten eines lokalen Minimums, beziehungsweise Maximums ist blau markiert. Der schwarze Pfeil kennzeichnet die Potentialdifferenz, die sich aus den in Kapitel 2.1 beschriebenen, Überspannungseffekten zwischen Lade- und Entladeschritt ergibt. Entnommen und modifiziert aus [58].

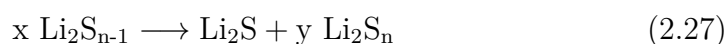
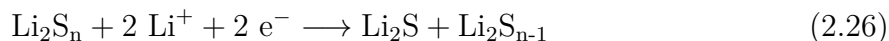
Auf diesen Teilbereich entfallen etwa 25% der Kapazität. Das untere Spannungsplateau (**Teil II**) zwischen 2,1 V und 2,0 V kennzeichnet die weitere Reduktion von S_6^{2-} zu kurzkettigen Polysulfidspezies und schließlich zu S_2^{2-} und S^{2-} (Gleichungen 2.21, 2.22, 2.23).[59, 62, 63]



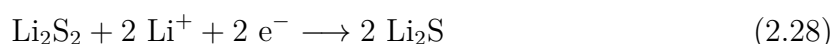
Weiterhin stehen die gebildeten Spezies über Disproportionierungsreaktionen miteinander in Gleichgewicht (Gleichungen 2.24, 2.25).[65]



Der exakte Mechanismus der Reduktion ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Es wird vermutet, dass es bei stetiger Fällung von Li_2S und konstanter Polysulfidkonzentration, zu einer Verkürzung der Kettenlänge kommt. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale der Polysulfidspezies müssen hiernach mehrere kurze Plateaus oder ein konstanter Spannungsabfall in der Entladekurve erkennbar sein. In den meisten Fällen ist jedoch lediglich ein langes Spannungsplateau bei konstantem Potential zu beobachten. Ein alternativer Mechanismus beruht auf der raschen Disproportionierung von Li_2S_n bei gleichbleibender Polysulfidkettenlänge, jedoch stetig abnehmender Konzentration (Gleichungen 2.26, 2.27).[59]



Dies erklärt das Auftreten eines Spannungsplateaus, konnte jedoch experimentell nicht bewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass beide Mechanismen zeitgleich, in Abhängigkeit von Lösungsmittelsystem und Konzentration der Spezies, ablaufen. Dieser Reaktionsteil, auf den insgesamt ca. 50% der Kapazität entfallen, ist, aufgrund der für den Nukleationsprozess aufzuwendenden Energie, kinetisch gehemmt. Der letzte Reduktionsschritt (**Teil III**), aus dem der verbleibende Kapazitätsanteil von 25% resultiert, wird der Umwandlung von festem Li_2S_2 zu Li_2S zugeordnet (Gleichung 2.28).[61, 66]



Da diese Reaktion gänzlich in fester Phase abläuft, ist sie durch die Kinetik der Festkörperdiffusion in ihrer Geschwindigkeit stark limitiert. Abbildung 2.5 illustriert die Reduktion des Schwefels zum Endprodukt Li_2S und verdeutlicht das Auftreten der unterschiedlichen Polysulfidspezies.

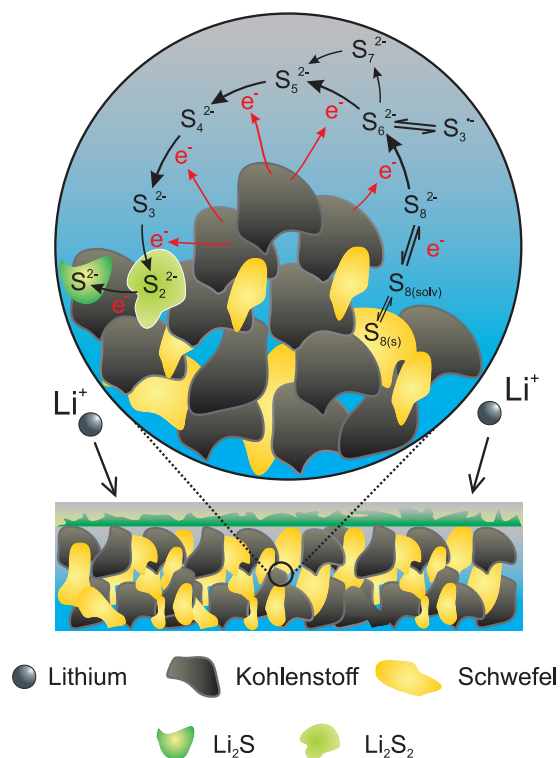
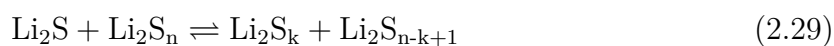
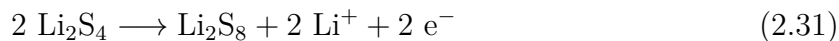


Abbildung 2.5.: Illustration des Reduktionsprozesses von Schwefel in einer Kompositkathode (unten) während der Entladung. Der Bildausschnitt verdeutlicht die Auflösung und die schrittweise Reduktion zu Li_2S über zahlreiche, sich in Lösung befindliche, intermediäre Spezies. Dieser Prozess findet, aufgrund des Ladungsträgertransfers, in unmittelbarer Nähe zur Kohlenstoffoberfläche statt. Entnommen und modifiziert aus [67].

Nach vollständiger Entladung kommt es zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichts, sodass stets Polysulfidspezies in Lösung existieren (Gleichungen 2.29, 2.30).[59]



Auch beim Ladeprozess werden zwei Spannungsplateaus bei 2,3 V und bei 2,4 V beobachtet. Der Mechanismus ist, wie beim Entladeprozess, aufgrund der dynamischen Gleichgewichte, bislang nicht vollständig aufgeklärt. Das erste Spannungsplateau wird der Bildung einer stabilen, intermediären Spezies zugeordnet (Gleichung 2.31), welche im zweiten Spannungsplateau zu Schwefel oxidiert wird (Gleichung 2.32).[59]

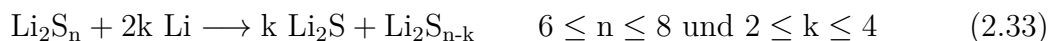


Sowohl beim Lade-, als auch beim Entladeschritt ist das Auftreten eines lokalen Maximums, beziehungsweise Minimums charakteristisch (siehe Abbildung 2.4). Kolosnitsyn *et al.* konnten zeigen, dass das lokale Minimum im Entladeschritt auf ein Maximum des Elektrolytwiderstands zurückzuführen ist. Dieser ist dadurch begünstigt, dass die Konzentration der Polysulfide und damit die Viskosität des Elektrolyten, bei Beginn des unteren Entladeplateaus, maximal ist. Anschließend setzt die Nukleation von Li_2S ein, womit die Polysulfidkonzentration und der Elektrolytwiderstand absinkt. Das lokale Maximum im Ladeschritt ist ebenfalls auf einen erhöhten Widerstand zurückzuführen, welcher durch die kinetische Hemmung des Phasenübergangs von festem Li_2S zu löslichen Polysulfiden entsteht.[68, 69]

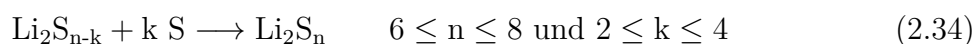
2.4.3. Funktionsrelevante Eigenschaften

Polysulfid-Shuttle

Die während der Redoxreaktion gebildeten, langkettigen Polysulfidspezies Li_2S_n ($6 \leq n \leq 8$) weisen in den gängigen Elektrolyten eine sehr hohe Löslichkeit auf und sind in der Lage ungehindert zwischen Kathode und Anode zu diffundieren. Bei Kontakt mit der Lithiumanode werden sie, in einer parasitären Nebenreaktion, chemisch zu kürzerkettigen Polysulfidspezies reduziert oder scheiden sich auf der Anodenoberfläche als unlösliches Li_2S ab (Gleichung 2.33).[68]



Die entstandenen, kurz-kettigen Polysulfidspezies diffundieren zurück zur Kathode und werden dort mit Schwefel reoxidiert (Gleichung 2.34).[59]



Dieser Prozess wird als Shuttle-Mechanismus bezeichnet und hängt maßgeblich von der Stromrate und der Löslichkeit der Polysulfidspezies im Elektrolyten ab (siehe Abbildung 2.6).[67, 70] Der Shuttle-Mechanismus tritt insbesondere im Ladeprozess auf, der dadurch signifikant verlängert wird. Eine unmittelbare Konsequenz daraus ist die Verringerung der Coulomb Effizienz, sodass eine größere Kapazität geladen wird als entladen werden kann. Weiterhin ist der Shuttle-Mechanismus nicht vollständig reversibel, sodass es sowohl auf Kathoden- als auch auf Anodenseite zur Bildung von Deckschichten (engl. *solid electrolyte interphase*, SEI) kommt.[71] Die Zusammensetzung wird im Folgenden näher beleuchtet. Das Anwachsen dieser Schichten führt zu erhöhter Überspannung, sowie zu einem Verlust an Aktivmaterial.

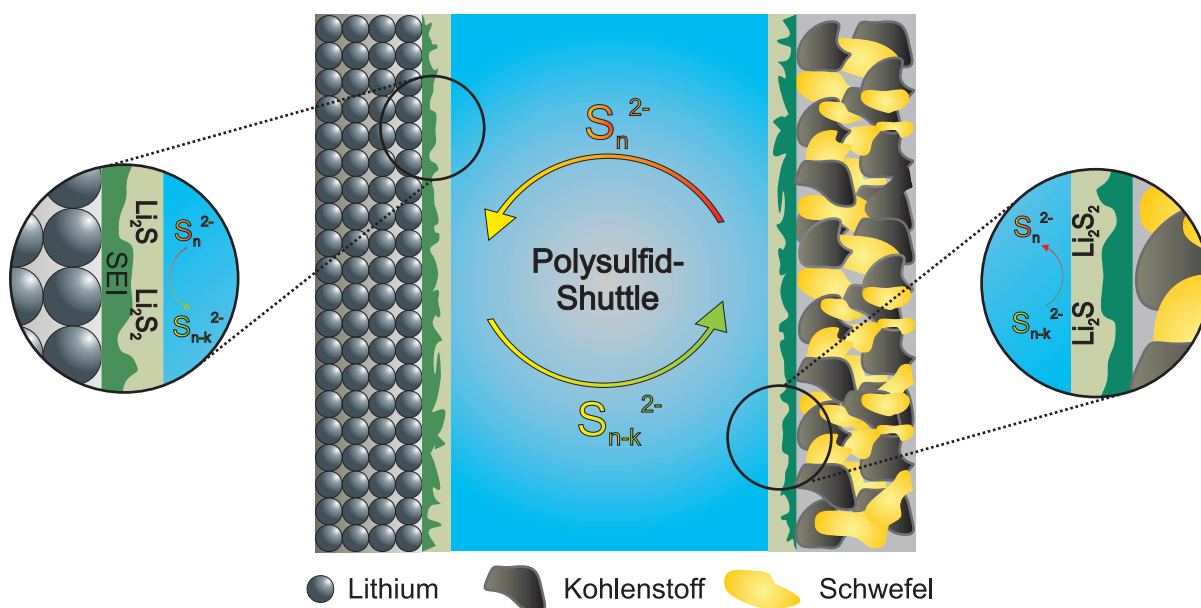


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Shuttle-Mechanismus. Gezeigt sind die Lithiumanode, der Zellraum, sowie die Kompositkathode. Im linken Bildausschnitt ist die Anodenoberfläche gezeigt, auf der sich im Verlauf der Zyklisierung eine SEI bildet. Die langkettigen Polysulfide werden an der Anode chemisch zu kürzerkettigen Polysulfiden reduziert. Diese diffundieren zurück zur Kathode (rechter Bildausschnitt) und können dort wieder zu langkettigen Polysulfiden reoxidiert werden. Entnommen und modifiziert aus [67].

Zur Analyse der Auswirkungen des Shuttle-Mechanismus auf das Verhalten einer Lithium-Schwefel Batterie führten Mikhaylik und Akrigde den Lade-Shuttelfaktor f_c ein.

$$f_c = \frac{k_s \cdot q_{up} \cdot [S_{total}]}{I_c} \quad (2.35)$$

mit der *Shuttlekonstanten* k_s , der *spezifischen Kapazität* des oberen Spannungsplateaus q_{up} ,

der *Gesamt-Schwefelkonzentration* in der Zelle $[S_{\text{total}}]$ und dem *Ladestrom* I_c ein.[70] Abbildung 2.7 zeigt schematisch die simulierten Ladeprofile bei verschiedenen Lade-Shuttlefaktoren. Für den Fall eines hohen Ladestroms, einer geringen Shuttlekonstante oder einer geringen Schwefelkonzentration ist $f_c < 1$. Die Batterie kann in diesem Fall wieder vollständig aufgeladen werden. Ist $f_c > 1$, so ist eine vollständige Aufladung der Zelle nicht mehr möglich, wobei die aufgewendete elektrische Energie für Diffusion und Reaktion der Polysulfide genutzt wird. Die Zellspannung strebt dabei gegen einen Grenzwert, der mit zunehmendem f_c abnimmt.

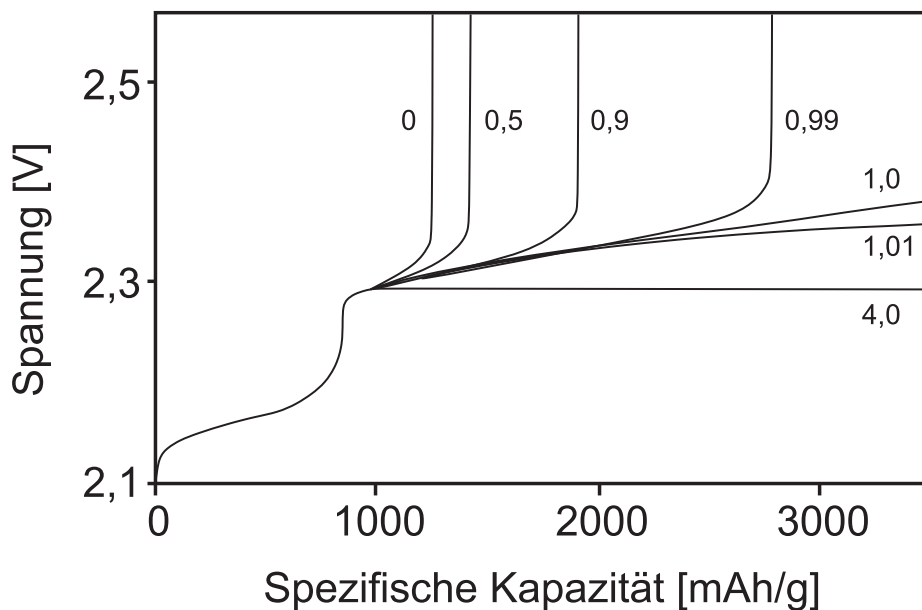


Abbildung 2.7.: Simulierte Ladeprofile bei verschiedenen Lade-Shuttlefaktoren f_c . Entnommen aus [70].

Potentielle Lösungsansätze, um dem Polysulfid-Shuttle entgegenzuwirken, sind die Immobilisierung der Polysulfidspezies durch physikalische/chemische Adsorption an der Oberfläche der Matrix und die Beschränkung der Löslichkeit/Diffusion durch Wahl eines alternativen Elektrolyten (bsp. Polymer- oder Festelektrolyt).[7, 72, 73]

Elektrische Leitfähigkeit von Schwefel und Lithiumsulfid

Sowohl elementarer Schwefel, als auch das Reaktionsprodukt Li_2S sind elektrisch isolierend. Dies behindert den Elektronentransfer maßgeblich. Die Leitfähigkeit beträgt im Fall des Schwefels $\sim 10^{-29} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und im Fall des Li_2S $\sim 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [7, 74, 75] Dies hat zur Folge, dass dem Aktivmaterial ein leitfähiges Additiv hinzugefügt werden muss, um den Ladungsaustausch zu ermöglichen. Am häufigsten werden hierbei Kohlenstoffmodifikationen verwendet, da diese bei geringer Äquivalentmasse eine hohe elektrische Leitfähigkeit

aufweisen.[76] Ein potentieller Lösungsansatz, um der mangelhaften elektrischen Leitfähigkeit entgegenzuwirken, ist die Verwendung einer porösen, hochleitfähigen Matrix, in welcher der Schwefel fein dispergiert vorliegt. Dies verbessert die Kontaktierung und reduziert die Überspannung.[77–79]

Volumenänderung der Kathode

Die vollständige Umwandlung von Schwefel (Dichte: $\sim 2,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zu Li_2S (Dichte: $\sim 1,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) führt zu einer Volumenexpansion von 80%.[76, 80] Aufgrund dieses, sich im Laufe der Zyklisierung wiederholenden, Prozesses entstehen Mikrorisse, die zu Pulverisierung und zu mechanischer Degradation der Kathode führen.[81, 82] Ein potentieller Lösungsansatz, um der Kathodendegradation entgegenzuwirken, ist die Verwendung einer porösen Matrix, welche sowohl eine hohe mechanische Stabilität als auch ein ausreichend hohes Porenvolumen aufweist. Hierdurch werden die Volumenänderungen aufgenommen und eine Beschädigung der Elektrodenstruktur vermieden.

Diffusion von Polysulfidspezies

Eine der größten Herausforderungen der Lithium-Schwefel Batterie ist eng mit der hohen Löslichkeit der Polysulfide in organischen Elektrolyten verknüpft, welche im Verlauf der Zyklisierung zum Verlust an Aktivmaterial führt.[83] Dieser ist darauf zurückzuführen, dass sich die löslichen Polysulfide im gesamten Zellraum verteilen können und dann teilweise elektrochemisch inaktiv werden. Weiterhin führt die hohe Mobilität zur Reduktion der Polysulfide an der Kathodenoberfläche, die aufgrund der Abscheidung der isolierenden Reaktionsprodukte verstopft. Direkte Konsequenz daraus, ist das Anwachsen der Überspannung. Ein potentieller Lösungsansatz, um der Diffusion der Polysulfidspezies entgegenzuwirken, ist die Nanostrukturierung der Kathodenmatrix, sowie die chemische Modifikation der Oberfläche. Aufgrund physikalischer/chemischer Adsorption kann die Mobilität der Polysulfidspezies auf diesem Wege eingeschränkt werden.

Selbstentladung

Insbesondere für die praktische Nutzung von Batterien spielt die Selbstentladung eine sehr wichtige Rolle. Das Lithium-Schwefel System weist eine Selbstentladung auf, die sich durch fortschreitenden Verlust des oberen Entladeplateaus manifestiert. Der Grund liegt wiederum in der Löslichkeit der Polysulfide, die an der Lithiumanode chemisch reduziert werden und somit die erreichbare Kapazität absenken. Bei aktuellem Forschungsstand liegt der monatliche Kapazitätsverlust bei bis zu 15% und damit deutlich über dem von Insertionsmaterialien (5%).[84, 85] Die Selbstentladung, welche eng verbunden ist mit

dem Polysulfid-Shuttle, ist weiterhin stark abhängig von der Umgebungstemperatur. Die Temperaturabhängigkeit der *Shuttle-Konstanten* k_S kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden (Gleichung 2.36).[70]

$$k_S(T) = k_S(T_0) \cdot \exp \left[-\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.36)$$

mit E_A der *Aktivierungsenergie* des Shuttles. Mit steigender Temperatur nimmt demnach der Shuttle und damit die Selbstentladung zu. Da das Phänomen der Selbstentladung eng mit der Diffusion der Polysulfide verbunden ist, kann ein analoger Lösungsansatz verfolgt werden.

Lithiumanode und Elektrolytzersetzung

Zur Maximierung der Entladespannung und damit der Energiedichte wird bei Lithium-Schwefel Zellen, auch aufgrund mangelnder Alternativen, metallisches Lithium als Anode verwendet. Der Einsatz von Lithiumanoden ist mit etwaigen Problemen verbunden, weshalb sie kommerziell in geringem Maße verwendet werden.[86] Während des Lade- und Entladeprozesses wird wiederholt Lithium aufgelöst und wieder abgeschieden. Die Abscheidung von Lithium verläuft jedoch, aufgrund anisotroper Kristallisation, inhomogen, sodass es zur fortschreitenden Bildung sogenannter Dendriten kommt. Diese nadelartigen Strukturen können durch den Separator bis zur Kathode vordringen und auf diesem Weg für einen Kurzschluss der Zelle sorgen.[87, 88] Aufgrund der hohen Reaktivität von metallischem Lithium kommt es zur Bildung einer SEI. Diese wurde unter anderem von Aurbach *et al.* untersucht, wobei die Zusammensetzung der Deckschicht weitestgehend aufgeklärt werden konnte. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Entstehung der SEI, sowie die Bildung von Dendriten am Beispiel eines Carbonat-Elektrolyten.[89] Die Lithium-Ionen-durchlässige Schicht besteht hauptsächlich aus den Reaktionsprodukten Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , sowie den Spezies ROLi und ROCO_2Li . Aufgrund der stetig neugebildeten Lithiumoberfläche und der damit einhergehenden SEI-Bildung, kommt es daher zur einer fortschreitenden Elektrolytzersetzung. Hierdurch wird die Stabilität der Lithiumanode eingeschränkt. Zusätzlich zur Elektrolytzersetzung an der Lithiumanode sind die standardmäßig eingesetzten Carbonat-Elektrolyten hochreaktiv gegenüber den Polysulfidspezies.

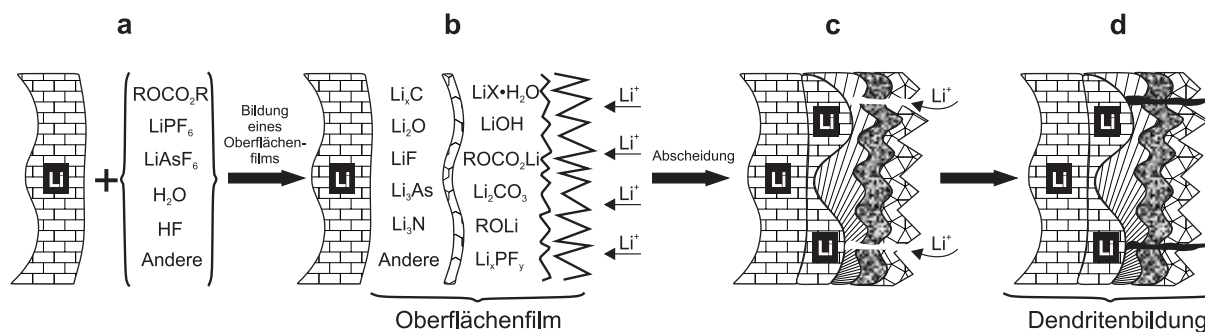


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der SEI-Bildung und des Dendritenwachstums.

Teil a zeigt den ersten Kontakt zwischen der Lithiumoberfläche und dem Elektrolyten. Aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium entsteht auf der Anode ein Oberflächenfilm, bestehend aus Zersetzungsprodukten der Elektrolytbestandteile (Teil b). Im Ladevorgang werden Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten auf der Anodenoberfläche abgeschieden. Dabei kommt es teilweise zur Auflösung und Neubildung des Oberflächenfilms (Teil c). Im Zuge dieses dynamischen Prozesses kommt es zur nadelförmigen Abscheidung von Lithium, der sogenannten Dendritenbildung (Teil d). Entnommen und modifiziert aus [89].

Es werden daher größtenteils die, gegenüber Polysulfiden, stabileren etherischen Lösungsmittel 1,3-Dioxolan (DOL) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) verwendet. Aurbach *et al.* analysierten die SEI mittels FTIR, XPS und Impedanzmessungen. Diese bildet sich auf der Lithiumanode in Anwesenheit einer Basiselektrolytlösung aus dem Leitsalz LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid) in DOL/DME. Weiterhin untersuchten sie erstmals den Effekt des heutzutage wichtigsten Elektrolytadditivs, Lithiumnitrat (LiNO_3). [71, 90, 91] Durch den Zusatz von LiNO_3 wird der Polysulfid-Shuttle unterdrückt und somit die Coulomb Effizienz und die Zyklisierbarkeit drastisch verbessert. Xiong *et al.* konnten die Ergebnisse Aurbachs bestätigen und durch XPS-Tiefenprofilmessungen an besputterten Oberflächen erweitern. [92] Die kombinierten Resultate sind in Abbildung 2.9 zusammengefasst. Sobald die Lithiumanode mit dem Basiselektrolyten in Kontakt tritt, kommt es zur Bildung einer SEI, welche aus den Zersetzungsprodukten der Elektrolytbestandteile besteht. Diese Schicht passiviert, bei Erreichen einer bestimmten Dicke, die Oberfläche gegenüber weiteren Reaktionen. Bei Zugabe von LiNO_3 zum Basiselektrolyten kommt es zu dessen partieller Reduktion und zur Abscheidung einer Teilschicht von Li_xNO_y auf der Oberfläche der bereits existierenden SEI. Wird Li_2S_6 zum Basiselektrolyten zugegeben, so scheidet eine Teilschicht der chemischen Reduktionsprodukte Li_2S_2 und Li_2S ab. Liegen beide beschriebenen Substanzen im Basiselektrolyten vor, so kommt es zur Bildung mehrerer Teilschichten. Die untere Schicht, welche im Verlauf der Zyklisierung anwächst, besteht dabei aus einer Mischung der Reduktionsprodukte von LiNO_3 und Li_2S_6 . Zudem bildet sich eine weitere Teilschicht, bestehend aus Thiosulfat- und Sulfatspezies, welche

aus der partiellen Oxidation der Polysulfide durch LiNO_3 entstehen. In den Studien konnte gezeigt werden, dass durch LiNO_3 in Anwesenheit von Polysulfidspezies eine modifizierte SEI gebildet wird, welche die Lithiumanode gegenüber parasitären Reaktionen schützt und so den Polysulfid-Shuttle unterbindet. Die Coulomb Effizienz erreicht in der Folge Werte oberhalb von 98%. Die Untersuchungen von Xiong *et al.* ergaben weiterhin, dass die, durch Reduktionsprodukte von LiNO_3 gebildete, Teilschicht der SEI im Verlauf der Zyklisierung stetig anwächst. Mögliche Lösungsansätze, um der hohen Reaktivität der Lithiumanode entgegenzuwirken, ist die Einführung einer stabilen Schutzschicht, beispielsweise durch Beschichtungsprozesse oder Verwendung einer Feststoffzelle.

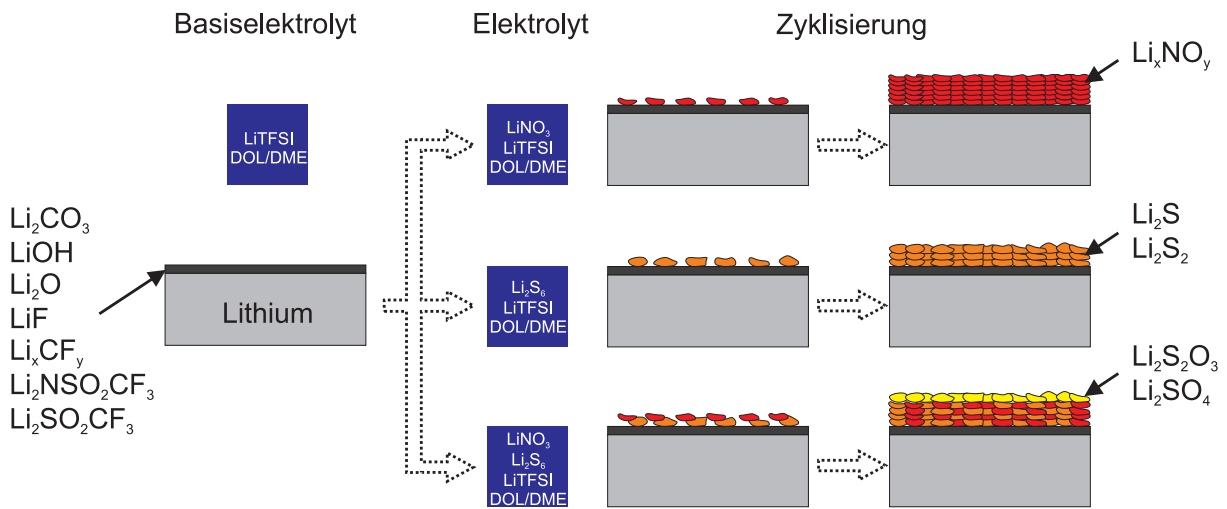


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der SEI-Bildung bei Kontakt mit dem Basiselektrolyten, sowie in Anwesenheit von Lithiumnitrat und Polysulfiden. Entnommen, modifiziert und erweitert aus [71, 92]

2.5. Konzepte zur Problemlösung

Die gegenwärtige Forschung an Lithium-Schwefel Batterien fokussiert sich auf die Weiterentwicklung der einzelnen Zellbestandteile, sowie auf die Nutzung alternativer Zellkonfigurationen. Aufgrund vielversprechender Lösungsansätze liegt der Gegenstand und Fokus der vorliegenden Arbeit auf Seiten der positiven Elektrode, weshalb die Kathodenkonzepte im Folgenden, anhand von Beispielen, kurz erläutert werden.[7] Das Hauptaugenmerk aller vorgestellten Konzepte liegt im Folgenden:

- Immobilisierung des Aktivmaterials
- Einschränkung der Diffusion von löslichen Polysulfidspezies
- Beschleunigung des Ladungstransports
- Aufrechterhaltung der Kathodenintegrität
- Gewährleistung der Elektrolytzugänglichkeit

Die Synthese maßgeschneiderter Kathodenmaterialien deckt dabei, je nach Morphologie, Porenstruktur und chemischer Zusammensetzung, mehrere der genannten Aspekte ab.

2.5.1. Einkapselung

Die Einkapselung ist eine Methode Schwefel zu immobilisieren und die Mobilität der löslichen Intermediate einzuschränken. Hierbei wird der Schwefel im Verlauf der Synthese von einem Material umschlossen.[93–96] Während der Zyklisierung wird auf diesem Wege die Diffusion der löslichen Spezies aus der “Schale“ erschwert. Cui *et al.* beschreibt die Einkapselung von Schwefel-Nanopartikeln mit TiO_2 . Das Komposit wurde nach partieller Auflösung des Schwefels als Kathodenmaterial eingesetzt (Abbildung 2.10).[97] Die Synthese des Nanokomposits verläuft zunächst über die kontrollierte Hydrolyse eines titanhaltigen Sols in Anwesenheit einer Schwefel-Nanopartikel-Suspension. Die so entstehenden Nanopartikel weisen eine Kern-Schale Morphologie mit einem Schwefelkern und einer ~ 15 nm-dicken TiO_2 -Schale auf.

Nach partieller Auflösung des Schwefels, mittels Extraktion, entstehen innerhalb der Partikel Hohlräume, sodass es schließlich zur Bildung sogenannter Dotter-Schale Nanopartikel kommt. Eine derartige Morphologie bewirkt eine effektive Hemmung der Diffusion von Polysulfidspezies aus der Kathode. Weiterhin bietet der Hohlraum innerhalb des Nanopartikels genügend Raum für die Volumenexpansion bei der Umwandlung von Schwefel zu Li_2S , sodass ein Aufbrechen der Schale verhindert wird. Die Einkapselung von Schwefel

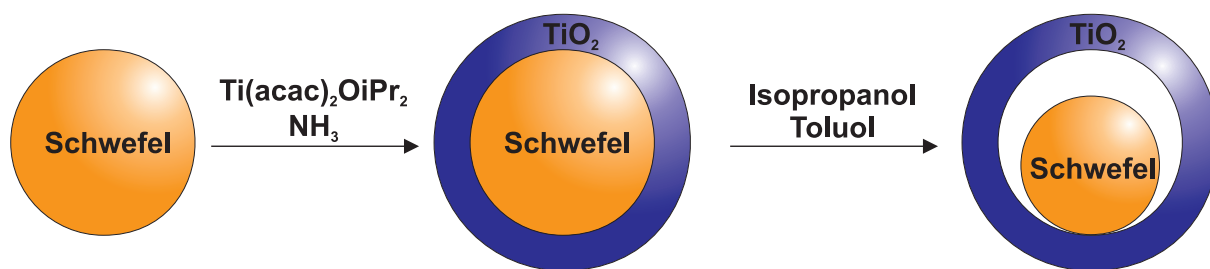


Abbildung 2.10.: Darstellung von Nanopartikeln mit Dotter-Schale Morphologie ausgehend von monodispersen Schwefel-Nanopartikeln. Diese wurden mit einer ca. 15 nm dicken Schicht aus TiO₂ überzogen. Anschließend wurde der Schwefel teilweise aufgelöst. Schließlich wurden durch diesen Prozess Nanopartikel mit Dotter-Schale Morphologie erhalten. Entnommen und modifiziert aus [97].

zur Herstellung von Kern-Schale, beziehungsweise Dotter-Schale Nanopartikeln ist eine effektive Methode, um das Aktivmaterial in der Matrix einzuschließen. Die Vorteile einer solchen Morphologie sind die Einschränkung der Polysulfid-Diffusion, eine verbesserte Kontaktierung des nanoskaligen Aktivmaterials durch die Matrix, sowie ein in den meisten Fällen hoher Gewichtsanteil an Schwefel im Komposit (>80%). Trotz vieler Vorteile erweist sich eine vollständige Einkapselung von Schwefelpartikeln als synthetisch anspruchsvoll und bringt zudem einige Nachteile mit sich. Durch die abgeschlossene, unvernetzte Struktur der Partikel wird die Elektrolytzugänglichkeit, sowie die elektrische Leitfähigkeit des Komposits eingeschränkt.[98] Dies äußert sich zumeist in einer reduzierten Kapazität und Ratenfähigkeit. Weiterhin ist die Schale der Nanopartikel in vielen Fällen unvollständig oder mechanisch instabil, sodass es zum Kollaps der Struktur und folglich zur Diffusion der Polysulfide kommt.[94, 97] Aufgrund der genannten Faktoren wurde dieser Ansatz nicht verfolgt.

2.5.2. Organoschwefel-Verbindungen

Ein alternativer Ansatz mit dem Ziel die Diffusion von Polysulfiden zu verhindern ist die Nutzung von Organoschwefel-Verbindungen.[99–101] Die energieliefernde Reaktion ist dabei die Spaltung und Bildung einer Disulfid-Bindung, wobei jeweils zwei Elektronen übertragen werden. Im Gegensatz zu den anderen Ansätzen ist der Schwefel kovalent an das Materialgerüst gebunden, wodurch jegliche Diffusion freier Polysulfidspezies unterbunden wird. Das vielversprechendste Material ist das Schwefel-Poly(acrylonitril) Komposit (SPAN), welches erstmals von Wang *et al.* als Kathodenmaterial synthetisiert wurde. Die Synthese erfolgte über die Zyklisierungsreaktion von Poly(acrylonitril) mit einem Überschuss an elementarem Schwefel bei einer Temperatur von 300 °C.[102] Die Struktur des Komposits konnte durch Fanous *et al.* aufgeklärt werden.[103]. Es ist zusammengesetzt aus einem polymeren Rückgrat, sowie C–S–(S)_x–S–C (0 ≤ x ≤ 5) und C=S Seitengruppen

(siehe Abbildung 2.11). Der Gewichtsanteil an kovalent gebundenem Schwefel liegt, in Abhängigkeit der Heiztemperatur, bei 30 - 45 gew.%. Anders als Elektroden mit elementarem Schwefel, weisen SPAN-Kathoden lediglich ein einziges Entladeplateau zwischen 2,1 V und 1,8 V auf, welches auf die Spaltung der Disulfid-Bindungen zurückzuführen ist. Da der Schwefel kovalent an das Polymerrückgrat gebunden ist, entstehen während der Zyklierung keine freien Polysulfide. Potentielle Vorteile derartiger Kompositmaterialien sind der vollständig unterbundene Polysulfid-Shuttle und die Möglichkeit zum Einsatz der gut untersuchten Carbonat-Elektrolyte, sowie die Nutzung alternativer Anodenmaterialien (bsp. Graphit). Die Entwicklung polymerer Kompositmaterialien ist jedoch erst am Anfang und es ist fraglich ob die genannten Vorteile die geringe spezifische Kapazität und Zyklenstabilität aufwiegen können. Die zentrale Herausforderung wird die Erhöhung des Schwefelgehalts unter Erhalt der chemischen Bindungsverhältnisse sein. Aufgrund der genannten Faktoren wurde dieser Ansatz nicht verfolgt.

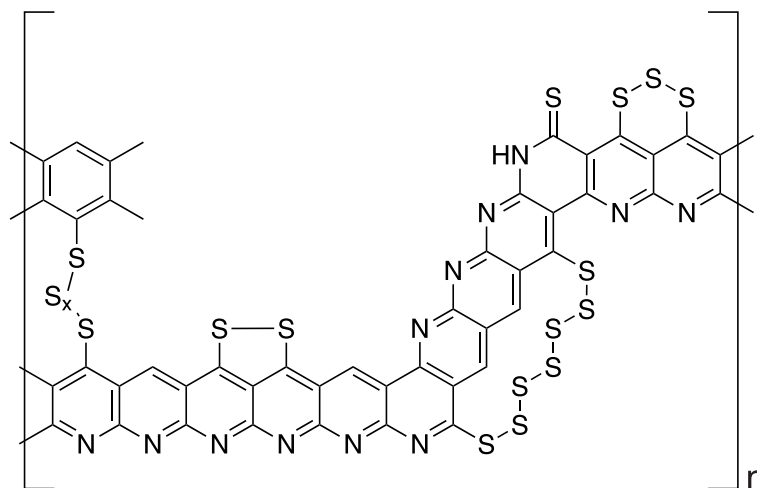


Abbildung 2.11.: Chemische Struktur von SPAN. Hauptmerkmale sind das aromatische Rückgrat und die Quervernetzung über Schwefelbrücken. Entnommen aus [103].

2.5.3. Poröse Kohlenstoffmaterialien

Poröse Kohlenstoffe eignen sich hervorragend für den Einsatz als Trägermaterialien in Kathoden für Lithium-Schwefel Batterien.[76] Über Methoden der Strukturierung, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird, lassen sich Kohlenstoffe mit definierter Oberfläche, homogener Porengrößenverteilung und festgelegtem Porenvolumen herstellen. Die Synthese der Kohlenstoff/Schwefel-Komposite erfolgt anschließend über Schmelz- oder Gasinfiltration von Schwefel in die Porenstruktur des Materials. Eines des ersten Beispiele in der Literatur findet sich in der Arbeit von Nazar *et al.*, in welcher der Einsatz eines geordneten, mesoporösen Kohlenstoffs mit unimodaler Porengrößenverteilung beschrieben wird.[77]

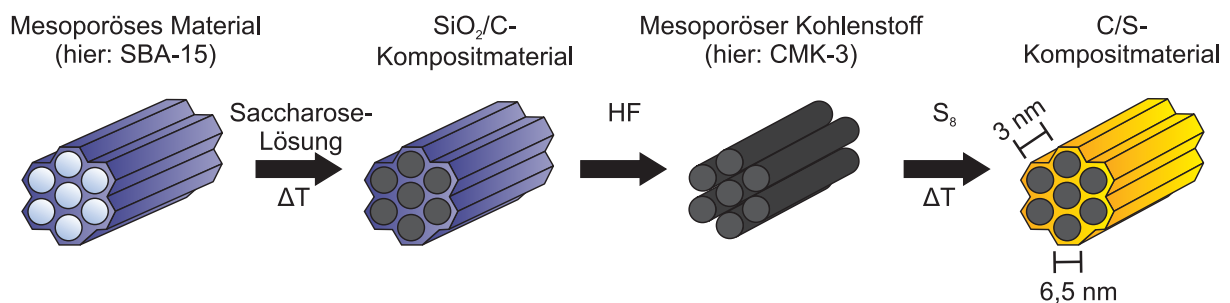


Abbildung 2.12.: Darstellung des CMK-3 Kohlenstoffs, ausgehend von mesostrukturier- ten SiO₂-Material SBA-15. Entnommen und modifiziert aus [77].

Abbildung 2.12 zeigt die Synthesestrategie des Kompositmaterials, ausgehend von SBA-15 (Santa Barbara-15), einer mesoporösen SiO₂-Matrix mit unimodalem Porendurchmesser. Die Synthese des sogenannten CMK-3-Kohlenstoffs (carbon mesostructures at KAIST-3) erfolgte über das Exotemplatverfahren unter Verwendung einer Saccharose-Lösung als kohlenstoffhaltige Ausgangssubstanz.[104] Nach Einbringen des Vorläufermaterials und anschließender Carbonisierung wurde der Kohlenstoff, als Negativabdruck, durch Auflösen der SiO₂-Matrix erhalten. Dieser besteht aus Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von 6,5 nm, welche durch ca. 3 nm-breite Kanäle voneinander getrennt sind. Die Kanäle und die zweidimensionale, hexagonale Matrix werden durch röhrenförmige Verbindungen stabilisiert. Die Herstellung des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits beinhaltet schließlich das Einbringen von Schwefel in die Porenstruktur durch Infiltration einer flüssigen Schwefelschmelze. Die aus diesem Material gefertigten Kathoden lieferten reversible spezifische Kapazitäten von $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ über 20 Zyklen, welches eine deutliche Verbesserung gegenüber unstrukturierten Materialien darstellt. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass der Anteil an gelöstem Schwefel im Elektrolyten im Vergleich zu einer unstrukturierten Elektrode deutlich reduziert ist. Diese Beobachtung ist auf die verringerte Ausschwemmung von Polysulfiden aus der Kathode zurückzuführen. Archer *et al.* synthetisierten mesoporöse Kohlenstoff-Hohlkugeln, welche in einer Kompositkathode eine, über 100 Zyklen stabile,

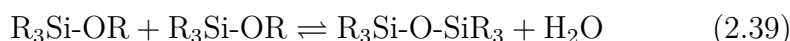
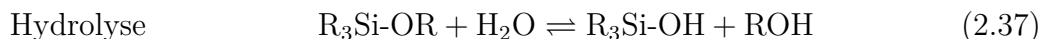
spezifische Kapazität von $970 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ lieferten.[105] Die Stabilität des Materials wurde mit der großen Oberfläche und der Porenstruktur, welche in der Lage ist die löslichen Polysulfide zurückzuhalten, sowie mit dem partiell graphitischen Charakter des Kohlenstoffs begründet. Zusammengefasst weisen poröse Kohlenstoffmaterialien zahlreiche Vorteile für die Nutzung in Lithium-Schwefel Kathoden auf. Aufgrund der unmittelbaren räumlichen Nähe und guter Durchmischung des Schwefels in den Poren des Kohlenstoffs ist die Kontaktierung deutlich verbessert. Weiterhin wird durch die Porenstruktur des Kohlenstoffs die Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche erhöht. Durch die beiden genannten Aspekte können die diffusionskontrollierten Überspannungseffekte reduziert werden. Die porösen Strukturen sind zudem in der Lage, durch physikalische/chemische Wechselwirkungen, Schwefel zu immobilisieren und die Mobilität der Polysulfidspezies einzuschränken. Ji *et al.* konnten zeigen, dass es zwischen den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Graphenoxid (Epoxy- und Hydroxylgruppen) und Polysulfiden zu Wechselwirkungen kommt.[106] In einer anderen Studie führten Peng *et al.* erste Untersuchungen an sauerstoff-, beziehungsweise stickstoffhaltigen Kohlenstoffen durch. Sie stellten, aufgrund der modifizierten elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, starke Wechselwirkungen zu den löslichen Polysulfiden und zu Li_2S fest.[107] Trotz einiger Limitierungen dieses Konzeptes, beispielsweise der begrenzten Skalierbarkeit der eingesetzten Synthesemethoden, wurde der Entwicklung multifunktionaler poröser Kohlenstoffen das größte Potential beigemessen. Der Ansatz wurde in dieser Arbeit verfolgt und modifiziert. Das folgende Kapitel liefert einen kurzen Exkurs in ausgewählte Methoden zur Synthese und Strukturierung von SiO_2 -Templaten und Kohlenstoffen.

