

Funktionelle Anoden für Magnesium-Schwefel- Batterien

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Janina Trück
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser
Mitberichter: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich
2. Mitberichter: Prof. Dr. Elias Klemm
Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2022

Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart

2022

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand unter der akademischen Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart und der Daimler AG, Abteilung RD/EBZ in der Zeit von Januar 2019 bis Februar 2022. Die praktische Ausführung dieser Dissertation erfolgte hauptsächlich am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Publikationen vorab veröffentlicht:

- „A Design Concept for Halogen-free Mg^{2+}/Li^+ - Dual Salt-Containing Gel-Polymer-Electrolytes Rechargeable Magnesium Batteries.“
P. Wang, J. Trück, J. Häcker, A. Schlosser, L. Reinders, M. R. Buchmeiser, *Energy Storage Mater.* 49, 509-517 (2022).
- „Lithium Titanate as Mg-Ion Insertion Anode for Mg-Ion/Sulfur Batteries Based on Sulfurated Poly(acrylonitrile).“
J. Trück, P. Wang, E. Buch, J. Groos, S. Niesen, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.* 169, 010505 (2021).
- „Lithium-Sulfur Batteries Based on Sulfurized Poly(acrylonitrile) Cathodes: Impact of Electrode Density on Cell Performance.“
S. Niesen, J. Trück, C. Seidl, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, 168, 110513 (2021).
- „Influence of the Coating Drying Temperature on the Performance and Binder Distribution of Poly(vinylidene fluoride)- and Poly(acrylic acid)-Based Sulfurized Poly(acrylonitrile) Cathodes.“
S. Niesen, J. Kappler, J. Trück, L. Veith, T. Weil, T. Soczka-Guth, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.* 168, 050510 (2021).
- „High-Performance Magnesium-Sulfur Batteries Based on a Sulfurated Poly(acrylonitrile) Cathode, a Borohydride Electrolyte and a High-Surface Area Magnesium Anode.“
J. Trück, P. Wang, S. Niesen, J. Kappler, K. Küster, U. Starke, F. Ziegler, A. Hintenach, M. R. Buchmeiser, *Batteries & Supercaps*, 3, 1239-1247 (2020).

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Funktionelle Anoden für Magnesium-Schwefel-Batterien“ selbständig verfasst und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled “Functional anodes for Magnesium-Sulfur-Batteries” is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/ Name: Janina Trück

Unterschrift/ Signature: _____

Datum/ Date: _____

Abstract

Aufgrund der hohen Verfügbarkeit, Ungiftigkeit und der günstigen Rohstoffe sind Magnesium-Schwefel-Batterien eine vielversprechende Technologie für zukünftige Energiespeicher. Magnesium (Mg) besitzt mit 3832 mAh/cm^3 eine hohe theoretische volumetrische Kapazität. Zudem bildet es unter moderaten Bedingungen keine Dendriten und ist damit eine ideale Alternative zu dem knapper werdenden Rohstoff Lithium. Für die praktische Nutzung müssen jedoch der Polysulfid-Shuttle, das hohe Überpotential sowie die langsame Mg^{2+} -Diffusion adressiert werden.

Die zweifache Ladung von Mg^{2+} verhindert die direkte Übernahme bekannter Konzepte aus Lithium-Systemen. Allerdings sind Veröffentlichungen zu Anoden für diese Systeme rar. Daher ist die Erforschung neuartiger Anoden dringend erforderlich. In dieser Arbeit werden verschiedene Mg-Anoden untersucht, um das Mg-S-System zu optimieren. Als Kathode wird sulfuriertes Poly(acrylnitril) („SPAN“) verwendet.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Presslinge aus hoch reaktivem und sub-mikrometer großem Mg Pulver als Anode verwendet. Das Pulver wurde nach Rieke durch die Reduktion von MgCl_2 in THF synthetisiert und charakterisiert. Die Presslinge wurden mit unterschiedlichem Druck gepresst und die Oberfläche mittels Stickstoff-Adsorption bestimmt. Elektrochemische Messungen gegen SPAN zeigten hervorragende Ladungsübertragungswiderstände, Kapazitäten und Ratenstabilitäten. Außerdem konnten die elektrochemischen Daten qualitativ mit den gemessenen Oberflächen korreliert werden. Begründet wurde die Verbesserung mit der größeren Oberfläche, die mehr Stellen für die Redoxreaktion bietet.