2.6. Grundlagen zur Materialstrukturierung

2.6.1. Sol-Gel Prozess

Der Sol-Gel Prozess beschreibt eine Methode zur Synthese dreidimensional quervernetzter Materialien aus kolloidalen Dispersionen. Durch die Wahl der Ausgangssubstanzen und der Reaktionsbedingungen lassen sich eine Vielzahl anorganischer und hybridpolymerer Materialien mit unterschiedlichen Morphologien (bsp. Fasern, Filme, Monolithe) und Porenstrukturen herstellen.[108] Als Ausgangsmaterialien dienen oft Alkoxide von Hauptgruppenelementen ($\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_4$) oder Übergangsmetallen ($\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$). Die Grundreaktionen des Sol-Gel Prozesses, welche im Folgenden am Beispiel von Siliziumalkoxiden erläutert werden sind die Hydrolyse der Ausgangssubstanz, sowie die Polykondensation der Zwischenprodukte zu einem Netzwerk. Die Hydrolyse des Alkoxids

(Gleichung 2.37) setzt den Sol-Gel Prozess in Gang. Die darauf folgenden Reaktionen laufen simultan ab (Gleichungen 2.38, 2.39). Es entsteht zunächst ein Sol, eine Dispersion kolloidaler Partikel in einem Lösungsmittel, welches durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert wird.



Das fortschreitende Partikelwachstum, sowie die Bildung von dreidimensionalen Netzwerken induzieren anschließend die Gelbildung. Das Gel besteht dabei aus einem viskoelastischen Gerüst, welches das Lösungsmittel innerhalb der Porenstruktur einschließt. Die oxidischen Materialien werden schließlich durch Entfernung des Lösungsmittels, beispielsweise mit Flusssäure, und thermische Nachbehandlung gebildet.

2.6.2. Strukturdirigierende Materialien

Poröse Feststoffe werden nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) gemäß ihres Porendurchmessers in drei Klassen eingeteilt. Mikroporöse Materialien weisen Porendurchmesser unterhalb von 2 nm auf. Zwischen 2 nm und 50 nm wird von mesoporösen Festkörpern gesprochen, während Materialien mit Porendurchmessern oberhalb von 50 nm als makroporös bezeichnet werden.[109] Für die Synthese poröser Materialien ist der Einsatz strukturdirigierender Agenzien entscheidend. Amphiphile Substanzen, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften aufweisen (beispielsweise ionische Tenside), sind durch Aggregation in der Lage, lyotrope flüssigkristalline (engl. *liquid crystal*, *LC*) Phasen auszubilden. Während der Hydrolyse und Polykondensation der Vorläufer entsteht somit ein geordnetes, nicht-poröses Komposit-Netzwerk.[110] Durch Entfernung des Tensids, beispielsweise durch Calzinieren, kann ein geordnet-poröses Endprodukt erhalten werden. Es werden gegenwärtig zwei Mechanismen diskutiert, welche beide auf Wechselwirkungen zwischen Tensid und Vorläufer beruhen. Diese werden kurz am Beispiel des SiO₂-Vorläufers, Tetraethylorthosilikat (TEOS), erläutert. Der echte Flüssigkristall-Templat Mechanismus (engl. *true liquid crystal templating*, *TLCT*) beschreibt, oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (Konzentration eines Tensids, bei der sich Mizellen bilden. *cmc*), die Ausbildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase ohne Vorhandensein des SiO₂-Vorläufers.[111, 112] Nach Zugabe des Vorläufers kondensiert dieser an der Grenzfläche zu einem dreidimensionalen, geordneten Netzwerk. Beim kooperativen Mechanismus, unterhalb der *cmc*, kommt es bereits während der Selbstorganisation der Tenside zu einer Wechselwirkung mit dem SiO₂-Vorläufer und zur Ausbildung eines dreidimensionalen, geordneten Netzwerks (siehe Abbildung 2.13).[111, 112]

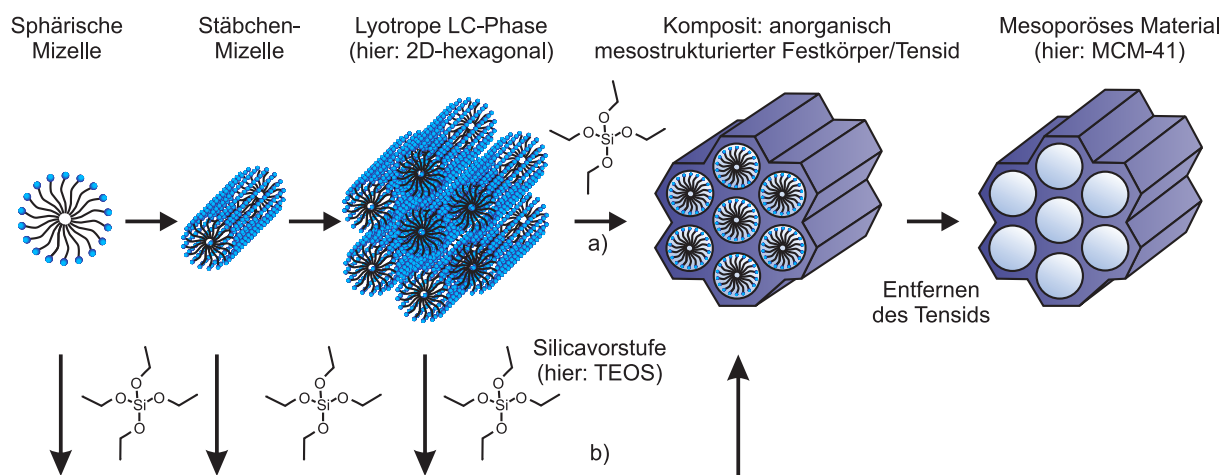


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung des TLCT- und des kooperativen Mechanismus am Beispiel einer zweidimensionalen, hexagonalen Mesophase. a) TLCT-Mechanismus. b) Kooperativer Mechanismus. Entnommen und modifiziert aus [111].

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung besteht in der Ausnutzung der begrenzten Mischbarkeit in Zweiphasensystemen. Nakanishi *et al.* untersuchten die polymer-induzierte Phasenseparation in Sol-Gel Systemen mit SiO_2 -Vorläuferverbindungen.[113] Die Mischbarkeit der Komponenten Polymer (Polyethylenoxid, PEO), Vorläufer (Tetramethylorthosilikat, TMOS) und Lösungsmittel (Wasser) ist abhängig von der Zusammensetzung und von der Temperatur des Systems (siehe Abbildung 2.14). Das Phasendiagramm derartiger Mischungen ist in drei Zonen unterteilt. Ausserhalb der Binodalen (rot) ist der homogen gemischte Zustand stabil, sodass lediglich das Auftreten einer einzigen Phase beobachtet wird. Der Zustand zwischen der Binodalen und der Spinodalen (blau) wird als metastabil bezeichnet. Hierbei kann ein thermodynamisch begünstigter Phasenübergang erfolgen. Das System bleibt über einen begrenzten Zeitraum homogen, entmischt sich jedoch nach einer endlichen Zeitdauer. Unterhalb der Spinodalen ist der homogene Zustand instabil, sodass zwingend eine Entmischung eintritt (siehe Abbildung 2.14, links). In dem beschriebenen System wechselwirkt das Polymer PEO sowohl mit dem Lösungsmittel Wasser als auch mit dem sich, im Verlauf der Hydrolyse und Kondensationsreaktionen, bildenden kolloidalen SiO_2 -Partikeln. Die Zusammensetzung des Systems ist daher während der Gelbildung dynamisch. Von entscheidender Bedeutung für die Morphologie des Zweiphasen-Systems ist der Mechanismus der Entmischung. Bei langsamer Abkühlung erfolgt die binodale Entmischung im metastabilen Bereich, sodass der Nukleations-Wachstumsmechanismus dominiert und es zur Bildung von Partikeln kommt. Wenn die Phasenseparation im instabilen Bereich des Phasendiagramms, unterhalb der Spinodalen, stattfindet, so wird der Prozess als spinodale Entmischung bezeichnet. Die Gelphase ist dabei mit dem Vorläufer angereichert, während die flüssige Phase eine erhöhte Konzentration des Polymers aufweist.

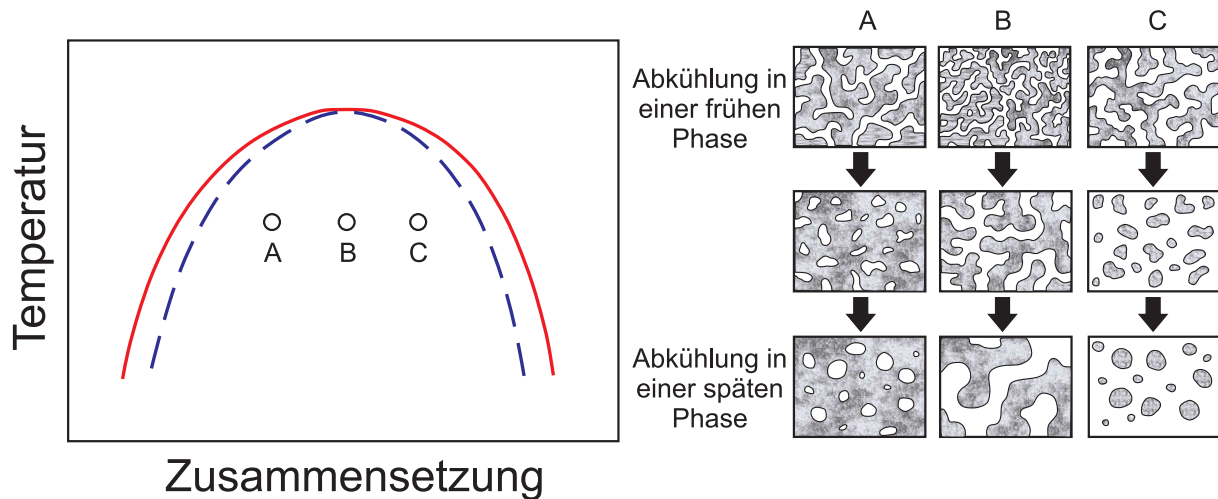


Abbildung 2.14.: Links: Phasendiagramm einer binären TMOS/PEO-Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur. Die rote Linie kennzeichnet die Binodale, die blaue, gestrichelte Linie die Spinodale. Die durch A, B und C gekennzeichneten Punkte stellen Systeme verschiedener Zusammensetzungen dar. Rechts: Zeit- sowie zusammensetzungsabhängige Veränderung der Morphologie durch spinodale Entmischung. Für die Zusammensetzung A, bei der die Konzentration an TMOS die von PEO übersteigt kommt es, bei Absenkung der Temperatur in einer frühen Phase, zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit dünnen Porenkanälen. Findet die Abkühlung zu einem späten Zeitpunkt statt, so resultiert ein durchgehendes Material mit Makroporen. Für die Zusammensetzung C entspricht die resultierende Morphologie dem Negativabdruck von Zusammensetzung A. Entnommen und modifiziert aus [113].

Die finale Morphologie der spinodal entmischten Phase ist stark abhängig von der Geschwindigkeit der Gelbildung und von der Zusammensetzung des Systems. Im Verlauf der Entmischung minimiert das System seine Grenzflächenenergie, indem die Grenzfläche, durch Bildung größerer Domänen reduziert wird. Diese Veränderung findet solange statt bis der Gelpunkt, aufgrund der fortschreitenden Polykondensation, erreicht und die Gelphase nicht mehr verformt werden kann. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Calzinieren des Festkörpers werden Materialien mit definierter Porenstruktur erhalten.

2.6.3. Exotemplatverfahren

Das Exotemplatverfahren ist eine sehr vielseitige Methode zur Herstellung poröser Materialien, welche auf konventionellem Wege nicht zugänglich sind.[104] Während die Synthese poröser SiO_2 -Materialien durch den Sol-Gel Prozesses möglich ist, erweist sich die Herstellung entsprechender poröser Kohlenstoffe und anderer Materialien weitaus schwieriger. Ryoo *et al.* beschrieben, unter Verwendung des Exotemplatverfahrens, erstmals die Darstel-

lung eines mesoporösen Kohlenstoffs (CMK-1) mit geordneter Struktur, als Negativabdruck des SiO₂-Materials MCM-48 (Mobil Composition of Matter-48).[114] Das Exotemplatverfahren beinhaltet grundsätzlich drei Schritte (siehe Abbildung 2.15). Zuerst erfolgt die Synthese des Templatgerüsts, wobei sich hier insbesondere anorganische, poröse Festkörper eignen. Anschließend erfolgt der Templatierungsschritt, der die Infiltration des Materialvorläufers in die Porenstruktur und dessen Umwandlung in einen Festkörper beinhaltet. Im finalen Schritt wird das Exotemplat, entweder chemisch oder physikalisch, entfernt und das Zielmaterial als Negativabdruck erhalten. In dieser Arbeit wurde das Exotemplatverfahren für die Synthese der verwendeten porösen Materialien eingesetzt.

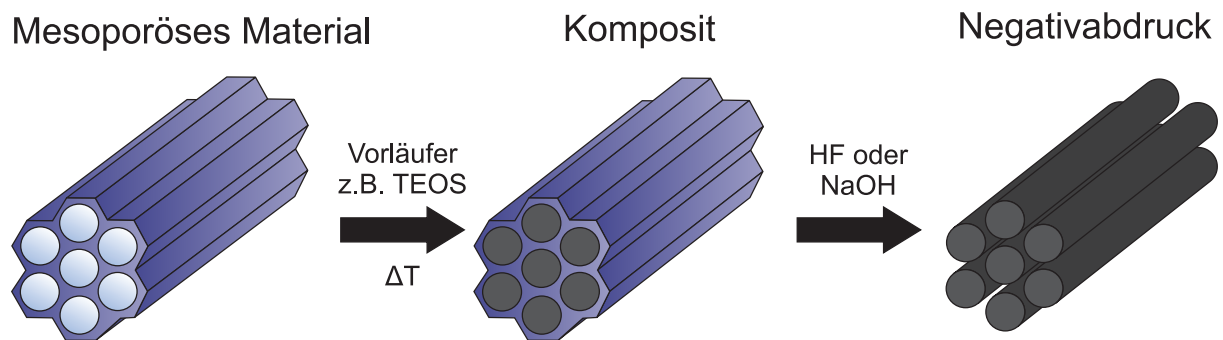
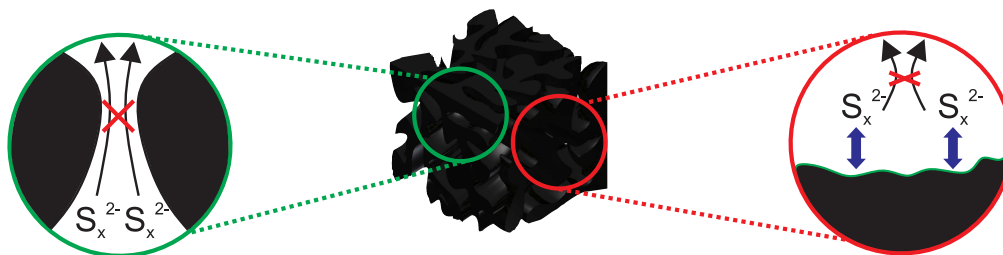


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung des Exotemplatverfahrens. Entnommen und modifiziert aus [111] und [104].

3. Motivation und Arbeitsablauf

Die Lithium-Schwefel Batterie ist sowohl für die akademische Forschung als auch für die industrielle Anwendungen, beispielsweise für Automobile und stationäre Speicher, ein hochinteressantes System. Dessen grundlegende Probleme sind jedoch, aufgrund der Komplexität der chemischen Abläufe, gegenwärtig ungelöst. Obwohl in jüngerer Vergangenheit, im Hinblick auf Kapazität und Zyklenstabilität, große Fortschritte gemacht worden sind, ist die Leistungsfähigkeit von Lithium-Schwefel Batterien im Vergleich zu konventionellen LIBs bislang unzureichend. Es existieren heutzutage verschiedene Lösungsansätze, um den, im vorhergegangenen Kapitel geschilderten, Problemen des Systems zu begegnen. Insbesondere der Einsatz strukturierter und multifunktionaler Trägermaterialien erwies sich dabei als äußerst vielversprechend. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Synthese poröser Kohlenstoffe auf Basis des Exotemplatverfahrens und deren Einsatz als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel Batterien. Neben der Verbesserung von Kapazität und Zyklenstabilität lag der Fokus auf der Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, der Analyse von Reaktionsabläufen, sowie der Fertigung anwendungsnaher Zellen. Ausgangspunkt der Arbeit war ein standardisiertes Herstellungsprotokoll für Kathoden auf Basis einer Patentschrift der Firma Sion Power, welches den Einsatz der kommerziellen Kohlenstoffe Super C65 und Printex XE2 beinhaltet. Anhand dieses Systems wurden zunächst die grundlegenden Eigenschaften und das elektrochemische Verhalten der Schwefelkathoden untersucht. Parallel hierzu wurde die Synthesestrategie des Exotemplatverfahrens zur Strukturierung poröser Kohlenstoffe adaptiert und geeignete Strukturen für den Einsatz in einer Lithium-Schwefel Kathode ausgewählt. Die Arbeitshypothese wurde dabei wie folgt formuliert. **Die Leistungsfähigkeit von Kompositkathoden lässt sich durch die Wahl einer geeigneten Kohlenstoff-Porenstruktur, sowie durch chemische Modifikation und Optimierung von Kohlenstoff-Schwefel Interaktionen verbessern.** Eine schematische Darstellung des Arbeitsablaufs ist in Abbildung 3.2 abgebildet. Das Diagramm verdeutlicht den durch die grünen Pfeile dargestellten Ansatz, welcher mit dem Ausgangspunkt des standardisierten Herstellungsprotokolls für Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathoden beginnt. Die durch die roten Pfeile beschriebenen Projekte wurden durchgeführt, sind jedoch aufgrund der Übersichtlichkeit nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Diese Projekte sind zu einem Teil oder in Gänze in die vorne aufgelisteten Publikationen eingeflossen. Zunächst wurde mit der Synthese

Chemisch modifizierter Kohlenstoff mit maßgeschneiderter Porenstruktur



Physikalische Retention
der Polysulfide durch
Porenstruktur

Chemische Retention
der Polysulfide durch
kovalente Bindung

Abbildung 3.1.: Illustration der Arbeitshypothese. Gezeigt ist ein chemisch modifizierter Kohlenstoff mit maßgeschneiderter Porenstruktur. Ziel der Untersuchung ist die Bestätigung oder Widerlegung der Hypothese, dass Polysulfide physikalisch durch die Porenstruktur und chemisch durch kovalente Bindung an der Diffusion aus der Kathodenmatrix gehindert werden können.

strukturiertes Kohlenstoff auf Grundlage des Exotemplatverfahrens begonnen. Es wurden unterschiedliche Morphologien und Porengeometrien eines gleichartigen Kohlenstoffs hergestellt, um verschiedene Aspekte im Zusammenhang mit der Kathode zu untersuchen. Während die Kohlenstoff-Architekturen, durch Wahl unterschiedlicher Template variiert worden sind, wurde als Vorläuferverbindung die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid (EMIM-DCA) gewählt. Aufgrund eines deutlich verbesserten elektrochemischen Verhaltens fokussierte sich die Arbeit auf die Nutzung eines Kohlenstoffs mit hierarchischer Porengrößenverteilung. Es wurde, neben der Variation und Optimierung verschiedener Zellfertigungsparameter, der Einfluss von chemischer Modifikation auf die Kohlenstoff/Schwefel-Interaktionen und auf das Zyklisierverhalten analysiert. Im Verlauf der Arbeit wurde weiterhin mittels synchrotron-gestützter, *in operando* Röntgendiffraktometrie das Auftreten kristalliner Spezies während der Zyklisierung verfolgt. Schließlich wurden zwei alternative Kohlenstoffstrukturen auf ihre Eignung in Lithium-Schwefel Zellen untersucht.

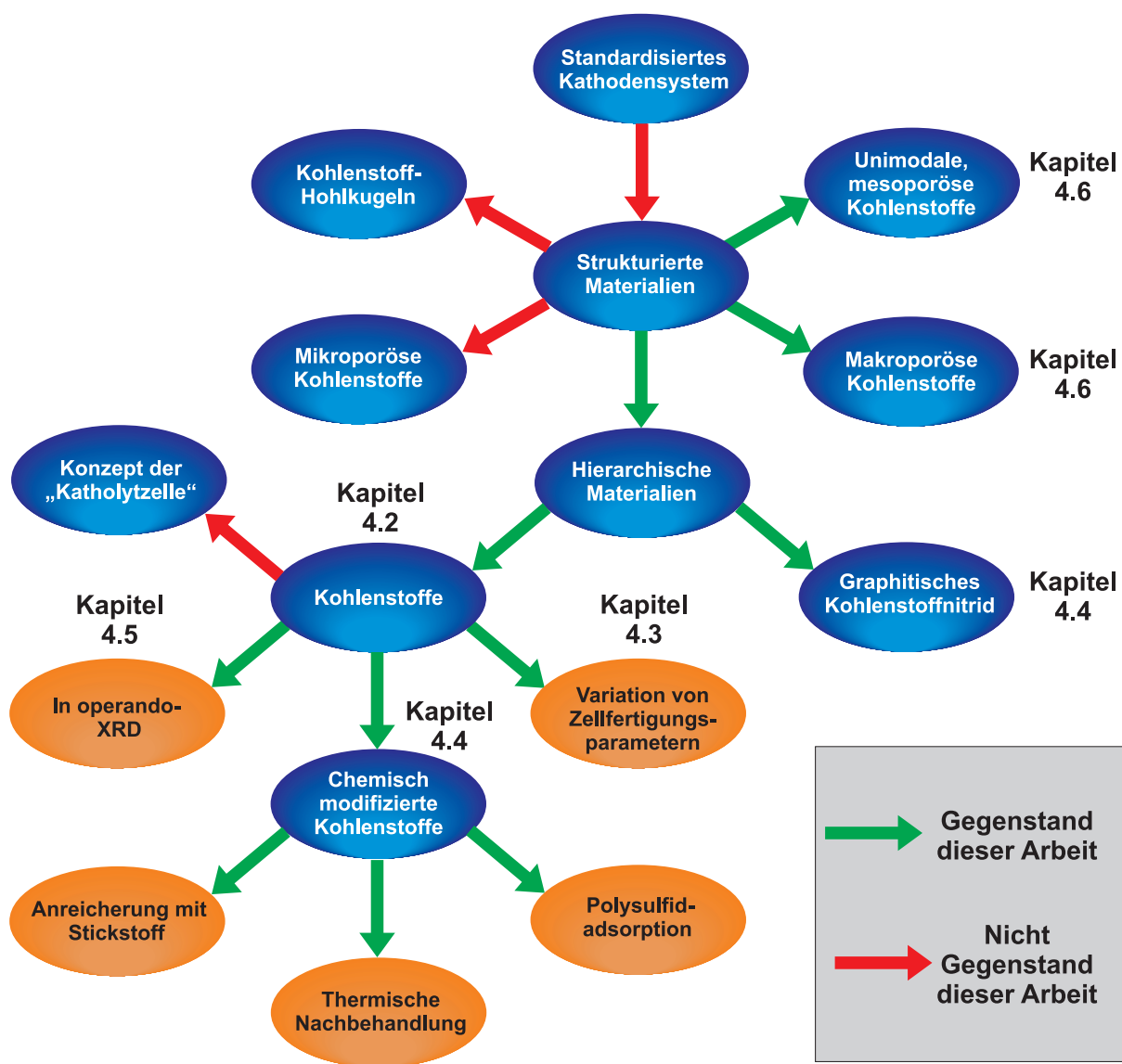


Abbildung 3.2.: Darstellung der verfolgten Fragestellungen und der untersuchten Systeme.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Anforderungen an eine Kathodenmatrix

Strukturierte Materialien für den Einsatz als Kathodenmatrix in Lithium-Schwefel Batterien müssen spezielle Kernanforderungen erfüllen. Aus diesem Grund wurden Kriterien aufgestellt, welche für die Materialsynthese ausschlaggebend waren und im Folgenden kurz erläutert werden.

- **Großes Porenvolumen**

Ein großes Porenvolumen ist im Hinblick auf die maximal erreichbare Kapazität von entscheidender Bedeutung. Ziel ist es, unter Erhalt der elektrischen Leitfähigkeit, den prozentualen Anteil des Aktivmaterials zu maximieren. Je größer das Porenvolumen, desto größer ist der Anteil an Schwefel, welcher als Aktivmaterial in die Matrix eingebracht werden kann.

- **Große Oberfläche**

Wie bereits diskutiert, ist die elektrische Leitfähigkeit von Schwefel und Li_2S äußerst gering. Die an der Kompositelektrode stattfindende Redoxreaktion läuft bevorzugt an der unmittelbaren Grenzfläche zum leitfähigen Additiv ab. Eine große Oberfläche ist, aufgrund einer größeren Anzahl an Nukleationsplätzen, von Vorteil, da hierdurch der Kontaktwiderstand minimiert und die Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Aktivmaterials maximiert wird.

- **Porengrößenverteilung**

Um die Vorteile der jeweiligen Porengrößen nutzbar zu machen, sollte die Porenstruktur eines Kathodenmaterials idealerweise Poren unterschiedlicher Größen enthalten, da sich deren Funktion stark voneinander unterscheidet. Mikro- und Mesoporen sind einerseits für eine große Grenzfläche zum Schwefel entscheidend und gewährleisten andererseits dessen gute Durchmischung im Material. Dies sind beides Faktoren, die eine Reduktion des Kontaktwiderstands bewirken. Makroporen bieten ein großes Porenvolumen und sind weiterhin vorteilhaft für eine gute Elektrolytzugänglichkeit zum Aktivmaterials.

- **Matrix/Schwefel-Wechselwirkungen** Die Grundvoraussetzung für eine hohe Schwefelausnutzung und Zyklenstabilität besteht in der unmittelbaren räumlichen Nähe des Aktivmaterials zum leitfähigen Trägermaterial. Durch Einführung einer Funktionalität auf dessen Oberfläche können Wechselwirkungen zum Aktivmaterial erzeugt und die Diffusion eingeschränkt werden.
- **Hohe elektrische Leitfähigkeit**
Im Verlauf des Zyklisiervorgangs ist das Aufwachsen einer isolierenden Schicht aus Reaktionsprodukten maßgeblich für die Erhöhung der Überspannung verantwortlich. Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit sind, aufgrund eines schnelleren Ladungsträgertransports, in der Lage diesem Prozess entgegenzuwirken.
- **Mechanische Stabilität**
Eine der wichtigsten Voraussetzungen für ein Trägermaterial ist die mechanische Stabilität. Bei unstrukturierten Elektroden bewirkt die starke Volumenausdehnung des Aktivmaterials eine mechanische Degradation, welche sich in Pulverisierung, Aufreißen der Elektrodenschicht und anderen Fehlstellen bemerkbar macht. Aufgrund dessen eignen sich Materialien, welche die Kathodenintegrität bewahren, besonders gut für den Einsatz in Lithium-Schwefel Zellen.

Die in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Materialien wurden mit dem Ziel hergestellt, die Kernanforderungen zu erfüllen.

4.2. Synthesestrategie

Die Synthesestrategie des stickstoffangereicherten Kohlenstoffs mit hierarchischer Porengrößenverteilung und des Kompositmaterials ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Diese beschreibt zunächst die Herstellung des porösen Kohlenstoffs, welcher im finalen Arbeitsschritt als Matrix für die Schmelzinfiltration von Schwefel in die Porenstruktur dient. Es wurde das Exotemplatverfahren verwendet, wobei zunächst die Herstellung des SiO_2 -Templats erfolgte. Nach Infiltration des Vorläufermaterials wurde das Material carbonisiert und anschließend das Templat unter basischen Bedingungen entfernt. Vor der Entfernung des Templats mussten die ersten beiden Arbeitsschritte bis zu drei mal wiederholt werden, um eine vollständige Füllung der Poren und damit eine exakte Templatierung zu gewährleisten. In den folgenden Unterkapiteln wird die Darstellung und Charakterisierung der synthetisierten Materialien näher beleuchtet. Dabei wird gesondert auf die Gründe für die Wahl des Vorläufermaterials mit hierarchischer Porengrößenverteilung eingegangen.

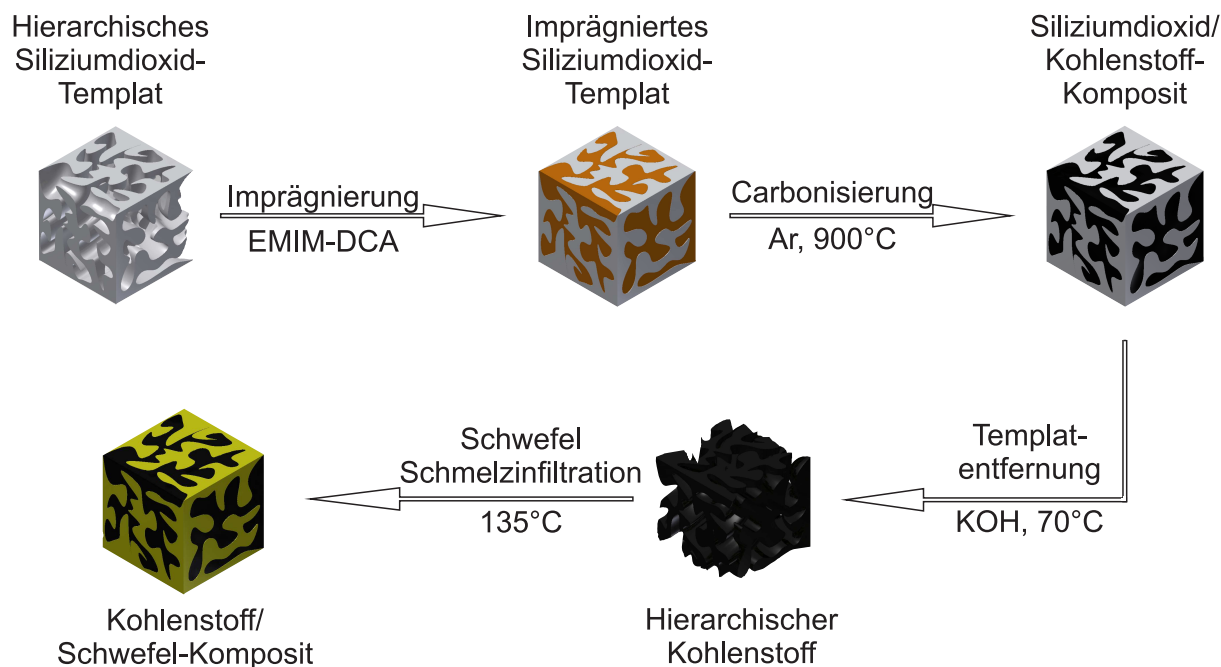


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Synthesestrategie mit den einzelnen Arbeitsschritten.

4.2.1. Darstellung und Charakterisierung des hierarchischen SiO₂-Templats

Die Synthese des SiO₂-Templats erfolgte gemäß einer angepassten Vorschrift des Nakanishi-Prozesses, einer Methode auf Basis des Sol-Gel Verfahrens, bei der die resultierenden Strukturen durch spinodale Entmischung gebildet werden.[113] Es konnten zentimeter große, zylindrische SiO₂-Monolithe mit einem Durchmesser von 13 mm erhalten werden (siehe Abbildung 4.2 a). Der wesentliche Vorteil von monolithischen, also aus einem Stück bestehenden, Strukturen gegenüber Pulvern, ist die erleichterte Handhabung während des Infiltrationsprozesses. Das überschüssige Material kann mechanisch entfernt werden, wodurch der Präparationsaufwand deutlich verringert wird. Durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen (siehe Anhang) wurde gezielt ein Material hergestellt, welches eine hierarchische Porengrößenverteilung aufweist. Abbildung 4.2 b) zeigt eine REM-Aufnahme, anhand der die dreidimensional vernetzte Struktur des SiO₂-Monolithen mit Makroporen unterhalb eines Porendurchmessers von 1 μm sichtbar wird.[115] Die Porenstruktur wurde mithilfe von N₂-Physisorption und Quecksilberporosimetrie untersucht, sodass ein breiter Porengrößenbereich abgedeckt werden konnte (siehe Abbildung 4.3).

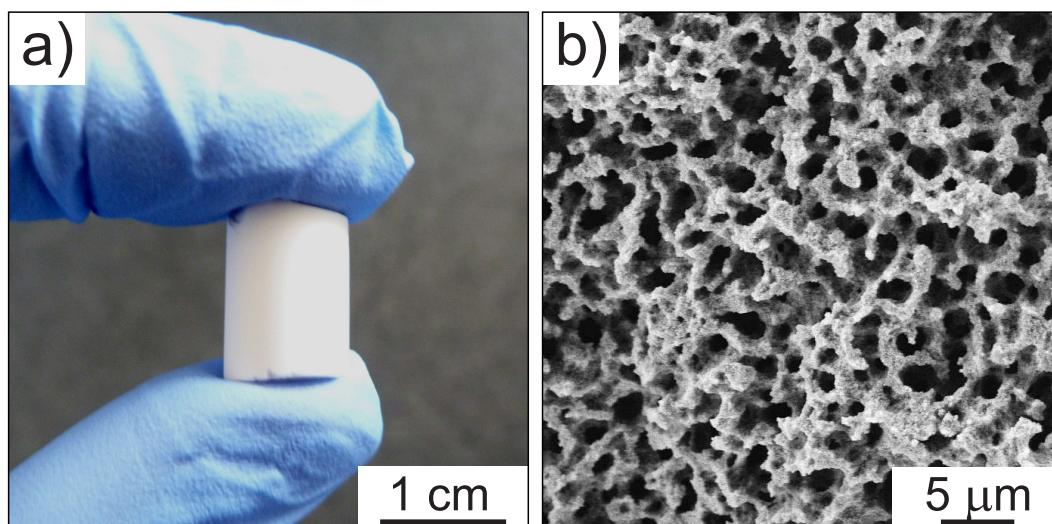


Abbildung 4.2.: Morphologie und Struktur des SiO₂-Monolithen. a) Fotografie und b) REM-Abbildung zeigen, dass zentimeter große Monolithe mit hierarchischer Porengrößenverteilung hergestellt werden können.

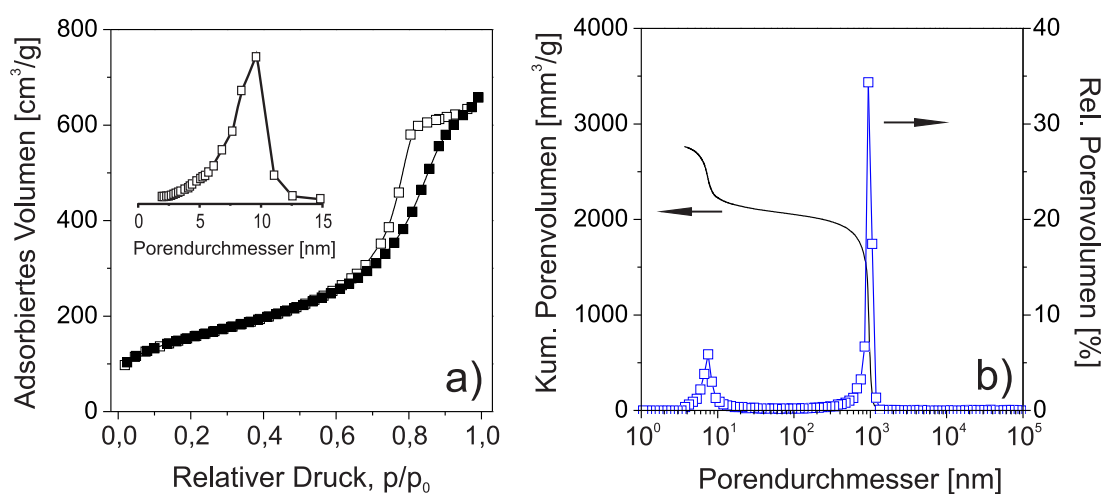


Abbildung 4.3.: Analyse der Porenstruktur des SiO₂-Monolithen. a) N₂-Adsorptions-/Desorptionsisothermen, Bildausschnitt: Porengrößenverteilung nach NLDFT-Methode (die y-Achse, dV(d) ist nicht gezeigt) und b) kumulatives und relatives Porenvolumen aus der Quecksilberporosimetrie.

Die Physisorption zeigt eine Typ-IV-Isotherme mit einem Kapillarkondensationschritt bei einem relativen Druck p/p_0 von 0,7, welche typisch für mesoporöse Feststoffe ist (siehe Abbildung 4.3).[116] Die spezifische Oberfläche beträgt $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und das Mesoporenvolumen $0,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Aus der Isotherme konnte, mittels Nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie

(NLDFT), eine einheitliche Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von 8 nm ermittelt werden.[117] Die Analyse der Quecksilberporosimetrie ist in Abbildung 4.3 b) dargestellt und zeigt das kumulative und relative Porenvolumen in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Es sind zwei Porengrößenmaxima bei 9,5 nm und 950 nm zu erkennen, wodurch das Ergebnis der Physisorption unterstützt wird. Das Gesamtporenvolumen beträgt $2,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Aus den kombinierten Daten kann demnach berechnet werden, dass die Mesoporen 35% des Gesamtporenvolumens einnehmen.

4.2.2. Darstellung und Charakterisierung des hierarchischen Kohlenstoffs

Für die Darstellung des strukturierten Kohlenstoffs wurde die ionische Flüssigkeit EMIM-DCA als Vorläufersubstanz zur Infiltration in die Porenstruktur des SiO_2 -Templats gewählt. EMIM-DCA zeigt unter den ionischen Flüssigkeiten bei Carbonisierung einen geringen Masseverlust und eignet sich deshalb für die Verwendung im Exotemplatverfahren.[118, 119] Die Verbindungsklasse der ionischen Flüssigkeiten ist bei Raumtemperatur flüssig und besitzt praktisch keinen messbaren Dampfdruck. Sie bestehen zumeist aus einem organischen, stickstoffhaltigen Kation, häufig Imidazoliumderivate und einem sterisch anspruchsvollen Anion. Arbeiten von Antonietti *et al.* und Thomas *et al.* beschreiben den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als vielseitige Vorläuferverbindungen für stickstoffangereicherte, funktionale Kohlenstoffe mit partiell graphitischer Mikrostruktur.[118–120] Bereits bei einer Carbonisierungstemperatur unterhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und ohne Einsatz von Katalysatoren können hohe Graphitisierungsgrade und hohe elektrische Leitfähigkeiten ($>1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) erreicht werden. Aufgrund der veränderten elektronischen Struktur sind diese Kohlenstoffe von potentiell Interesse für Energieanwendungen und in der Elektrokatalyse. Eigenschaften wie beispielsweise elektrische Leitfähigkeit, Basizität, Oxidationsbeständigkeit und katalytische Aktivität sind dabei stark abhängig vom Stickstoffgehalt und von den Bindungsverhältnissen im Kohlenstoff. Diese Faktoren können durch Wahl der Ausgangsmaterialien und der Carbonisierungstemperatur beeinflusst werden. Wesentlicher Vorteil der ionischen Flüssigkeiten ist die Möglichkeit der Imprägnierung unter Vakuumbedingungen, wodurch der Syntheseprozess deutlich erleichtert wird. Nach Imprägnierung des SiO_2 -Templats mit EMIM-DCA wurde das Material bei einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Inertgasatmosphäre carbonisiert. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt, ehe das Templat mit einer Kaliumhydroxid-Lösung bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 48 h entfernt wurde. Nach gründlichem Waschen mit deionisiertem Wasser wurde das monolithische Produkt in einem Ofen getrocknet und anschließend charakterisiert. Der Kohlenstoff wird im Folgenden als CME-12%N bezeichnet. Abbildung 4.4 zeigt eine Fotografie, sowie REM- und TEM-Aufnahmen von CME-12%N.

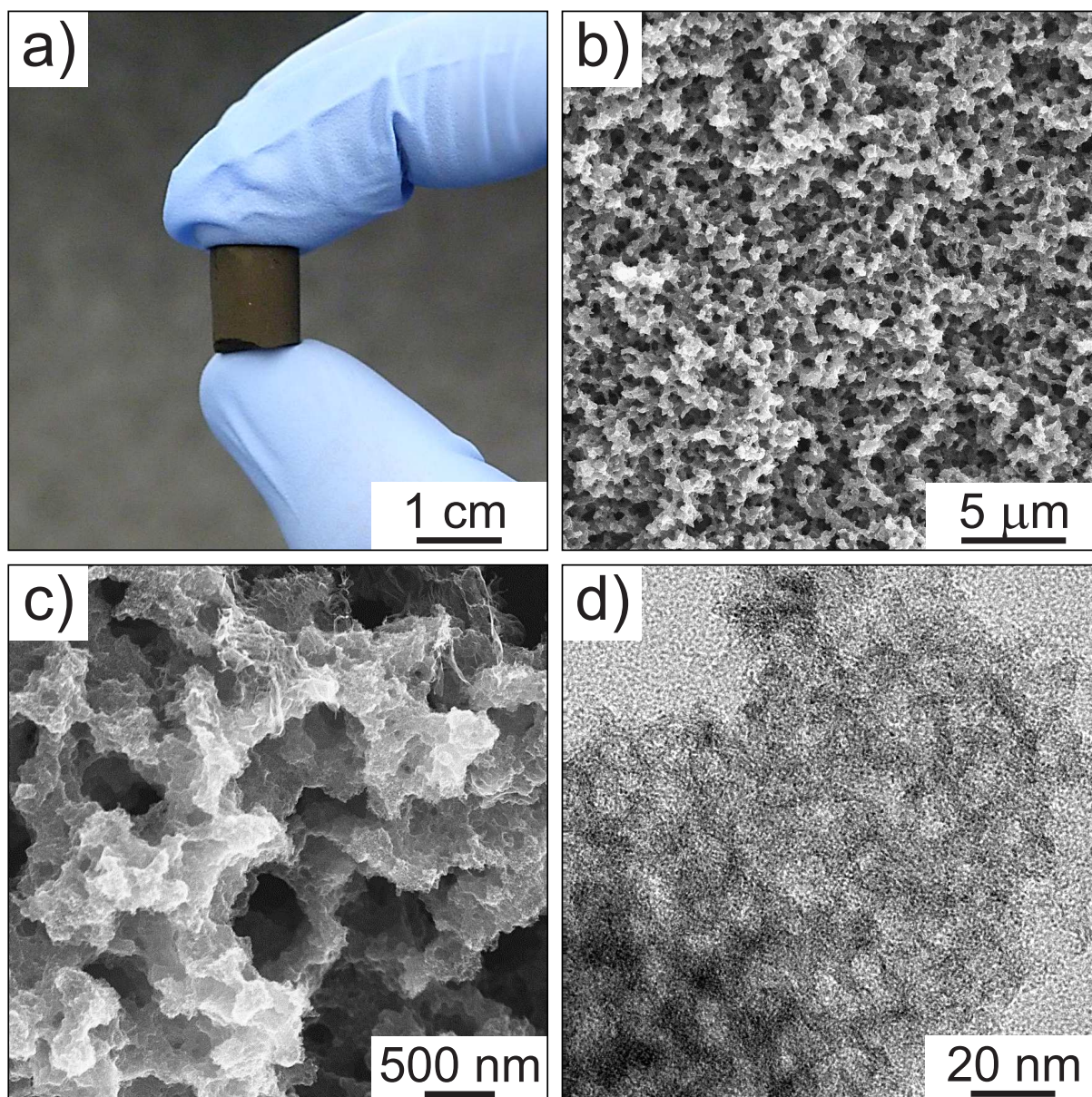


Abbildung 4.4.: a) Fotografie von bruchfreiem CME-12%N. b, c) REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen zeigen die hierarchische Porengrößenverteilung des Kohlenstoffs und d) Hellfeld-TEM der porösen Kohlenstoffwände.

Die Fotografie (siehe Abbildung 4.4 a) zeigt, dass bruchfreie, zentimeter große Stücke durch das Exotemplatverfahren hergestellt werden können. Das Material weist einen metallischen Glanz auf, was auf die graphitische Natur der Substanz schließen lässt. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.4 b) und c) zeigen ein dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk mit Makroporen unterhalb eines Porendurchmessers von $1 \mu\text{m}$, welches sich als Negativabdruck der Porenstruktur des SiO_2 -Templats gebildet hat. Es ist zu erkennen, dass das Templat annähernd vollständig entfernt worden ist. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.4 d) deutet auf die Existenz von Mesoporen einer Größe unterhalb von 10 nm in den

Wänden des Kohlenstoffs hin. Zusammengefasst legen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen nahe, dass die Templatierung mittels Exotemplatverfahren, erfolgreich abgelaufen und der Kohlenstoff als Negativabdruck entstanden ist. Der Kohlenstoff zeigt, vergleichbar mit dem SiO_2 -Templat, eine typische Typ-IV-Isotherme mit einem Kapillarkondensations-schritt bei einem relativen Druck p/p_0 von 0,6 (siehe Abbildung 4.5 a). Im Bildausschnitt ist die, mittels NLDFT-Methode bestimmte, Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich dargestellt. Die Porengrößenverteilung zeigt ein Maximum bei 7,0 nm. Die spezifische Oberfläche und das Mesoporenvolumen betragen $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Abbildung 4.5 b) zeigt die Daten der Quecksilberporosimetrie, wobei die Porengrößenverteilung zwei Maxima bei 7,0 nm und bei 750 nm offenbart. Der erste Wert ist in Übereinstimmung mit den Physisorptionsdaten.

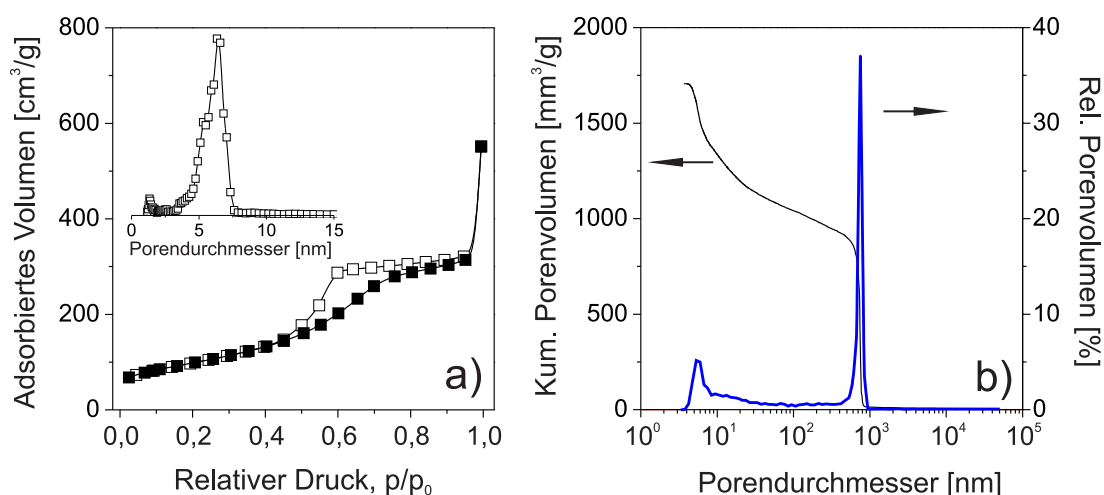


Abbildung 4.5.: Analyse der Porenstruktur von CME-12%N. a) N_2 -Adsorptions-/Desorptionsisothermen, Inset: Porengrößenverteilung nach NLDFT-Methode (die y-Achse, $dV(d)$ ist nicht gezeigt) und b) kumulatives und relatives Porenvolumen aus der Quecksilberporosimetrie.

Die Mesoporen tragen zu 30% zum Gesamtporenvolumen von $1,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei. Unter Annahme der Festkörperdichte von Graphit ($2,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), kann die Dichte des templatierten, porösen Kohlenstoffs mit $0,5 - 0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ abgeschätzt werden.[121] Die Analyse der Porenstruktur bestätigt die erfolgreiche Templatierung der SiO_2 -Struktur, sowohl im Makroporen- als auch im Mesoporenbereich. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Elementaranalyse und XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) untersucht. Die Elementaranalyse des Kohlenstoffs ergab, neben einem Wasserstoff- und Schwefelgehalt von 1,0% und 0,2%, einen Stickstoffgehalt von 12,0%. Die restliche Masse konnte dem Kohlen-

stoff zugeordnet werden. In der Literatur finden sich sehr wenige Beispiele von Kohlenstoffen mit Stickstoffgehalten oberhalb von 10%. [118, 122, 123] Die am weitesten verbreitete Methode der Dotierung mit Stickstoff ist die Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Harz als Vorläufersubstanz. Dies bewirkt jedoch lediglich eine Dotierung von <5%. [124] Weiterhin sind derartige Kohlenstoffe zumeist vollständig amorph und weisen eine unzureichende elektrische Leitfähigkeit auf. Eine weitere Möglichkeit der Stickstoffdotierung besteht in der thermischen Nachbehandlung des Kohlenstoffs in einer NH_3 -Atmosphäre. [125] Auch hier können lediglich sehr geringe Dotierungsgrade erhalten werden (<5%). Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffe auf Basis von ionischen Flüssigkeiten nimmt proportional zur Carbonisierungstemperatur ab, während der Graphitisierungsgrad stetig ansteigt. [118] Um einen Kompromiss zwischen den beiden Eigenschaften zu erreichen, wurde eine Carbonisierungstemperatur von 900 °C gewählt. XPS-Detailspektren des N 1s- und C 1s-Kernniveaus sind in Abbildung 4.6 a) und b) dargestellt. Bei der Auswertung wurde darauf geachtet, dass die Halbwertsbreiten (engl. *full width at half maximum*, *FWHM*) der Signale innerhalb eines Kernniveaus identisch sind. Das N 1s-Spektrum lässt sich, unter Annahme von fünf verschiedenen Stickstoffspezies, mit einem guten Fit darstellen. Die drei Hauptsignale bei einer Bindungsenergie von 398,2 eV, 399,8 eV und 401,1 eV können pyridinischem, pyrrolischem und graphitischem Stickstoff zugeordnet werden. [118, 119, 126] Für diese Spezies wurde in der Literatur gezeigt, dass sie in der Lage sind, die elektrische Leitfähigkeit durch einen Beitrag von einem oder zwei Elektronen in das π -Niveau zu erhöhen. [127] Aus der Integration der Signale kann abgeleitet werden, dass der Stickstoff zu einem Großteil pyridinisch und graphitisch, in einem Verhältnis von 1:1, vorliegt. Die Signale mit geringer Intensität bei einer Bindungsenergie von 403,3 eV und 405,8 eV können oxidierten Stickstoff-Spezies, wie beispielsweise Pyridin-N-Oxiden, zugeordnet werden und sind höchstwahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. Auch das C 1s-Spektrum lässt sich, unter Annahme von fünf verschiedenen Kohlenstoff-Spezies, darstellen. Während das Hauptsignal, bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV, eindeutig graphitischem Kohlenstoff zugeordnet werden kann, ist die Identifikation der restlichen vier Signale bei einer Bindungsenergie von 286,2 eV, 287,8 eV, 289,5 eV und 291,3 eV nicht zweifelsfrei möglich. Diese Signale entstehen höchstwahrscheinlich durch Beiträge von C-C, C-N und C-O Bindungskonfigurationen. [126, 128] Die quantitative Analyse der XPS-Daten ergibt ein atomares Verhältnis C:N:O von 31,9:4,1:1,0 und bestätigt damit die Erkenntnisse aus der Elementaranalyse. Abbildung 4.7 illustriert die chemischen Bindungszustände im Kohlenstoff.

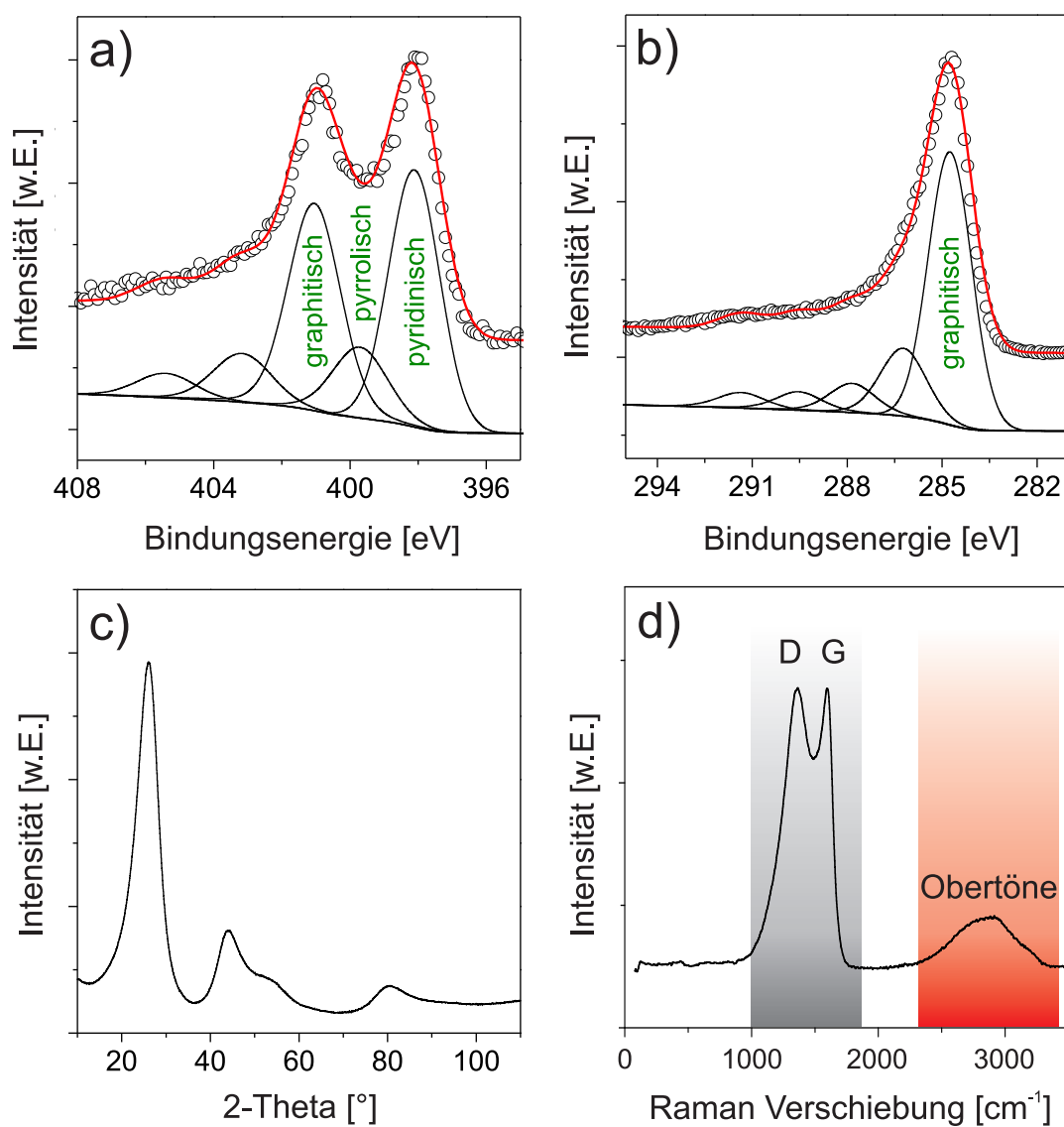


Abbildung 4.6.: XPS Detailspektren a) N 1s- und b) C 1s-Kernniveaus von CME-12%N. Der Fit zu den gemessenen Daten wird durch die schwarzen Kurven wiedergegeben, während die rote Kurve der Summe der Fits entspricht. c) XRD des Kohlenstoffs belegt die partiell graphitische Struktur. d) Ramanspektrum des Kohlenstoffs. D- und G-Bande, sowie die Obertöne sind markiert.

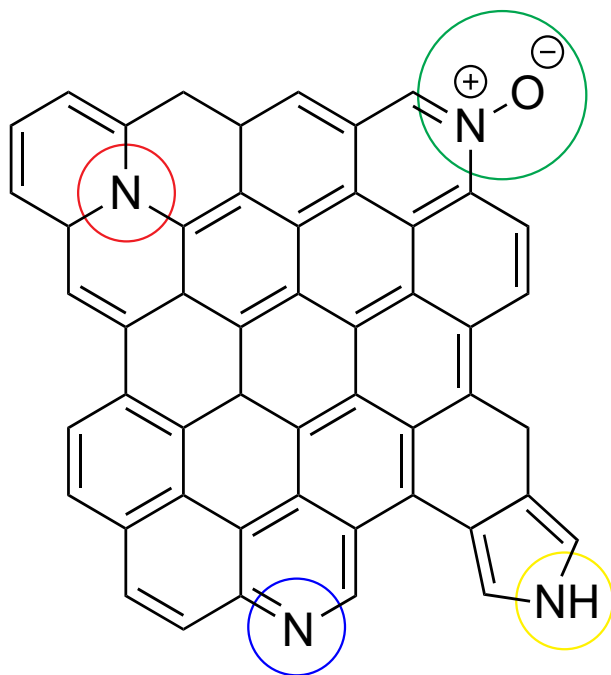


Abbildung 4.7.: Zusammenfassende strukturelle Darstellung von CME-12%N mit den dominierenden Stickstoffspezies. Blau: pyridinisch, gelb: pyrrolisch, rot: graphitisch und grün: oxidierte Spezies.

Die Mikrostruktur von CME-12%N wurde zusätzlich durch XRD und Ramanspektroskopie charakterisiert. Das Diffraktogramm in Abbildung 4.6 c) belegt die partiell graphitische Struktur. Im $2\text{-}\Theta$ -Bereich zwischen 10° und 110° sind mehrere breite Reflexe erkennbar. Der Reflex mit der größten Intensität bei einem Winkel von $26,2^\circ$ kann der interplanaren Streuung der Graphitebenen zugeordnet werden, während das breite Signal bei $44,1^\circ$ auf die intraplanare Streuung zurückzuführen ist.[129] Der Graphit-Netzebenenabstand wurde unter Verwendung der Braggschen Gleichung berechnet und beträgt für den Fall des untersuchten Kohlenstoffs $0,341\text{ nm}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu einer geordneten hexagonalen Graphitstruktur ($0,335\text{ nm}$), aufgrund von Defekten in der Kristallstruktur, erhöht und ist typisch für turbostratische Kohlenstoffe. Da die Bestimmung von Graphitisierungsgraden äußerst komplex ist wurde dieser, auf Basis des stark vereinfachten Modells von Maire und Mering, mit 44% abgeschätzt.[130] Es soll betont werden, dass dies eine Abschätzung ist, mit der lediglich die Größenordnung der Graphitisierung ermittelt wurde. Dieser Wert ist nicht besonders hoch, jedoch typisch für Vorläufer-basierte Kohlenstoffe, die bei einer Carbonisierungstemperatur unterhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt worden sind.[118, 120, 128] In Abbildung 4.6 d) ist das unpolarisierte Ramanspektrum mit den typischen Merkmalen einer partiell graphitischen Struktur abgebildet. Die zwei Banden mit der größten Intensität bei einer Raman-Verschiebung von 1361 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} können der D-Bande (engl. *disordered*), beziehungsweise der G-Bande (engl. *graphitic*) zugeordnet werden.[131] Das Verhältnis der Intensitäten von D- und G-Bande

liegt bei $I_D/I_G \approx 1,02$ und damit im Bereich partiell graphitischer Kohlenstoffe. Mithilfe der Gleichung von Tuinstra und Koenig kann die laterale Ausdehnung der Graphenschichten L_a berechnet werden.[132]

$$L_a[\text{\AA}] = 44(I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1)$$

Der geringe Wert von 43 \AA deutet auf einen Kohlenstoff hin, bei dem die graphitischen Domänen gegeneinander verkippt vorliegen und nicht, wie im Falle eines hexagonalen Graphits, in Form von geordnet übereinander gepackten Schichten. Die Struktur von CME-12%N kann demnach als turbostratisch bezeichnet werden. Abbildung 4.8 zeigt schematisch einen Vergleich der Kristallordnung von hexagonalem, rhomboedrischem und turbostratischem Graphit.

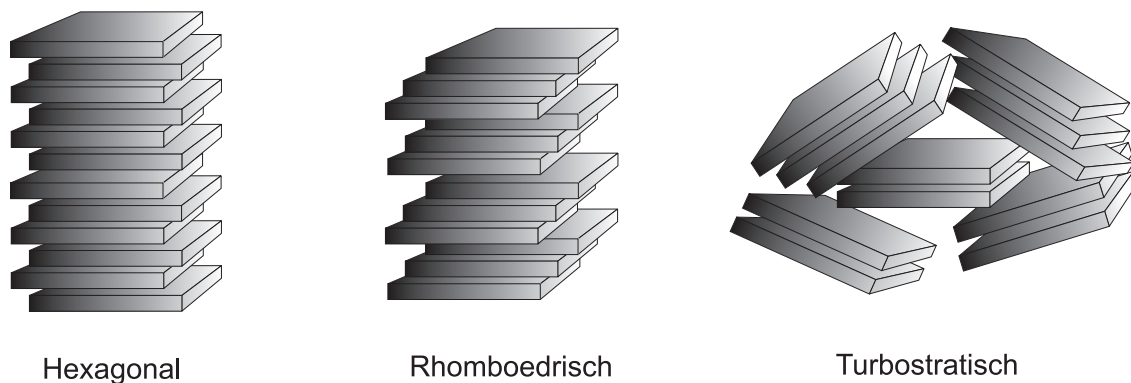


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung von hexagonaler (A-B-A-B-A-B), rhomboedrischer (A-B-C-A-B-C) und turbostratischer Kristallstruktur in Graphit.

Zuletzt wurde die elektrische Leitfähigkeit von CME-12%N, mittels Vierpunktmessung, bestimmt. Diese beträgt bei Raumtemperatur $7 - 8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ist damit im Bereich der leitfähigsten, turbostratischen Kohlenstoffe in monolithischer Form.[133, 134]

4.2.3. Darstellung und Charakterisierung des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits

Die Darstellung des CME-12%N/S-Komposits erfolgte durch Schmelzinfiltration von Schwefel in die Porenstruktur von CME-12%N.[77] Hierzu wurde Schwefel auf $135 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und geschmolzen. Bei dieser Temperatur ist die Viskosität der Schmelze minimal, sodass das Material durch Kapillarkräfte in den Kohlenstoff gelangen kann. Nach vollständiger Füllung des Porenvolumens wurde überschüssiger Schwefel an der Oberfläche des Kohlenstoffs mechanisch entfernt und das Komposit anschließend charakterisiert. Abbildung 4.9

a) zeigt das Röntgendiffraktogramm des Komposits, wobei der breite Reflex bei $2-\Theta \approx 26^\circ$ der interplanaren Streuung des Kohlenstoffs zugeordnet wurde.[129] Die verbleibenden Reflexe sind eindeutig auf die α -Schwefel zurückzuführen. Diese Modifikation ist bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil. Bei einer Temperatur von $95,6^\circ\text{C}$ wandelt sich der orthorhombische α - Schwefel in den monoklinen β -Schwefel um. Durch Anwendung der Scherrer-Gleichung auf mehrere Reflexe wurde eine mittlere Kristallitgröße von 40 nm berechnet. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass der Großteil des Schwefels in den Makroporen vorliegt. Im Ramanspektrum in Abbildung 4.9 b) lassen sich sowohl die bereits diskutierten Beiträge des turbostratischen Kohlenstoffs als auch der Beitrag des Schwefels erkennen. Die schwachen Banden bei einer Raman-Verschiebung von 153 cm^{-1} , 218 cm^{-1} und 472 cm^{-1} können den Biege- und Streckschwingungen im S_8 -Ring zugeordnet werden und bestätigen damit die experimentellen Beobachtungen aus der XRD.[74] Der Schwefelgehalt des Komposits wurde mittels TGA (Thermogravimetrische Analyse) überprüft (Abbildung 4.9 c). Hierbei wurde die Probe in einer Inertgasatmosphäre geheizt und der prozentuale Masseverlust registriert. Am Ende des Heizprogramms bei 500°C ist ein Masseverlust von 80 - 82% zu verzeichnen, welcher auf die Sublimation des Schwefels aus dem Kompositmaterial zurückzuführen ist. Dieser Schwefelgehalt ist in Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert, der sich aus dem Gesamtporenvolumen ergibt. Es konnte belegt werden, dass der Schwefel sich tatsächlich in der Porenstruktur des Kohlenstoffs befindet. Weiterhin wurde das CME-12%N/S-Komposit mit einer physikalischen Mischung aus kommerziellem Super C65 Ruß und Schwefel ähnlicher Zusammensetzung verglichen. Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Temperatur, bei der der Masseverlust einsetzt (ν_{onset}), für das strukturierte Komposit höher ist als für die physikalische Mischung (274°C gegenüber 257°C). Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Einschließung des Schwefels innerhalb der Porenstruktur zurückzuführen.[75] Zusätzlich sind Interaktionen des Schwefels mit den funktionellen Gruppen der modifizierten Kohlenstoffoberfläche denkbar, die eine Verzögerung der Sublimation bewirken.

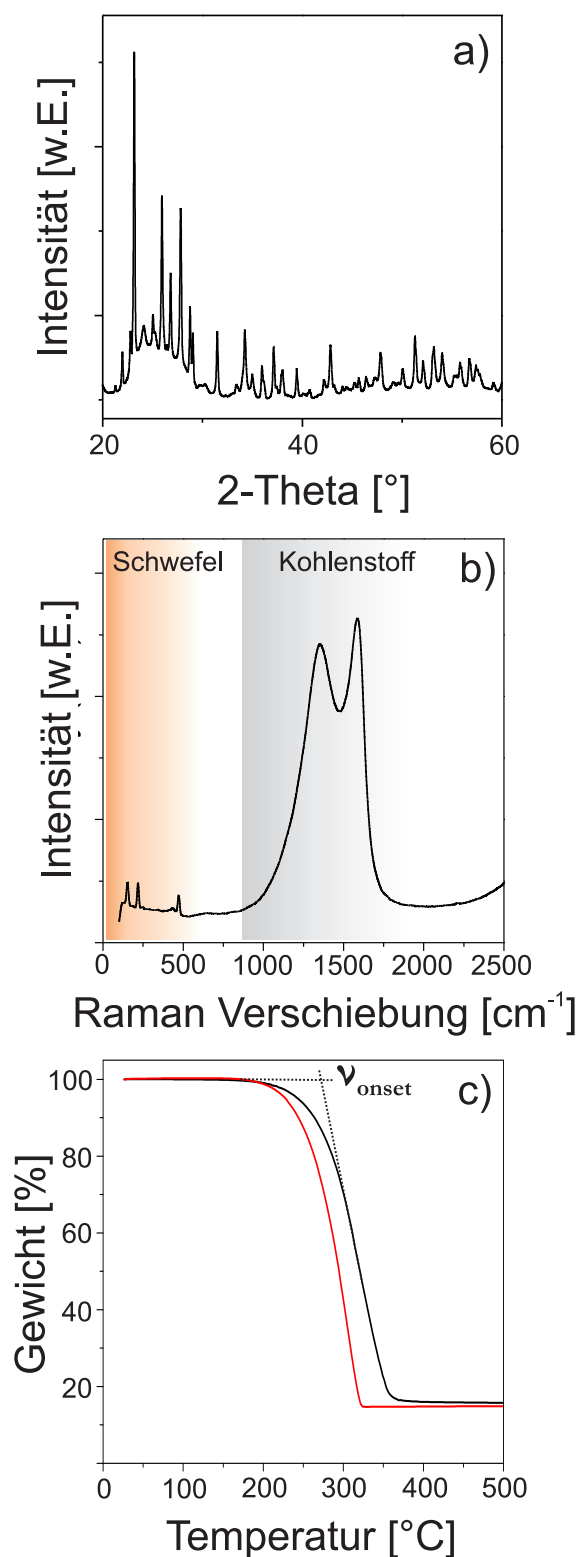


Abbildung 4.9.: a) XRD und b) Ramanspektrum des CME-12%N/S-Komposits belegen die Existenz von α -Schwefel. c) Thermogravimetrische Analyse des CME-12%N/S-Komposits (schwarz) und einer physikalischen Mischung aus Schwefel und dem kommerziellen Super C65 Ruß vergleichbarer Zusammensetzung (rot).

4.2.4. Kapitelzusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel wurde die Synthesestrategie und Charakterisierung eines neuartigen Kohlenstoffs mit hierarchischer Porengrößenverteilung auf Basis einer ionischen Flüssigkeit erläutert. Für die Synthese des Kohlenstoffs, mittels Exotemplatverfahren, wurde zunächst ein strukturiertes SiO₂-Templat hergestellt. Unter Verwendung des Nakanishi-Prozesses wurde eine Synthesevorschrift erarbeitet, welche die Polyaddition und Polykondensation von Tetraethylorthosilikat, sowie die anschließende spinodale Entmischung beinhaltete. Das daraus entstandene monolitische Produkt weist eine hierarchischen Porengrößenverteilung mit Maxima bei 9,5 nm und 950 nm, eine spezifischen Oberfläche von 550 m²·g⁻¹ und ein Gesamtporenvolumen von 2,76 cm³·g⁻¹ auf. Dieses Material wurde anschließend mit EMIM-DCA infiltriert und unter Luftausschluss, bei einer Temperatur von 900 °C, carbonisiert. Nach Auflösung des Templats konnte der Kohlenstoff als Negativabdruck der SiO₂-Struktur erhalten werden. Anhand von Porenanalytik wurde eine hierarchische Porengrößenverteilung mit Maxima bei 7,5 nm und 750 nm, eine spezifischen Oberfläche von 350 m²·g⁻¹ und ein Gesamtporenvolumen von 1,74 cm³·g⁻¹ ermittelt. Die chemische Analytik ergab einen sehr hohen Stickstoffgehalt von 12%, wobei die Stickstoffspezies als graphitisch, pyrrolisch und pyridinisch identifiziert werden konnten. Es wurde weiterhin die partiell graphitische Natur des Materials gezeigt und eine hohe elektrische Leitfähigkeit von 7 - 8 S·cm⁻¹ festgestellt. Schließlich wurde die Porenstruktur des Kohlenstoffs für die Schmelzinfiltration von Schwefel genutzt. Die Analytik des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits ergab einen, dem Gesamtporenvolumen entsprechenden, Schwefelgehalt von 80 - 82 gew.%. Innerhalb der Poren liegt der Schwefel als α-Schwefel vor. Zusammenfassend konnte die Synthese des Kohlenstoffs und des daraus resultierenden Kompositmaterials durch Verfeinerung der Synthesebedingungen erfolgreich durchgeführt werden.

4.3. Zyklisierverhalten und Variation von Zellfertigungsparametern

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Studien in Form von galvanostatischer Zyklisierung vorgestellt. Hierzu wurden zunächst Elektroden aus dem CME-12%N/S-Komposit, den Leitrußen Super C65 und Printex XE2, sowie dem wasserbasierten Binder Selvol 425 (Polyvinylalcohol) gefertigt. Nach Bildung und Homogenisierung einer zähflüssigen Suspension (engl. *slurry*) wurde diese auf einen Aluminiumableiter aufgetragen und getrocknet.[135, 136] Die Kompositelektroden wurden zunächst im Lichtmikroskop auf Risse und Fehlstellen hin untersucht (siehe Abbildung 4.10) und mit Elektroden verglichen, welche ausschließlich mit kommerziellen Kohlenstoffen gefertigt worden sind. In Abbildung 4.10 a) und b) sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Kathodenoberflächen dargestellt.

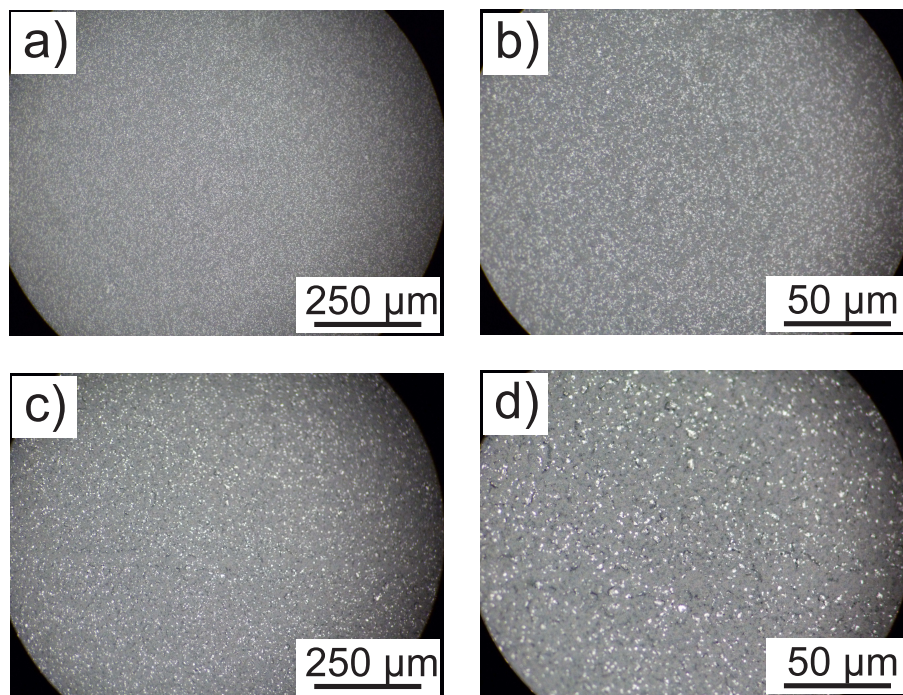


Abbildung 4.10.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Elektrodenoberfläche des CME-12%N/S-Komposits in a) und b), sowie des standardisierten C/S-Gemischs in c) und d) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die aktive Fläche besteht aus einer homogen durchmischten, weitestgehend rissfreien Schicht aus Kohlenstoff (dunkel) und Schwefel (hell). Die Schwefelpartikel liegen dabei fein dispergiert vor. Im Gegensatz dazu sind die, aus kommerziellen Kohlenstoffen gefertigten, Elektroden weniger homogen und durchzogen von feinen Mikrorissen (siehe Abbildung 4.10 c und d). Weiterhin sind die Schwefelpartikel deutlich größer. Es wird vermutet, dass die verbesserte Homogenität und die geringere Partikelgröße des Schwefels auf die

Einbettung des Schwefels in die poröse Struktur von CME-12%N zurückzuführen ist. Die CME-12%N/S-Kompositkathode, ein Polyethylen-Separator, sowie eine Lithiumanode wurden in einer modifizierten Knopfzelle als Stapel platziert und mit einer definierten Menge Elektrolyt (DOL/DME, 0,325M LiTFSI, 0,675M LiNO₃) versetzt. Der Zusammenbau der modifizierten Knopfzellen und die Rahmenbedingungen der Zyklisierung sind detailliert im Anhang beschrieben. Die Testzellen wurden in einem Potentialbereich zwischen 1,7 V und 2,5 V zyklisiert, beginnend mit einem Formierungszyklus bei C/50 (1C = 1672 mAh·g_{Schwefel}⁻¹) und C/5 bei allen darauffolgenden Zyklen. Im Folgenden wurden einige wichtige Zellfertigungsparameter variiert, um sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Limitierungen des Materials zu untersuchen.

4.3.1. Variation der Beladung an Aktivmaterial

Die Beladung ist eine entscheidende Größe im Hinblick auf die Fertigung anwendungsnaher Zellen. Diese Größe, welche definiert ist als die Masse des Aktivmaterials pro Flächeneinheit, beeinflusst die praktisch nutzbare Kapazität einer Elektrode maßgeblich.[137, 138] Insbesondere bei Lithium-Schwefel Batterien wird die spezifische Kapazität im Allgemeinen auf das Gewicht des Aktivmaterials bezogen, sodass lediglich Informationen über die Ausnutzung des Materials erhalten werden können. Die Flächenkapazität ist eine transparente Größe, welche die praktisch nutzbare Kapazität pro Flächeneinheit angibt. Deren Erhöhung lässt sich grundsätzlich über die Änderung zweier Parameter realisieren. Zum einen kann der Anteil des Schwefels am Kathodengemisch erhöht werden.[139] Aufgrund der unzureichenden elektrischen Leitfähigkeit von Schwefel und Li₂S ist dies häufig mit auftretender Überspannung, sowie einer Reduktion der spezifischen Kapazität verbunden.[140] Dieser Wert kann daher nicht beliebig erhöht werden. In der Literatur variiert der Schwefelgehalt von Kompositkathoden zwischen 40% und 80%.[141–144] In dieser Arbeit wurde, wenn nicht anders vermerkt, ein Schwefelgehalt von 60% festgelegt, da hierbei die besten Resultate erzielt worden sind. Die zweite Möglichkeit besteht in der Erhöhung der Elektrodenschichtdicke.[145] Schwefelkathoden mit einer geringen Schichtdicke weisen deutlich höhere spezifische Kapazitäten und eine verbesserte Zyklisierbarkeit auf, sind aber zumeist bezüglich ihrer nutzbaren Kapazität fernab jeglicher Anwendung. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, dass die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode mit steigender Schichtdicke absinkt und es so zum Anstieg der Überspannung kommt. Weiterhin sind Kathoden mit hoher Schichtdicke, aufgrund der Volumenänderungen des Aktivmaterials, sehr anfällig für mechanische Degradation, welche in Form von Rissen eintritt. Diese führen im Verlauf der Zyklisierung, durch Isolierung des Aktivmaterials, zu einem raschen Kapazitätsverlust. Trotzdem ist die Erhöhung der Schwefelbeladung eine der zentralen Aufgaben der Lithium-Schwefel Forschung. Hagen *et al.* verglichen eine hypothetische Lithium-Schwefel Zelle mit einer modernen LIB (Panasonic NCR18650B),

welche aus einer NCA-Kathode und einer Graphitanode besteht.[138] Hierbei berechneten sie, dass Lithium-Schwefel Zellen mit einer Kathodenbeladung bis $1,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$, selbst unter Annahme einer vollständigen Schwefelausnutzung, die gravimetrische Energiedichte der Panasonic-Zelle nicht erreichen können ($220 - 250 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$). Bei einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist eine Schwefelausnutzung von 60% notwendig, um vergleichbare Energiedichten zu erzielen. Leider basiert bis heute ein Großteil der publizierten Ergebnisse auf Elektroden mit Beladungen unterhalb von $1,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. [138, 146, 147] An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass die Zielsetzung dieser Arbeit nicht war, möglichst viele Zyklen bei möglichst hoher spezifischer Kapazität zu erreichen. Vielmehr ging es darum die Limitierungen des Systems zu verstehen und die hergestellten Materialien im Hinblick auf die Anwendung zu testen und zu optimieren. Kathodenbeladungen unterhalb von $1,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ wurden daher lediglich zu Vergleichszwecken hergestellt.

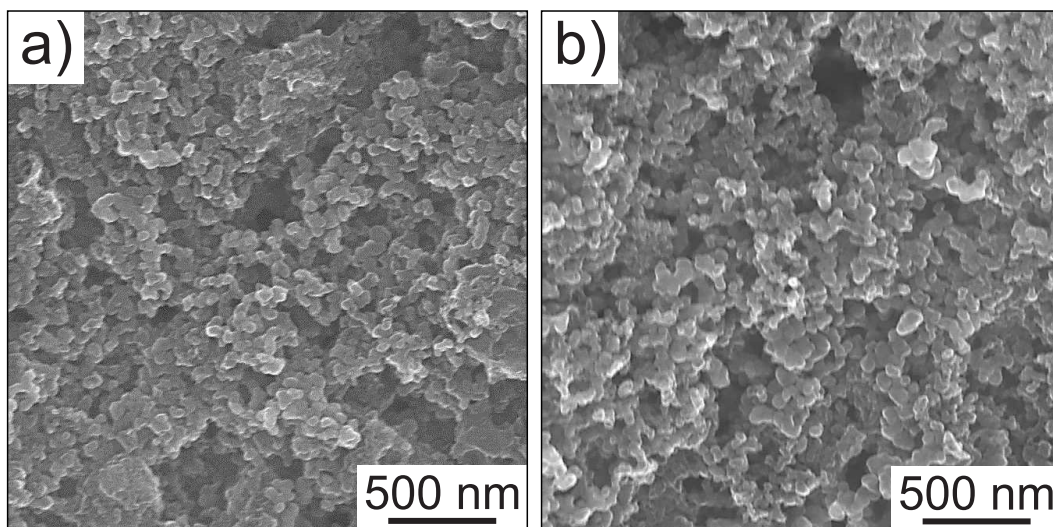


Abbildung 4.11.: REM-Aufnahmen unzyklisierter CME-12%N/S-Kompositkathoden mit Beladungen von a) $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und b) $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Morphologie und Mikrostruktur der CME-12%N/S-Kompositelektroden-Oberflächen wurde mittels REM untersucht (siehe Abbildung 4.11). Die Beladung wurde durch Erhöhung der Elektroden-Schichtdicke gesteigert. Es ist ersichtlich, dass die Elektroden, trotz Erhöhung der Beladung von $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ (siehe Abbildung 4.11 a) auf $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ (siehe Abbildung 4.11 b), vergleichbar sind. Beide Beladungen zeigen eine Struktur aus vernetzten Partikeln, jedoch ist die Oberfläche der höheren Beladung deutlich ungleichförmiger und weist mehr Fehlstellen auf. Abbildung 4.12 a) zeigt die Zyklisierung von CME-12%N/S-Kompositkathoden mit einer Schwefelbeladung von $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Diese zeigen im ersten Entladeschritt, während des Formierungszyklus bei $C/50$ eine spezifische Kapazität von $1450 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Dieser Wert ist nahe an der theoretischen Kapazität von elementarem Schwefel. Bei einer Rate von $C/5$ stabilisiert sich die spezifische Kapa-

azität bei $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ und nimmt innerhalb von 500 Zyklen insgesamt nur um 7% ab. Dies ist gleichbedeutend mit einer Abnahme pro Zyklus um 0,014%. Die Coulomb Effizienz nimmt dabei Werte oberhalb von 98,4% an. Es ist allerdings ersichtlich, dass dieser Wert stetig im Verlauf der Zyklierung, aufgrund von Elektrolytzersetzung und Polysulfid-Shuttle, abnimmt. Werden die CME-12%N/S-Kompositelektroden nach dem Formierungszyklus bei einer Rate von 1C zyklisiert (Abbildung 4.12 b), so stabilisiert sich die spezifische Kapazität bei einem Wert von $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ und zeigt innerhalb von 1000 Zyklen einen Kapazitätsrückgang pro Zyklus von lediglich 0,006%. In Abbildung 4.12 c) ist die Zyklierung von CME-12%N/S-Kompositkathoden mit einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ dargestellt.

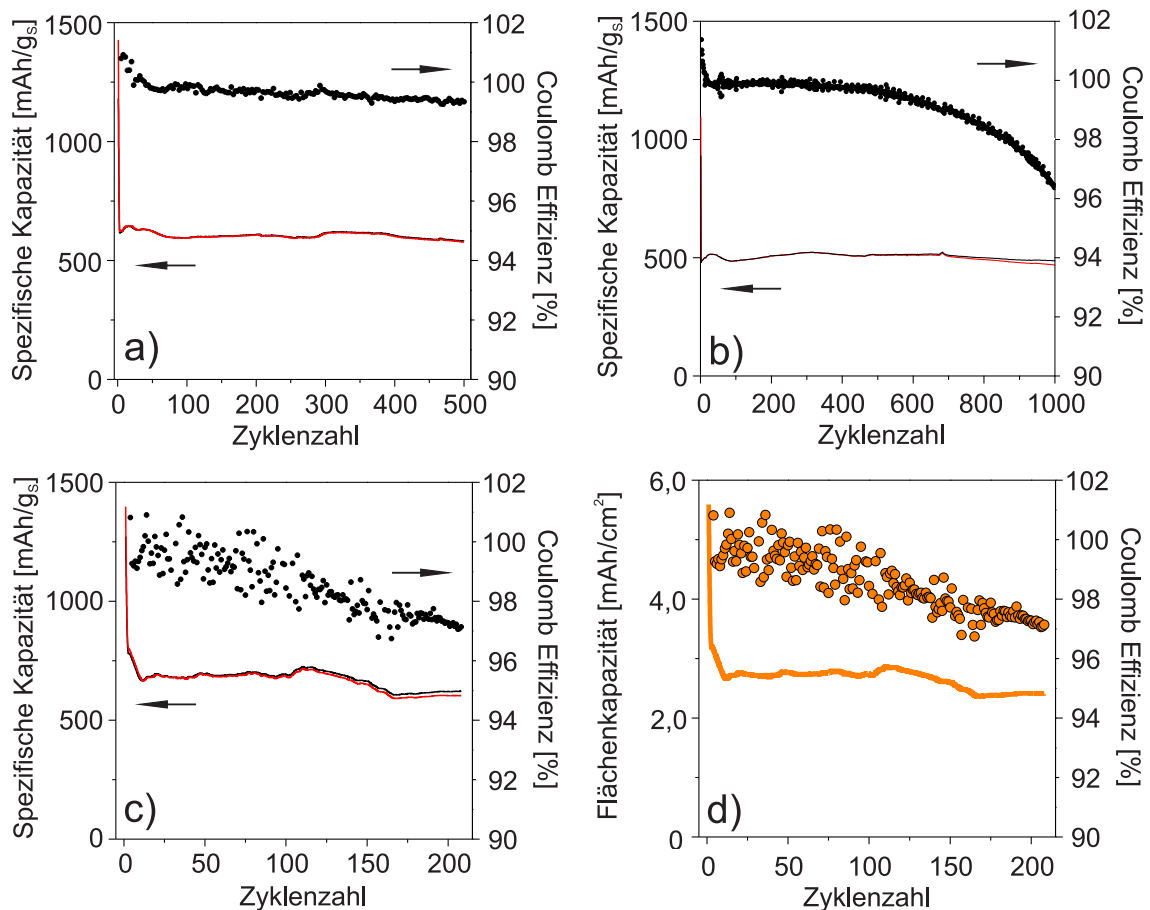


Abbildung 4.12.: Zyklierung von Lithium-Schwefel Zellen mit unterschiedlicher Beladung und unterschiedlichen Stromraten. Die geladene Kapazität ist schwarz gekennzeichnet, die entladene Kapazität rot. a) $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei $C/5$, b) $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 1C, c) $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei $C/5$ und d) $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei $C/5$ mit Angabe der Flächenkapazität.