Im zweiten Teil wurden Insertionsanoden untersucht, die im Gegensatz zu metallischen Anoden keine Passivierungsschicht bilden und daher perspektivisch mit mehr Elektrolyttypen kombiniert werden können. Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) wurde mittels einfacher Feststoffsynthese hergestellt und lieferte in Zellen gegen Mg ausgezeichnete Kapazitäten. Außerdem wurde LTO erstmals als Anode in Vollzellen verwendet. Hierfür wurde die elektrochemische Beladung mit Mg optimiert. Der Mg-Gehalt wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie bestimmt. Die Vollzellen gegen SPAN erreichten hohe Kapazitäten und gute Ratenstabilitäten. Zusätzlich wurde die Kapazität von Natriumtitanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NTO) gegen Mg untersucht und durch die Reduktion der Partikelgröße und Leitadditive verbessert.

Abstract

Magnesium-sulfur-batteries are one of the most promising technologies for future energy storage systems due to the high abundance, non-toxicity and low costs of the raw materials. Magnesium (Mg) has a high theoretical volumetric capacity with 3832 mAh/cm³. Moreover, it does not form dendrites under moderate conditions and is therefore a perfect alternative to the increasingly scarce lithium. However, for the practical applications, the polysulfide-shuttle, the high overpotential and the slow Mg²⁺ diffusion need to be addressed.

The dual charge of Mg²⁺ prevents the direct adoption of known concepts from lithium systems. However, the research on anodes for these systems are scarce. Therefore, the exploration on novel anodes for Mg batteries is highly demanded. In this thesis, the different types of Mg anodes are investigated to optimize the magnesium-sulfur system. Sulfurized poly(acrylonitrile) ("SPAN") is used as cathode.

In the first part of this thesis, pellets of pressed, highly reactive and sub-micrometer sized Mg powder were used as anodes. The powder was synthesized according to Rieke by the reduction of MgCl₂ in THF and characterized. The pellets were pressed at different pressures and the surface area was determined by nitrogen adsorption. Electrochemical measurements against SPAN showed excellent charge transfer resistance, capacity and rate performance. Moreover, the electrochemical data could be qualitatively correlated with the measured surfaces. The improvement of the electrochemical properties was justified by the larger and more active surface area, which provided more sites for the redox reaction.

In the second part of this thesis, insertion anodes were investigated. Unlike metallic anodes, they do not form a passivation layer and can therefore be combined with more types of electrolytes in perspective. Lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂, LTO) was prepared by facile solid-state synthesis and provided excellent capacities in cells against Mg. In addition, LTO was used for the first time as an anode in full cells. For this purpose, the electrochemical loading of LTO with Mg was optimized. The Mg content was determined by optical emission spectrometry. The full cells against SPAN achieved high capacities and good rate stabilities. In addition, the capacity of sodium titanate (Na₂Ti₃O₇, NTO) against Mg was measured and improved by reducing the particle size and conductive additives.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Eigenständigkeitserklärung.....	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
1 Einleitung.....	- 1 -
2 Theoretische Grundlagen	- 2 -
2.1 Elektrochemische Energiespeicher	- 2 -
2.1.1 Allgemeiner Aufbau und Funktionsweise einer Zelle	- 2 -
2.2 Physikalische Kenngrößen.....	- 5 -
2.2.1 Standardpotential	- 5 -
2.2.2 Zellspannung	- 5 -
2.2.3 Kapazität	- 6 -
2.2.4 Energiedichte.....	- 7 -
2.2.5 Coulomb-Effizienz	- 7 -
2.2.6 C-Rate	- 8 -
2.3 Lithium-Ionen-Zellen	- 9 -
2.3.1 Funktionsweise.....	- 10 -
2.3.2 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien	- 11 -
2.3.3 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien	- 13 -
2.3.4 Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien	- 18 -
2.4 Lithium-Schwefel-Zellen.....	- 20 -
2.4.1 Funktionsweise.....	- 20 -
2.4.2 Herausforderungen von Lithium-Schwefel-Zellen.....	- 22 -
2.4.3 Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien.....	- 23 -
2.4.4 Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien.....	- 25 -