Die Schichtdicke der Kathoden wurde, durch Anpassung des Rakelspalts von ca. 30 μm auf ca. 120 μm erhöht. Die hochbeladenen Kompositelektroden weisen eine anfängliche spezifische Kapazität von $1400 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ auf. Die Tatsache, dass die theoretische Kapazität nicht erreicht wird, ist möglicherweise auf die Einbettung des Schwefels in die Kohlenstoffmatrix und auf die geringere elektrochemischen Zugänglichkeit zurückzuführen. Das Auftreten elektrisch isolierter Domänen, welche für den Elektrolyten unzugänglich sind, kann in der Folge zum Verlust an Aktivmaterial führen. Ähnliche Beobachtungen wurden für nanostrukturierte Komposite gemacht.[98, 144] Nach 10 Zyklen stabilisiert sich die spezifische Kapazität der CME-12%N/S-Kompositelektroden und verläuft über 200 Zyklen bei $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Dies entspricht bei der Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ einer mittleren Flächenkapazität von $2,6 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 4.12 d). Im Hinblick auf die Anzahl der Zyklen und der verwendeten Elektrolytmenge ($15 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$) ist dieser Wert unter den höchsten bis heute publizierten Flächenkapazitäten.[148–150] Trotz der guten Flächenkapazitäten ist die Ausnutzung des Schwefels mit lediglich 38% sehr gering. Neben dem Auftreten elektrisch isolierter Domänen könnte ein weiterer Grund für die geringe Schwefelausnutzung in der grundsätzlichen Inaktivität eines Teils der löslichen Schwefelspezies liegen. Zur Quantifizierung der Schwefelmenge im Elektrolyten wurden ICP-OES-Messungen (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) an zyklisierten Zellen durchgeführt. Selbst im vollständig entladenen Zustand wurde eine Schwefelmenge als gelöste Spezies im Elektrolyten nachgewiesen, die 30% der eingesetzten Menge entspricht.[151] Dieser Anteil des Aktivmaterials, welcher einer spezifischen Kapazität von ca. $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ entspricht, ist aus nicht aufgeklärten Gründen elektrochemisch inaktiv und zu einem signifikanten Teil für die reduzierte Schwefelausnutzung verantwortlich. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Coulomb Effizienz innerhalb der 200 Zyklen kontinuierlich und dabei wesentlich steiler als bei einer Beladung von $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf einen Wert von 97,2% absinkt. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass der Polysulfid-Shuttle, durch das Additiv LiNO_3 nicht mehr effektiv unterdrückt wird. Durch die Erhöhung der Beladung bei gleichbleibender C-Rate, steigt die auf die Querschnittsfläche der Elektroden wirkende Stromdichte, wodurch es zu einem höheren Massenumsatz kommt. Durch die hohe Reaktivität von frisch abgeschiedenem Lithium führt dies zu parasitären Nebenreaktionen und zur Zersetzung des Elektrolyten. Die Menge an LiNO_3 wird zu einem früheren Zeitpunkt vollständig verbraucht. In der Folge setzt der Polysulfid-Shuttle früher ein und die Coulomb Effizienz sinkt ab. Die Spannungsprofile des Lade- und des Entladeschritts für unterschiedliche Zyklen der hochbeladenen Zellen sind in Abbildung 4.13 a) dargestellt. Das Profil der Entladung zeigt die zwei charakteristischen Plateaus bei 2,3 V und 2,1 V. Ein drittes Plateau im ersten Entladeschritt bei 1,8 V wird der Zersetzung von LiNO_3 auf der Kathodenoberfläche zugeordnet.[152] Es ist ersichtlich, dass die Potentiallage der Entladeplateaus im 50. und im 150. Zyklus annähernd unverändert bleibt. Da es nicht zu einem Anwachsen der Überspannung kommt,

kann geschlussfolgert werden, dass sowohl Morphologie als auch die Kathodenintegrität weitestgehend erhalten wird. Nichtsdestotrotz ändert sich das Verhältnis zwischen oberem Entladeplateau und unteren Entladeplateau. Das Letztere verkürzt sich mit fortschreitender Zyklisierung. Dies ist ein Indiz für die Diffusion löslicher Schwefelspezies aus der Kathodenmatrix, die nicht mehr innerhalb der Porenstruktur, sondern lediglich auf der Oberfläche der Matrix reduziert werden. Diese externe Oberfläche ist deutlich kleiner als die interne Oberfläche, sodass die Abscheidung von Li_2S erschwert und die Oberfläche blockiert wird. Die Ladeprofile zeigen ebenfalls zwei Plateaus bei 2,2 V und 2,4 V, welche der Reoxidation der Polysulfide zu elementarem Schwefel entsprechen. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass das synthetisierte CME-12%N/S-Komposit, aber auch andere artverwandte Materialien, lediglich über einen begrenzten Zeitraum in der Lage sind, die löslichen Schwefelspezies in der Kathode zurückzuhalten.

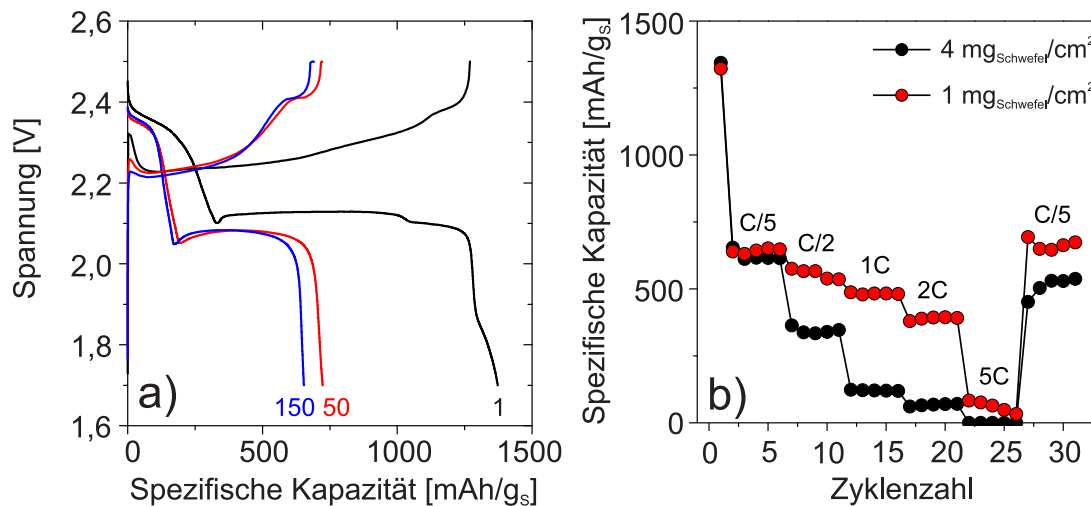


Abbildung 4.13.: a) Typische Spannungsprofile bei einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$,
 b) Ratentest mit den Beladungen $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei verschiedenen Entladeraten und konstanter Laderate von $C/5$.

Um das Verhalten der CME-12%N/S-Kompositkathoden bei verschiedenen Stromraten zu untersuchen, wurde ein Ratentest durchgeführt (Abbildung 4.13 b). Während die spezifische Kapazität bei den niedrigbeladenen Kompositkathoden bei Erhöhung der Rate von $C/5$ auf 2C lediglich um 40% sinkt, ist die Abnahme bei den hochbeladenen Kathoden mit 90% deutlich höher. Dies ist auf die verkürzten elektronischen und ionischen Diffusionswege und auf eine geringere Anzahl an Defekten in der Elektrodenmorphologie zurückzuführen. Aufgrund dessen steigt die Überspannung für eine dickere Elektrodenschicht stärker an und sorgt für einen signifikanten Verlust an spezifischer Kapazität. Bei einer Rate von 5C

ist nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Kapazität zu messen. Aus diesen Daten lässt sich schlussfolgern, dass die CME-12%N/S-Kompositkathoden bei einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$, aufgrund kinetischer Effekte, lediglich bei einer Rate von $C/5$ akzeptable Kapazitäten liefern.

4.3.2. Untersuchung des Infiltrationseffekts

Der Effekt der Einbettung des Schwefels in die hierarchische Porenstruktur des Kohlenstoffs wurde durch einen Vergleich mit einer physikalischen Mischung der beiden Komponenten untersucht. Hierzu wurden CME-12%N/S-Kompositkathoden, welche zuvor durch Schwefel-Schmelzinfiltration beladen worden sind, mit solchen verglichen, bei denen der Schwefel lediglich mit CME-12%N vermischt worden ist. Abbildung 4.14 zeigt den Vergleich des Kapazitätsverlaufs bei einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die spezifische Kapazität der infiltrierten CME-12%N/S-Kompositkathoden verläuft in den ersten 100 Zyklen bei $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ stabil. Die uninfiltierten CME-12%N/S-Kompositkathoden weisen eine höhere anfängliche Kapazität ($650 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$) auf. Diese beginnt jedoch bereits nach 30 Zyklen stetig abzunehmen. Über 100 Zyklen ist ein Kapazitätsrückgang von 35% zu verzeichnen, während dieser bei den infiltrierten CME-12%N/S-Kompositkathoden lediglich 5% beträgt. Der stabilere Verlauf der Kapazität, insbesondere bei höheren Zyklenzahlen ist ein Indiz für die Fähigkeit der Kohlenstoffmatrix, die löslichen Polysulfide durch Einbettung in die Porenstruktur in der Kathode zurückzuhalten.

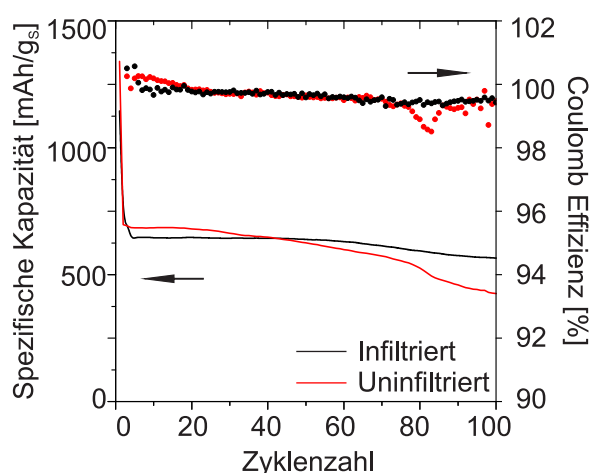


Abbildung 4.14.: Vergleich von Lithium-Schwefel Zellen mit infiltrierten (schwarz) und uninfiltierten (rot) CME-12%N/S-Kompositkathoden.

4.3.3. Variation der Elektrolytmenge

Die Elektrolytmenge ist nicht nur im Hinblick auf die praktisch nutzbare Energiedichte einer Batterie ein wichtiger Parameter bei der Zellfertigung. Auch auf Zellebene spielt sie, aufgrund der komplexen Elektrochemie des Schwefels, eine zentrale Rolle.[153–155] Hagen *et al.* haben berechnet, dass bei einer Beladung von $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer 80%-igen Schwefelausnutzung, eine maximale Elektrolytmenge von $3 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ genutzt werden darf, um konkurrenzfähige Energiedichten zu erreichen (Vergleich zu Panasonic NCR18650B). Bei einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ erhöht sich die Elektrolytmenge auf $6 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. [138] Die Menge an Elektrolyt beeinflusst neben makroskopischen Eigenschaften, wie beispielsweise Elektrodenbenetzung und Verteilung des Elektrolyten im Zellraum, auch die Viskosität und die Reaktionsgleichgewichte. Geringe Mengen führen typischerweise zu einer stark reduzierten Schwefelausnutzung und zu einem schnellen Kapazitätsrückgang. Zhang *et al.* konnten zeigen, dass die Lebensdauer einer Zelle unterhalb einer eingesetzten Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ signifikant verkürzt ist.[156] Dies kann auf den Reaktionsmechanismus der Lithium-Schwefel Zelle zurückgeführt werden. Bei einer Entladespannung von $\sim 2,1 \text{ V}$, zwischen dem oberen und dem unteren Entladeplateau, ist der Elektrolytwiderstand, aufgrund der hohen Polysulfidkonzentration und der damit einhergehenden Viskosität, maximal.[68] Wird die zugegebene Elektrolytmenge unterhalb eines Grenzwerts verringert, kommt es bereits vor Beginn des zweiten Plateaus zu einem Unterbrechen der Entladung. Die Reduktion des Schwefels verläuft in der Folge nicht vollständig und die Kapazität sinkt rapide ab.[155] Aufgrund fortschreitender Zersetzungsreaktionen an der Lithiumanode werden weiterhin Austrocknungseffekte beobachtet, welche sich bei geringer Elektrolytmenge deutlich signifikanter auswirken. Insbesondere der anwachsende Zellwiderstand führt im Verlauf der Zyklisierung zu einem raschen Versagen der Zelle.[152, 157] Viele der in der Vergangenheit publizierten Schwefelkathoden sind unter Umständen nicht für Zellen mit hoher Energiedichte geeignet, da sie mit einem Elektrolytüberschuss ($> 20 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$), mit dem Ziel einer besonders hohen Zyklenstabilität und Schwefelausnutzung, getestet wurden.[98, 158] Ein Überschuss an Elektrolyt erhöht die Zyklenstabilität deutlich und verzögert Austrocknungseffekte.[159] Die Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolytmengen werden im Folgenden genauer untersucht. Abbildung 4.15 a) zeigt einen Vergleich von CME-12%N/S-Kompositkathoden gleicher Beladung, jedoch unterschiedlichen Mengen an Elektrolyt. Es ist ersichtlich, dass obwohl der Kapazitätsverlauf ähnlich ist, sich der Verlauf der Coulomb Effizienz grundlegend unterscheidet.

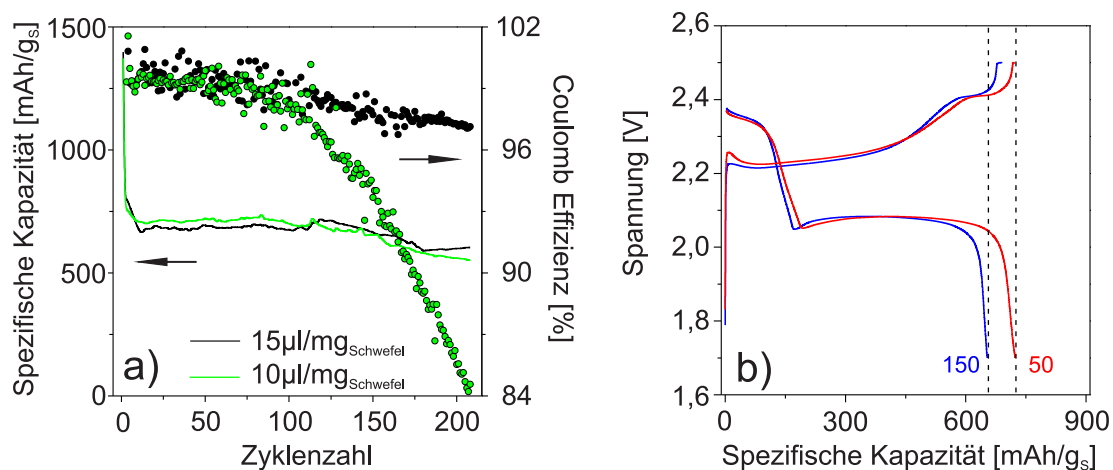


Abbildung 4.15.: a) Vergleich der Zyklisierung von CME-12%N/S-Kompositkathoden mit einer Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei unterschiedlichen Elektrolytmengen. b) Spannungsprofile für den 50. (rot) und den 150. (blau) Zyklus bei einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$.

Bei einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ beginnt die Coulomb Effizienz ab dem 100. Zyklus deutlich abzunehmen und erreicht im 200. Zyklus den Wert 85,5%. Im Vergleich dazu liegt die Coulomb Effizienz für $15 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ im 200. Zyklus bei 97,3% liegt. Die starke Abnahme ist auf den einsetzenden Polysulfid-Shuttle zurückzuführen, dessen Effekt in Abbildung 4.15 b) verdeutlicht wird. Im 150. Zyklus ist die Kapazität des Ladeschritts bereits deutlich höher als die des Entladeschritts. Es wird folglich mehr Energie in das System hineingegeben als im Gegenzug entnommen werden kann. Es wird vermutet, dass die Konzentration von LiNO_3 kontinuierlich abnimmt, bis sie einen Grenzwert erreicht, ab dem der Polysulfid-Shuttle wieder einsetzt und die Coulomb Effizienz abnimmt. Unter Verwendung des gegebenen Systems lässt sich folglich die These aufstellen, dass der Polysulfid-Shuttle mit abnehmender Elektrolytmenge zu einem früheren Zeitpunkt einsetzt, da eine geringere, absolute Menge an LiNO_3 vorhanden ist. Dieses Resultat unterstützt die in Kapitel 2.4.3 vorgestellten Ergebnisse von Xiong *et al.*, in der die kontinuierliche Zersetzung von LiNO_3 im Verlauf der Zyklisierung beschrieben wird.[92] Zusammenfassend verdeutlicht diese Betrachtung die Limitierung der strukturierten Kompositmaterialien im Hinblick auf Elektrolytzersetzung und den Polysulfid-Shuttle. Es ist anzunehmen, dass diese Problematik nur mit einem effektiven Schutz der Lithiumanode, beispielsweise durch eine Schutzschicht, gelöst werden kann. Die Strukturierung der Kathode ist lediglich dazu imstande die negativen Auswirkungen auf Kapazität und Zyklusstabilität zu verzögern.

4.3.4. Kapitelzusammenfassung und Bewertung

Dieses Kapitel behandelt die Erarbeitung, sowie die Feineinstellung von Zellfertigungsparametern unter Verwendung des CME-12%N/S-Komposits. Die Parameter wurden dabei für ein festgelegtes System, hinsichtlich der Erhöhung der Energiedichte, optimiert. Es konnte gezeigt werden, dass CME-12%N/S-Kompositkathoden mit einer Beladung von $1 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ über 1000 Zyklen bei einer spezifischen Kapazität von $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ mit minimalem Kapazitätsverlust zyklisiert werden können. Da die Beladung jedoch gering ist, entspricht diese spezifische Kapazität einer Flächenkapazität $< 1,0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Diese ist viel zu gering, um eine kommerzielle Anwendung zu ermöglichen. Durch die Erhöhung der Beladung auf $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ konnte eine mittlere Flächenkapazität von $2,6 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ über 250 Zyklen erreicht werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit den höchsten, in der Literatur für Lithium-Schwefel Zellen, publizierten Kapazitäten. Es soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass die Synthese von neuen Materialien nur dann zu einem Fortschritt führt, wenn sie Hand in Hand geht mit der Arbeit an der Zusammensetzung des Kathodengemischs und der Herstellung von Elektroden mit Beladungen $> 2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Als Nächstes konnte, anhand des Vergleichs von CME-12%N/S-Komposit und einer physikalischen Mischung der beiden Komponenten, der positive Effekt der Inkorporation des Schwefels in die Porenstruktur verdeutlicht werden. Schließlich wurde die Elektrolytmenge, als kritischer Faktor für die Fertigung von Lithium-Schwefel Zellen, beleuchtet. Es konnte gezeigt werden, dass bereits die Verwendung einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ mit der Abnahme der Coulomb Effizienz, aufgrund von einsetzendem Polysulfid-Shuttle verbunden ist. Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass eine Optimierung von Zellfertigungsparametern der Kathode notwendig ist, aber hinsichtlich der Funktionalität der Gesamtzelle an Grenzen stößt. Das Lithium-Schwefel System wird nur dann erfolgreich sein, wenn neben der Optimierung der Kathodenstruktur an der ganzheitlichen Verbesserung des Systems, einschließlich Elektrolyt, Anode und Zellfertigung gearbeitet wird.

4.4. Chemische Modifikation der Kathodenmatrix

In diesem Kapitel wird der Einfluss von chemischer Modifikation auf die Kohlenstoff/Schwefel-Wechselwirkungen und auf die Leistungsfähigkeit der Kompositkathoden untersucht. In der jüngeren Literatur sind Wechselwirkungen von Schwefel und leitfähigen Matrixmaterialien Gegenstand intensiver Forschung und kontroverser Diskussionen.[107, 160, 161] Insbesondere die Adsorption von Polysulfiden auf stickstoffangereicherten Kohlenstoffen, sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und oxidischen Materialien sind vielversprechende Ansätze zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Schwefel Zellen.

4.4.1. Untersuchung des Effekts des Stickstoffgehalts

Stickstoffdotierte Kohlenstoffe sind, aufgrund ihrer chemischen und elektronischen Eigenschaften, Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen und haben potentielle Anwendungen in Batterien und Elektrokatalyse. Sun *et al.* publizierten im Jahr 2013 erstmals die Verwendung eines mesoporösen, stickstoffdotierten Kohlenstoff als multifunktionales Trägermaterial in Lithium-Schwefel Batterien.[162] Die höchst bemerkenswerten Zyklisierergebnisse legten nahe, dass die Eigenschaften stickstoffdotierter Kohlenstoffe, im Hinblick auf die Adsorption löslicher Polysulfide, vorteilhaft für die Verwendung in Kompositkathoden sind. Sun *et al.* stellten fest, dass die erhöhte Polysulfidadsorption zweierlei Ursachen hat. Theoretische Berechnungen ergaben, dass die Adsorptionsenergien für Lithium-Ionen auf sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen (Carbonyl, Carboxyl) für stickstoffdotierte Kohlenstoffe höher sind als für undotierte Kohlenstoffe. Sie schlussfolgerten, dass der Stickstoff seine freien Elektronen auf die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen übertragen kann und auf diesem Wege zur Erhöhung der Nukleophilie beiträgt. Zhu *et al.* konnten zeigen, dass die Chemisorption von Polysulfiden auf sauerstoffhaltigen Gruppen, in Form von Thiosulfat- und Sulfat-Spezies verläuft (siehe Abbildung 4.16).[163] Auch die Neigung zur Bildung dieser Spezies ist für stickstoffangereicherte Substrate erhöht. Auf Grundlage dessen konnte in dieser Arbeit erstmals ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt, der Polysulfidadsorptionskapazität und der spezifischen Kapazität hergestellt werden.

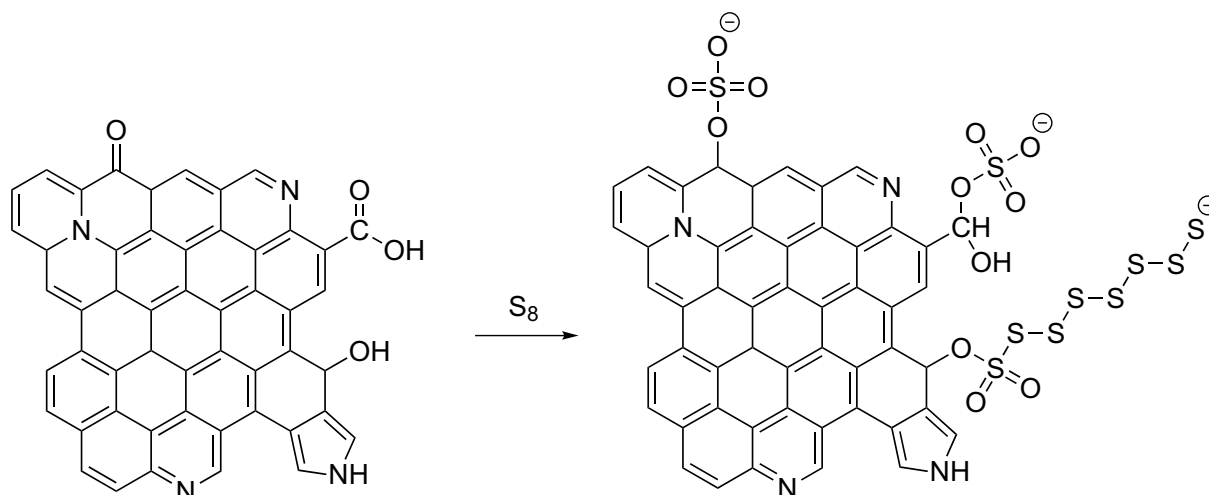


Abbildung 4.16.: Bindungsmodi von Polysulfiden auf sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen. Es können sowohl Sulfat- als auch Thiosulfat-Spezies gebildet werden.

Hierzu wurde die Morphologie und Porenstruktur durch die Verwendung des SiO_2 -Templats identisch gehalten, während der Stickstoffgehalt durch Wahl eines geeigneten Vorläufers variiert wurde. Somit konnten Effekte, welche auf Oberfläche, Porenvolumen und -geometrie zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden. Der maximale Stickstoffgehalt wurde mit der ionischen Flüssigkeit EMIM-DCA erreicht (CME-12%N), während der undotierte Kohlenstoff durch die Pyrolyse von Furfurylalkohol hergestellt werden konnte (CMF-0%N).[164] Die Verwendung einer 1:1-Volumenmischung der beiden Vorläufer resultierte in einem intermediären Stickstoffgehalt (CMEF-7%N). Die Präparation der Kohlenstoffe erfolgte auf identische Art und Weise, mit der Ausnahme, dass sowohl Furfurylalkohol als auch die 1:1-Mischung unter Normaldruck anstatt unter Vakuum in das SiO_2 -Templat infiltriert wurden. In Tabelle 4.1 sind die Gewichtsanteile aus der CHNS-Analyse aufgelistet.

Gewichtsanteil [%]	C	N	H	S
CMF-0%N	92	0	1	0
CMEF-7%N	87	7	1	0
CME-12%N	81	12	1	0

Tabelle 4.1.: CHNS-Analyse der synthetisierten Kohlenstoffe.

In Abbildung 4.17 ist ersichtlich, dass sich die unterschiedlichen Kohlenstoffe lediglich marginal in ihrer Porenstruktur unterscheiden. Alle drei zeigen die typischen Merkmale der hierarchischen Porenstruktur mit Porengrößenmaxima bei ~ 7 nm und ~ 650 nm, einer spezifischen Oberfläche von ~ 400 $m^2 \cdot g^{-1}$, sowie einem Porenvolumen von $\sim 1,8$ $cm^3 \cdot g^{-1}$.

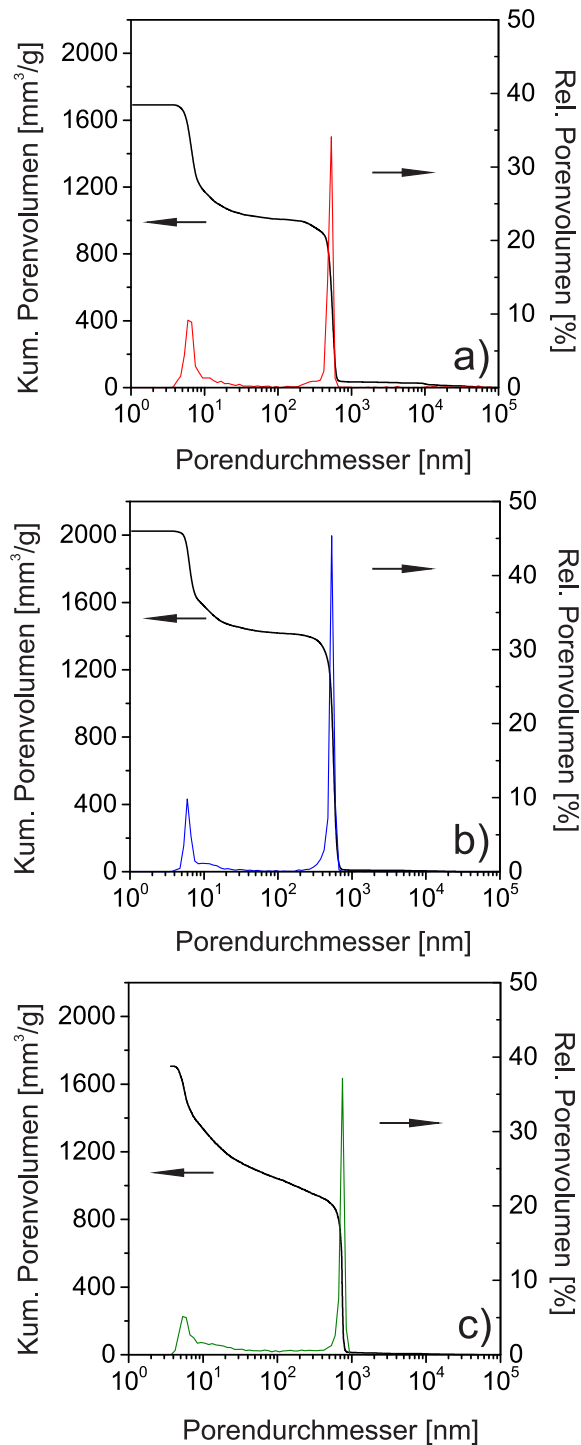


Abbildung 4.17.: Porosimetrie der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt.
a) 0%N b) 7%N und c) 12%N.

Aus der Analyse der Physisorptions- und Porosimetriedaten wurde geschlossen, dass die Porenstruktur der untersuchten Kohlenstoffe, im Rahmen der synthetischen Möglichkeiten, vergleichbar ist. Es wird daher näherungsweise angenommen, dass die Unterschiede in der Funktionalität auf die chemische Struktur zurückzuführen sind. Der Effekt des

unterschiedlichen Stickstoffgehalts auf die Charakteristik der Lithium-Schwefel Zelle wurde mittels galvanostatischer Zyklisierung untersucht. Abbildung 4.18 a) zeigt die Kapazitätsverläufe der untersuchten Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathoden mit einer Beladung von $\sim 3 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Es ist zunächst ersichtlich, dass sich die spezifische Kapazität nach initialen 10 Zyklen bei allen drei Kohlenstoffarten jeweils einem Grenzwert annähert und anschließend über 150 Zyklen vergleichbar stabil verläuft. Dies lässt den Schluss zu, dass die Morphologie der drei Kohlenstoffe einen stabilisierenden Effekt auf den Kapazitätsverlauf hat. Signifikante Unterschiede weisen die Kohlenstoffe jedoch hinsichtlich der Schwefelausnutzung auf. Es kann festgestellt werden, dass die Schwefelausnutzung und somit die spezifische Kapazität mit höherem Stickstoffgehalt zunimmt. Während CMF-0%N/S-Kompositkathoden eine mittlere spezifische Entladekapazität von $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ zeigen, weisen die CME-12%N/S-Kompositkathoden eine deutlich höhere spezifische Kapazität von $668 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ auf. Dies entspricht einer Schwefelausnutzung von 28%, beziehungsweise 40%. Tabelle 4.2 fasst die spezifischen Kapazitäten, die Schwefelausnutzung, sowie die prozentuale Kapazitätsabnahme für die untersuchten Kompositkathoden zusammen.

C/S-Komposit	Spez. Kapazität 10. Zyklus	Spez. Kapazität 150. Zyklus	Schwefel- ausnutzung	Kapazitäts- abnahme
CMF-0%N	$461 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$444 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 28\%$	3,7%
CMEF-7%N	$582 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$553 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 35\%$	4,9%
CME-12%N	$670 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$655 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 40\%$	2,2%

Tabelle 4.2.: Kapazitätsverlauf von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathoden mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt.

Abbildung 4.18 b) zeigt den Verlauf der durchschnittlichen Entladespannung für CMF-0%N/S- und CME-12%N/S-Kompositkathoden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Entladespannung für CME-12%N (grün) um 20 - 40 mV höher ist und zusätzlich einen schwächeren Abfall im Verlauf von 150 Zyklen aufweist. Dieses Verhalten ist im Hinblick auf die Zyklisierbarkeit der Elektrode sehr vorteilhaft und mit großer Wahrscheinlichkeit auf die höhere Leitfähigkeit von CME-12%N zurückzuführen. In Abbildung 4.18 c) sind die Spannungsverläufe der unterschiedlichen Kompositkathoden für die Zyklen 1, 10, 50 und 150 dargestellt, deren Interpretation diese Annahme nochmals bekräftigen. Grundlegender Unterschied ist, im Vergleich zu CME-12%N (grün), das stark verkürzte untere Entladeplateau bei CMF-0%N (rot).

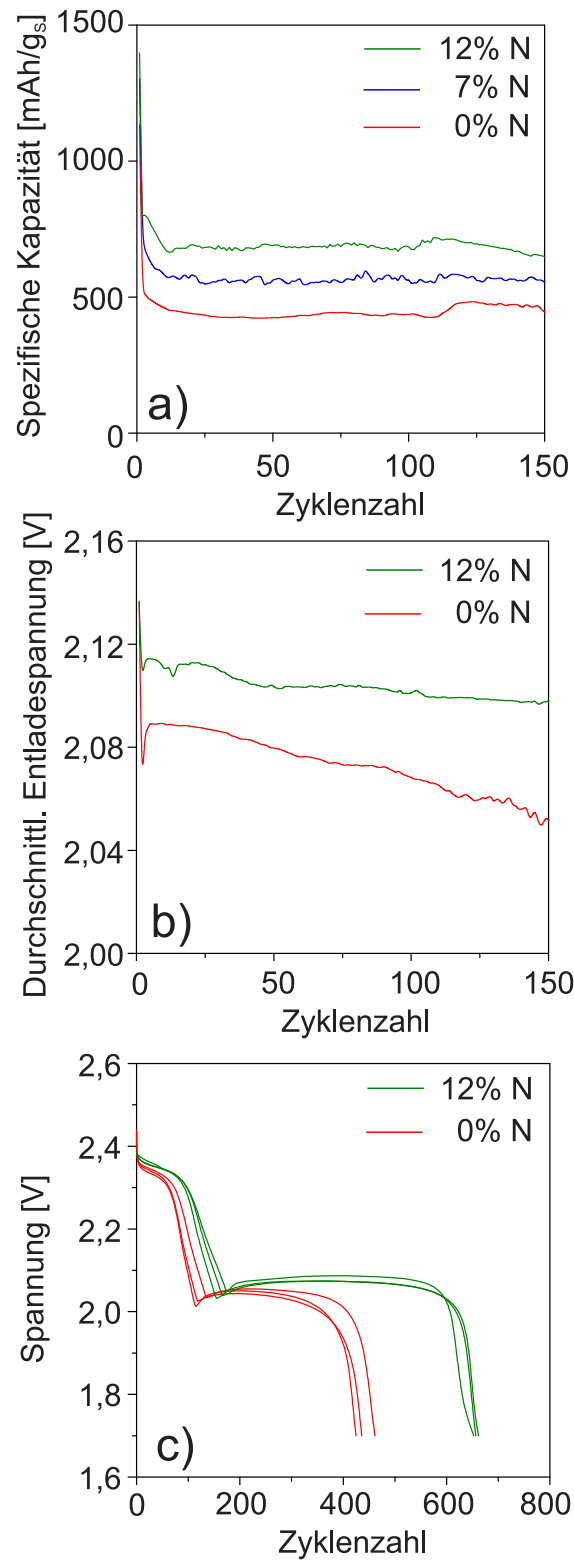


Abbildung 4.18.: a) Kapazitätsverläufe von CMF-0%N/S- (rot), CMEF-7%N/S- (blau) und CME-12%N/S-Kompositkathoden (grün). b) Verlauf der durchschnittlichen Entladespannung. c) Spannungsverlauf.

Das untere Entladeplateau, welches auf den Nukleationsprozess von Li_2S zurückgeführt werden kann, ist dann verkürzt, wenn die Grenzfläche der Matrix unzureichend oder der Ladungstransfer gehemmt ist. Da die Kohlenstoff-Grenzfläche für alle untersuchten Kohlenstoffe annähernd identisch ist, kann dies als Ursache ausgeschlossen werden. Es wird vermutet, dass, abgesehen von der elektrischen Leitfähigkeit, die chemische Interaktion zwischen der Kohlenstoffmatrix und den gelösten Polysulfidspezies einen Einfluss auf das Lade- und Entladeverhalten haben kann. Die Fähigkeit der Kohlenstoffe gelöste Polysulfidspezies auf der Oberfläche zu adsorbieren wurde mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht.[165] Hierzu wurde eine genau definierte Menge Kohlenstoff in eine Li_2S_6 -Lösung bekannter Konzentration gegeben und die relative Konzentrationsabnahme nach erfolgter Äquilibration bestimmt. Abbildung 4.19 a) zeigt die UV-Vis Spektren der untersuchten Lösungen nach erfolgter Adsorption an den Kohlenstoffen, sowie eine Fotografie zur Veranschaulichung der Entfärbung der Polysulfidlösungen. Die Spektren weisen eine charakteristische Form mit einer breiten Schulter bei ~ 420 nm und einem steilen Anstieg der Absorption bei Wellenlängen < 350 nm. Aufgrund der komplexen Gleichgewichte und der raschen Disproportionierung der Polysulfidspezies ist eine exakte Zuordnung der Banden nicht zweifelsfrei möglich. Untersuchungen von Barchasz *et al.* legen nahe, dass die Absorption bei einer Wellenlänge von 415 nm unabhängig von Disproportionierungsprozessen auftritt und somit quantitative Aussagen ermöglicht.[65] Zur Konzentrationsbestimmung wurde im Folgenden die Absorption bei 415 nm genutzt und gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes ein linearer Zusammenhang zur Intensität angenommen. Aus dem Diagramm ist, anhand der abnehmenden Intensität zu erkennen, dass die verbleibende Polysulfidkonzentration mit steigendem Stickstoffgehalt des Kohlenstoffs abnimmt. Abbildung 4.19 b) quantifiziert die relative Polysulfidkonzentration für die untersuchten Kohlenstoffe. Während bei CMF-0%N 61% der ursprünglichen Polysulfidkonzentration in Lösung verbleibt, liegt der Wert für CME-12%N bei 49%. Tabelle 4.3 zeigt, dass mit zunehmendem Stickstoffgehalt die Fähigkeit des Kohlenstoffs Polysulfide zu binden ansteigt.

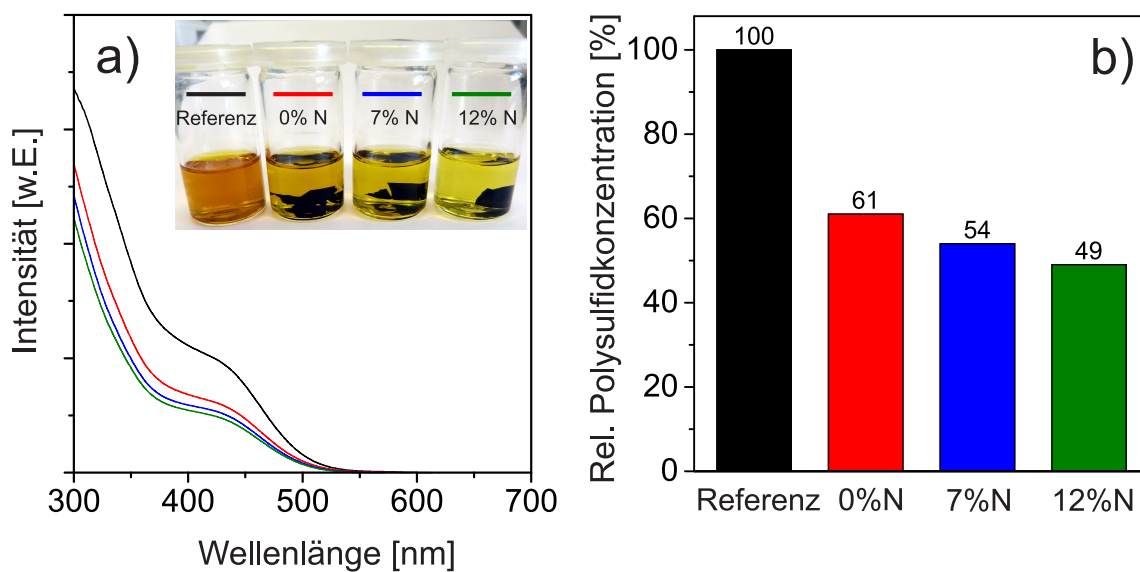


Abbildung 4.19.: a) UV-Vis Absorptionsspektren der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt. Bildausschnitt: Fotografie der Polysulfidlösungen zur Veranschaulichung der Entfärbung. b) Vergleichende Darstellung der relativen Polysulfidkonzentration.

Kohlenstoff	Adsorptionskapazität [g _{LiPS} /g _{Kohlenstoff}]
CMF-0%N	0,40
CMEF-7%N	0,47
CME-12%N	0,53

Tabelle 4.3.: Adsorptionskapazität von Kohlenstoffen mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt.

Aufgrund der vorliegenden Messergebnisse kann nun erstmals unter Ausschluss von Morphologieeffekten ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Kapazität und den Kohlenstoff/Schwefel-Interaktionen hergestellt werden. Die höhere spezifische Kapazität von CME-12%N/S- gegenüber CMF-0%N/S-Kompositkathoden ist demnach, neben der besseren Leitfähigkeit, auf die erhöhte Polysulfidadsorptionskapazität zurückzuführen. Kohlenstoffe ohne Funktionalität, beispielsweise durch Dotierung oder funktionelle Gruppen, weisen eine unpolare Oberfläche auf, sodass es lediglich zu schwachen Wechselwirkungen mit den sich in Lösung befindlichen Polysulfidanionen kommt. Während der Entladung diffundieren die Polysulfide in den Zellraum und können sich als Li₂S auf sämtlichen Zellbestandteilen (Kathode, Separator, Anode) abscheiden. Bei anschließendem Laden der Zelle sind diese Spezies elektrochemisch inaktiv und werden nicht zu Schwefel reoxidiert.

Die Konsequenz daraus ist eine reduzierte spezifische Kapazität. Durch Anreicherung des Kohlenstoffs mit Stickstoff kann die Polarität der Oberfläche erhöht und stärkere Wechselwirkungen zu den Polysulfiden erzeugt werden. Hierdurch verbleiben sie bei Entladung in unmittelbarer Nähe zur Kathodenoberfläche und bewahren ihre elektrochemische Aktivität. Die vorliegenden Messergebnisse bestätigten die theoretischen und experimentellen Betrachtungen von Wang *et al.* und quantifizieren den Effekt der Polysulfidadsorption an Kohlenstoffoberflächen mit hohem Stickstoffgehalt.

4.4.2. Untersuchung des Effekts sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen

Zur Untersuchung des Effektes von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wurde CME-12%N über einen Zeitraum von einer Stunde unter Luftzufuhr auf eine Temperatur von 400 °C (CME-12%N-400°C) und 500 °C (CME-12%N-500°C) erhitzt. Dies geschah mit dem Ziel die Kohlenstoffoberfläche mit funktionellen Gruppen anzureichern. Abbildung 4.20 zeigt die XPS-Detailspektren des N 1s-, C 1s- und O 1s-Kernniveaus für die untersuchten Kohlenstoffe. Aus Abbildung 4.20 a) und b) geht hervor, dass die Art der Stickstoff- und Kohlenstoffspezies durch den Heizprozess weitestgehend unangetastet bleibt und sich lediglich die relativen Intensitäten der Signale verschieben. Die Zuordnung der Signale ist Kapitel 5.2.2 zu entnehmen. Das O 1s-Detailspektrum in Abbildung 4.20 c) zeigt das Auftreten von insgesamt drei Sauerstoffspezies bei Bindungsenergien von 530,9 eV, 532,8 eV und 534,3 eV, deren relative Intensität sich mit höherer Heiztemperatur zugunsten höherer Bindungsenergien und damit zugunsten höher oxidierteter Spezies verschiebt. Die Signale können Carbonyl-, Carboxyl und Hydroxylspezies zugeordnet werden.[166] Durch weitergehende Analyse der Intensitätsverhältnisse wurde der Gewichtsanteil an Sauerstoff für die untersuchten Kohlenstoffe bestimmt werden.

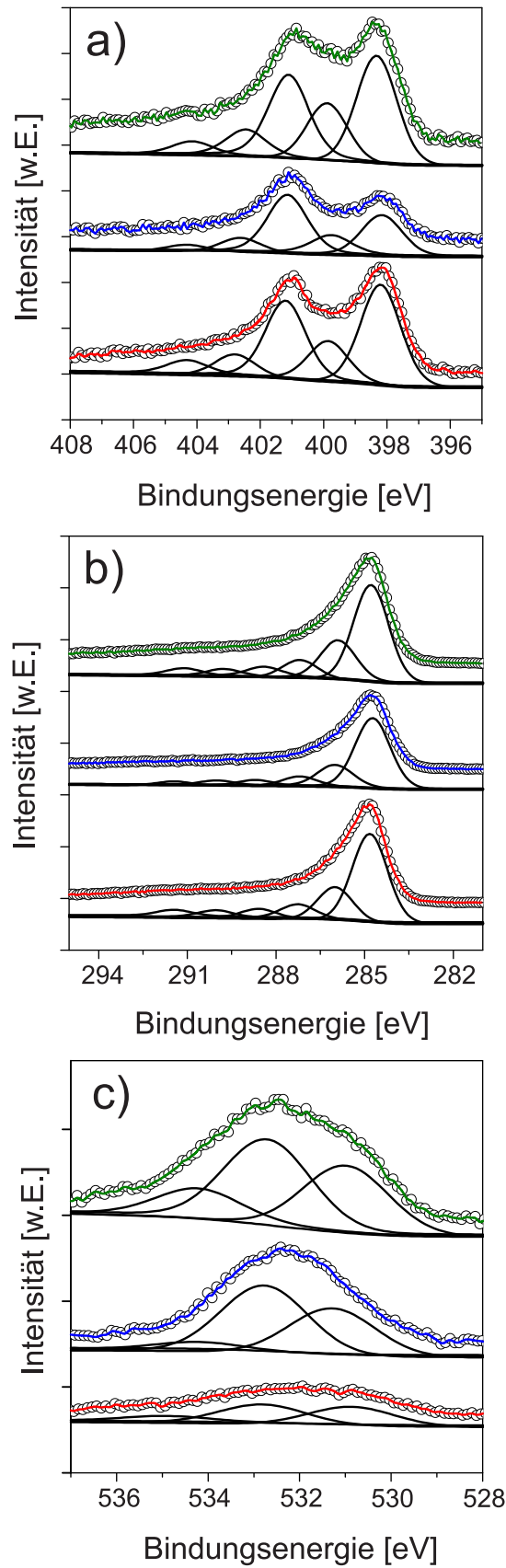


Abbildung 4.20.: XPS-Spektren des a) N 1s-Kernniveaus, b) C 1s-Kernniveaus und c) O 1s-Kernniveaus von CME-12%N (rot), CME-12%N-400°C (blau) und CME-12%N-500°C (grün).

Dieser betrug für CME-12%N 2%O, für CME-12%N-400°C 8%O und für CME-12%N-500°C 11%O. Mit zunehmender Heiztemperatur konnte demnach eine stetige Erhöhung des Sauerstoffgehalts erzielt werden. Da bei dem Kohlenstoff ab 550°C die Zersetzung beginnt, war eine weitere Erhöhung der Temperatur jedoch nicht möglich.

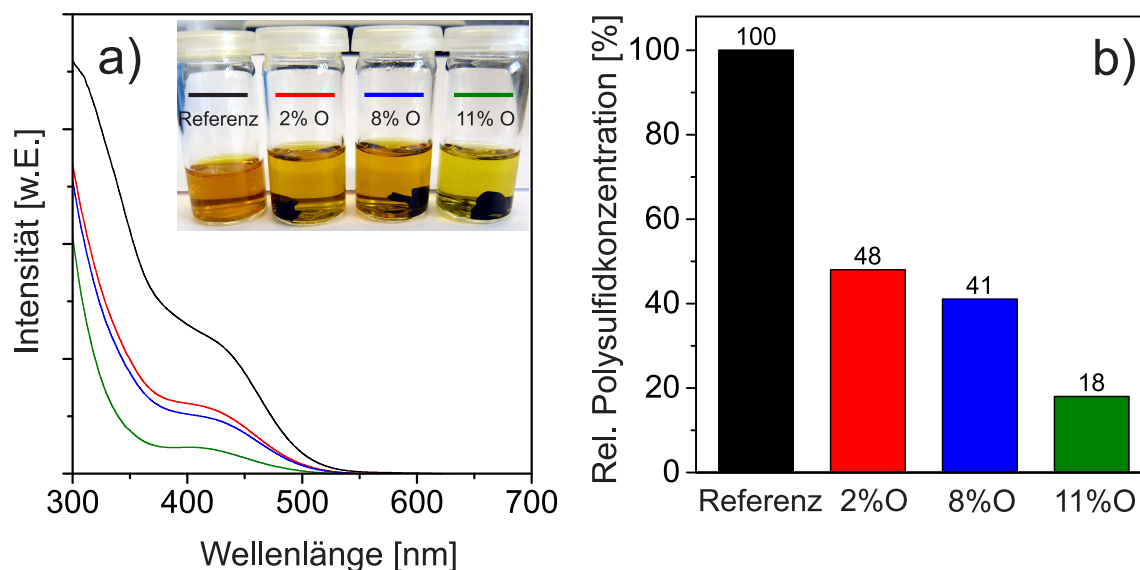


Abbildung 4.21.: a) UV-Vis Absorptionsspektren der Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Bildausschnitt: Fotografie der Polysulfidlösungen zur Veranschaulichung der Entfärbung. b) Vergleichende Darstellung der relativen Polysulfidkonzentration.

Die Fähigkeit der bei unterschiedlicher Temperatur geheizten, stickstoffangereicherten Kohlenstoffe, Polysulfide zu adsorbieren wurde mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.21 zeigt die Absorptionsspektren und eine Fotografie der Polysulfidlösungen in a), sowie die relative Polysulfidkonzentration für die analysierten Kohlenstoffe in b). Mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohlenstoffe ist eine deutliche Abnahme der Absorption bei der Referenzwellenlänge von 415 nm zu erkennen. Dies wird durch die Entfärbung der Lösung verdeutlicht. Während bei CME-12%N 48% der ursprünglichen Polysulfidkonzentration verbleiben, sind es bei CME-12%N-500°C lediglich 18%. Die absoluten Adsorptionskapazitäten für die untersuchten Kohlenstoffe sind in Tabelle 4.4 gegeben. Diese gehören zu den höchsten, in der Literatur berichteten, Werten für Polysulfidadsorption an Kohlenstoffen.[165] Durch dieses Experiment wird die Hypothese bekräftigt, dass die Adsorption von Schwefelspezies auf Kohlenstoffoberflächen durch die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen begünstigt wird.

Die Auswirkungen der erhöhten Adsorptionskapazität auf die Leistungsfähigkeit der Kohlenstoffe in einer Lithium-Schwefel Kathode wurden anschließend mittels galvanostatischer Zyklisierung untersucht. Abbildung 4.22 zeigt die Kapazitätsverläufe der

Kohlenstoff	Adsorptionskapazität [$\text{g}_{\text{LiPS}}/\text{g}_{\text{Kohlenstoff}}$]
CME-12%N	0,54
CME-12%N-400°C	0,61
CME-12%N-500°C	0,84

Tabelle 4.4.: Adsorptionskapazität der stickstoffangereicherten Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt.

Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathoden mit einer Beladung von $\sim 3 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die ersten 50 Zyklen. Während der durchschnittliche Wert der spezifischen Kapazität für CME-12%N $670 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ beträgt, werden bei CME-12%N-500°C $735 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ erreicht. Aus den Daten ist ersichtlich, dass die spezifische Kapazität mit höherem Sauerstoffgehalt ansteigt. Die Kenndaten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

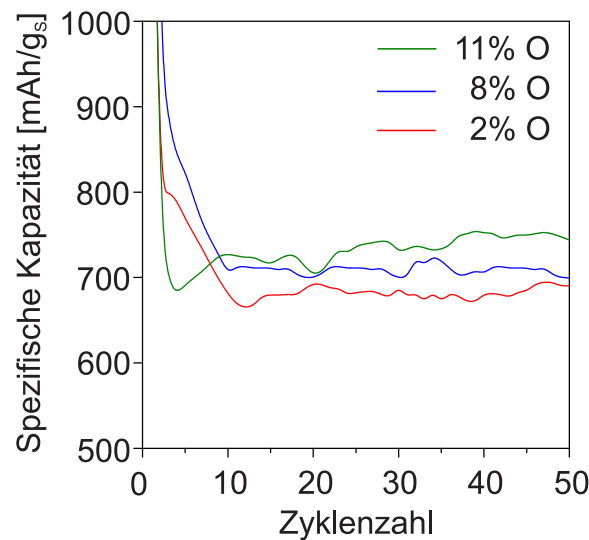


Abbildung 4.22.: Kapazitätsverläufe von CME-12%N/S-Kompositkathoden mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten von 2% (rot), 8% (blau) und 11% (grün).

C/S-Komposit	Spez.Kapazität 10. Zyklus	Spez.Kapazität 50. Zyklus	Schwefel- ausnutzung
CME-12%N	$670 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$692 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 40\%$
CME-12%N-400°C	$707 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$701 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 42\%$
CME-12%N-500°C	$727 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$743 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$	$\sim 44\%$

Tabelle 4.5.: Kapazitätsverlauf der stickstoffangereicherten Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathoden mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt.

Die experimentellen Ergebnisse belegen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt der stickstoffhaltigen Kohlenstoffe, der Polysulfidadsorptionskapazität und der spezifischen Kapazität der Kompositkathode. Zur Überprüfung der universellen Eignung der Temperaturbehandlung auf die Polysulfidadsorptionskapazität von Kohlenstoffen wurde das gleiche Heizexperiment an CMF-0%N durchgeführt. Anhand von Tabelle 4.6

ist ersichtlich, dass die absolute Adsorptionskapazität durch Temperatureinwirkung unter oxidativen Bedingungen, unabhängig von der Art des Kohlenstoffs, gesteigert werden kann. Der Anstieg in der Adsorptionskapazität, für die höchste untersuchte Temperatur von 500 °C ist jedoch für CME-12%N um $\sim 20\%$ höher.

Kohlenstoff	Adsorptionskapazität $[\text{g}_{\text{LiPS}}/\text{g}_{\text{Kohlenstoff}}]$
CMF-0%N	0,38
CMF-0%N-400°C	0,42
CMF-0%N-500°C	0,51

Tabelle 4.6.: Adsorptionskapazität der stickstofffreien Kohlenstoffe mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt.

Galvanostatische Messungen der, aus CMF-0%N, CMF-0%N-400°C und CMF-0%N-500°C gefertigten, Kompositkathoden zeigen ebenfalls eine Erhöhung der spezifischen Kapazität, welche mit zunehmendem Sauerstoffgehalt einhergeht. Diese ist jedoch weniger stark ausgeprägt als für die stickstoffangereicherten Kohlenstoffe und wird in dieser Arbeit nicht näher beleuchtet. Die Messergebnisse bestätigten die ursprünglich aufgestellte Hypothese und ermöglichen eine quantitative Aussage über den Effekt von Stickstoff- und Sauerstoffgehalt auf die spezifische Kapazität von Kompositkathoden.

4.4.3. Graphitisches Kohlenstoffnitrid als neuartiges Kathodenmaterial

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Anreicherung von Kohlenstoffen mit Stickstoff und Sauerstoff einen positiven Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit, die Adsorptionskapazität und damit auf die spezifische Kapazität hat. Mit der Intention den Stickstoffgehalt des Materials zu maximieren und sowohl Morphologie als auch die graphitische Struktur des Materials beizubehalten, wurde graphitisches Kohlenstoffnitrid mit der Summenformel $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nach einer bereits existierenden Vorschrift synthetisiert und als neuartiges Kathodenmaterial getestet.[167] Die Templatierung verlief analog zu der von CME-12%N, mit dem Unterschied, dass Cyanamid als Vorläuferverbindung verwendet wurde. Thomas *et al.* untersuchten die Pyrolyse von Cyanamid und stellten fest, dass diese über zahlreiche Zwischenprodukte, als Kombination von Polyadditions- und Polykondensationsschritten bis zur Bildung des polymeren Endprodukts, bei einer Temperatur von ~ 520 °C (siehe Abbildung 4.23), verläuft.[168] Bei weiterer Erhöhung der Temperatur setzt oberhalb von ~ 700 °C die Zersetzung unter Ausstoß von Stickstoff ein.

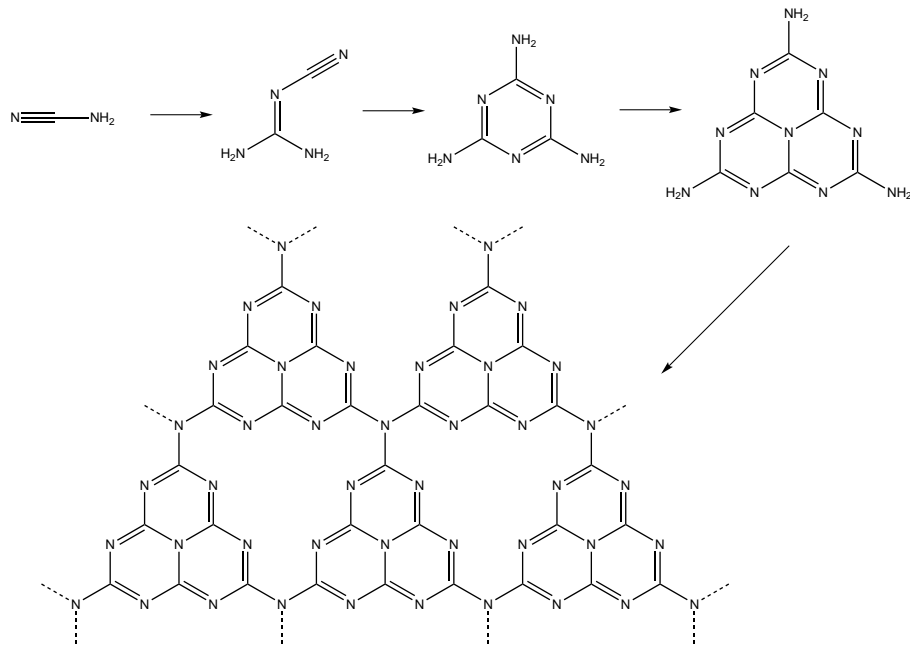


Abbildung 4.23.: Reaktionspfad zur Bildung von $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Entnommen aus [168].

Abbildung 4.24 a) zeigt eine repräsentative REM-Aufnahme des templatierten Materials, wobei ein dreidimensionales Netzwerk von Makroporen mit einem Durchmesser von weniger als $1\ \mu\text{m}$ zu erkennen ist. In Abbildung 4.24 b) ist eine TEM-Aufnahme dargestellt, die auf die Existenz von Mesoporen schließen lässt.

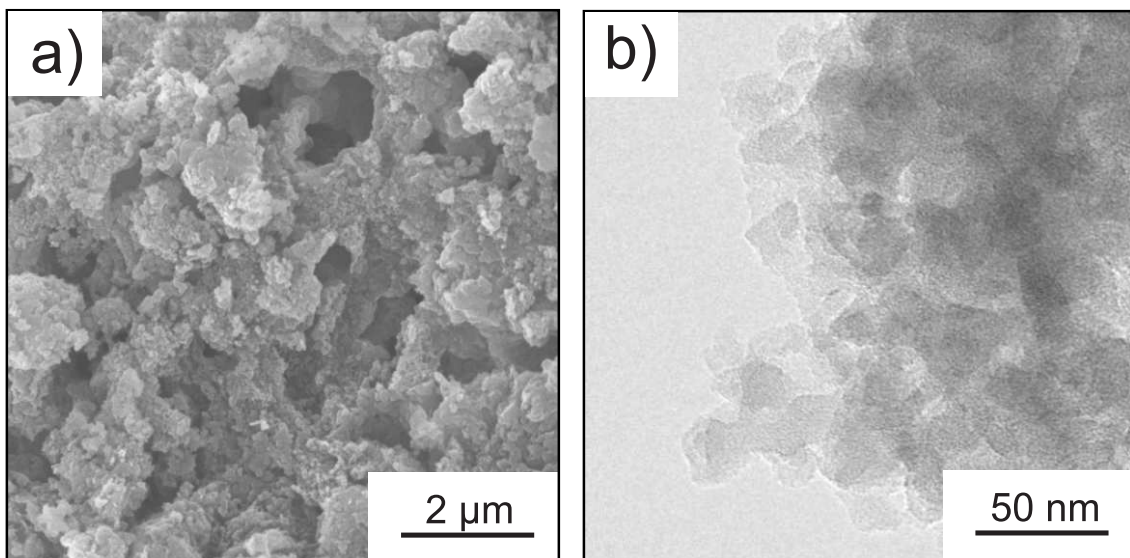


Abbildung 4.24.: a) REM-Aufnahme des templatierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$. b) Hellfeld-TEM-Aufnahme der porösen Wandstruktur.

Die chemischen Bindungsverhältnisse wurden mit Hilfe von XPS untersucht. Die Detailspektren des N 1s- und C 1s-Kernniveaus sind in Abbildung 4.25 a) und b) dargestellt. Das

N 1s-Spektrum besteht aus Beiträgen von fünf verschiedenen Stickstoffspezies. Die drei Hauptsignale bei 398,5 eV, 400,0 eV und 401,2 eV können graphitischem, sp^2 -hybridisiertem Stickstoff (C–N–C), tertiärem Amin-Stickstoff (N–(C)₃) und primärem Amin-Stickstoff (N–(H)₂) zugeordnet werden.[168] Durch weitergehende Analyse konnte festgestellt werden, dass das Integral des tertiären Amin-Stickstoffs um das Dreifache größer ist als das des primären Amin-Stickstoffs ist. Unter Annahme des dargestellten Reaktionspfads sind primäre Amine terminierend, sodass aus dem Verhältnis ein hoher Polymerisationsgrad geschlossen werden kann. Die zwei Signale mit geringer Intensität bei 404,0 eV und 405,8 eV sind auf die Anwesenheit von oxidierten Spezies, beispielsweise pyridinischen N-Oxiden, zurückzuführen. Das C 1s-Spektrum kann durch drei Kohlenstoffspezies beschrieben werden. Während das Hauptsignal bei 287,9 eV graphitischem, sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in (C–N–C)-Konfiguration zugeordnet werden kann, sind die zwei verbleibenden Signale bei 285,0 eV und 293,6 eV auf graphitischen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in (C–C)-Konfiguration, beziehungsweise oxidierte Spezies zurückzuführen.[168] Durch quantitative Analyse der XPS-Daten konnte ein atomares C:N:O-Verhältnis von 18,9:21,6:1 und ein C:N-Verhältnis von 0,87 berechnet werden. Dieser Wert übersteigt den theoretischen Wert für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ von 0,75 und weist auf einen Kohlenstoffüberschuss im Material hin, welcher höchstwahrscheinlich mit einer beginnenden Zersetzung während des Syntheseprozesses unter Freisetzung von Stickstoffgas begründet werden kann. Weiterhin konnte mittels XPS ein Sauerstoffgehalt von 2% ermittelt werden. Abbildung 4.25 c) zeigt das XRD des Materials im 2Θ -Bereich zwischen 20° und 60° mit einem Hauptreflex bei $27,4^\circ$. Dieser ist charakteristisch für die interplanare Streuung an graphitischen Systemen und wird als (002)-Reflex indexiert.[169] Nach Infiltration von Schwefel können eine Vielzahl verschiedener Reflexe detektiert werden (Abbildung 4.25 c, Bildausschnitt), welche eindeutig α -Schwefel zuzuordnen sind. Die Anwendung der Scherrer-Formel ergibt eine Kristallitgröße von 30 - 40 nm, wodurch angenommen werden kann, dass sich der Großteil des infiltrierten Schwefels in den Makroporen befindet.

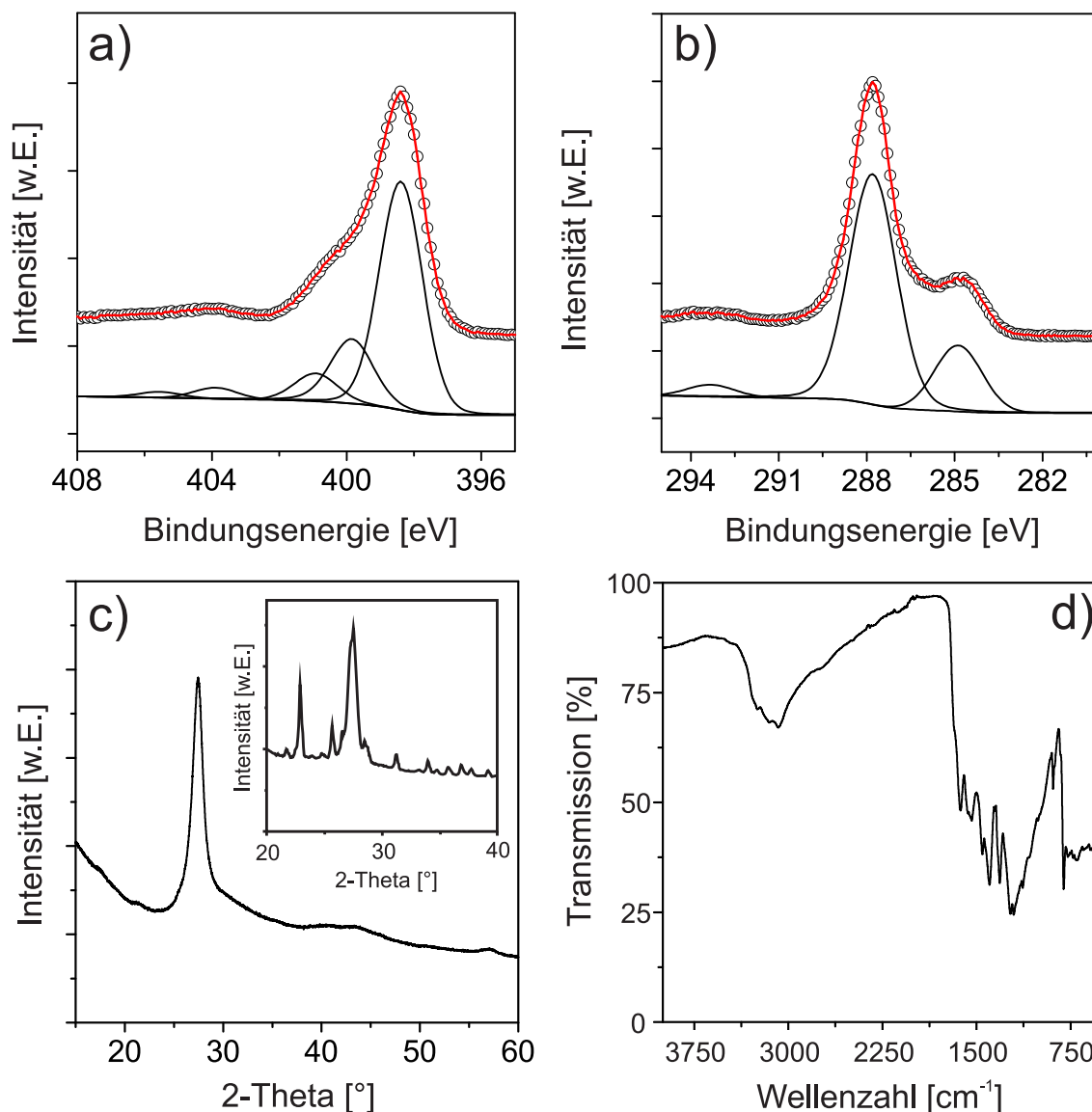


Abbildung 4.25.: XPS Detailspektren des a) N 1s- und b) C 1s-Kernniveaus des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Monolithen. Der Fit zu den gemessenen Daten wird durch die schwarzen Kurven wiedergegeben, während die rote Kurve der Summe der Fits entspricht. c) XRD des $g\text{-C}_3\text{N}_4$, welches auf die partiell graphitische Struktur schließen lässt. Bildausschnitt: XRD des $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{S}$ -Komposits. d) FTIR-Spektrum des $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

In Abbildung 4.25 d) ist das FTIR-Spektrum des Materials dargestellt. Die Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 1636 cm^{-1} und 1325 cm^{-1} können der $\text{C}=\text{N}$, beziehungsweise der $\text{C}-\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden, während die Banden bei 805 cm^{-1} und 1467 cm^{-1} charakteristisch sind für s-Triazin Ring-Moden. Die weiteren Schwingungen bei 3263 cm^{-1} , 3158 cm^{-1} und 1682 cm^{-1} sind auf die Deformation von NH_2 -Gruppen zurückzuführen.[170] Zusammengefasst konnte durch die analytischen Methoden die partiell graphitische Struktur des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ festgestellt werden. Abbildung 4.26 a) zeigt eine

charakteristische Typ-IV Adsorptions-/Desorptionsisotherme mit einem Kapillarkondensationsschritt bei p/p_0 von $\sim 0,7$. Es wurde eine spezifische Oberfläche von $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Mesoporenvolumen von $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ berechnet. Diese Werte weichen deutlich sowohl vom SiO_2 -Templat als auch vom templatierten Kohlenstoff ab, wobei die Ursache in einer nicht perfekten Templatierung vermutet wird. Mögliche Gründe hierfür sind die unvollständige Porenfüllung mit Cyanamid während des Infiltrationsprozesses und das Zusammenbrechen der Porenstruktur nach Auflösung des Templats. Unter Anwendung des NLDFT-Modells auf den Desorptionsast der Isotherme lässt sich eine unimodale Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich mit einem Maximum bei $11,0 \text{ nm}$ ermitteln (siehe Abbildung 4.26 a), Bildausschnitt).

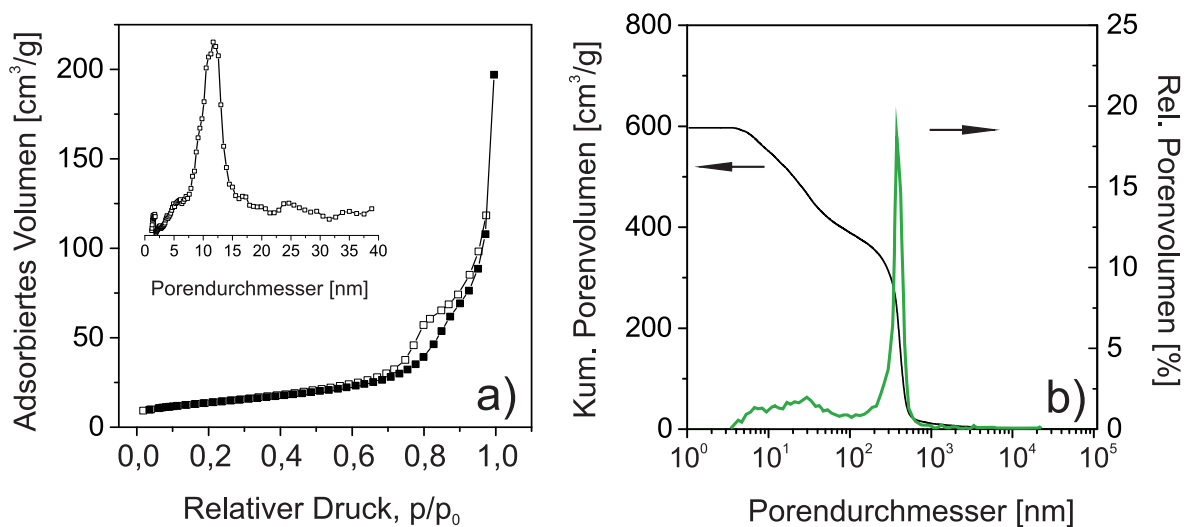


Abbildung 4.26.: Analyse der Porenstruktur des $\text{g-C}_3\text{N}_4$. a) N_2 -Adsorptions-/Desorptionsisothermen, Bildausschnitt: Porengrößenverteilung nach NLDFT-Methode (die y-Achse, $dV(d)$ ist nicht gezeigt) und b) kumulatives und relatives Porenvolumen aus der Quecksilberporosimetrie.

Das kumulative und relative Porenvolumen, sowie die Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Neben einer polydispersen Porengrößenverteilung unterhalb von 100 nm zeigt das Diagramm ein ausgeprägtes Maximum bei 400 nm . Das Gesamtporenvolumen beträgt $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, wobei die Mesoporen zu $\sim 30\%$ beitragen. Dieser Wert weicht deutlich von dem erwarteten Porenvolumen von $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ab, sodass die Struktur nicht mit der des Kohlenstoffs zu vergleichen ist. Ein Vergleich der Polysulfidadsorptionskapazität war, aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche und des abweichenden Porenvolumens nicht möglich.[171] Der Schwefelgehalt des Kompositmaterials wurde nach der Infiltration mittels TGA bestimmt. In Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für das totale Porenvolumen aus der Porosimetriemessung konnten $52 - 54 \text{ gew.}\%$ Schwefel im Komposit nachgewiesen werden.

Anschließend wurden galvanostatische Zyklisierungstest mit g-C₃N₄/S-Kompositkathoden im Potentialbereich zwischen 1,7 V und 2,5 V bei einer Stromrate von C/10 durchgeführt. Es wurde jeweils eine Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ verwendet. Da g-C₃N₄ ein Halbleiter ist und somit eine mangelhafte elektrische Leitfähigkeit besitzt, musste für die Herstellung der Kathode 15 gew.% des kommerziellen Rußes Super C65 zugesetzt werden.[172] Aufgrund dessen wies das Kathodengemisch einen moderaten Schwefelgehalt von 40 - 45 gew.% auf, sodass die Schichtdicke der Elektrode erhöht wurde, um kompetitive Flächenkapazitäten zu erreichen. Es wurden Kompositkathoden mit einer sehr hohen Beladung von $\sim 5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ hergestellt. Abbildung 4.27 a) zeigt den Kapazitätsverlauf einer repräsentativen g-C₃N₄/S-Kompositkathode mit einer Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der Formierungszyklus bei C/50 lieferte eine spezifische Kapazität von $944 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$, welches einer Schwefelausnutzung von 56% entspricht. Bei weiterer Zyklisierung bei C/10 stabilisiert sich die spezifische Kapazität bei einem Wert von $\sim 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ und verläuft verlustfrei mit einem leichten Anstieg über einen Zeitraum von 250 Zyklen. Aufgrund der unzureichenden elektrischen Leitfähigkeit musste die Stromrate von C/5 auf C/10 reduziert werden. Durch die hohe Beladung wurde eine Flächenkapazität von $\sim 2,5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht, welche vergleichbar ist mit der von CME-12%N/S-Kompositkathoden.

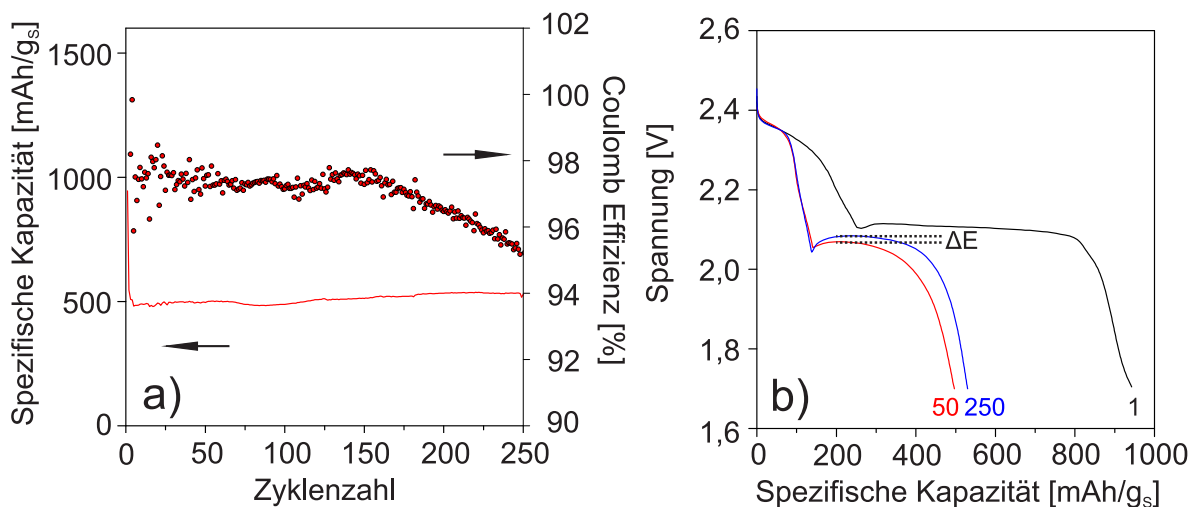


Abbildung 4.27.: a) Kapazitätsverlauf von g-C₃N₄/S-Kompositkathoden mit einer Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Stromrate von C/10. b) Spannungsverläufe des 1., 50., und 250. Zyklus. ΔE kennzeichnet die geringfügige Abnahme in der Überspannung vom 50. zum 250. Zyklus.

Die Coulomb Effizienz stabilisiert sich bei einem Wert von $\sim 98\%$, beginnt jedoch nach dem 200. Zyklus rapide abzufallen. Die Gründe hierfür liegen höchstwahrscheinlich, ähnlich wie bei den untersuchten Kohlenstoffen, in den parasitären Nebenreaktionen auf der Lithiumanode und in der Zersetzung von LiNO₃. Abbildung 4.27 b) zeigt die Spannungsverläufe

der Kompositkathoden mit einer Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ für den 1., den 50. und den 250. Zyklus. Es sind die zwei für Schwefelkathoden charakteristischen Entladeplateaus bei 2,3 V und 2,1 V zu erkennen, deren Zuordnung bereits weiter oben beschrieben wurde. Es ist auffallend, dass trotz der elektrisch isolierenden Eigenschaft des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kein signifikanter Anstieg in der Überspannung zu verzeichnen ist. Der Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die gute Durchmischung mit dem leitfähigen Ruß Super C65. Weiterhin ist ersichtlich, dass das untere Entladeplateau sich bei fortschreitender Zyklisierung zu höheren Spannungen gegenüber Li/Li^+ verschiebt. Dies ist bei erster Betrachtung kontraintuitiv, da aufgrund von Elektrodenpassivierung durch Abscheidung von elektrisch isolierenden Produkten eine Erhöhung der Überspannung zu erwarten ist. Eine kürzlich erschienene Publikation von Veith *et al.* haben gezeigt, dass durch elektrochemische Lithiierung die morphologischen und elektronischen Eigenschaften von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ verändert werden, womit, beispielsweise aufgrund von erhöhter Leitfähigkeit, eine Verbesserung der Zyklisierbarkeit erzielt werden kann.[172] Trotz der Tatsache, dass $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{S}$ -Kompositkathoden eine sehr gute Zyklusstabilität bei hohen Beladungen und moderater Schwefelausnutzung lieferten, ist die Leistungsfähigkeit aufgrund geringer Polysulfid-Wechselwirkungen, sowie der unzureichenden elektrischen Leitfähigkeit limitiert. Eine Möglichkeit die Wechselwirkungen zu erhöhen ist die Synthese von oxygeniertem $\text{g-C}_3\text{N}_4$, welches eine höhere Konzentration sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen aufweist.[173] Trotz Limitierungen, zeichnet sich $\text{g-C}_3\text{N}_4$ insbesondere durch die unkomplizierte Synthese, die chemische Stabilität, sowie die einfache Verarbeitung aus und eignet sich daher als Alternative zu Kohlenstoffmaterialien. Hierbei sind weitere Forschungsbemühungen hinsichtlich Strukturierung und Kathodenfertigung notwendig.

4.4.4. Kapitelzusammenfassung und Bewertung

In Kapitel 4.4 wurden verschiedene Methoden zur chemischen Modifikation der Kathodenmatrix, im Hinblick auf die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit und der Interaktion mit Polysulfiden, untersucht. Die durchgeführten Experimente dienten dem Zweck der Überprüfung der Arbeitshypothese. Diese besagt, dass die Einführung stickstoff- und sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen die Wechselwirkungen der Kathodenmatrix mit Polysulfiden erhöht und auf diese Weise die Leistungsfähigkeit der Kathode verbessert. Zum besseren Verständnis des Effekts der Stickstoffanreicherung und dessen Quantifizierung wurden Kohlenstoffe vergleichbarer Morphologie, jedoch unterschiedlichen Stickstoffgehalts (0%N, 7%N und 12%N) hergestellt. Anhand von UV-Vis Messungen konnten, erstmals unabhängig von Porenstruktur und Oberfläche, Adsorptionskapazitäten von Kohlenstoffen mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten bestimmt und diese in Zusammenhang zum Kapazitätsverlauf gesetzt werden. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass eine Erhöhung des Stickstoffgehalts von 0%N auf 12%N, bei hoch beladenen Zellen

($\sim 3 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$), eine Erhöhung der spezifischen Kapazität von $\sim 450 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ auf $\sim 660 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ bewirkt. Dies entspricht einem Kapazitätsgewinn von $\sim 50\%$. Als Gründe konnten hierbei die verbesserte elektrische Leitfähigkeit und stärkere Adsorption der Polysulfide (elektronische und chemische Wechselwirkungen) auf der mit Stickstoff angereicherten Kohlenstoffoberfläche identifiziert werden. Im nächsten Schritt konnte gezeigt werden, dass die Polysulfidadsorption durch eine oxidative Temperaturbehandlung bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$, knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur, noch weiter gesteigert werden kann. Dies konnte auf eine Anreicherung der Kohlenstoffoberfläche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zurückgeführt werden. Die spezifische Kapazität wurde, im Zuge dieser Versuchsreihe, von $\sim 660 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ auf $\sim 730 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ erhöht, was einem Kapazitätsgewinn von weiteren $\sim 10\%$ entspricht. Durch Untersuchung verschiedener Kohlenstoffe konnte weiterhin eine universelle Eignung der Temperaturbehandlung zur Erhöhung der Polysulfidadsorption nachgewiesen werden. Eine weitere Steigerung des Stickstoff- und des Sauerstoffgehalts unter Bewahrung der morphologischen und elektronischen Eigenschaften des Kohlenstoffs war nicht möglich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 zusammengefasst. Es wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ein alternatives Material, das graphitische Kohlenstoffnitrid ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) synthetisiert, um den Stickstoffgehalt in den Material zu maximieren. Dieses weist eine partiell graphitische Struktur mit einem Stickstoffgehalt von 59% auf. Das Material wurde in einer Lithium-Schwefel Zelle getestet und lieferte, im Hinblick auf Kathoden mit sehr hoher Beladung ($5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$), vielversprechende Ergebnisse. Es konnten über 250 Zyklen stabile spezifische Kapazitäten von $\sim 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$, beziehungsweise Flächenkapazitäten von $\sim 2,5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Zusammengefasst konnte in diesem Kapitel die ursprünglich aufgestellte Arbeitshypothese untermauert und der Effekt der Stickstoff-, beziehungsweise Sauerstoffanreicherung von Kohlenstoffen auf die Leistungsfähigkeit von Lithium-Schwefel Zellen quantifiziert werden.

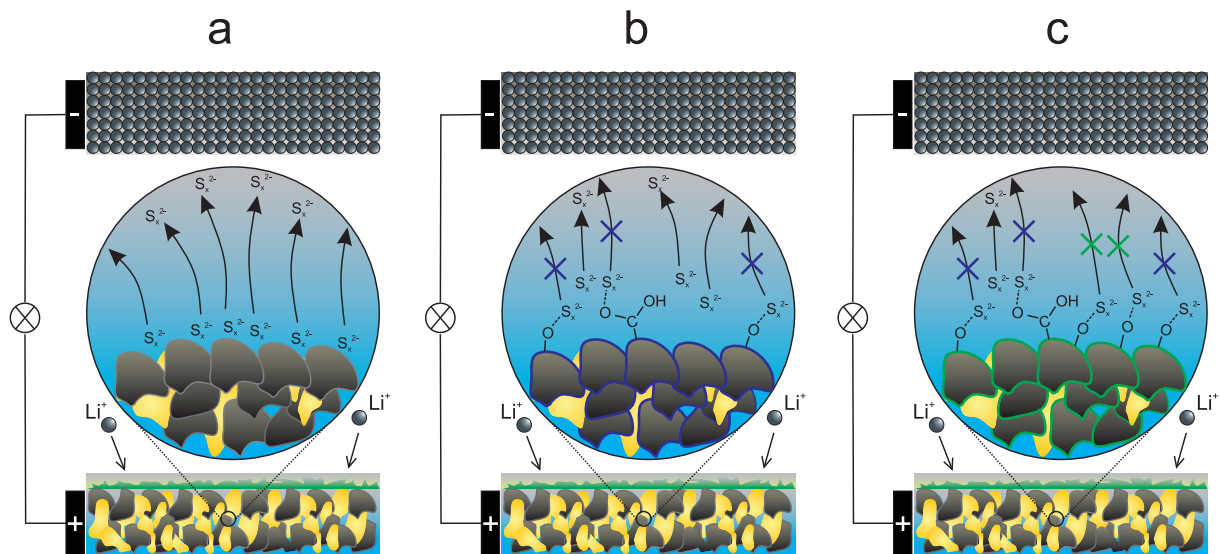


Abbildung 4.28.: Zusammenfassende Darstellung der Kohlenstoff/Schwefel-Wechselwirkungen in den chemisch modifizierten Kohlenstoffen. a) Unmodifizierter Kohlenstoff hat lediglich schwache Wechselwirkungen zu den löslichen Polysulfiden, sodass diese ungehindert aus der Kathode diffundieren können. b) Stickstoffreicher Kohlenstoff kann, aufgrund der polaren Oberfläche mit funktionellen Gruppen, chemisch mit den Polysulfidspezies wechselwirken und diese effizient in der Kathode zurückhalten. c) Eine weitere Anreicherung des Kohlenstoffs mit sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen verstärkt die Kohlenstoff/Schwefel-Interaktionen und ist für eine noch ausgeprägtere Retention der Polysulfide verantwortlich.

4.5. *In Operando* Röntgendiffraktometrie

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand im Beitrag zur Aufklärung des Entlade- und Lademechanismus einer Lithium-Schwefel Zelle. Hierbei stand insbesondere das Auftreten kristalliner Spezies während des Zyklisierprozesses im Vordergrund.[174–178] Für diesen Zweck bestand die Möglichkeit zur Nutzung der PDIFF-Beamline (Pulverdiffraktometrie) an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Ångstromquelle Karlsruhe) des Karlsruher Instituts für Technologie.

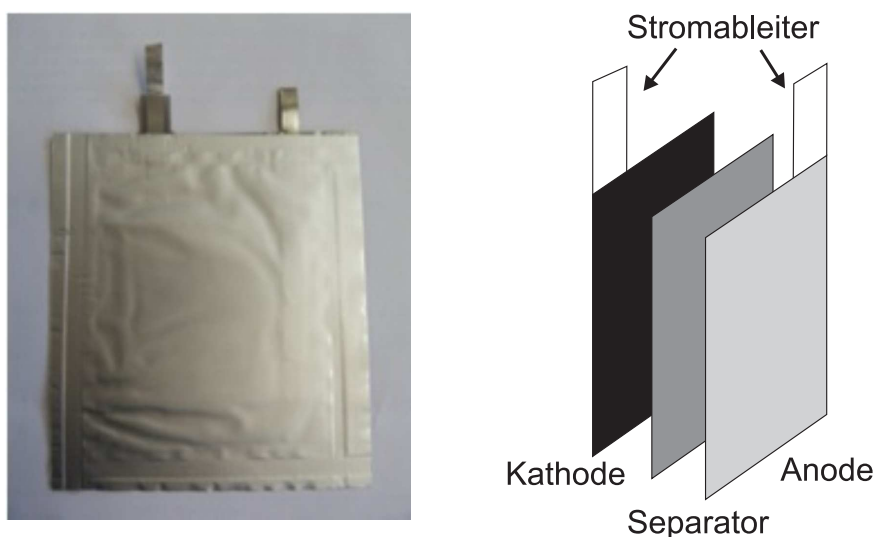


Abbildung 4.29.: Fotografie und schematischer Aufbau einer Pouch-Zelle.

Für diese Experimente wurde ein alternativer Zelltyp, die sogenannte Pouch-Zelle genutzt, deren Fotografie und schematischer Aufbau in Abbildung 4.29 dargestellt ist. Die Zelle mit einer Größe von $5\text{ cm} \cdot 5\text{ cm}$ besteht aus einer Kathode, einem Separator und einer Anode. Die Bestandteile werden von einer Kunststoffolie umschlossen und nach Befüllung mit Elektrolyt im Vakuum versiegelt wurde. Die Kontaktierung der Zelle erfolgte an den zuvor an die Elektroden angeschweißten Stromableiter. Als Kathode wurde das CME-12%N/S-Komposit mit einer Beladung von $4,0\text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$, sowie einer Elektrolytmenge von $10\text{ }\mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ verwendet. Die Zellen wurden in einer speziell entwickelten Haltevorrichtung platziert und während der XRD-Messung (Transmissionsgeometrie) zyklisiert. Abbildung 4.30 zeigt repräsentative Diffraktogramme, gemessen vor Beginn der Zyklisierung (orange), im ersten vollständig entladenen Zustand (grau) und im ersten wieder aufgeladenen Zustand (rotbraun). Anhand der Messung im unzyklisierten Zustand konnte zweifelsfrei kristalliner α -Schwefel detektiert werden (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS Referenzkarten-Nummer: 8-0247). Aufgrund der Tatsache, dass diese Modifikation, bei Normalbedingungen thermodynamisch stabiler ist als die β -Modifikation, entsprach das Ergebnis den Erwartungen. Die Reflexe konnten

vollständig indexiert und der orthorhombischen Phase in der Raumgruppe $Fddd$ (D_{2h}^{24}) zugeordnet werden. In der ersten Entladung wurde gezeigt, dass die dem α -Schwefel zugehörigen Reflexe zunächst in der Intensität abfallen, um nach Durchlaufen des oberen Plateaus vollständig zu verschwinden. Der kristalline Schwefel wurde somit vollständig in lösliche Polysulfidspezies oder in eine amorphe Phase umgewandelt. Am Ende des Entladeprozesses wurde phasenreines, kubisches Li_2S , als einziges Produkt, nachgewiesen (JCPDS Referenzkarten-Nummer: 23-0369).