2.4.5 Elektrolyte für Lithium-SPAN-Zellen	- 30 -
2.5 Magnesium-Schwefel-Zellen	- 31 -
2.5.1 Kathodenmaterialien für Magnesium-Schwefel-Zellen	- 32 -
2.5.2 Elektrolyte für Magnesium-Schwefel-Zellen	- 37 -
2.5.3 Anoden für Magnesium-Schwefel-Zellen	- 39 -
3 Aufgabenstellung	- 46 -
4 Ergebnisse und Diskussion	- 47 -
4.1 Anoden mit Rieke Mg als Aktivmaterial	- 47 -
4.1.1 Gepresste Anoden aus Rieke Mg	- 48 -
4.1.2 Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg	- 67 -
4.2 Anoden mit LTO als Aktivmaterial	- 73 -
4.3 Anoden mit NTO als Aktivmaterial	- 95 -
5 Experimenteller Teil	- 110 -
5.1 Fertigung der Anoden	- 110 -
5.1.1 Anoden mit Rieke Mg als Aktivmaterial	- 110 -
5.1.2 Anoden mit LTO als Aktivmaterial	- 112 -
5.1.3 Anoden mit NTO als Aktivmaterial	- 113 -
5.2 Fertigung der Kathoden	- 114 -
5.2.1 Synthese von SPAN	- 114 -
5.2.2 Herstellung der Kathodenbeschichtungen mit SPAN	- 115 -
5.3 Herstellung der Elektrolyten	- 115 -
5.3.1 BH ₄ -basierter Elektrolyt	- 115 -
5.3.2 Triflat-basierter Elektrolyt	- 116 -
5.4 Verwendete Charakterisierungsmethoden	- 116 -
5.4.1 Materialspezifische Charakterisierung	- 116 -
5.4.2 Elektrochemische Charakterisierung	- 118 -
6 Zusammenfassung	- 120 -
7 Summary	- 123 -

8 Danksagung	- 127 -
9 Anhang	- 129 -
Prüfpläne für BaSyTec XCTS-LAB System	- 129 -
Prüfpläne für Biologic VMP3.....	- 137 -
10 Literatur	- 148 -

Abkürzungsverzeichnis

APC	engl. für all-phenyl complex
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BMS	Batteriemanagementsystem
CV	Zyklovoltammetrie, Cyclovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
DMF	Dimethylformamid
DOL	1,3-Dioxolan
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EMK	Elektromotorische Kraft
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
hfip	Hexafluoroisopropanol
HMDS	Hexamethyldisilazid
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCO	Lithiumkobaltoxid, LiCoO_2
LFP	Lithiumeisenphosphat, LiFePO_4
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid
LMO	Lithiummanganoxid, LiMn_2O_4
LTO	Lithiumtitanat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
NCA	Übergangsmetalloxid aus Nickel, Kobalt und Aluminium ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$)
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode, engl. normal hydrogen electrode

NMC/ NCM	Übergangsmetalloxide aus Nickel, Mangan und Kobalt ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NTO	Natriumtitanat
OCV	Leerlaufspannung, engl. open circuit voltage
PAA	Poly(acrylamid)
PAN	Poly(acrylnitril)
PANI	Poly(anilin)
PC	Propylencarbonat
PE	Poly(ethylen)
PP	Poly(propylen)
PPy	Poly(pyrrol)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Passivierungsschicht an der Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase; engl. solid electrolyte interphase
SPAN	Sulfuriertes Poly(acrylnitril)
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
UV-VIS	Ultraviolettes-sichtbares Licht (engl. visible)
VC	Vinylcarbonat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Batterien als elektrochemische Energiespeicher sind ein wichtiges Element des modernen Lebens, weshalb die Nachfrage nach solchen Technologien rasant steigt. Wichtige Rohstoffe kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien wie Lithium, Cobalt und Graphit werden dagegen knapp.^[1-2] Durch den steigenden Bedarf an Batterien für die Elektromobilität wird die Knappheit weiter verschärft. Nach der aktuellen Verordnung der Europäischen Union sollen ab 2035 neu zugelassene Autos emissionsfrei sein.^[3] Doch auch für die Realisierung von erneuerbaren Energien werden stationäre Energiespeicher benötigt.^[4] Für kurze Lade- und Entladezeiten sowie geringe bis mittlere Speichergrößen werden hierfür überwiegend Batterien eingesetzt. Hinzu kommt die limitierte Energiedichte der aktuell verwendeten Materialien.^[5] Aus diesen Gründen ist es von entscheidender Wichtigkeit, nicht nur die aktuellen Lithium-Ionen-Batterien weiter zu entwickeln, sondern auch an *post*-Lithium-Ionen-Technologien zu forschen. Hierbei muss einerseits die Energiedichte erhöht und andererseits auf die kritischen Materialien verzichtet werden. Alternative Materialien sollten ausreichend verfügbar, ungiftig, unkritisch in der Beschaffung und kostengünstig sein. Zudem muss die Anwendung des jeweiligen Systems berücksichtigt werden. Für Batterien in Elektroautos sind Eigenschaften wie Schnellladefähigkeit, Energiedichte, Lebensdauer, Sicherheit und Preis entscheidend. Andere Anforderungen werden dagegen an stationäre Batterien gestellt. Hier sind Gewicht und Volumen der Batterie meist weniger wichtig, weshalb die Energiedichte der Technologie zweitrangig ist. Vielmehr wird hier auf die Verfügbarkeit und Nachhaltigkeit der Rohstoffe sowie die Zuverlässigkeit und Langlebigkeit der Batterie Wert gelegt.