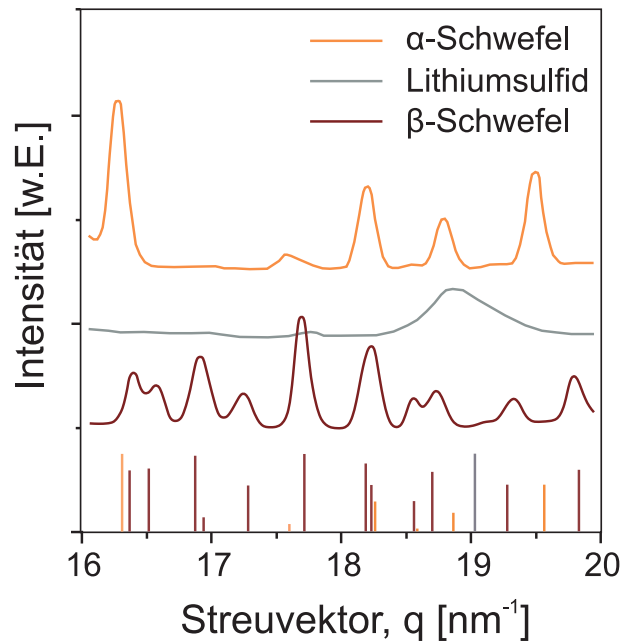


Abbildung 4.30.: Synchrotron-gestützte XRD-Messung ($\lambda = 0,0729$ nm) von Pouch-Zellen mit CME-12%N/S-Kompositkathoden im unzyklisierten (orange), entladenen (grau) und wieder geladenem Zustand (rotbraun). Die Markierungen am unteren Bildrand geben die, aus der JCPDS-Datenbank entnommenen, Reflexpositionen an.

Während des Ladens verschwinden die Reflexe des Li_2S und es kommt zur Bildung von β -Schwefel (JCPDS Referenzkarten-Nummer: 34-0941). Die Tatsache, dass Schwefel beim Wiederaufladen als monokline Phase in der Raumgruppe $P2_1/c$ (D_{2h}^5) kristallisiert ist zunächst ungewöhnlich, da das β -Allotrop erst oberhalb einer Temperatur von 95 °C stabil ist.[74] In der jüngsten Literatur finden sich XRD-Studien, in denen das Auftreten von β -Schwefel in Lithium-Schwefel Batterien beobachtet wurde.[152, 177] Dessen Kristallisation scheint allerdings abhängig von verschiedenen Faktoren, beispielsweise Präparationsmethode und Elektrodenmorphologie, sowie der Art der eingesetzten Kohlenstoffe zu sein. Abbildung 4.31 zeigt die *in operando* XRD-Messung des Entlade- und Ladeschrittes im zweiten Zyklus bei einer Rate von $C/5$. Es ist zunächst ersichtlich, dass im geladenen Zustand β -Schwefel vorliegt, dessen Reflexe bei Entladung stetig abnehmen und schließlich bei einem Ladungszustand (engl. *state of charge*, *SOC*) von 80% vollständig

verschwinden. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Ende des oberen Entladeplateaus und ist in Übereinstimmung mit dem im theoretischen Teil formulierten Entlademechanismus. Bei fortschreitender Entladung zwischen dem SOC von 80% und 50% sind in den Diffraktogrammen keine Reflexe zu detektieren, sodass davon auszugehen ist, dass keine kristallinen Spezies vorhanden sind. Ab einem SOC <50% kann die Bildung von Li_2S , anhand des breiten Reflexes bei $\sim 18,8 \text{ nm}^{-1}$, nachgewiesen werden.

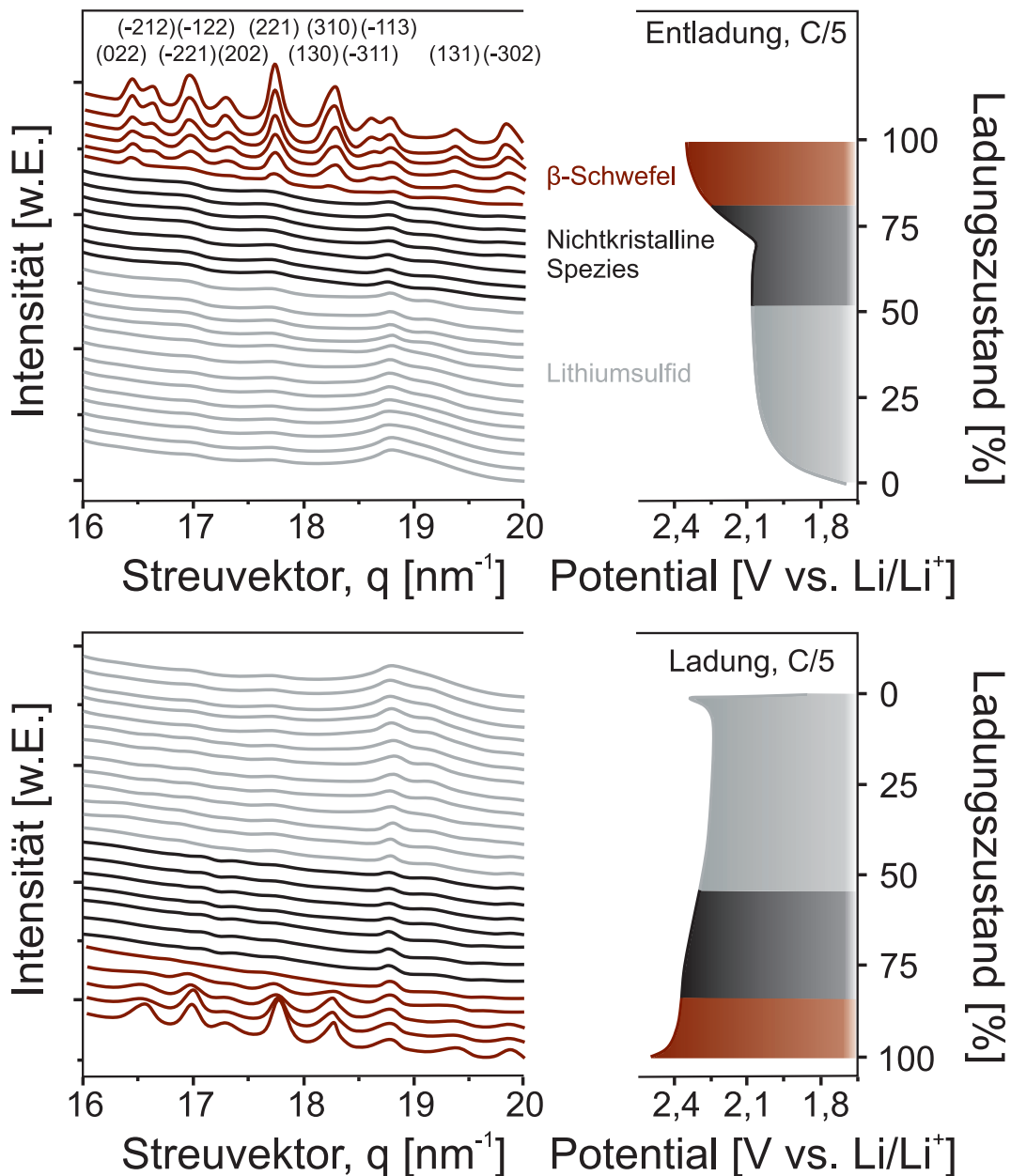


Abbildung 4.31.: Synchrotron-gestützte, *in operando* XRD-Messung von CME-12%N/S-Kompositkathoden ($\lambda = 0,0729 \text{ nm}$). Die Reflexe des β -Schwefels sind indiziert. Die Messung erfolgte in Pouch-Zellen mit einer Rate von $\text{C}/5$. Dargestellt ist der zweite Zyklus. Die jeweiligen Spannungsprofile sind auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt.

Im Ladeprozess nimmt der, dem Li_2S zugeordnete, Reflex kontinuierlich an Intensität ab und verschwindet nach dem ersten Ladeplateau bei einem SOC von 50% vollständig. Auch während des Ladens sind die Diffraktogramme zwischen einem SOC von 50% und 80% ohne besondere Merkmale. Erst ab 85% SOC kann die Bildung von reinphasigem, β -Schwefel verfolgt werden. Die Bestimmung der Kristallitgröße unter Verwendung der Scherrer-Formel ergibt für den β -Schwefel einen Wert von 30 - 40 nm und für Li_2S einen Wert von 3 - 4 nm. Das Ergebnis legt nahe, dass die Rekristallisation von β -Schwefel zu einer ähnlichen Kristallitgröße führt wie der ursprünglich eingesetzte α -Schwefel. Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass der Schwefel in der Porenstruktur des Kohlenstoffs erhalten bleibt. Zum Vergleich der unterschiedlichen Kathodenstrukturen wurde die Messung für die standardisierten Lithium-Schwefel Zellen auf Basis der kommerziellen Kohlenstoffe Super C65 und Printex XE2 wiederholt. Da die Messungen, hinsichtlich des Auftretens kristalliner Spezies, vergleichbare Ergebnisse lieferten, werden die Diffraktogramme nicht gezeigt. Ein bemerkenswerter Unterschied wurde jedoch in der durchschnittlichen Kristallitgröße des β -Schwefels festgestellt. Bei Rekristallisation betrug sie 80 - 90 nm und ist damit um das Doppelte, beziehungsweise Dreifache höher als die ursprüngliche Kristallitgröße des α -Schwefels von 30 - 40 nm. Schließlich wurde das Verhalten des rekristallisierten β -Schwefels unter Leerlaufspannung (engl. *open-circuit voltage*, *OCV*) untersucht. Abbildung 4.32 zeigt die vierstündige *in operando* XRD-Messung einer vollständig geladenen Lithium-Schwefel Zelle mit CME-12%N/S-Komposit. Es ist ersichtlich, dass die dem β -Schwefel zugeordneten Reflexe innerhalb der ersten 2,5 Stunden annähernd unverändert bleiben. Anschließend beginnt die Intensität der Reflexe abzunehmen, ehe sie nach insgesamt 3,5 Stunden vollständig verschwinden. Die Ursache für dieses Phänomen konnte nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von Lowe *et al.* in einer jüngst publizierten Arbeit gemacht. In dieser Arbeit wurde die Umwandlung der kristallinen in eine nicht-kristalline Spezies auf eine Selbstentladung der Zelle zurückgeführt. Die Ergebnisse der in Abbildung 4.32 dargestellten Messung deuten jedoch darauf hin, dass der Selbstentladung nur eine geringfügige Rolle in diesem Prozess zuzuschreiben ist.[178]

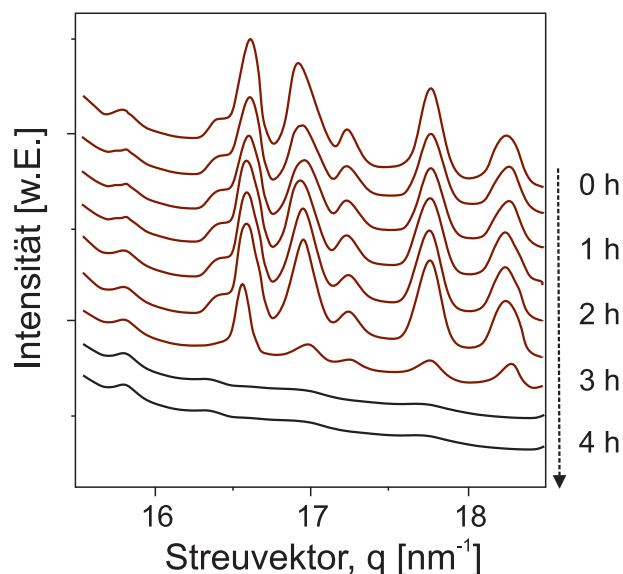


Abbildung 4.32.: Synchrotron-gestützte *in operando* XRD-Messung einer vollständig geladenen Zelle unter OCV-Bedingungen über eine Dauer von vier Stunden. Die Durchschnittsleerlaufspannung betrug 2,38 V.

Eine durch Selbstentladung erzeugte, vollständige Umwandlung in eine nicht-kristalline Spezies innerhalb eines Zeitraums von einigen Stunden erfordert einen überaus schnellen Ladungstransfer, für den sich weder in der spezialisierten Literatur noch in Publikationen Hinweise finden lassen. Weiterhin führt eine Selbstentladung zwangsläufig zu einem Absinken der Klemmenspannung. Diese wurde in dem Experiment aufgezeichnet und sank in dem Zeitraum von vier Stunden lediglich um einen Wert von 3 mV ab. Auch nach einer Dauer von 20 Stunden konnte eine Klemmenspannung von $\sim 2,37$ V gegenüber Li/Li⁺ gemessen werden. Sofern die Selbstentladung als einzige Ursache für dieses Phänomen herangezogen wird, wäre in diesem Fall eine deutlich geringere Klemmenspannung zu erwarten, da der Schwefel annähernd vollständig amorph, beziehungsweise gelöst vorliegt. Anstelle der Selbstentladung erscheint eine über das Lösungsmittel vermittelte Bildung von amorphem Schwefel mit geringerem chemischen Potential, als Ursache für das Verschwinden des β -Schwefels, wahrscheinlicher. Die Grenzfläche zwischen dem polysulfidhaltigem Elektrolyt und der Kohlenstoffoberfläche ist in der Lage als Vermittler für die chemische Äquilibrierung zu fungieren, sodass die Polysulfid/Schwefel-Elektrode homogenisiert. Dieser Äquilibrierungsprozess kann als sogenannte elektrochemische Ostwald-Reifung bezeichnet werden, welche das, durch eine Elektrolyt/Elektrode-Grenzfläche geförderte, Partikelwachstum in elektrochemischen Systemen beschreibt. Hierbei ist besonders die Arbeit von Maier *et al.* hervorzuheben, welche die rasche Einstellung des chemischen Potentials an Grenzflächen beschreibt und quantifiziert. Für den konkreten Fall der Kohlenstoff/Schwefel-Kompositkathode bewirkt demnach die Grenzfläche zwischen polysulfidhaltigem Elektrolyt und der Kathodenoberfläche die Auflösung des nanokristallinen β -Schwefels zugunsten der

Bildung und des Wachstums einer amorphen Schwefelspezies. Dies geschieht unter Absenkung der freien Energie und des chemischen Potentials.[179] Trotz dieser Erkenntnisse hinterlässt die Tatsache, dass die chemische Relaxation unter OCV-Bedingungen nicht zum thermodynamisch stabilen α -Schwefel, sondern zur Bildung einer amorphen Phase verläuft, einige Unklarheiten. Eine mögliche Ursache ist die kinetische Hemmung der Nukleation von α -Schwefel gegenüber β -Schwefel und die bevorzugte Bildung einer amorphen Phase mit einem geringeren chemischen Potential ohne kinetische Hemmung. Schließlich ist anzumerken, dass die XRD-Messungen lediglich die Umwandlung der β -Phase in eine nicht-kristalline Spezies nahe legen, ohne jeglichen Beweis der Bildung von amorphem Schwefel. Die darüber hinaus aufgestellte Theorie konnte im Zuge dieser Arbeit nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

4.5.1. Kapitelzusammenfassung und Bewertung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse behandeln *in operando* XRD-Messungen zur Aufklärung des Lade- und Entlademechanismus von Lithium-Schwefel Zellen, im Hinblick auf das Auftreten kristalliner Spezies. Hierzu wurden CME-12%N/S-Kompositkathoden verwendet und diese in einer Pouch-Zelle untersucht. Vor Beginn der Zyklisierung konnte der Schwefel, gemäß der Erwartung, in der α -Modifikation nachgewiesen werden. Die darauffolgende Entladung resultierte in der Bildung von kubischem Li_2S , welches sich nach dem Wiederaufladen in β -Schwefel umwandelte. Diese Beobachtung erscheint ungewöhnlich, da die β -Modifikation bei Normalbedingungen thermodynamisch instabil ist. Unter Verwendung der Scherrer-Formel konnte gezeigt werden, dass die Kristallitgröße des α - und des β -Schwefels mit 30 - 40 nm vergleichbar ist, während Li_2S , mit 3 - 4 nm deutlich kleiner ist. Durch den Vergleich mit unstrukturierten Kathoden, bei denen Schwefel-Partikelgrößen von 80 - 90 nm nachgewiesen wurden, konnte der Effekt der hierarchischen Porengrößenverteilung gezeigt werden. Bei weiterer Zyklisierung wurde festgestellt, dass der β -Schwefel im Entladeprozess bei einem SOC von 80% vollständig verschwindet und sich ab einem SOC <50% kubisches Li_2S bildet. In dem Bereich dazwischen werden keine kristallinen Spezies detektiert. Im Ladeprozess konnte nachverfolgt werden, dass die Reflexe von Li_2S kontinuierlich in ihrer Intensität absinken, bis sie bei einem SOC von 50% vollständig verschwinden. Bei weiterem Laden kann ab 85% SOC wieder das Auftreten von β -Schwefel beobachtet werden. Schließlich wurde festgestellt, dass der β -Schwefel, unter OCV-Bedingungen, nach kurzer Zeit amorphisiert. Dieses Phänomen wurde mit der elektrochemischen Ostwald-Reifung begründet, konnte jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Abbildung 4.33 fasst die Ergebnisse der *in operando* XRD-Studie zusammen.

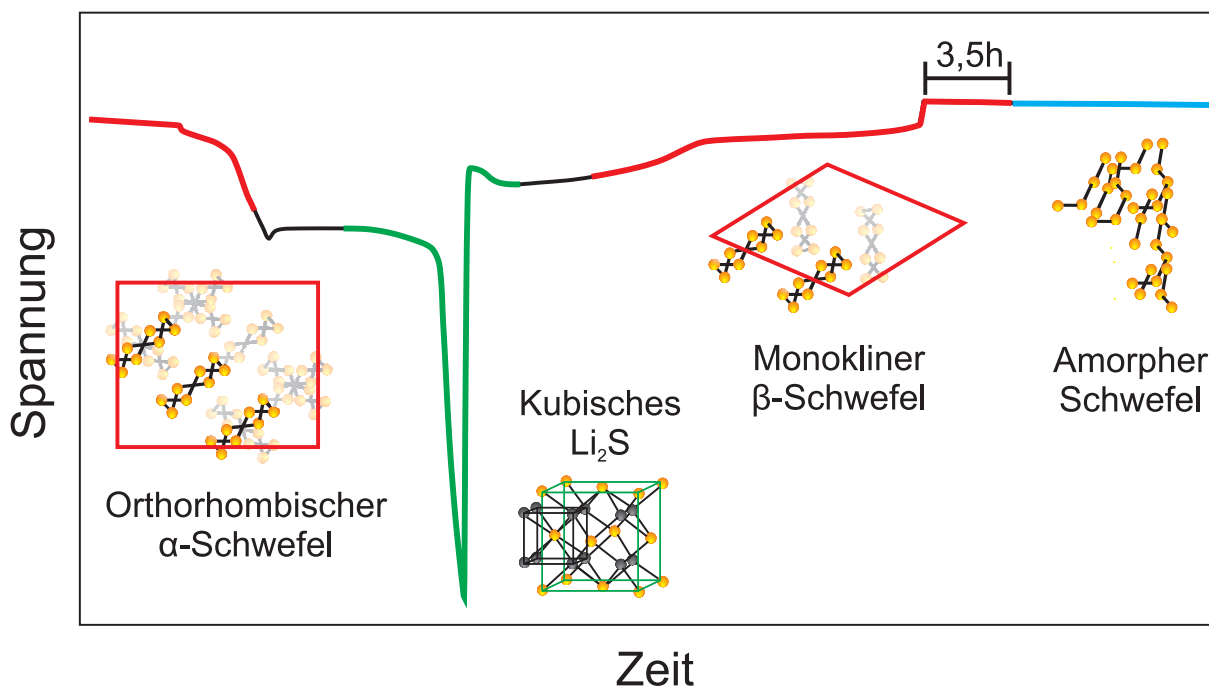


Abbildung 4.33.: Zusammenfassende Darstellung der *in operando* XRD-Studie. Im unzyklisierten Zustand wird zu Beginn der Entladung α -Schwefel detektiert. Dieser wird nach dem oberen Entladeplateau vollständig in nicht-kristalline Spezies umgewandelt. In der Mitte des unteren Entladeplateaus bildet sich kubisches Li_2S . Im Ladeprozess wird Li_2S zu Beginn des ersten Ladeplateaus vollständig in nicht-kristalline Spezies umgewandelt. Es bildet sich in der Mitte des ersten Ladeplateaus β -Schwefel, welcher auch im vollständig geladenen Zustand vorliegt. Unter OCV-Bedingungen wandelt sich dieser nach einer Zeitspanne von 3,5 Stunden in eine nicht-kristalline, höchstwahrscheinlich amorphe, Schwefelspezies um.

Zusammenfassend lieferten die Ergebnisse umfassenden Einblick in den Lade- und Entlademechanismus einer Lithium-Schwefel-Zelle. Während der Zeitpunkt des Auftretens der verschiedenen kristallinen Spezies durch den im theoretischen Teil vorgestellten Mechanismus erklärt werden kann, ist die Ursache für die Bildung von β -Schwefel weiterhin unklar. Auch dessen Instabilität unter OCV-Bedingungen konnte in dieser Arbeit nicht zweifelsfrei begründet werden. Nichtsdestotrotz konnten mit der vorliegenden Untersuchung neue Fakten für ein besseres Verständnis der Prozesse in einer Lithium-Schwefel-Zelle geschaffen werden.

4.6. Alternative Kohlenstoffstrukturen

In diesem Kapitel werden alternative Kohlenstoffstrukturen vorgestellt, welche ebenfalls mit dem Exotemplatverfahren synthetisiert worden sind. Es wird jeweils gesondert auf die Grün-

de zur Wahl des Templats eingegangen und die Charakterisierung der Porenstruktur, sowie die Zyklisierung von Kompositkathoden diskutiert. Da die Kohlenstoff-Vorläufersubstanz, EMIM-DCA, in allen beschriebenen Kohlenstoffen identisch ist, wird an dieser Stelle auf die chemische Charakterisierung des Materials verzichtet.

4.6.1. Mesoporöser Kohlenstoff mit unimodaler Porengrößenverteilung

Kohlenstoffe und anorganische Materialien mit sphärischen Poren und unimodaler Porengrößenverteilung sind gut untersuchte Systeme und kommen unter anderem in der Batterieforschung, sowie in Solarzellen und elektrischen Bauelementen zum Einsatz.[180, 181] Aufgrund der einfachen und gut kontrollierbaren Synthese, sowie der Einheitlichkeit des Porendurchmessers und der Porenwände, sind insbesondere Opal- und Inversopalstrukturen hervorzuheben.[182] Neben dem unkomplizierten Syntheseprozess ist ein weiterer Vorteil von Kohlenstoffen mit der Struktur eines inversen Opals, dass Porendurchmesser und -verteilung durch die Größe der verwendeten Partikel kontrolliert werden können. Die Synthese derartiger Kohlenstoff beinhaltet in vielen Fällen die Herstellung kolloidaler SiO_2 -Partikel über den Stöber-Prozess. Über diese Methode lassen sich Partikel von ca. 50 nm bis zu mehreren μm darstellen.[183] In dieser Arbeit waren insbesondere Porendurchmesser unterhalb von 50 nm interessant, da diese, zusätzlich zu den bereits genannten Faktoren, in der Lage sind die Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche zu erhöhen und damit den Kontaktwiderstand zu senken. Kleinere SiO_2 -Partikel, unterhalb von 50 nm, sind kommerziell erhältlich und werden großtechnisch über Flammenhydrolyse und modifizierte Sol-Gel Prozesse hergestellt. In dieser Arbeit wurden monodisperse SiO_2 -Partikel des Typs LudoxTM (GRACE Davison) mit einem Durchmesser von 22 nm als Templat verwendet. Hierzu wurden die sich in Dispersion befindlichen Partikel zunächst mit Ethanol gefällt, in einer Zentrifuge kompaktiert und anschließend bei 550 °C geheizt, sodass eine Quervernetzung eintritt.

Die monolithischen Stücke wurden, analog zu der Synthesestrategie in Kapitel 4.2., mit EMIM-DCA als stickstoffhaltigem Kohlenstoff-Vorläufer prozessiert. Es wurde ein stickstoffangereicherter Kohlenstoff mit unimodaler Porengrößenverteilung erhalten (CLE-12%N). Abbildung 4.34 a) zeigt eine Fotografie des Kohlenstoffs (links) und des Komposits (rechts). Es ist ersichtlich, dass zentimeter große Stücke hergestellt und für die Infiltration von Schwefel genutzt werden können. Die Morphologie von CLE-12%N wurde mittels REM und TEM untersucht. Abbildungen 4.34 b), c) und d) zeigen die Existenz sphärischer Mesoporen mit einem Durchmesser von ca. 20 nm und einer Wandstärke von 10 nm. Durch Variation der Synthesebedingungen wurde beobachtet, dass diese Mindestwandstärke

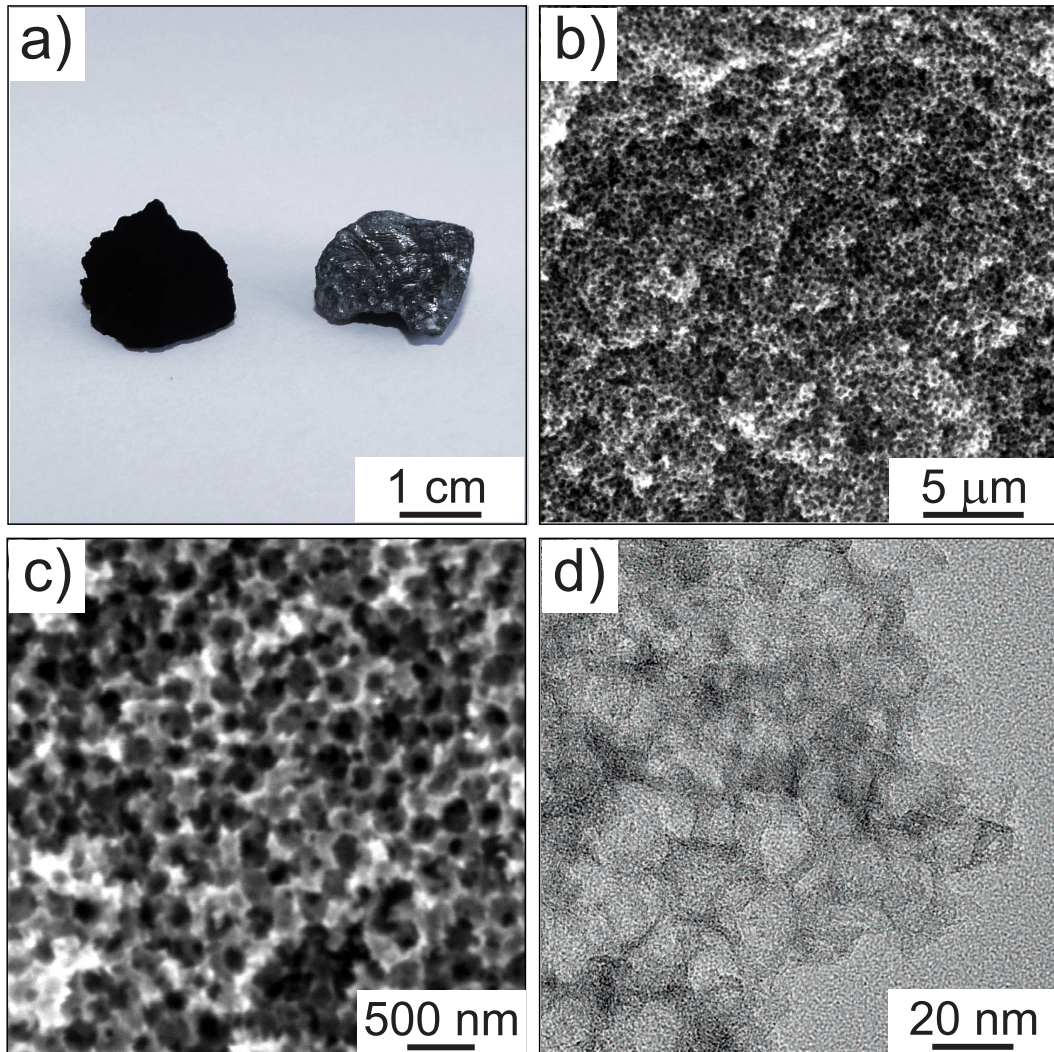


Abbildung 4.34.: Morphologie und Struktur von CLE-12%N. a) Fotografie zeigt, dass zentimeter große Stücke hergestellt werden können. b) und c) REM-Aufnahmen des Kohlenstoffs bei verschiedenen Vergrößerungen. d) TEM-Aufnahme zeigt die unimodale Porenstruktur.

notwendig ist, um die mechanische Stabilität des Kohlenstoffs zu gewährleisten. Abbildung 4.35 zeigt eine typische Typ-IV-Isotherme mit einem Kapillarkondensationsschritt bei einem relativen Druck p/p_0 von 0,9. Im Bildausschnitt ist die, mittels NLDFT-Methode bestimmte, Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich dargestellt. Die Verteilung ist unimodal mit einem Maximum bei 18,0 nm. Die spezifische Oberfläche nach BET-Methode beträgt $470 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und das Mesoporenvolumen $1,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Da CLE-12%N ausschließlich Mesoporen enthält, entspricht das Mesoporenvolumen dem Gesamtporenvolumen. Nach erfolgter Infiltration wurde der Schwefelgehalt des Komposits über TGA bestimmt. Dieser betrug 80% und ist damit in Übereinstimmung mit dem Gesamtporenvolumen. Hierdurch konnte belegt werden, dass der Großteil des infiltrierten Schwefels innerhalb der Porenstruktur lokalisiert ist.

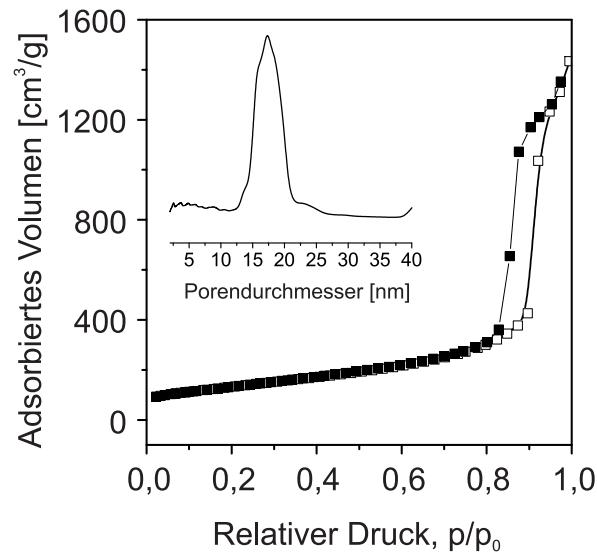


Abbildung 4.35.: Analyse der Porenstruktur von CLE-12%N. N₂-Adsorptions-/Desorptionsisothermen, Bildausschnitt: Porengrößenverteilung nach NLDFT-Methode (die y-Achse, dV(d) ist nicht gezeigt).

Aus dem Kompositmaterial wurden Kathoden mit einem Schwefelgehalt von 60% und einer Beladung von $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ hergestellt und diese auf ihre Leistungsfähigkeit in Lithium-Schwefel Zellen untersucht. Die Elektrolytmenge in den Zellen betrug jeweils $15 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Abbildung 4.36 a) zeigt den Kapazitätsverlauf einer repräsentativen CLE-12%N/S-Kompositkathode, welche im Formierungszyklus bei einer Rate von C/50 eine spezifische Kapazität von $1388 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ liefert. Bei weiterer Zyklisierung bei C/5 stabilisiert sich die spezifische Kapazität bei $\sim 700 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ und verläuft bis zum 250. Zyklus mit einem Kapazitätsrückgang von 8%. Die mittlere spezifische Kapazität entspricht einer Schwefelausnutzung von 42%. Die Coulomb Effizienz stabilisiert sich ebenfalls bei einem Wert von 99,6%, sinkt jedoch, beginnend mit dem 100. Zyklus, aufgrund des einsetzenden Polysulfid-Shuttles ab. Die spezifische Kapazität von $\sim 700 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ entspricht bei einer Beladung von $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ einem Wert von $1,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ und ist damit als vergleichsweise moderat einzustufen. Leider war es in dieser Arbeit nicht möglich höher beladene Kompositkathoden herzustellen, da die Erhöhung der Schichtdicke zu Rissen und Fehlstellen in der Elektrodenschicht führte. Es wird vermutet, dass ein Kollaps der Porenstruktur aufgrund der geringen Wandstärke von $\sim 10 \text{ nm}$ ein möglicher Grund für die unzureichende mechanische Stabilität sein könnte. Abbildung 4.36 b) zeigt die Ratenfähigkeit der Kompositkathoden. Hierbei wurde die Lade- und Entladerate, nach dem Formierungszyklus bei C/50, nach jedem fünften Zyklus stufenweise von C/5 bis 5C erhöht.

Aufgrund von kinetischen Effekten und ohmscher Verluste kommt es, im Zuge der Ratenenerhöhung, zum Anstieg der Überspannung und folglich zum Absinken der spezifischen

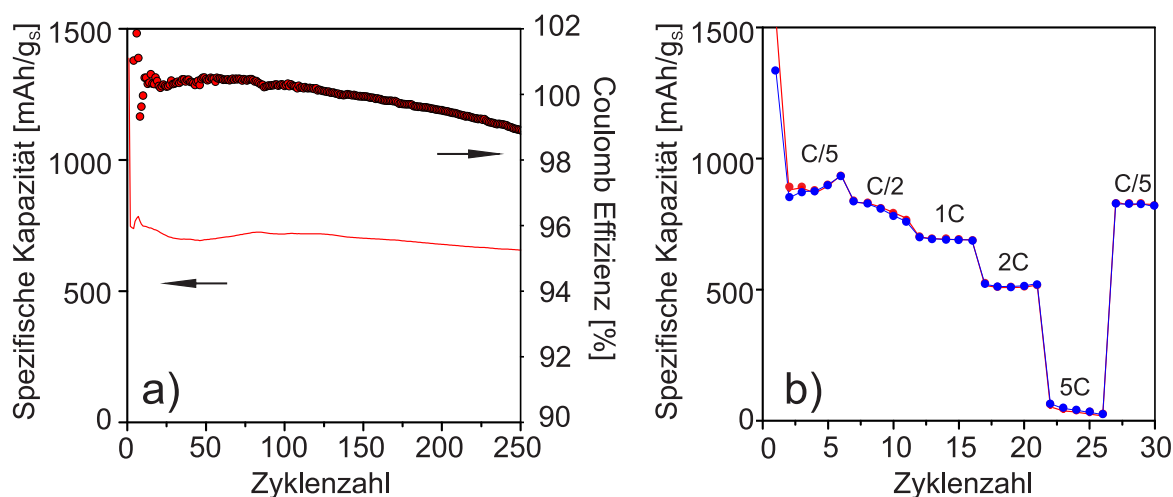


Abbildung 4.36.: Kapazitätsverlauf und Ratentest der CLE-12%N/S-Kompositkathoden.
 a) Kapazitätsverlauf von Kompositkathoden mit einer Beladung von $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$.
 b) Ratentest von CLE-12%N/S-Kompositkathoden. Die Entladekapazität ist rot, die Ladekapazität blau dargestellt.

Kapazität. Bemerkenswert ist die im Vergleich zu literaturbekannten Kohlenstoffen, aber auch zu CME-12%N, gute Ratenfähigkeit.[105, 106] Wird die Zelle mit einer Rate von 2C zyklisiert, so liefert sie eine Kapazität von $\sim 510 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Bei ähnlicher Beladung und einer Rate von 2C liefern CME-12%N/S-Kompositkathoden eine Kapazität von $\sim 270 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$, welches annähernd der Hälfte der CLE-12%N/S-Kompositkathoden entspricht. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Ratenfähigkeit ist die unimodale Porengrößenverteilung des Kohlenstoffs.[78] Hierdurch wird die Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche maximiert und die mangelhafte elektrische Leitfähigkeit des Schwefels teilweise kompensiert. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass Kohlenstoffe mit Porendurchmessern unterhalb von 20 nm eine gute Ratenfähigkeit besitzen. Archer *et al.* verwendeten Kohlenstoff-Hohlkugeln, welche, eingesetzt in Kompositkathoden, bei einer C-Rate von 2C eine Kapazität von $\sim 580 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ lieferten.[105] Da die Beladung der Elektroden in der Publikation jedoch nicht genannt wird, ist dieser Wert leider nur bedingt vergleichbar. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurden zwei weitere, unimodale Kohlenstoffe mit Porendurchmessern von 6 nm und 10 nm, unter Verwendung von 7 nm und 12 nm großen SiO₂-Partikeln, synthetisiert und unter identischen Bedingungen getestet. Es konnte jedoch weder in der spezifischen Kapazität, noch in der Ratenfähigkeit eine Verbesserung beobachtet werden. Schließlich ist festzustellen, dass die Kompositkathoden von CLE-12%N bei einer vergleichsweise moderaten Flächenkapazität eine hervorragende Ratenfähigkeit aufweisen. Ein Einsatz derartiger Kohlenstoffe wäre somit in leistungsoptimierten Zellen für Anwendungen denkbar, bei denen primär die Möglichkeit einer schnellen Ladung und Entladung ausschlaggebend ist.

4.6.2. Kohlenstoff-Plättchen mit hierarchischer Porengrößenverteilung als freistehende Kathodenmatrix

Im Hinblick auf die Anwendung von Lithium-Schwefel Batterien ist die Maximierung der Energiedichte von ausschlaggebender Bedeutung. Für Slurry-basierte Schwefelkathoden kann die Energiedichte durch Erhöhung des Schwefelgehalts, Erhöhung der Kathodenschichtdicke, sowie durch Reduzierung der Elektrolytmenge erreicht werden. Aufgrund bereits diskutierter Probleme können diese Faktoren jedoch nicht beliebig variiert werden. Die meisten literaturbekannten Kathodensysteme bestehen zu 10 - 50% aus inaktiven Bestandteilen, beispielsweise Bindern, Leitadditiven und Stromableiter, welche die Energiedichte des Systems stark herabsenken. Eine alternative Möglichkeit zur Erhöhung der Energiedichte ist der Verzicht auf Binder und Stromableiter durch Verwendung freistehender Kathodenmatritzen mit einem dreidimensionalen, leitfähigen Netzwerk.[184, 185] Hierdurch kann sowohl der Schwefelgehalt, als auch die Beladung in der Elektrode maximiert werden. Zhang *et al.* verwendeten flexible, freistehende Elektroden auf Basis vernetzter Kohlenstoffnanoröhren und erreichten bei einer Beladung von $6,3 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ über 50 Zyklen eine Flächenkapazität von $4,0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. [186] In der vorliegenden Arbeit wurde der Ansatz der freistehenden Kathodenmatritzen aufgegriffen und durch die Methode der Exotemplatierung ergänzt. Es konnte bereits gezeigt werden, dass der stickstoffangereicherte Kohlenstoff auf Basis von EMIM-DCA, in Kombination mit einer hierarchischen Porengrößenverteilung, vorteilhafte Eigenschaften in einer Lithium-Schwefel Kathode aufweist. Für die Herstellung der freistehenden Kathodenmatrix (CGF-12%N) wurde ein Glasfaser-Mikrofilter des Typs Whatman[®] (Grade GF/A) als Templat verwendet. Die daraus erhaltenen stickstoffangereicherten Kohlenstoff-Plättchen sind in Abbildung 4.37 a), zusammen mit dem Glasfaser-Mikrofilter auf einem Foto dargestellt.

Während der Synthese war es möglich die unflexiblen Plättchen rissfrei, sowie in beliebiger Form und Größe herzustellen. Die Struktur des Kohlenstoffs wurde mittels REM untersucht (Abbildung 4.37 b, c, d). Anhand der REM-Abbildungen ist ein quervernetztes Kohlenstoffgerüst mit einer zur Oberfläche hin offenen Porenstruktur und einer Gesamtdicke von $\sim 170 \mu\text{m}$ zu erkennen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Kohlenstoff-Plättchen nicht vollkommen planar sind, sondern eine geringfügige Welligkeit aufweisen. Abbildung 4.38 zeigt das kumulative und relative Porenvolumen des Materials. Es liegt eine hierarchische Porengrößenverteilung mit Porengrößen oberhalb von 100 nm vor. Das Material besitzt eine spezifische Oberfläche von $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $1,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Das Mesoporenvolumen, welches mittels N_2 -Physisorption bestimmt wurde, beträgt $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und trägt somit $\sim 10\%$ zum Gesamtporenvolumen bei.

Für die galvanostatischen Messungen in einer Batterie wurde ein festgesetzter Gewichts-

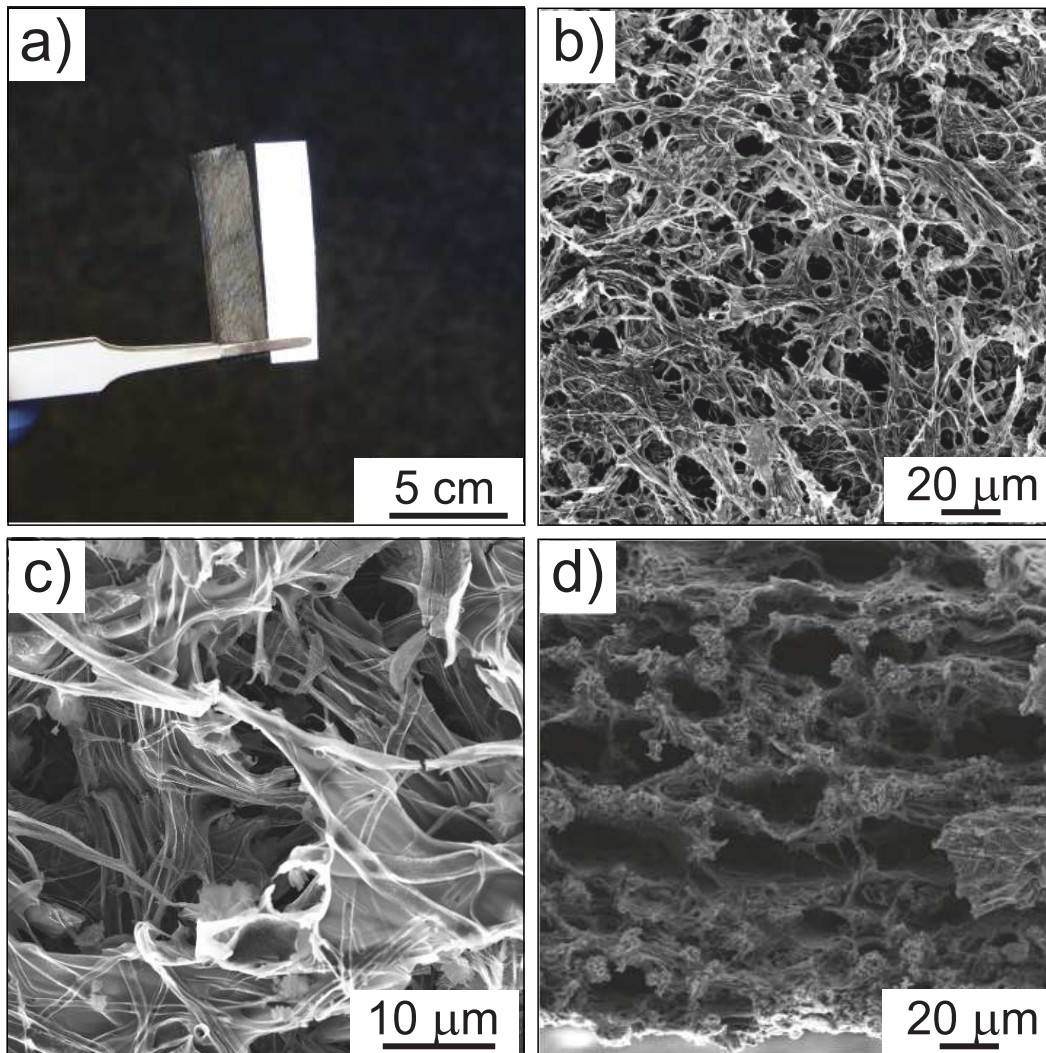


Abbildung 4.37.: Morphologie und Struktur von CGF-12%N. a) Fotografie zeigt, dass zentimeter große Stücke hergestellt werden können. b) REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen, sowie in Auf- beziehungsweise Seitenansicht.

teil an Schwefel in die Porenstruktur von CGF-12%N über eingebracht (25 - 50 gew.%). Hierdurch konnte die Schwefelbeladung zwischen $2,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $8,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ variiert werden. Die CGF-12%N/S-Kompositkathoden wurden ohne Stromableiter in die modifizierte Knopfzelle eingesetzt und mit einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ gegenüber einer Lithiumanode zyklisiert. Abbildung 4.39 a) zeigt den Kapazitätsverlauf der freistehenden CGF-12%N/S-Kompositkathoden bei einer Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Für diesen Elektrodentyp wurde eine Lade- und Entladerate von $C/20$ gewählt, da die Kapazität bei schnellerer Zyklisierung, aufgrund von Überspannungseffekten, einbricht. Diese Beobachtung ist literaturbekannt und auf die schlechtere Kontaktierung des Schwefels durch die Kohlenstoffmatrix in binderfreien Kathoden zurückzuführen.[184] Nach einem Formierungszyklus mit einer Entladekapazität von $1020 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ zeigt die Zelle einen stabilen Verlauf bei $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ mit einem Kapazitätsrückgang von 0,03% pro Zyklus.

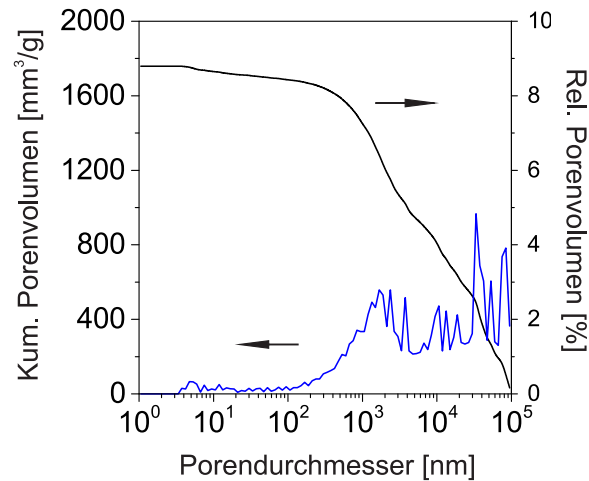


Abbildung 4.38.: Analyse der Porenstruktur von CGF-12%N. Kumulatives und relatives Porenvolumen aus der Quecksilberporosimetrie.

Die Schwefelausnutzung beträgt dabei 35%. Aufgrund der hohen Beladung entspricht die spezifische Kapazität der Kathode einer sehr hohen Flächenkapazität von $2,7 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$.

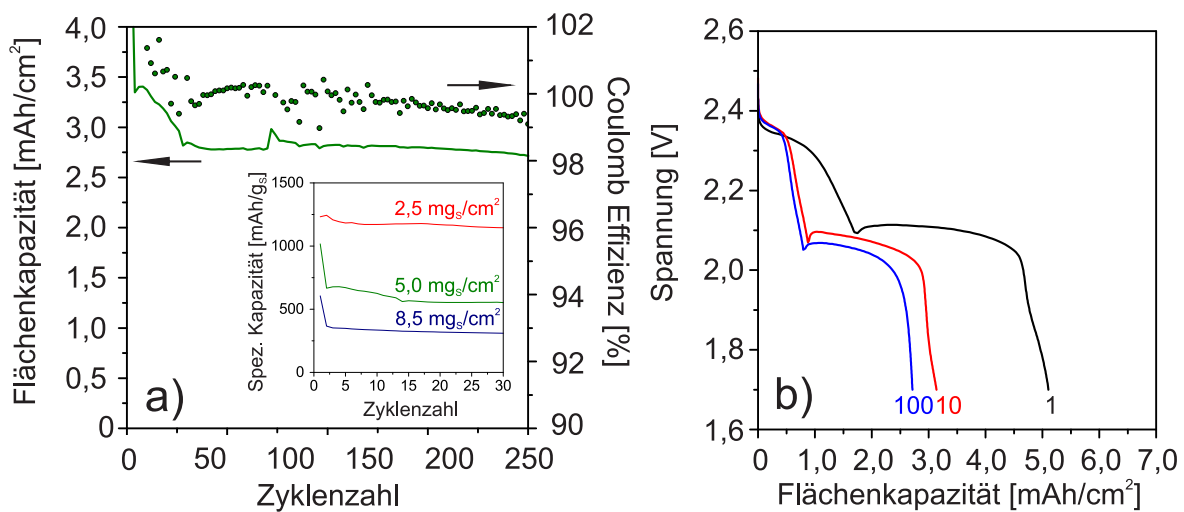


Abbildung 4.39.: Kapazitätsverlauf von CGF-12%N/S-Kompositkathoden. a) Flächenkapazität für eine Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einer C-Rate von $C/20$. Bildausschnitt: Vergleich der spezifischen Kapazität bei Beladungen von $2,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $8,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}\cdot\text{cm}^{-2}$. b) Spannungsprofile für den 1., 10., und 100. Zyklus.

Der Bildausschnitt in Abbildung 4.39 a) zeigt einen Vergleich der spezifischen Kapazität für verschiedene Beladungen. Es ist ersichtlich, dass die spezifische Kapazität, beziehungsweise die Schwefelausnutzung, annähernd linear zur Schwefelbeladung verläuft. Lediglich ein bestimmter Anteil des Aktivmaterials ist elektrochemisch aktiv, während der Rest als Reservoir fungiert. CGF-12%N/S-Kompositkathoden mit einer Beladung von $2,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $8,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}\cdot\text{cm}^{-2}$ zeigen bei einer Rate von $C/20$ eine Schwefelausnutzung von 70% ($1150 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$), beziehungsweise 20% ($320 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$). Diese ist insbesondere für

die niedrig beladenen Zellen bemerkenswert, da eine hohe Schwefelausnutzung einen guten Kohlenstoff/Schwefel-Kontakt und eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit der Matrix voraussetzt. Weiterhin ist auffällig, dass CGF-12%N/S-Kompositkathoden verschiedener Beladungen, bei einer festgelegten Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$, eine ähnliche Flächenkapazität aufweisen. Es kann geschlussfolgert werden, dass dem Verlust an Aktivmaterial aufgrund von Diffusion der Polysulfide im Elektrolyten eine eher untergeordnete Rolle für die Schwefelausnutzung zuzuschreiben ist. Entscheidend scheint hierbei die Anzahl an Adsorptionsplätzen für die Abscheidung von S_8 und Li_2S zu sein, welche limitiert wird durch die Oberfläche der Kohlenstoffmatrix.[186] Abbildung 4.39 b) zeigt die Spannungsprofile der CGF-12%N/S-Kompositkathoden, aus denen hervorgeht, dass das zweite Entladeplateau mit fortschreitender Zyklisierung absinkt. Dies deutet auf die Abscheidung elektrisch isolierender Produkte auf der Kathodenoberfläche hin, welche für die Erhöhung der Überspannung verantwortlich sind. Es kann folglich festgestellt werden, dass der Schwefel über einen begrenzten Zeitraum in der Kathodenmatrix lokalisiert ist. Bei längerem Betrieb der Batterie scheiden sich die Reaktionsprodukte auf der Oberfläche ab und blockieren diese. Ein Einsatz derartiger, freistehender Kathodenstrukturen ist somit eher für Anwendungen denkbar, die eine hohe Energiedichte bei gleichzeitig moderater Lade- und Entladerate benötigen.

4.6.3. Kapitelzusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel wird die Synthese, die Charakterisierung, sowie die elektrochemische Untersuchung zweier alternativer Kohlenstoffe mit maßgeschneiderter Porenstruktur diskutiert. Beide Kohlenstoffstrukturen wurden über das Exotemplatverfahren mit EMIM-DCA als Vorläufer hergestellt. In Kapitel 4.6.1. wird ein monolithischer, mesoporöser Kohlenstoff mit unimodaler Porengrößenverteilung diskutiert. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass Kohlenstoffe mit geringen Porendurchmessern das Auftreten von Überspannungen durch Verringerung des Kontaktwiderstands zum Schwefel minimieren. Für die Synthese wurden kompaktierte, monodisperse SiO_2 -Partikel (LudoxTM) mit einem Partikeldurchmesser von 22 nm als Templat verwendet. Mittels Porenanalytik wurde eine spezifische Oberfläche von $470 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Mesoporenvolumen von $1,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt. Dieses wurde für die Flüssiginfiltration von 80 gew.% Schwefel genutzt. Es wurden Kompositkathoden mit einer Beladung von $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ gefertigt, welche über 250 Zyklen eine mittlere spezifische Kapazität von $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ lieferten. Die Flächenkapazität von $1,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist als durchschnittlich einzustufen. Es war in dieser Arbeit leider, aufgrund auftretender Risse in der Kathode, nicht möglich die Schichtdicke und damit die Schwefelbeladung zu erhöhen. Zur Analyse der Zyklisierbarkeit bei unterschiedlichen Raten wurde ein Ratentest durchgeführt. Bei einer Rate von 2C lieferten die Kompositkathoden eine sehr hohe Kapazität von $\sim 510 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$. Die gute Ratenfähigkeit der Kompositkathoden wurde auf einen

reduzierten Kontaktwiderstand, aufgrund der großen Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche, zurückgeführt. Eine weitere Reduktion des Porendurchmessers führte jedoch nicht zu einer zusätzlichen Verbesserung. Zusammenfassend konnte ein Zusammenhang zwischen einer guten Ratenfähigkeit und der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche hergestellt werden. In Kapitel 4.6.2 werden Kohlenstoff-Plättchen mit hierarchischer Porengrößenverteilung für die Anwendung als freistehende Kathoden diskutiert. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass es möglich ist, die Energiedichte von Kompositkathoden durch Nutzung einer leitfähigen, dreidimensionalen Matrix und Verzicht auf Binder und Stromableiter zu erhöhen. Für die Synthese wurde ein kommerzieller Glasfaser-Mikrofilter (Whatman®) als Templat verwendet. Mittels Porenanalyse wurde eine spezifische Oberfläche von $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $1,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt. Freistehende Kompositkathoden mit einer sehr hohen Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ lieferten bei einer Rate von $C/20$ über 250 Zyklen eine stabile Kapazität von $\sim 510 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ ($2,7 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$). Der Vergleich verschiedener Beladungen zwischen $2,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $8,5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ergab bei unterschiedlicher Schwefelausnutzung eine vergleichbare Flächenkapazität. Es wurde geschlussfolgert, dass die Schwefelausnutzung durch die Anzahl an Adsorptionsplätzen für die Abscheidung von S_8 und Li_2S limitiert ist. Diese wird maßgeblich durch die Größe der Oberfläche beeinflusst. Zusammenfassend wurden zwei unterschiedliche Kohlenstoffstrukturen synthetisiert und elektrochemisch getestet. Der mesoporöse Kohlenstoff mit unimodaler Porengrößenverteilung eignet sich, aufgrund der hervorragenden Ratenfähigkeit, für den Einsatz in leistungsoptimierten Kathoden, während die freistehenden Kohlenstoff-Plättchen mit hierarchischer Porenstruktur als Kathoden in energieoptimierten Zellen Anwendung finden könnten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Untersuchung des Effekts von Morphologie, Struktur und chemischer Zusammensetzung von kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien auf die Leistungsfähigkeit von Kompositkathoden in Lithium-Schwefel Batterien, sowie die Nutzung der Erkenntnisse zur Verbesserung der Batteriekenndaten (z.B. Kapazität, Energiedichte und Ratenstabilität). Hierzu sollten, durch gezielte Materialsynthese und verschiedene analytische Methoden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hergestellt und diese mit dem Ziel der Leistungsoptimierung ausgenutzt werden.

Startpunkt der vorliegenden Arbeit war ein standardisiertes Herstellungsprotokoll für Schwefelkathoden basierend auf kommerziell verfügbaren Kohlenstoffen. Für eine gezielte Materialsynthese wurden zunächst Kernanforderungen an eine ideale Kathodenmatrix formuliert (Kapitel 4.1). Nach diesen Kriterien wurde über den Nakanishi-Prozess ein hierarchisches SiO_2 -Templat hergestellt (Kapitel 4.2). Dieses Templat wurde genutzt, um mittels Exotemplatverfahren einen Kohlenstoff als Negativabdruck herzustellen. Zu diesem Zweck wurde die ionische Flüssigkeit EMIM-DCA als stickstoffhaltige Kohlenstoff-Vorläufersubstanz verwendet. Der Kohlenstoff mit einem Stickstoffgehalt von 12%, sowie das daraus durch Schwefelinfiltration hergestellte Kompositmaterial wurden hinsichtlich Porenstruktur und chemischer Zusammensetzung charakterisiert. Unter Verwendung des hergestellten Kohlenstoff/Schwefel-Komposits wurde anschließend, auf Grundlage des standardisierten Protokolls, eine geeignete Kathodenrezeptur entwickelt und reproduzierbar, sowohl in modifizierten Stapelzellen als auch in anwendungsnahen Pouch-Zellen getestet. In Kapitel 4.3 wurden verschiedene Zellfertigungsparameter für ein fest definiertes Kathodensystem hinsichtlich der Optimierung der Leistungsfähigkeit untersucht. Ein Fokus lag hierbei auf der Beladung der Kathode und auf der verwendeten Elektrolytmenge. Die Zellen zeigten bei einer hohen Beladung von $4 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ einen, über 250 Zyklen stabilen Kapazitätsverlauf bei einer spezifischen Kapazität von $\sim 660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Schwefel}}$. Dies entspricht einer Flächenkapazität von $\sim 2,6 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Damit zählen diese Ergebnisse zu den höchsten berichteten Werten in der Fachliteratur. Es wurde gezeigt, dass bereits bei einer Elektrolytmenge von $10 \mu\text{l}_{\text{Elektrolyt}} \cdot \text{mg}^{-1}_{\text{Schwefel}}$ eine rasche Elektrolytzersetzung einsetzt, welche sich durch die Abnahme der Coulomb Effizienz äußert. Die Ergebnisse verdeutlichen die Tatsache, dass der verfolgte Ansatz der Kathodenstrukturierung, trotz beachtlicher Verbesserungen hinsichtlich seines Potentials limitiert ist. Parallel zu der Kathode sind

Entwicklungen im Bereich der Elektrolytforschung und der Herstellung von Anodenschutzschichten für die Vermeidung parasitärer Nebenreaktionen und schließlich für den Erfolg der Lithium-Schwefel Batterie von ausschlaggebender Bedeutung. Dieser Erkenntnis zum Trotz wurde die Arbeit an den Kohlenstoff/Schwefel-Wechselwirkungen durch chemische Modifikation der Matrix fortgesetzt (Kapitel 4.4). Durch Erhöhung des Stickstoffgehalts bei festgelegter Morphologie und Porenstruktur konnte die Polysulfidadsorptionskapazität um insgesamt 50% erhöht werden. Durch eine oxidative Temperaturbehandlung wurde die spezifische Kapazität um weitere 10% erhöht. Der eindeutige Zusammenhang zwischen Stickstoff-, beziehungsweise Sauerstoffgehalt und spezifischer Kapazität konnte auf die verstärkte Adsorption von Polysulfidspezies auf den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen des Kohlenstoffs zurückgeführt und erstmals quantifiziert werden. Die löslichen Polysulfide werden demnach, zusätzlich zur Retention durch die Porenstruktur, durch chemische Interaktionen, in der Kathode gehalten und erhöhen somit den Grad der Schwefelausnutzung. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde graphitisches Kohlenstoffnitrid hergestellt, um den Stickstoffgehalt in einem Kathodenmaterial zu maximieren. Das Material lieferte bei hoher Beladung vielversprechende Ergebnisse, ist jedoch aufgrund von geringer elektrischer Leitfähigkeit und geringer Polysulfid-Wechselwirkungen in seiner Leistungsfähigkeit limitiert. Es wurden *in operando* XRD-Messungen zur Aufklärung des Entlade- und Lademechanismus der Lithium-Schwefel Zellen durchgeführt (Kapitel 4.5). Neben dem zu Beginn vorliegenden α -Schwefel und dem Entladungsprodukt Li_2S , konnte im wiederaufgeladenen Zustand der bei Normalbedingungen thermodynamisch metastabile β -Schwefel nachgewiesen werden. Schließlich wurde im geladenen Zustand, unter Leerlaufspannung, die Amorphisierung des thermodynamisch instabilen β -Schwefels nach einer Zeit von $\sim 3,5$ h festgestellt. Die Ergebnisse lieferten wichtige Erkenntnisse für die Mechanismusaufklärung. Kapitel 4.6. beschreibt die Synthese und elektrochemische Untersuchung alternativer Kohlenstoffstrukturen. Mit dem Ziel den Kontaktwiderstand innerhalb der Elektrode durch Erhöhung der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche zu senken, wurde ein mesoporöser Kohlenstoff mit unimodalen, sphärischen Poren eines Durchmessers von 18 nm synthetisiert. Dessen Ratenfähigkeit ist im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, sowie zu literaturbekannten Kohlenstoffen erhöht. Es wurde geschlussfolgert, dass die Existenz von Mesoporen und die daraus folgende Erhöhung der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche die Reduzierung des Kontaktwiderstands als Konsequenz hat. Diese Erkenntnis ist insbesondere im Hinblick auf leistungsoptimierte Kathoden von großer Bedeutung. Zuletzt wurden makroporöse Kohlenstoff-Plättchen mit hierarchischer Porengrößenverteilung mit dem Ziel synthetisiert die Energiedichte durch Verzicht auf Binder und Stromableiter zu erhöhen. Freistehende Kompositkathoden mit einer Beladung von $5 \text{ mg}_{\text{Schwefel}} \cdot \text{cm}^{-2}$ lieferten bei einer Rate von $C/20$ über 250 Zyklen eine spezifische Kapazität von $\sim 500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Schwefel}}$. Dies entspricht einer Flächenkapazität von $2,7 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit durch Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Leistungsfähigkeit

von Lithium-Schwefel Kathoden verbessert und wichtige Erkenntnisse hinsichtlich des Lade- und Entlademechanismus gesammelt werden. Die folgenden Kernaussagen bilden die Quintessenz dieser Arbeit.

- Eine Kohlenstoffmatrix mit hierarchischer Porenstruktur ist, aufgrund der mechanischen Stabilität, der Einschränkung der Polysulfid-Diffusion und der Elektrolytzugänglichkeit vorteilhaft für die Zyklenstabilität von Kompositkathoden.
- Ein hoher Stickstoff-, sowie Sauerstoffgehalt im Kohlenstoff ist, aufgrund der verbesserten elektrischen Leitfähigkeit und stärkerer Kohlenstoff/Schwefel-Wechselwirkungen vorteilhaft für die Schwefelausnutzung und die Zyklenstabilität.
- Während der Zyklisierung bildet sich im geladenen Zustand metastabiler β -Schwefel und im entladenen Zustand kubisches Lithiumsulfid. Es wird vermutet, dass die Bildung von α -Schwefel kinetisch gehemmt ist. Unter OCV-Bedingungen wandelt sich β -Schwefel in eine nicht-kristalline Spezies um. Es ist wahrscheinlich, dass Schwefel im Zuge einer elektrochemischen Ostwald-Reifung amorphisiert.
- Eine geringe Porengröße unterhalb von 50 nm ist, aufgrund der Erhöhung der Kohlenstoff/Schwefel-Grenzfläche und der damit einhergehenden Reduzierung des Kontaktwiderstands vorteilhaft für die Ratenfähigkeit.
- Durch Synthese eines dreimensionalen, leitfähigen Kohlenstoffnetzwerks ist es möglich freistehende Kompositkathoden mit hoher Beladung herzustellen und die Energiedichte durch Verzicht auf Binder und Stromableiter zu erhöhen.

Für die Zukunft ist die Lithium-Schwefel Batterie weiterhin ein äußerst interessantes und vielversprechendes System. In der jüngeren Vergangenheit haben Entwicklungen im Bereich der Schwefelkathode die Leistungsfähigkeit der Gesamtzelle vorangetrieben. Es scheint jedoch, dass Verbesserungen auf dem Gebiet nur noch inkrementell erfolgen, sodass alternative Konzepte herangezogen werden müssen. Für weiteren, grundlegenden Fortschritt muss die Stabilität des Elektrolyten erhöht und eine schützende Schicht für die Anode eingeführt werden. Eine potentielle Alternative zum Flüssigelektrolyten scheint die Festelektrolytzelle zu sein, welche zum gegenwärtigen Zeitpunkt insbesondere durch begrenzte Leitfähigkeit und Stabilität des Elektrolyten limitiert wird. Der Weg zur Anwendungsreife führt schließlich nur über industriell getriebene Investitionen in eine Prozessentwicklung und in eine Zellfertigung.

6. Danksagung

Zuletzt möchte ich mich, von ganzem Herzen, bei allen Personen bedanken, die durch ihre wissenschaftliche und moralische Unterstützung diese Arbeit ermöglicht haben.

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Janek, aussprechen, der mir ermöglicht hat, diese Dissertation in seiner Gruppe anzufertigen und jederzeit mit wissenschaftlichem und persönlichem Rat zur Verfügung stand.

Bei Prof. Dr. Manfred Kappes bedanke ich mich herzlich für das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit, sowie für die Übernahme des Referats.

Dr. Torsten Brezesinski danke ich für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit, die stete Motivation und ein immer offenes Ohr.

Bei Dr. Heino Sommer bedanke ich mich für seinen wissenschaftlichen Rat und seine umfassende Expertise in der industriellen Forschung.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Ben Breitung widmen, der mich mit seinem wissenschaftlichem Rat unterstützt hat, mir in jeder Phase meiner Arbeit zur Seite stand und durch seine unvergleichliche Art zu einem meiner besten Freunde geworden ist.

Christian Reitz danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche, die Hilfsbereitschaft und die unterhaltsamen Mittagspausen.

Christoph Weidmann danke ich für die Einführung in die porösen Materialien und Templatierungsmethoden, sowie für die zahlreichen Stunden am Synchrotron.

Bei Christian Suchomski bedanke ich mich für eine Vielzahl von Messungen mit verschiedensten analytischen Methoden an der Justus-Liebig Universität in Gießen.

Ich danke Jörn Kulisch für die Einführung in die Kathodenherstellung und in den Bau von Lithium-Schwefel Batterien.

Alexander Schmidt danke ich für viele erkenntnisreiche Gespräche, die Kaffeepausen und

ein immer offenes Ohr.

Bei Sven Leuthner bedanke ich mich für den freundschaftlichen Umgang und seine Unterstützung im Labor und in administrativen Angelegenheiten.

Dem gesamten BELLA-Team, namentlich, Balasz Berkes, Anna Jozwiuk, Rihab Al-Salman, Fernanda Marzano, Barbara Michalak, Stefan Sedlmaier und Aleksandr Kondrakov möchte ich einen großen Dank aussprechen für die vielfältige Unterstützung und die tollen Gespräche während meiner gesamten Zeit am BELLA.

Als Letztes möchte ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken, die mich immer, sowohl seelisch als auch moralisch unterstützt und auf meinem Weg motiviert und bestärkt haben.

7. Literaturverzeichnis

- [1] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, 334(6058):928–935, 2011.
- [2] M. Armand and J.-M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451(7179):652–657, 2008.
- [3] R. Van Noorden. The rechargeable revolution: A better battery. *Nature*, 507(7490):26–28, 2014.
- [4] Batteries for Electric Cars - Challenges, Opportunities and the Outlook to 2020. Technical report, The Boston Consulting Group, 2015.
- [5] N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, and P. G. Bruce. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(40):9994–10024, 2012.
- [6] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and 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.
- [7] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, and Y.-S. Su. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Reviews*, 114(23):11751–11787, 2014.
- [8] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review. *Chemical Communications*, 49(90):10545–10562, 2013.
- [9] C. Scherr. Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur. Karlsruher Institut für Technologie, PhD Thesis, Seiten 5–15, 2014.
- [10] M. Winter, J. Besenhard, M. Spahr, and P. Novak. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 10(10):725–763, 1998.

- [11] G.-A. Nazri and G. Pistola. *Lithium Batteries – Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Seite 10, 2004.
- [12] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. 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.
- [13] K. Ozawa. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Seiten 5–6, 2010.
- [14] G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, and Y. Cui. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nature Nanotechnology*, 9(8):618–623, 2014.
- [15] A. Jossen and W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Reichardt Verlag, 2006.
- [16] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 23(42):4828–4850, 2011.
- [17] P. G. Bruce. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 179(21-26):752–760, 2008.
- [18] J. B. Goodenough and Y. Kim. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3):587–603, 2010.
- [19] K. Ozawa. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Seiten 11–12, 2010.
- [20] C. N. Zaheena, C. Nithya, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, and S. Gopukumar. Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of $\text{LiMg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ for lithium rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 54(10):2877–2882, 2009.
- [21] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 . *Materials Research Bulletin*, 19(2):179–187, 1984.
- [22] J. B. Goodenough. Cathode materials: A personal perspective. *Journal of Power Sources*, 174(2):996–1000, 2007.
- [23] S.-T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai. Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped LiMn_2O_4 Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(5):A482–A489, 2001.

- [24] A. K. Padhi. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4):1188–1194, 1997.
- [25] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, and J. B. Goodenough. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(2):269–284, 2011.
- [26] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, and J. Jamnik. Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(3):A607–A610, 2005.
- [27] R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, and M. Winter. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(5):481–496, 2013.
- [28] T. Ohzuku and R. J. Brodd. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2):449–456, 2007.
- [29] T. Nonaka, C. Okuda, Y. Seno, K. Koumoto, and Y. Ukyo. X-ray absorption study on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 34(4):859–862, 2008.
- [30] M. Anderman. The Tesla Battery Report. Technical report, Advanced Automotive Batteries, 2014.
- [31] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, and K. Amine. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nature Materials*, 8(4):320–324, 2009.
- [32] N. Yabuuchi and T. Ohzuku. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119-121:171–174, 2003.
- [33] J. O. Besenhard and R. A. Huggins. Lithium Alloy Anodes. In *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.
- [34] A. F. Hollemann and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 102. Auflage, Seiten 923–924, 2007.
- [35] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 163(2):1003–1039, 2007.
- [36] J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *Journal of Power Sources*, 68(1):87–90, 1997.

- [37] M. Winter and J. O. Besenhard. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*, 45(1-2):31–50, 1999.
- [38] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui. In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres. *Nano Letters*, 13(2):758–764, 2013.
- [39] C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider, and J. Janek. Toward silicon anodes for next-generation lithium ion batteries: a comparative performance study of various polymer binders and silicon nanopowders. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(15):7299–7307, 2013.
- [40] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, and G. Yushin. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 9(4):353–358, 2010.
- [41] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, and Y. Cui. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Letters*, 11(7):2949–2954, 2011.
- [42] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, and Y. Cui. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano Letters*, 9(9):3370–3374, 2009.
- [43] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3(1):31–35, 2008.
- [44] H. Jia, P. Gao, J. Yang, J. Wang, Y. Nuli, and Z. Yang. Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material. *Advanced Energy Materials*, 1(6):1036–1039, 2011.
- [45] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao, and Y. Cui. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology*, 9(3):187–192, 2014.
- [46] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407(6803):496–499, 2000.
- [47] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, and J. Chen. Template-Directed Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 20(3):667–681, 2008.
- [48] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. H. Hardwick, and J.-M. Tarascon. Li – O₂ and Li – S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11(1):19–29, 2012.

- [49] S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Barde, P. Novak, and P. G. Bruce. Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 133(20):8040–8047, 2011.
- [50] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, and A. C. Luntz. Solvents’ Critical Role in Nonaqueous Lithium-Oxygen Battery Electrochemistry. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(10):1161–1166, 2011.
- [51] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, and P. G. Bruce. A reversible and higher-rate Li–O₂ battery. *Science*, 337(6094):563–566, 2012.
- [52] Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, and Y. Shao-Horn. Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 132(35):12170–12171, 2010.
- [53] J. Xiao, D. Mei, X. Li, W. Xu, D. Wang, G. L. Graff, W. D. Bennett, Z. Nie, L. V. Saraf, I. A. Aksay, J. Liu, and J.-G. Zhang. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium–Air Battery Electrode. *Nano Letters*, 11(11):5071–5078, 2011.
- [54] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli. Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective. *Journal of Power Sources*, 196(3):886–893, 2011.
- [55] L. Chen and L. L. Shaw. Recent advances in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 267:770–783, 2014.
- [56] J. M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414:359–367, 2001.
- [57] D. Herbert and J. Ulam. Electric dry cells and storage batteries, US3043896 A, 1962.
- [58] X. Ji and L. F. Nazar. Advances in Li–S batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44):9821–9826, 2010.
- [59] V. S. Kolosnitsyn and E. V. Karaseva. Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(5):506–509, 2008.
- [60] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, and R. White. A Mathematical Model for a Lithium–Sulfur Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(8):A576–A582, 2008.
- [61] S. S. Zhang. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources*, 231:153–162, 2013.

- [62] H. Yamin and E. Peled. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. *Journal of Power Sources*, 9(3):281–287, 1983.
- [63] H. Yamin. Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(5):1045–1048, 1988.
- [64] D. Zheng, X. Zhang, J. Wang, D. Qu, X. Yang, and D. Qu. Reduction mechanism of sulfur in lithium–sulfur battery: From elemental sulfur to polysulfide. *Journal of Power Sources*, 301:312–316, 2016.
- [65] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Lepetre, S. Patoux, and F. Alloin. Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Analytical Chemistry*, 84:3973–3980, 2012.
- [66] Y. Li, H. Zhan, S. Liu, K. Huang, and Y. Zhou. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *Journal of Power Sources*, 195(9):2945–2949, 2010.
- [67] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, and J. Janek. Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *Journal of Power Sources*, 259:289–299, 2014.
- [68] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, and S. E. Mochalov. A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 196(3):1478–1482, 2011.
- [69] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, and Y. Cui. High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(37):15387–15394, 2012.
- [70] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(11):A1969–A1976, 2004.
- [71] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, and J. Affinito. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8):A694–A702, 2009.
- [72] X. Liang, C. Y. Kwok, F. Lodi-Marzano, Q. Pang, M. Cuisinier, H. Huang, C. J. Hart, D. Houtarde, K. Kaup, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, and L. F. Nazar. Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “Goldilocks” Principle. *Advanced Energy Materials*, 1501636, 2015.

- [73] H. Nagata and Y. Chikusa. A lithium sulfur battery with high power density. *Journal of Power Sources*, 264:206–210, 2014.
- [74] B. Meyer. Elemental sulfur. *Chemical Reviews*, 76(3):367–388, 1976.
- [75] C. Liang, N. J. Dudney, and J. Y. Howe. Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chemistry of Materials*, 21(19):4724–4730, 2009.
- [76] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I. R. Gentle, and G. Q. Lu. Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33):9382–9394, 2013.
- [77] X. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials*, 8(6):500–506, 2009.
- [78] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45):18510–18513, 2012.
- [79] M. Oschatz, L. Borchardt, K. Pinkert, S. Thieme, M. R. Lohe, C. Hoffmann, M. Benusch, F. M. Wissler, C. Ziegler, L. Giebeler, M. H. Rummeli, J. Eckert, A. Eychmüller, and S. Kaskel. Hierarchical Carbide-Derived Carbon Foams with Advanced Mesoporous Structure as a Versatile Electrochemical Energy-Storage Material. *Advanced Energy Materials*, 4:1300645, 2014.
- [80] M. Oschatz, J. T. Lee, H. Kim, W. Nickel, L. Borchardt, W. I. Cho, C. Ziegler, S. Kaskel, and G. Yushin. Micro- and mesoporous carbide-derived carbon prepared by a sacrificial template method in high performance lithium sulfur battery cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(41):17649–17654, 2014.
- [81] Y. Yang, G. Zheng, and Y. Cui. Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 42(7):3018–3032, 2013.
- [82] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, and Y. Cui. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Letters*, 11(10):4462–4467, 2011.
- [83] M. Barghamadi, A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, M. Musameh, R. J. Rees, and T. Rüter. Lithium–sulfur batteries—the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution? *Energy & Environmental Science*, 7(12):3902–3920, 2014.
- [84] N. Azimi, Z. Xue, N. D. Rago, C. Takoudis, M. L. Gordin, J. Song, D. Wang, and Z. Zhang. Fluorinated Electrolytes for Li-S Battery: Suppressing the Self-Discharge

- with an Electrolyte Containing Fluoroether Solvent. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(1):A64–A68, 2014.
- [85] H. Ryu, H. Ahn, K. Kim, J. Ahn, J. Lee, and E. Cairns. Self-discharge of lithium–sulfur cells using stainless-steel current-collectors. *Journal of Power Sources*, 140(2):365–369, 2005.
- [86] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(2):513–537, 2014.
- [87] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dolle, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochimica Acta*, 51(25):5334–5340, 2006.
- [88] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, and J.-G. Zhang. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 135(11):4450–4456, 2013.
- [89] D. Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89(2):206–218, 2000.
- [90] Y. V. Mikhaylik. Electrolytes for lithium sulfur cells, US7358012 B2, 2008.
- [91] S. S. Zhang. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 70:344–348, 2012.
- [92] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, and X. Hong. Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 246:840–845, 2014.
- [93] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, and 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.
- [94] Y. Fu and A. Manthiram. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *RSC Advances*, 2(14):5927–5929, 2012.
- [95] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruna. Yolk–Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(44):16736–16743, 2013.

- [96] F. Lodi-Marzano, S. Leuthner, H. Sommer, T. Brezesinski, and J. Janek. High-Performance Lithium-Sulfur Batteries using Yolk-Shell Type Sulfur-Silica Nanocomposite Particles with Raspberry-Like Morphology. *Energy Technology*, 3:830–833, 2015.
- [97] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, and Y. Cui. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nature Communications*, 4:1331, 2013.
- [98] C.-S. Kim, A. Guerfi, P. Hovington, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Vijn, M. Armand, and K. Zaghib. Importance of open pore structures with mechanical integrity in designing the cathode electrode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 241:554–559, 2013.
- [99] A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, Y.-E. Sung, K. Char, and J. Pyun. Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li-S Batteries. *ACS Macro Letters*, 3(3):229–232, 2014.
- [100] B. Duan, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Z. Yu, H. Zhao, J. Qiu, and Y. Yang. Carbyne polysulfide as a novel cathode material for lithium/sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(42):13261–13267, 2013.
- [101] W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. Yoon, A. G. Simmonds, H. J. Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. J. Wie, N. A. Nguyen, B. W. Guralnick, J. Park, A. Somogyi, P. Theato, M. E. Mackay, Y.-E. Sung, K. Char, and J. Pyun. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry*, 5(6):518–524, 2013.
- [102] J. Wang, J. Yang, J. Xie, and N. Xu. A Novel Conductive Polymer-Sulfur Composite Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 14(13-14):963–965, 2002.
- [103] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, A. Andresen, and M. R. Buchmeiser. Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, 23(22):5024–5028, 2011.
- [104] A.-H. Lu and F. Schüth. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. *Advanced Materials*, 18(14):1793–1805, 2006.
- [105] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, and L. A. Archer. Porous Hollow Carbon@Sulfur Composites for High-Power Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 123(26):6026–6030, 2011.

- [106] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, E. J. Cairns, and 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.
- [107] H.-J. Peng, T.-Z. Hou, Q. Zhang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, M.-Q. Guo, Z. Yuan, L.-Y. He, and F. Wei. Strongly Coupled Interfaces between a Heterogeneous Carbon Host and a Sulfur-Containing Guest for Highly Stable Lithium-Sulfur Batteries: Mechanistic Insight into Capacity Degradation. *Advanced Materials Interfaces*, 1(7):1400227, 2014.
- [108] L. L. Hench and J. K. West. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1):33–72, 1990.
- [109] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical report. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8):1739–1758, 1994.
- [110] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und Kolloidchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Seiten 190–221, 1994.
- [111] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 45(20):3216–3251, 2006.
- [112] W. Li and D. Zhao. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications*, 49(10):943–946, 2013.
- [113] K. Nakanishi. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation. *Journal of Porous Materials*, 4:67–112, 1997.
- [114] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, and S. H. Joo. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(33):7960–7968, 2000.
- [115] K. Nakanishi and N. Tanaka. Sol–Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(9):863–873, 2007.
- [116] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, and C. H. Ko. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2):292–301, 2000.

- [117] P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures. *Langmuir*, 18(5):1550–1560, 2002.
- [118] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, and M. Antonietti. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon. *Advanced Materials*, 22(1):87–92, 2010.
- [119] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, and M. Antonietti. Functional Carbon Materials from Ionic Liquid Precursors. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213:1132–1145, 2012.
- [120] J. Yuan, C. Giordano, and M. Antonietti. Ionic Liquid Monomers and Polymers as Precursors of Highly Conductive, Mesoporous, Graphitic Carbon Nanostructures. *Chemistry of Materials*, 22(17):5003–5012, 2010.
- [121] A. F. Hollemann and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 102. Auflage, Seiten 864–866, 2007.
- [122] A. Chen, Y. Yu, H. Lv, Y. Wang, S. Shen, Y. Hu, B. Li, Y. Zhang, and J. Zhang. Thin-walled, mesoporous and nitrogen-doped hollow carbon spheres using ionic liquids as precursors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4):1045–1047, 2013.
- [123] X. Wang and S. Dai. Ionic liquids as versatile precursors for functionalized porous carbon and carbon-oxide composite materials by confined carbonization. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(37):6664–6668, 2010.
- [124] D. Hulicova, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, and M. Kodama. Supercapacitors Prepared from Melamine-Based Carbon. *Chemistry of Materials*, 17(5):1241–1247, 2005.
- [125] S. C. Roy, A. W. Harding, A. E. Russell, and K. E. Thomas. Spectroelectrochemical Study of the Role Played by Carbon Functionality in Fuel Cell Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(7):2323–2328, 1997.
- [126] N. P. Wickramaratne, J. Xu, M. Wang, L. Zhu, L. Dai, and M. Jaroniec. Nitrogen enriched porous carbon spheres: Attractive materials for supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption. *Chemistry of Materials*, 26(9):2820–2828, 2014.
- [127] H. J. Burch, J. A. Davies, E. Brown, L. Hao, S. A. Contera, N. Grobert, and J. F. Ryan. Electrical conductance and breakdown in individual multiwalled nanotubes. *Applied Physics Letters*, 89(14):143110, 2006.

- [128] J. P. Paraknowitsch, B. Wienert, Y. Zhang, and A. Thomas. Intrinsically Sulfur- and Nitrogen-Co-doped Carbons from Thiazolium Salts. *Chemistry - A European Journal*, 18(48):15416–15423, 2012.
- [129] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45(8):1686–1695, 2007.
- [130] J. Maire and J. Mering. *Graphitization of Soft Carbons*. Marcel Dekker, Chemistry and Physics of Carbon, Seiten 125–190, 1970.
- [131] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11):1276–1291, 2007.
- [132] F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126, 1970.
- [133] M. Kunowsky, A. Garcia-Gomez, V. Barranco, J.M. Rojo, J. Ibanez, J. D. Carruthers, and A. Linares-Solano. Dense carbon monoliths for supercapacitors with outstanding volumetric capacitances. *Carbon*, 68:553–562, 2014.
- [134] D. Carriazo, F. Pico, M. C. Gutierrez, F. Rubio, J. M. Rojo, and F. del Monte. Block-Copolymer assisted synthesis of hierarchical carbon monoliths suitable as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20(4):773–780, 2010.
- [135] C. T. S. Campbell, J. Affinito, and T. E. Kelley. Porous Structures for Energy Storage Devices, 20110206992 A1, 2011.
- [136] W. F. Wilkening, C. T. S. Campbell, and S. V. Brunside. Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur, 2011059361 A1, 2011.
- [137] M. Hagen, S. Dörfler, P. Fanz, T. Berger, R. Speck, J. Tübke, H. Althues, M. J. Hoffmann, C. Scherr, and S. Kaskel. Development and costs calculation of lithium–sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes. *Journal of Power Sources*, 224:260–268, 2013.
- [138] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maca, D. Gerber, and J. Tübke. Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells. *Advanced Energy Materials*, 5:1401986, 2015.
- [139] J. Gao and H. D. Abruna. Key Parameters Governing the Energy Density of Rechargeable Li/S Batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5):882–885, 2014.

- [140] N. Ding, S. W. Chien, T. S. A. Hor, Z. Liu, and Y. Zong. Key parameters in design of lithium sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 269:111–116, 2014.
- [141] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, and X. P. Gao. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy & Environmental Science*, 3(10):1531–1537, 2010.
- [142] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, and L. F. Nazar. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(15):3591–3595, 2012.
- [143] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J.-G. Zhang, B. Schwenzer, and J. Liu. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41):16603–16610, 2011.
- [144] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, and X. Zhang. Encapsulating sulfur into hierarchically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries. *Chemistry - A European Journal*, 19(3):1013–1019, 2013.
- [145] D. Lv, J. Zheng, Q. Li, X. Xie, S. Ferrara, Z. Nie, L. B. Mehdi, N. D. Browning, J.-G. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, and J. Xiao. High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries: Challenges of Thick Sulfur Cathodes. *Advanced Energy Materials*, 5(16):1402290, 2015.
- [146] J. T. Lee, Y. Zhao, S. Thieme, H. Kim, M. Oschatz, L. Borchardt, A. Magasinski, W.-I. Cho, S. Kaskel, and G. Yushin. Sulfur-infiltrated micro- and mesoporous silicon carbide-derived carbon cathode for high-performance lithium sulfur batteries. *Advanced Materials*, 25(33):4573–4579, 2013.
- [147] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, and A. Garsuch. Li-S Cathodes with Extended Cycle Life by Sulfur Encapsulation in Disordered Micro-Porous Carbon Powders. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(5):A657–A662, 2014.
- [148] J. Song, T. Xu, M. L. Gordin, P. Zhu, D. Lv, Y.-B. Jiang, Y. Chen, Y. Duan, and D. Wang. Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(9):1243–1250, 2014.
- [149] P. Strubel, S. Thieme, T. Biemelt, A. Helmer, M. Oschatz, J. Brückner, H. Althues, and S. Kaskel. ZnO Hard Templating for Synthesis of Hierarchical Porous Carbons with Tailored Porosity and High Performance in Lithium-Sulfur Battery. *Advanced Functional Materials*, 25(2):287–297, 2015.