Eine vielversprechende *post*-Lithium-Ionen-Technologie sind Lithium-Schwefel-Batterien.^[6] Sie verwenden günstigen, in großen Mengen verfügbaren und ungiftigen Schwefel in der Kathode, der zudem eine deutlich höhere theoretische Kapazität als derzeit kommerzielle Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien hat. Da Lithium auch zu den kritischen Rohstoffen zählt, stellen Magnesium-Schwefel-Batterien die Technologie der Zukunft dar. Magnesium ist besser verfügbar, sicherer und hat durch die Bivalenz zudem eine höhere volumetrische Energiedichte als Lithium.^[7] Bisher steht die Forschung jedoch noch vor einigen Herausforderungen, die vor der technologischen Anwendung gelöst werden müssen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elektrochemische Energiespeicher

Elektrochemische Energiespeicher sind seit dem 21. Jahrhundert ein fester Bestandteil unseres Alltags. Sie speichern Energie chemisch und wandeln diese bei Bedarf in elektrische Energie um. Dabei wird formal zwischen nicht aufladbaren, irreversiblen (Primärzellen) und aufladbaren, reversiblen Systemen (Sekundärzellen) unterschieden. Die Zelle ist das kleinste Element eines elektrochemischen Energiespeichers. Mehrere Zellen zusammengeschaltet werden als Batterie bezeichnet. Der Entdecker der Primärzelle war Alessandro Volta, der um 1800 einen elektrischen Stromfluss zwischen in Elektrolyt eingetauchten Kupfer- und Zinkelektroden feststellte.^[8] Erst Anfang der 1970er Jahre wurden die Grundlagen für Sekundärzellen der Lithium-Ionen-Technologie entdeckt.^[9-10] Bis heute sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB) in vielen ihrer Eigenschaften unübertroffen. Aufgrund des stetig wachsenden Bedarfs an hochleistungsfähigen Batterien wird heute mehr denn je an der Verbesserung der aktuellen Systeme und der Realisierung neuer Systeme geforscht. Ein besonderer Fokus liegt dabei neben der Steigerung der technischen Leistungsfähigkeit auf der Verwendung nachhaltiger und ungiftiger Materialien, wie beispielsweise Schwefel und Magnesium.^[11]

2.1.1 Allgemeiner Aufbau und Funktionsweise einer Zelle

Eine Zelle besteht im Allgemeinen aus zwei Elektroden, einem Separator und dem Elektrolyten (Abbildung 1). Die Elektroden bestehen aus Aktiv- und Passivmaterialien. Bei den Aktivmaterialien handelt es sich um die chemisch aktiven Substanzen, die für die Energiespeicherung in der Zelle verantwortlich sind. Die Passivmaterialien sind für die technische Leistungsfähigkeit der Zelle nötig, tragen aber nicht zur Kapazität bei. Sie umfassen beispielsweise Zusätze zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (Leitadditiv) oder der mechanischen Stabilität (polymerer Binder). Auch der Separator und der Elektrolyt tragen nicht zur Kapazität bei. Der Separator trennt die beiden Elektroden räumlich voneinander, wobei er für Ionen durchlässig und für Elektronen undurchlässig ist. Der Elektrolyt ermöglicht den Ionenaustausch zwischen den Elektroden. Er besteht aus dem Leitsalz und Additiven, die in Wasser oder organischen Lösemitteln gelöst sind.

Die Elektroden sind elektrisch über einen Verbraucher miteinander verbunden. Der Verbraucher ist im Testbetrieb beispielsweise ein Messgerät und in der Anwendung das mit Energie zu versorgende Endgerät oder das Ladegerät. Damit der Elektronenfluss ausschließlich über den Verbraucher läuft, sind die Elektroden räumlich durch einen porösen mit Elektrolyt getränkten Separator voneinander getrennt. Die Kombination der Elektroden ist das Charakteristikum jeder Zelle. Die Elektrode mit dem niedrigeren Standardpotential bildet die negative Elektrode (Minuspol) und die mit dem höheren Standardpotential die positive Elektrode (Pluspol). Die Elektrode, an der die Oxidation bzw. die Reduktion stattfindet, ist als Anode bzw. Kathode definiert. Konventionell werden die Elektroden im geladenen Zustand benannt, was historisch auf die ersten Lithium-Primärzellen zurückzuführen ist. Während des Entladens wird die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet. Diese Bezeichnungen kehren sich im Ladeprozess um. Im Folgenden werden aus Gründen der einfacheren Lesbarkeit die Bezeichnungen Anode und Kathode verwendet.^[12]

Ist der äußere Stromkreis zwischen den Elektroden geschlossen und die Zelle ist geladen, lösen sich Kationen aus der Anode durch Oxidation heraus und geben die Elektronen an den Stromkreis ab. Die Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode und werden dort aufgenommen. Dabei wird das Kathodenmaterial durch die Elektronen aus dem Stromkreis reduziert, was den elektrischen Strom generiert. Sobald die Anode vollständig oxidiert ist und die Potentialdifferenz der beiden Elektroden als Triebkraft nicht mehr ausreicht, fließt kein Strom mehr und die Zelle ist entladen. Bei Primärzellen ist diese Redoxreaktion irreversibel. Bei Sekundärzellen dagegen ist sie reversibel, weshalb sie durch Anlegen einer Spannung umgekehrt werden kann.

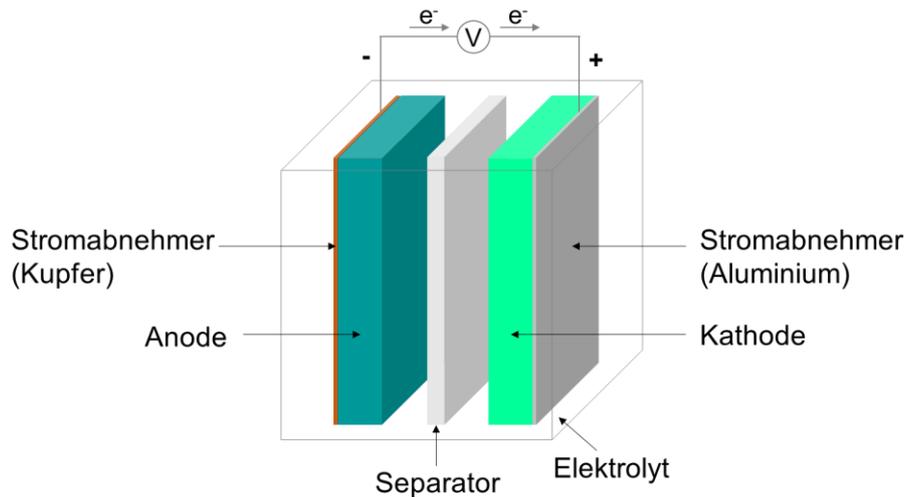


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Zelle mit den wichtigsten Bestandteilen für den Prozess der Entladung.

Eine Batterie besteht aus mehreren in Reihe bzw. parallel geschalteten Zellen. So wird die passende Spannung bzw. Kapazität für die jeweilige Anwendung generiert. Aus Funktions- und Sicherheitsgründen sind in einer Batterie zusätzlich ein Kühlsystem und elektronische Schaltungen zur Überwachung und Steuerung der einzelnen Zellen notwendig. Das sogenannte Batteriemanagementsystem (BMS) dient außerdem zum Schutz vor Tiefenentladung und Überladung der Batterie.