- [150] T. Xu, J. Song, M. L. Gordin, H. Sohn, Z. Yu, S. Chen, and D. Wang. Mesoporous Carbon–Carbon Nanotube–Sulfur Composite Microspheres for High-Areal-Capacity Lithium–Sulfur Battery Cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(21):11355–11362, 2013.
- [151] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong, and 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.
- [152] J. Kulisch, H. Sommer, T. Brezesinski, and J. Janek. Simple cathode design for Li–S batteries: cell performance and mechanistic insights by in operando X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(35):18765–71, 2014.
- [153] J. Brückner, S. Thieme, H. T. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, and S. Kaskel. Lithium–sulfur batteries: Influence of C-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance. *Journal of Power Sources*, 268:82–87, 2014.
- [154] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange, and S. Kaskel. Carbon-Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability. *Advanced Functional Materials*, 24(9):1284–1289, 2014.
- [155] M. Hagen, P. Fanz, and J. Tübke. Cell energy density and electrolyte/sulfur ratio in Li–S cells. *Journal of Power Sources*, 264:30–34, 2014.
- [156] S. Zhang. Improved Cyclability of Liquid Electrolyte Lithium/Sulfur Batteries by Optimizing Electrolyte/Sulfur Ratio. *Energies*, 5(12):5190–5197, 2012.
- [157] J. Zheng, D. Lv, M. Gu, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu, and J. Xiao. How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries? *Journal of the Electrochemical Society*, 160(11):A2288–A2292, 2013.
- [158] C. Zu, Y. Fu, and A. Manthiram. Highly reversible Li/dissolved polysulfide batteries with binder-free carbon nanofiber electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(35):10362–10367, 2013.
- [159] Y. V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, and J. Affinito. High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions. *ECS Transactions*, 25(35):23–34, 2010.
- [160] S. Evers, T. Yim, and 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.

- [161] X. Tao, J. Wang, Z. Ying, Q. Cai, G. Zheng, Y. Gan, H. Huang, Y. Xia, C. Liang, W. Zhang, and Y. Cui. Strong Sulfur Binding with Conducting Magnéli-Phase $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Nanomaterials for Improving Lithium–Sulfur Batteries. *Nano Letters*, 14(9):5288–5294, 2014.
- [162] F. Sun, J. Wang, H. Chen, W. Li, W. Qiao, D. Long, and L. Ling. High efficiency immobilization of sulfur on nitrogen-enriched mesoporous carbons for Li-S batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12):5630–5638, 2013.
- [163] P. Zhu, J. Song, D. Lv, D. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, T. Wu, and Y. Chen. Mechanism of Enhanced Carbon Cathode Performance by Nitrogen Doping in Lithium–Sulfur Battery: An X-ray Absorption Spectroscopic Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(15):7765–7771, 2014.
- [164] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chemistry of Materials*, 9(2):609–615, 1997.
- [165] C. J. Hart, M. Cuisinier, X. Liang, D. Kundu, A. Garsuch, and L. F. Nazar. Rational design of sulphur host materials for Li-S batteries: correlating lithium polysulphide adsorptivity and self-discharge capacity loss. *Chemical Communications*, 51(12):2308–2311, 2015.
- [166] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9):1379–1389, 1999.
- [167] M. Groenewolt and M. Antonietti. Synthesis of g- C_3N_4 Nanoparticles in Mesoporous Silica Host Matrices. *Advanced Materials*, 17(14):1789–1792, 2005.
- [168] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41):4893–4908, 2008.
- [169] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, and J. Qiu. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g- C_3N_4 nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. *Scientific Reports*, 3:1943, 2013.
- [170] B. V. Lotsch and W. Schnick. Thermal Conversion of Guanylurea Dicyanamide into Graphitic Carbon Nitride via Prototype CN_x Precursors. *Chemistry of Materials*, 17:3976–3982, 2005.
- [171] A. Jozwiuk, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium–sulfur batteries with practical mass loadings

- Simple design competes with complex cathode architecture. *Journal of Power Sources*, 296:454–461, 2015.
- [172] G. M. Veith, L. Baggetto, L. A. Adamczyk, B. Guo, S. S. Brown, X.-G. Sun, A. A. Albert, J. R. Humble, C. E. Barnes, M. J. Bojdys, S. Dai, and N. J. Dudney. Electrochemical and Solid-State Lithiation of Graphitic C_3N_4 . *Chemistry of Materials*, 25(3):503–508, 2013.
- [173] J. Liu, W. Li, L. Duan, X. Li, L. Ji, Z. Geng, K. Huang, L. Lu, L. Zhou, Z. Liu, W. Chen, L. Liu, S. Feng, and Y. Zhang. A Graphene-like Oxygenated Carbon Nitride Material for Improved Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries. *Nano Letters*, 15(8):5137–5142, 2015.
- [174] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui, and 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.
- [175] S. Walus, C. Barchasz, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaim, J.-C. Lepretre, and F. Alloin. New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chemical Communications*, 49(72):7899–7901, 2013.
- [176] N. A. Canas, S. Wolf, N. Wagner, and K. A. Friedrich. In-situ X-ray diffraction studies of lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 226:313–319, 2013.
- [177] C. Villevieille and P. Novak. A metastable β -sulfur phase stabilized at room temperature during cycling of high efficiency carbon fibre-sulfur composites for Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(42):13089–13092, 2013.
- [178] M. A. Lowe, J. Gao, and H. D. Abruna. Mechanistic insights into operational lithium-sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. *RSC Advances*, 4(35):18347–18353, 2014.
- [179] A. Schröder, J. Fleig, D. Gryaznov, J. Maier, and W. Sitte. Quantitative model of electrochemical Ostwald ripening and its application to the time-dependent electrode potential of nanocrystalline metals. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(25):12274–12280, 2006.
- [180] A. Stein, B. E. Wilson, and S. G. Rudisill. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials-chemical applications of inverse opals. *Chemical Society Reviews*, 42(7):2763–2803, 2013.

- [181] C. Reitz, P. M. Leufke, H. Hahn, and T. Brezesinski. Ordered Mesoporous Thin Film Ferroelectrics of Biaxially Textured Lead Zirconate Titanate (PZT) by Chemical Solution Deposition. *Chemistry of Materials*, 26(6):2195–2202, 2014.
- [182] A. Stein. Sphere templating methods for periodic porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45:227–239, 2001.
- [183] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1):62–69, 1968.
- [184] L. Miao, W. Wang, K. Yuan, Y. Yang, and A. Wang. A lithium–sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: a binder-free carbon fiber cloth–sulfur material. *Chemical Communications*, 50(87):13231–13234, 2014.
- [185] J. Song, Z. Yu, T. Xu, S. Chen, H. Sohn, M. Regula, and D. Wang. Flexible freestanding sandwich-structured sulfur cathode with superior performance for lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(23):8623–8627, 2014.
- [186] Z. Yuan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-Y. Liu, D.-W. Wang, X.-B. Cheng, and Q. Zhang. Hierarchical Free-Standing Carbon-Nanotube Paper Electrodes with Ultrahigh Sulfur-Loading for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(39):6105–6112, 2014.
- [187] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095–14107, 2000.
- [188] K. S. W. Sing, D. H. Everett, A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Technical report. *Pure and Applied Chemistry*, 57:603–619, 1985.
- [189] R. Valiullin, S. Naumov, J. Galvosas, J. Kärger, H.-J. Woo, F. Porcheron, and P. A. Monson. Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature*, 443:965–968, 2006.
- [190] B. Lindlar. Synthese und Modifizierung großporiger M41S-Materialien. Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, PhD Thesis, Seite 30, 2001.

A. Appendix

A.1. Experimentelle Grundlagen

Zur Untersuchung von Materialien im Hinblick auf den Einsatz in Batterien ist möglichst präzise Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften notwendig. Im Folgenden werden die zur Aufklärung verwendeten Charakterisierungsmethoden und ihre theoretischen Grundlagen in Kürze vorgestellt.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie können strukturelle Informationen aus kristallinen Materialien gewonnen werden. Hierdurch ist es möglich kristalline Phasen zu identifizieren und Aussagen über Partikelgröße und Kristallinität der Probe zu treffen. Des Weiteren können durch die sogenannte Rietveld-Verfeinerung detaillierte Informationen über Abstände und Ordnung der Atome im Kristallgitter erhalten werden. Das Phänomen, welches der Methode zugrunde liegt, ist Beugung von elektromagnetischer Strahlung an einem Gitter. Beugung tritt dann auf, wenn die Abstände in einem periodischen Gitter sich in der gleichen Größenordnung befinden wie die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Ein Kristall zeichnet sich durch seine dreidimensionale, periodische Gitterstruktur aus, welche zueinander parallele Ebenen mit gleichem Abstand enthält. Diese Ebenen werden als Netzebenen bezeichnet. Trifft Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter, so kann diese an den Netzebenen gebeugt werden. In Abhängigkeit des Einstrahlwinkels und des Abstands der Netzebenen kommt es zu Verstärkung (konstruktive Interferenz), sowie zur Auslöschung (destruktive Interferenz) der Wellen. Die zur Detektion der Signale notwendigen Bedingungen der konstruktiven Interferenz werden durch die Braggsche Gleichung beschrieben.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (\text{A.1})$$

Abbildung A.1 verdeutlicht die notwendige Bedingung für den Fall der konstruktiven Interferenz. Ein Signal entsteht durch die Beugung an einer bestimmten Netzebenen-schar, welche über die Millerschen Indizes eindeutig definiert ist. Diese bestehen aus drei ganzzahligen Indizes h , k und l , die eine spezifische Ebene im realen Raum bezeichnen.

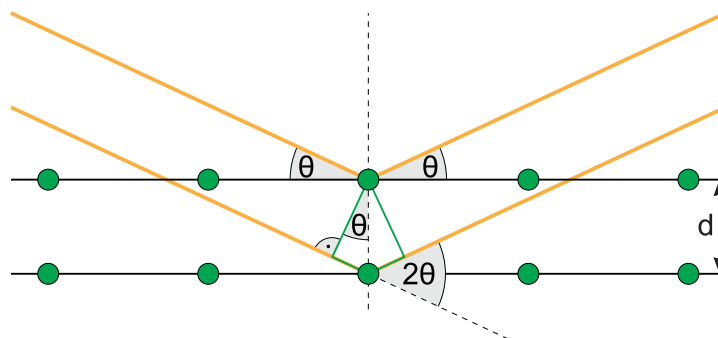


Abbildung A.1.: Erfüllung der Bragg'schen Bedingung für den Fall der konstruktiven Interferenz.

Jede Schar von Netzebenen (hkl) repräsentiert dabei einen Punkt oder Ortsvektor im reziproken Gitter. Der Gittervektor \vec{g}_{hkl} steht senkrecht auf der zugehörigen Netzebene und steht in folgendem Zusammenhang zum *Netzebenenabstand* d_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{g}_{hkl}|} \quad (\text{A.2})$$

Das Auftreten von bestimmten Netzebenen, der Netzebenenabstand und die Symmetrie des Gitters sind charakteristisch für ein kristallines Material. Die Messungen wurden an einem PANalytical X'Pert PRO und einem Bruker D8 Pulverdiffraktometer unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,1541$ nm), sowie an der Synchrotronquelle ANKA an der PDIFF Beamline ($\lambda = 0,0729$ nm) mit einem Pilatus 300 k Detektor durchgeführt. Zur Bestimmung der Kristallgröße wurde die Scherrer-Gleichung verwendet.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (\text{A.3})$$

In dieser ist d_{hkl} die *Kristallgröße*, λ die *Wellenlänge der Röntgenstrahlung*, β die *integrale Breite des Reflexes* (in rad), Θ der *Beugungswinkel* des Reflexes sowie K der *Formfaktor*.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode, welcher der äußere photoelektrische Effekt zugrunde liegt. Dieser beschreibt das Phänomen, dass Materie bei Exposition mit elektromagnetischer Strahlung Elektronen emittiert. Diese werden als Photoelektronen bezeichnet. Die kinetische Energie (E_{kin}) der emittierten Photoelektronen setzt sich, in erster Näherung zusammen aus der *Energie der einfallenden*

Photonen $h\nu$, abzüglich der *Bindungsenergie des Elektrons im gebundenen Ausgangszustand* (E_B) und der *Austrittsarbeit* Φ .

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi \quad (\text{A.4})$$

Unter Verwendung von monochromatischer Strahlung und bekannter Austrittsarbeit des Materials können durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen Informationen über Bindungszustände erhalten werden. Hierdurch kann die chemische Zusammensetzung eines Materials bestimmt und die Art der chemischen Bindungszustände untersucht werden. Die Analysen erfolgten an einem Photoelektronenspektrometer vom Typ VersaProbe PHI 5000 Scanning ESCA Microprobe der Firma Physical Electronics, ausgerüstet mit einer monochromatischen Al-K α -Quelle und einem hemisphärischen Elektronenenergie-Analysator. Das C 1s-Signal bei 284,8 eV wurde als Energierferenz für die Aufladungskorrektur genutzt.

Schwingungsspektroskopie

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Anregung von Rotations- und Schwingungszuständen durch Einwirken elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich. Die Anzahl der Schwingungen eines gewinkelten Moleküls berechnet sich mit $3N - 6$, wobei N der *Anzahl der Atome* entspricht. Für lineare Moleküle ist die Berechnung $3N - 5$, da diese nur zwei Schwingungsachsen besitzen. Es können grundsätzlich zwei Arten von Schwingungen unterschieden werden, die Valenz- und die Deformationsschwingungen. Valenzschwingungen sind Streckschwingungen entlang einer Bindungsachse, während Deformationsschwingungen mit einer Änderung des Bindungswinkels zwischen den Atomen einhergehen. Die Schwingungsfrequenzen für ein zweiatomiges Molekül können, unter Verwendung des Morse-Potentials bestimmt werden (Gleichung A.5).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \left(\frac{1}{m_1 + m_2} \right)} \quad (\text{A.5})$$

Hierbei sind m_1 und m_2 die *Atommassen*, f die *Kraftkonstante* und $\tilde{\nu}$ die *Schwingungsfrequenz*. Voraussetzung für eine infrarotaktive Schwingung ist ein induzierbares Dipolmoment. In dieser Arbeit wurde die Technik FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie) zur Detektion und Charakterisierung von g-C₃N₄ verwendet. Hierfür wurde ein Gerät des Typs Bruker IFS 25 FTIR genutzt.

Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine Methode, die sich die inelastische Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern zunutze macht, um Informationen über Struktur und Kristallinität zu erhalten. Der Raman-Effekt beschreibt das Verhalten von Molekülen, die bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht, neben Photonen der eingestrahnten Wellenlänge, auch Photonen mit höherer und niedrigerer Wellenlänge streuen. Bei Auftreffen eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ kann dieses durch ein Molekül sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden. Für den ersten Fall ändert sich die Energie des gestreuten Photons nicht und es wird Rayleigh-Streuung beobachtet. Bei inelastischer Streuung kommt es zu Wechselwirkungen mit einem Schwingungszustand, die zu einer Änderung der Energie des gestreuten Photons führen. Hierbei werden zwei Prozesse unterschieden. Trifft ein Photon mit der Energie E_0 auf ein Molekül, welches sich im Schwingungsgrundzustand befindet, so kann das Photon einen Teil seiner Energie übertragen und das Molekül in einen höheren Schwingungszustand anregen. Die Energie des gestreuten Photons ist um die Energiedifferenz der Schwingungszustände $E = E_0 - h\nu_s$ reduziert und kann als Stokes-Linie detektiert werden. Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Schwingungszustand, so kann es unter Abgabe der Energie an das gestreute Photon in den Schwingungsgrundzustand relaxieren. Dessen Energie $E = E_0 + h\nu_s$ ist dann um den entsprechenden Energiebetrag erhöht und als Anti-Stokes-Linie sichtbar. In der Ramanspektroskopie werden häufig die Stokes-Linien analysiert, da die Signale aufgrund der Boltzmann-Statistik, intensiver sind als die Anti-Stokes-Linien. In dieser Arbeit wurde die Ramanspektroskopie zur Charakterisierung der Matrixmaterialien auf Kohlenstoffbasis verwendet, da je nach Morphologie und Bindungsverhältnissen typische Banden beobachtet werden können. Ferrari *et al.* entwickelten ein Modell, welches basierend auf den unterschiedlichen Schwingungszustandsdichten in graphitischem Kohlenstoff, nanokristallinem Graphit und amorphem Kohlenstoff, Aussagen über die Materialeigenschaften zulässt.[187] Grundlage ist die Analyse der G- und D-Banden. Die G-Mode (engl. *graphite*) wird durch die Streckerschwingungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome hervorgerufen ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), während die D-Mode (engl. *disorder*) auf die Atmungsschwingungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atome im Gerüst zurückzuführen ist ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$). Je nach Hybridisierung der Kohlenstoffatome (sp^2 oder sp^3) und der Konzentration an strukturellen Defekten verändern sich die G- und D-Mode in Position und Intensität. Dies ist charakteristisch für die jeweilige Kohlenstoff-Modifikation, sodass die Analyse der G- und D-Banden Aussagen über die Beschaffenheit einer Probe zulässt. Eine wichtige Kenngröße ist dabei das Intensitätsverhältnis I^D/I^G . Bei graphitischem Kohlenstoff liegt das Intensitätsverhältnis unterhalb von 0,25. Für nanokristallinen Graphit und insbesondere amorphem Kohlenstoff ist I^D/I^G aufgrund der wachsenden Defektdichte erhöht ($\gg 1$).[132] Zur Untersuchung wurde ein SENTERRA dispersives Raman-Mikroskop mit integriertem

Spektrometer der Firma Bruker Optik GmbH verwendet. Die Messungen wurden mit einem Olympus MPlan N50X Objektiv bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 532$ nm durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine Methode, die auf der Wechselwirkung von Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich mit Materie beruht. Bei dieser Wechselwirkung kommt es zur Anregung elektronischer Zustände, wobei notwendige Voraussetzung die Erfüllung der Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ ist. Insbesondere Moleküle mit π -Elektronen und nichtbindenden Elektronen, aber auch Übergangsmetallkomplexe sind zur Anregung in diesem Spektralbereich geeignet. Anhand von UV/Vis Spektren lassen sich quantitative Aussagen über die Konzentration der zu untersuchten Moleküle treffen. Aus der Extinktion kann über das Lambert-Beersche Gesetz die Konzentration der Substanz berechnet werden (siehe Gleichung A.6).

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda}cd \quad (\text{A.6})$$

Hierbei ist E_{λ} die *Extinktion*, I die *Intensität des transmittierten Lichts*, I_0 die *Intensität des einfallenden Lichts*, ε_{λ} der *molare Absorptionskoeffizient*, c die *Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz* und d die *Weglänge des Strahls* durch die Probe. In dieser Arbeit wurde die UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt, um das Polysulfidadsorptionsverhalten der synthetisierten Materialien zu untersuchen. Es wurde ein Gerät des Typs Varian Cary 500 verwendet. Für die Messung wurden 50 mg des Materials in ein Gefäß mit 5 ml einer 5 mM Lösung von Li_2S_6 in Tetrahydrofuran gegeben. Nach einer Äquilibrierungszeit von 12 h wurde die relative Konzentration der Polysulfidlösung über die Änderung der Absorption bei einer Wellenlänge von 415 nm bestimmt. Die Adsorptionskapazität der Substanzen wurden nach folgender Formel berechnet.

$$A \left[\frac{\text{gLiPS}}{\text{gKohlenstoff}}\right] = ([\text{LiPS}]_0 - [\text{LiPS}]_r) \cdot V_{\text{Lösung}} \cdot \frac{M_{\text{LiPS}}}{m_{\text{Kohlenstoff}}} \quad (\text{A.7})$$

mit der *Adsorptionskapazität* A , der *Lithiumpolysulfidkonzentration* (hier Li_2S_6) vor Adsorption $[\text{LiPS}]_0$, der *Lithiumpolysulfidkonzentration* nach Adsorption $[\text{LiPS}]_r$, dem *Volumen der Polysulfidlösung* $V_{\text{Lösung}}$, der *molaren Masse der Polysulfidspezies* M_{LiPS} und der *Masse des Kohlenstoffs* $m_{\text{Kohlenstoff}}$.

Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren mit einer Auflösungsgrenze von 10^{-9} m und hoher Schärfentiefe. Die Bilder werden durch Analyse von rückgestreuten Elektroden oder Sekundärelektronen, welche beim Rastern einer Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl emittiert werden, erzeugt. Hierfür ist eine gute elektrische Leitfähigkeit der Probe wichtig, da es ansonsten zur elektrischen Aufladung kommt und die Messung so erschwert wird. Als Probenvorbereitung ist es daher üblich nichtleitende Substanzen mit Gold oder Platin zu beschichten. Es wurde ein Gerät des Typs Zeiss Leo Gemini 1530 verwendet. Die Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 10 und 20 kV.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Art der Elektronenmikroskopie mit einer Auflösungsgrenze unterhalb von 10^{-10} m. Dabei wird eine sehr dünne Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl durchstrahlt. Dieser wird nach Passieren der Probe über ein elektrooptisches Linsensystem gebündelt und mittels einer CCD-Kamera detektiert. Der Bildkontrast entsteht durch die unterschiedliche elastische und inelastische Streuung von Elektronen an Atomen. Zusätzlich wird der Kontrast bei kristallinen Proben durch Beugung der Elektronen am Kristallgitter beeinflusst. Es wurde ein Gerät des Typs FEI Tecnai G2 F20 Super-Twin bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

Porenanalyse

Die Porenanalyse dient der Ermittlung von Porositätskenngrößen, beispielsweise Porengrößenverteilung, mittlerem Porendurchmesser, Porenvolumen und spezifischer Oberfläche. In dieser Arbeit wurden zwei komplementäre Methoden zur Porenanalyse verwendet, die Physisorption und die Porosimetrie.

Physisorption

Die Physisorption ist eine Art der Adsorption, bei der das Adsorbat durch physikalische Kräfte, insbesondere van-der-Waals Kräfte, auf einem Material gebunden wird. Die Adsorptionsenergie liegt dabei im Bereich von 4 - 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mittels Physisorptionsmessungen lassen sich die spezifische Oberfläche und die Porosität einer Substanz bestimmen. Hierzu wird ein definiertes Volumen eines Adsorptivs, in der Regel Stickstoff, bei niedriger Temperatur über eine entgaste und ausgeheizte Probe geleitet. Das adsorbierte Gasvolumen kann dabei aus dem sich einstellenden Druck p , der relativ zum Sättigungsdampfdruck p_0 angegeben wird und dem bekannten Gasvolumen berechnet werden. Das Gasvolumen V wird als Funktion des Relativdrucks p/p_0 bei konstanter Temperatur aufgetragen und als Adsorptionsisotherme bezeichnet.

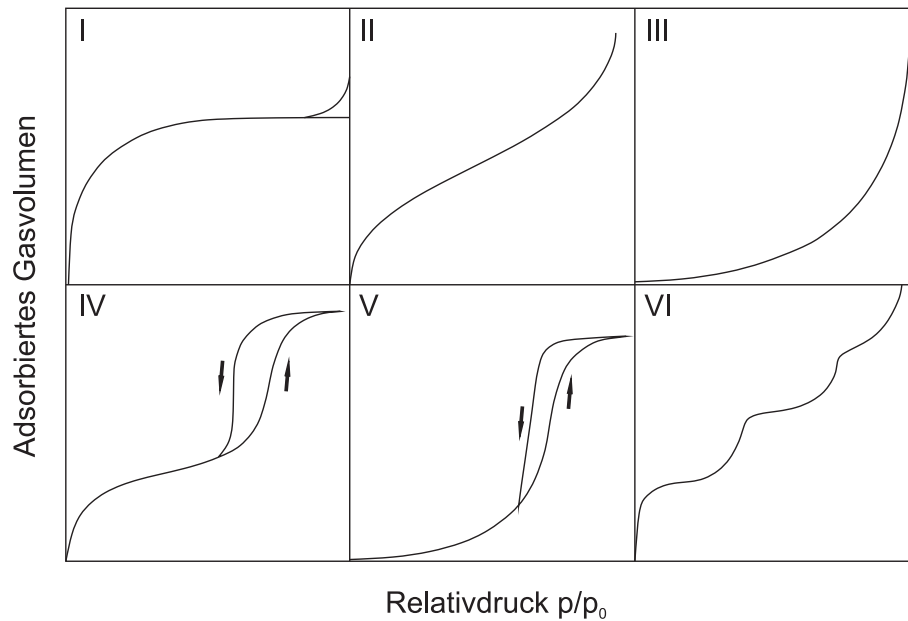


Abbildung A.2.: Einteilung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC. Typ I: Mikroporöse Feststoffe, Typ II: Nichtporöse oder makroporöse Adsorbenten, Typ III: Polare Moleküle an unporösen hydrophoben Oberflächen, Typ IV: Mesoporöse Feststoffe, Typ V: Mischung aus III und IV, Typ VI: Schrittweise Mehrschichten-Adsorption auf gleichförmigen nichtporösen Feststoffen. Entnommen und modifiziert aus [188].

Abbildung A.2 zeigt die Einteilung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC. Form und Verlauf der Isotherme bei Adsorption und Desorption geben Aufschluss über die Art des porösen Materials. In dieser Arbeit wurden mesoporöse Feststoffe mit einer charakteristischen Typ-IV Isotherme untersucht. Der Verlauf der Isotherme mit den damit einhergehenden Prozessen ist in Abbildung A.3 beschrieben. Bei geringen Relativdrücken erfolgt zunächst die Bedeckung der Substratoberfläche mit einer Adsorbat-Monolage. Das adsorbierte Volumen steigt dabei gemäß Langmuir-Modell stark an (siehe Abbildung A.3 a). Die Erhöhung des Relativdrucks führt zu der Adsorption von Multilagen, bei der eine bereits adsorbierte Schicht als Substrat dient (siehe Abbildung A.3 b). Im weiteren Verlauf des Adsorptionsprozesses kommt es zur charakteristischen Kapillarkondensation, die durch einen starken Anstieg des adsorbierten Gasvolumens gekennzeichnet ist. Dem Phänomen der Kapillarkondensation liegt die Abhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit von der Krümmung ihrer Oberfläche zugrunde. Diese wird durch die Kelvinsche Gleichung beschrieben. Bei zunehmender Multilagenadsorption kommt es zur Überlagerung der Adsorbatschichten und zur Bildung eines konkaven Flüssigkeitsmeniskus. Nach der Kelvinschen Gleichung ist der Dampfdruck über einer konkaven Oberfläche geringer als der Dampfdruck einer nicht gekrümmten Oberfläche. Die Kondensation in den Poren tritt bereits bei niedrigeren Dampfdrücken als dem Sättigungsdampfdruck p_0 auf. Es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Isotherme (siehe Abbildung A.3 c). Nach vollständiger

Füllung (siehe Abbildung A.3 d) erfolgt die Entleerung der Pore über eine Desorption (Abbildung A.3 e). Der Verlauf einer Typ-IV Isotherme ist gekennzeichnet durch eine Adsorptions-/Desorptionshysterese. Diese wird durch unterschiedliche Mechanismen bei der Porenfüllung, beziehungsweise -entleerung hervorgerufen. Es wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit mit der sich das Gleichgewicht bei Adsorption und Desorption einstellt, durch die Umverteilung und Relaxation der Moleküle im Porensystem beeinflusst wird.[189] Anhand des Verlaufs der Isotherme bei Kapillarkondensation und der Hysterese können Informationen hinsichtlich Porengrößenverteilung und Porengeometrie erhalten werden.

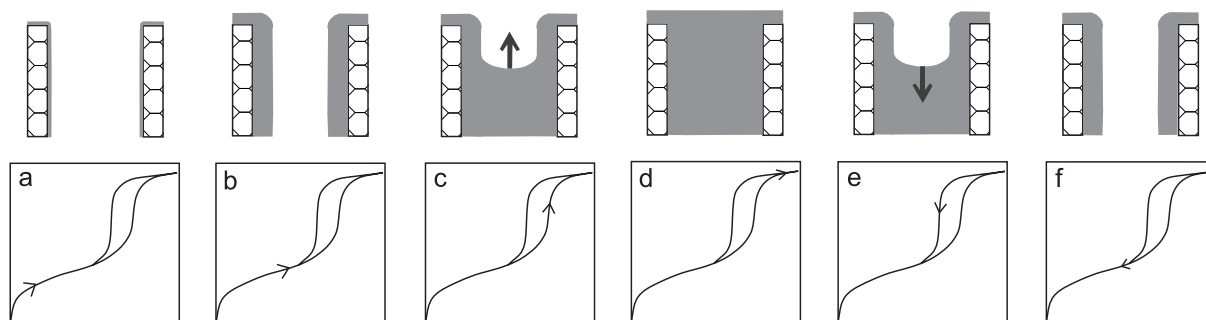


Abbildung A.3.: Adsorptions- und Desorptionsprozesse in mesoporösen Feststoffen, sowie die damit einhergehende Hysterese. a) Monolagenadsorption, b) Multilagenadsorption, c) Kapillarkondensation, d) vollständige Füllung, e) Desorption und f) verbleibende Adsorbatlagen. Entnommen und modifiziert aus [190].

Die Physisorptionsmessungen wurden an einem Gerät des Typs Quantachrome Autosorb-6 bei 77 K mit Stickstoff als Adsorbat durchgeführt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde das BET-Modell verwendet. Die Porengrößenverteilung wurde mittels nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie (NLDFIT) für Kohlenstoff bestimmt.

Porosimetrie

Die Porosimetrie ist eine Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, des Porenvolumens und der Dichte von makro-, beziehungsweise mesoporösen Materialien. Aufgrund des breiten Bereichs an erfassbaren Porengrößen zwischen 4 nm bis zu 100 μm ist diese Methode weit verbreitet. Sie beruht auf der Intrusion einer nicht benetzenden Flüssigkeit, beispielsweise Quecksilber, in ein poröses System unter Einwirkung eines hydrostatischen Drucks. Bei der Messung wird das durch die Probe aufgenommene Quecksilbervolumen in Abhängigkeit des angelegten Drucks bestimmt. Der Zusammenhang von *Porenradius* r und *angelegtem Druck* p wird durch die Washburnsche Gleichung wiedergegeben.

$$r = \frac{2\gamma \cos\Theta}{p} \quad (\text{A.8})$$

mit der *Oberflächenspannung des Quecksilbers* γ und dem *Benetzungswinkel* Θ . Für die Messungen wurde ein Gerät des Typs Thermo Fisher Scientific (Pascal 140/440) im Druckbereich 0 - 400 MPa verwendet.

Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Dabei wird die Probe in einen temperaturbeständigen Tiegel aus Keramik eingebracht und erhitzt. Über eine Mikrowaage, welche mit dem Probenhalter verbunden ist, wird dabei das Gewicht der Probe bestimmt. Die Messung kann unter reaktiver Atmosphäre (Luft) oder unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) erfolgen. In dieser Arbeit wurde die TGA eingesetzt, um die thermische Stabilität der Materialien zu untersuchen und um den Schwefelgehalt der Komposite zu bestimmen. Dabei wurde ein Gerät des Typs Netzsch TG 209 F1 Libra verwendet.

Elementaranalyse

Die quantitative Elementaranalyse ist eine Messmethode, mit der sich die elementare Zusammensetzung einer Probe, anhand der Analyse der Verbrennungsgase bestimmen lässt. Dabei können die Elemente C, H, N und S quantitativ bestimmt werden. Die Substanz wird im Sauerstoffstrom verbrannt und die definierten Verbrennungsgase (N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) zunächst in spezifischen Trennsäulen gaschromatographisch getrennt und anschließend quantifiziert. Die Messungen wurden an einem Gerät des Typs Elementar vario MICRO Cube durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen

Die *elektrische Leitfähigkeit* σ_{el} der synthetisierten Materialien wurde mit der Vierpunkt-Methode bestimmt. Diese lässt sich aus dem *Spannungsabfall* U bei einem *Strom* I berechnen (Gleichung A.9).

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{I L}{U A} = \frac{1}{R_{\text{el}}} \frac{L}{A} \quad (\text{A.9})$$

Hierbei ist L die *Länge*, A der *Querschnitt* des Leiters und R_{el} der *ohmsche Widerstand*. Für die Messung wurde zum Aufbringen der Elektroden kommerzieller Silberleitlack verwendet.

Galvanostatische Messungen

Als eine der zentralen Untersuchungsmethoden für Elektrodenmaterialien wurde die galvanostatische Zyklisierung zur Ermittlung wichtiger Batteriekenngrößen wie der Kapazität, der Zyklenstabilität und von Potentialdifferenzen verwendet. Hierzu wurde ein Kathodenmaterial gegenüber einer Lithiumanode unter konstantem Strom (galvanostatisch) zwischen zwei Potentialgrenzen zyklisiert und Strom-Spannungskurven aufgezeichnet. Durch den gezogenen Strom während des Zyklisiervorgangs kommt es auf Seiten der beiden Elektroden zu Redoxprozessen, welche bei einer für das Redoxpaar charakteristischen Potentialdifferenz ablaufen. Der Potentialverlauf einer Halbzellenreaktion kann über die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0 berechnet werden. Die gemessene Klemmenspannung der Vollzelle ergibt sich dabei aus der Differenz der Halbzellpotentiale. Aus der Analyse der Potentialverläufe des Lade- und Entladevorgangs lassen sich, abgesehen von der Kapazität und Stabilität der Batterie, wichtige Erkenntnisse zu den Elektrodenprozessen gewinnen. Ein typischer Zyklus für eine Lithium-Schwefel Batterie ist in Abbildung A.4 dargestellt. Die galvanostatischen Messungen wurden in speziell entwickelten, modifizierten Knopfzellen durchgeführt (siehe Abbildung A.5). Der Zusammenbau und die Befüllung der Testzellen erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Hierfür wurde das Kohlenstoff/Schwefel-Komposit zunächst in einer Labormühle (IKA Tube Mill) zerkleinert und in einer Kugelmühle (Fritsch PULVERISETTE 7) fein gemahlen.

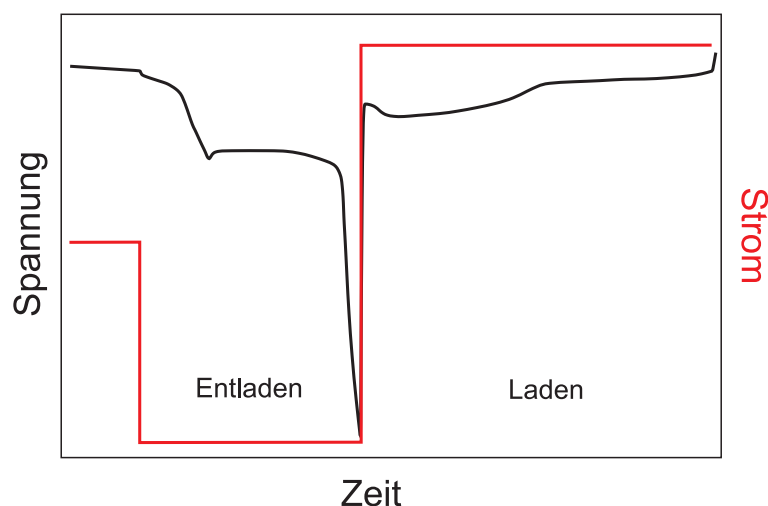


Abbildung A.4.: Exemplarisches Strom- und Spannungsprofil für den Entlade- und Ladevorgang.

Die Fertigung der Elektroden erfolgte, indem zunächst eine Suspension (slurry) aus dem gemahlenen Kohlenstoff/Schwefel-Komposit (72 gew.%), Super C65 (Timcal, 9 gew.%), Printex XE2 (Orion, 9 gew.%) und dem Binder Selvol 425 (Sekisui, 10 gew.%) in einer Lösung aus Wasser, Isopropanol und 1-Methoxy-2-Propanol (65:30:5 vol.%) hergestellt

wurde. Der Feststoffgehalt betrug 25 gew.%. Diese wurde mit definierter Schichtdicke mittels eines höhenverstellbaren Rakels auf eine beschichtete Aluminiumfolie aufgetragen und anschließend bei 60 °C innerhalb von 12 h in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Schließlich wurden kreisrunde Elektroden mit einem Durchmesser von 13 mm gestanzt und diese für den Zusammenbau in die Glovebox transferiert.

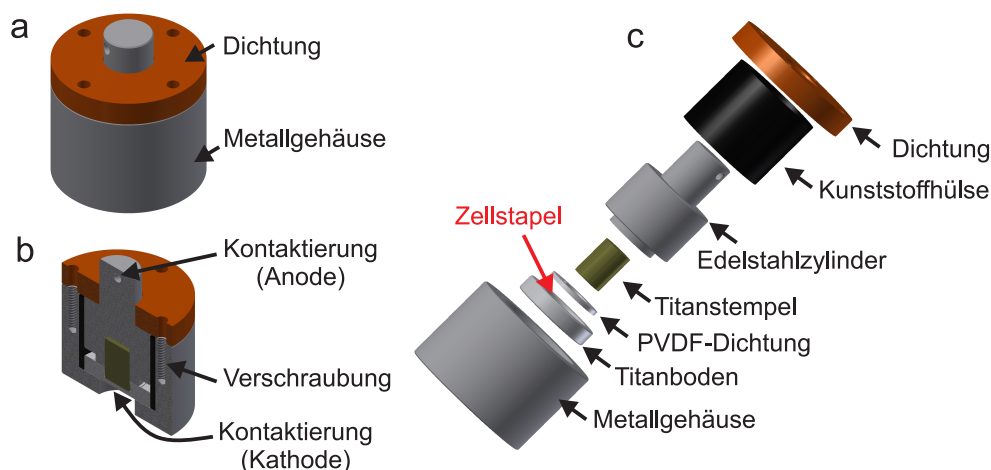


Abbildung A.5.: Modifizierte Knopfzelle: a) Frontansicht, b) Halbschnitt, c) schematischer Zusammenbau.

Als Separator diente eine 15 mm dicke Polyethylenmembran des Typs Celgard EK2040. Der Elektrolyt war eine Lösung aus Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid (Aldrich, 99.95%, 8 gew.%) und Lithiumnitrat (Merck, 99.995%, 4 gew.%) in einem 1:1 Volumengemisch aus 1,2-Dimethoxyethan (Alfa Aesar, 44%, DME) und 1,3-Dioxolan (Acros, 44%, DOL). Die Messungen erfolgten unter stabilen Bedingungen in einem Temperaturschrank (Binder) bei einer konstanten Temperatur von 25 °C im Potentialbereich 1,7 - 2,5 V gegen Li/Li⁺. Hierzu wurde ein Multikanal Batteriezyklisierer des Typs MACCOR Series 4000 verwendet. Die Batterien wurden im Konstantstromverfahren (engl. *constant current*, CC) entladen. Dies bedeutet, dass die Zelle so lange bei konstantem Strom entladen wird bis die Entladeschlussspannung von 1,7 V erreicht ist. Das Laden der Batterien erfolgte mit Konstantstrom und Konstantspannung (engl. *constant current constant voltage* (CCCV)). Zunächst wurde mit konstantem Strom bis zur Ladeschlussspannung von 2,5 V geladen und anschließend mit konstanter Spannung weiter geladen bis der Strom auf 10% abgefallen ist. Alle Testzellen wurden zu Beginn in einem Formierungszyklus mit C/50 entladen und wieder geladen. Im Anschluss wurden die Zellen mit einer Stromrate von C/5 zyklisiert. Die Stromrate, auch als C-Rate bezeichnet, ist ein Maß für den Lade-, beziehungsweise Entladestrom. Eine C-Rate von 1C gibt an, dass eine Batterie mit einer Nennkapazität von 1 Ah über 60 Minuten einen Entladestrom von 1 A liefert. Für die verwendeten Testzellen wurde 1C als $1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Schwefel}}^{-1}$ definiert (siehe Kapitel 2.4.2).

A.2. Synthesen

In diesem Kapitel werden die Synthese der strukturierten SiO₂-Template, sowie die Herstellung der porösen Matrixmaterialien mittels Exotemplatverfahren, beschrieben.

Synthese des hierarchischen SiO₂-Templats

Zur Herstellung des hierarchischen SiO₂-Templats wurde eine modifizierte Vorschrift der Nakanishi-Methode verwendet. In einer typischen Synthese wurden zunächst Polyethylenoxid ($M_w = 10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1,2 g, Sigma-Aldrich) und Harnstoff (99%, 0,9 g, Sigma-Aldrich) in Essigsäure (0,01 M, 10 ml, Sigma-Aldrich) gelöst und in einem Eisbad 15 min gerührt. Nach Zugabe von Tetramethylorthosilikat (98%, 5,6 ml, Sigma-Aldrich) wurde die Lösung für weitere 30 min gerührt, ehe sie in konische Gefäße überführt und für 12 h bei 25 °C in einem Thermostat gealtert wurde. Die erhaltenen Monolithe wurden in eine Lösung von Harnstoff (99%, 9,0 g) in Essigsäure (0,01 M, 100 ml) transferiert und für 15 h bei 80 °C behandelt. Schließlich wurde das Material gründlich mit Methanol gewaschen und für 15 h bei 330 °C im Ofen calciniert. Es wurden zentimeter große Stücke mit einem Durchmesser von 12 mm erhalten.

Synthese des unimodalen SiO₂-Templats

In einer typischen Synthese wurde Ethanol (40 ml, Sigma-Aldrich) zu einer kolloidalen Dispersion (40 gew.%) von SiO₂-Partikeln (LudoxTM, GRACE Davison) in Wasser (10 ml) gegeben und für 10 min bei 20000 U·min⁻¹ zentrifugiert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde zweimal mit Ethanol und Aceton gewaschen, an Luft getrocknet und anschließend für 1 h bei 550 °C erhitzt.

Synthese der templatierten Kohlenstoffe

In einer repräsentativen Synthese wurde das entsprechende SiO₂-Templat mit der ionischen Flüssigkeit EMIM-DCA über 12 h bei vermindertem Druck imprägniert. Die halbtransparenten Monolithe wurden anschließend in einen Röhrenofen überführt, innerhalb von 2 h in einem Argonstrom auf 900 °C geheizt und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Aufgrund des hohen Masseverlustes von 80% während der Carbonisierung wurden die beschriebenen Schritte drei Mal durchgeführt. Anschließend wurde das SiO₂-Templat entfernt, indem das Material über 48 h bei 80 °C mit einer 3 M Kaliumhydroxid-Lösung behandelt wurde. Nach gründlichem Waschen mit destilliertem Wasser wurde das Material im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Synthese des hierarchischen Kohlenstoffnitrids

Graphitisches Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) mit hierarchischer Porengrößenverteilung wurde gemäß dem Exotemplatverfahrens synthetisiert. Typischerweise wurde das hierarchische SiO_2 -Templat bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ über 12 h mit Cyanamid imprägniert. Die halbtransparenten Monolithe wurden in einen verschlossenen Edelstahlreaktor überführt. Anschließend wurde das Material innerhalb von 5 h, in einer Argonatmosphäre, auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und bei dieser Temperatur für weitere 1,5 h gehalten. Insgesamt wurden die beschriebenen Schritte drei Mal durchgeführt. Das SiO_2 -Templat wurde entfernt, indem das Material für 48 h mit Flusssäure (10%) behandelt und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen wurde.

Darstellung der Komposite über Schmelzinfiltration

Zur Verwendung der strukturierten Materialien als Kathoden in Lithium-Schwefel Batterien wurde Schwefel als Aktivmaterial über Schmelzinfiltration in die Porenstruktur eingebracht. Hierzu wurde Schwefel oberhalb seiner Schmelztemperatur auf $135\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und das poröse Material in der Schmelze platziert, sodass sich der flüssige Schwefel in der Porenstruktur verteilen kann. Nach 1 h wurden die Monolithe aus der Schmelze herausgenommen und überschüssiger Schwefel auf der Oberfläche mit einem Skalpell mechanisch entfernt. Da geringe Partikelgrößen für die Homogenität der resultierenden Elektroden von Vorteil sind, wurde das Kompositmaterial anschließend über einen Zeitraum von 1 h in der Kugelmühle gemahlen. Durch den Prozess wurden Partikelgrößen von $5 - 15\text{ }\mu\text{m}$ erreicht.