2.2 Physikalische Kenngrößen

2.2.1 Standardpotential

Das Standardpotential E_0 ist die Potentialdifferenz zwischen einer Halbzelle und der Standard-Wasserstoff-Elektrode (NHE, von *engl.* normal hydrogen electrode) bei Standardbedingungen (Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$, Druck $p = 101325 \text{ Pa}$, Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$). Die NHE ist eine von Wasserstoff umspülte Platinelektrode in Salzsäure. Ihr Potential φ bei Standardbedingungen ist willkürlich auf $\varphi_{\text{NHE}} = 0 \text{ V}$ gesetzt. Eine Halbzelle ist ein System aus einer Elektrode und einem Elektrolyten. Das Standardpotential ist immer der Reaktion aus oxidierter und reduzierter Form ($\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons \text{Red}$) zugeordnet. Die Standardpotentiale der bekannten Redoxsysteme sind in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgelistet.^[13-14] Elemente mit negativem Standardpotential können spontan oxidiert werden und werden somit als Reduktionsmittel bezeichnet. Je negativer das Standardpotential desto stärker ist das Reduktionsmittel.

2.2.2 Zellspannung

Die Höhe der Zellspannung ΔE ist ein Maß für die Triebkraft der Reaktion (frühere Bezeichnung: Elektromotorische Kraft, EMK). Da sich die Zellspannung aus der Potentialdifferenz der beiden Elektroden ergibt, ist sie eine charakteristische Größe für jede Zelle. Wird diese Spannung im unbelasteten Zustand gemessen, bezeichnet man sie als Leerlaufspannung (OCV, *engl.* open circuit voltage). Sie wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (1)$$

ΔG ist dabei die freie Reaktionsenthalpie, z ist die Anzahl der übertragenen Elektronen und F ist die Faraday Konstante mit $F = 96485 \text{ C/mol}$.

Im Gegensatz zu einer klassischen chemischen Reaktion können bei der elektrochemischen Reaktion Ladung und Masse nicht spontan ausgetauscht werden, da eine räumliche Trennung zwischen den Elektroden vorliegt. Stattdessen baut sich die Zellspannung auf. Ist diese positiv, ergibt sich eine negative freie Reaktionsenthalpie und die Reaktion läuft bei geschlossenem Stromkreis spontan ab. Dabei wird die gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt, was der Entladung der Zelle entspricht. Beim Entladen nimmt die Zellspannung bis zu einem Minimum ab. Anschließend muss die Rückreaktion durch Anlegen einer

Spannung erzwungen werden (Elektrolyse). Dieser Vorgang entspricht dem Aufladen einer Zelle.

Zur Berechnung der Zellspannung können die Standardpotentiale der beiden Halbzellen aus der elektrochemischen Spannungsreihe abgelesen und nach Gleichung (2) subtrahiert werden.

$$\Delta E = E_{0,\text{Kathode}} - E_{0,\text{Anode}} \quad (2)$$

Mit den Standardpotentialen kann allerdings nur bei Standardbedingungen (Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$, Druck $p = 101325 \text{ Pa}$, Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$) gearbeitet werden. Unter realen Bedingungen muss das Potential jeder Halbzelle mit der Nernst'schen Gleichung berechnet werden (Gleichung (3)).

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln(K) \quad (3)$$

R ist die molare Gaskonstante mit $R = 8,3144 \text{ J/(K mol)}$ und T die Temperatur in Kelvin. Diese Gleichung berücksichtigt die Abhängigkeit des Potentials von der Temperatur und der Konzentration der Reaktionspartner im Elektrolyten. Die Konzentration findet sich in dem Reaktionsquotienten K mit $K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$, wobei a die Aktivität der jeweiligen Spezies ist, die sich aus dem Produkt der Stoffmenge und des Aktivitätskoeffizienten der Spezies ergibt.^[13-15]

2.2.3 Kapazität

Die Kapazität C ist eine entscheidende Größe in der Elektrochemie. Sie gibt die Ladungsmenge an, die von einer Zelle unter spezifischen Bedingungen geliefert wird. Rechnerisch ist sie das Produkt aus der Stromstärke in Ampere (A) und der Zeit in Stunden (h), in der eine Zelle die gegebene Stromstärke bis zu ihrer vollständigen Entladung liefert.

Um verschiedene Aktivmaterialien vergleichen zu können, gibt die spezifische Kapazität C_s die Kapazität eines Aktivmaterials normiert auf dessen Masse an:

$$C_s = \frac{zF}{M} \quad (4)$$

M ist die molare Masse in g/mol. Beispielsweise ergibt sich die theoretische Kapazität von Magnesium mit $z = 2$ und $M = 24,305 \text{ g/mol}$ zu 7939 C/g . Nach Umrechnen der Einheiten entspricht dies 2205 mAh/g .

2.2.4 Energiedichte

Die Energiedichte gibt an, wie viel Energie ein Energiespeicher pro Masse oder Volumen speichert. Die Energie W einer Zelle ist definiert als das Produkt aus Kapazität und mittlerer Entladespannung U_{mittel} :

$$W = C U_{mittel} \quad (5)$$

und hat daher die Einheit J, wird aber konventionell in Wh angegeben.

Zusammen mit Gleichung (4) ergibt sich für die spezifische Energiedichte:

$$W_S = C_S U_{mittel} = \frac{zF U_{mittel}}{M} \quad (6)$$

Die spezifische Energiedichte in Wh/kg ist die entscheidende Größe zum Vergleich von Zellen – analog zur spezifischen Kapazität für Aktivmaterialien. Da für einige Anwendungen der Raumbedarf der Batterie wichtiger als ihr Gewicht ist, wird neben der gravimetrischen Energiedichte in Wh/kg oft auch die volumetrische Energiedichte in Wh/l angegeben.

Theoretische Energiedichten werden in der Realität aus folgenden Gründen nicht erreicht: Bei der theoretischen Berechnung wird von einer vollständigen Redoxreaktion ausgegangen. Zum Gewicht/ Volumen der Aktivmaterialien können auf Zellebene das Gewicht/ Volumen der Passivmaterialien (Leitadditive, Binder, Stromabnehmer) sowie des Elektrolyten und des Separators hinzukommen. Wird die Energiedichte auf Batterie- bzw. Systemebene angegeben, ist zusätzlich das Gewicht/ Volumen der konstruktiven und elektronischen Einheiten wie des Gehäuses und der Leistungselektronik berücksichtigt. Um die Energiedichte zu erhöhen, wird daher eine Reduktion der Passivmaterialien angestrebt.

2.2.5 Coulomb-Effizienz

Um den Wirkungsgrad η einer Batterie anzugeben, wird üblicherweise die Coulomb-Effizienz verwendet. Sie beschreibt das Verhältnis der elektrischen Ladung beim Entladen $C_{Entladen}$ zu der während des Ladens eingespeisten elektrischen Ladung C_{Laden} .

$$\eta_{CE} [\%] = \frac{C_{Entladen}}{C_{Laden}} 100 \quad (7)$$

Ein ideales System hat eine Coulomb-Effizienz von 100 %. Diese idealen Systeme gibt es in der Realität nicht. Dennoch weisen die kommerzialisierten LIBs eine Coulomb-Effizienz von > 99 % auf. Der Wert gibt außerdem Aufschluss über die Reversibilität

des Systems. Geringe Verluste in ausgereiften Systemen sind oft auf Wärmeentwicklung zurückzuführen. Dagegen deuten hohe Verluste auf Nebenreaktionen und eine instabile Zellchemie hin.^[15]

2.2.6 C-Rate

Die C-Rate gibt den Lade- bzw. Entladestrom bezogen auf die Nennkapazität C_0 an. Sie wird vom Hersteller zusammen mit dem Entladestrom und der Entladeschlussspannung angegeben und entspricht der tatsächlich messbaren Kapazität des Systems unter den gegebenen Bedingungen. Damit ist die C-Rate ein Maß für die relative Geschwindigkeit des Lade- bzw. Entladevorgangs und berechnet sich nach Gleichung (8).

$$n = \frac{1\text{h}}{t} = 1\text{h} \frac{I}{C_0} \quad (8)$$

n ist der Faktor der C-Rate, t die Zeit für eine Ladung bzw. Entladung, I der Lade- bzw. Entladestrom und C_0 ist die Nennkapazität des Systems. Wird beispielsweise eine vollständige Entladung in 2 h durchgeführt, so wird der entsprechende Entladestrom bzw. die C-Rate mit 0,5 C angegeben.

Diese Art der Angabe von Lade- bzw. Entladeströmen als Vielfaches der Nennkapazität ist für den Vergleich verschiedener Zelltechnologien wichtig.^[15]

2.3 Lithium-Ionen-Zellen

Die erste aufladbare Lithium-Batterie wurde in den 1970ern entwickelt und 1991 kommerzialisiert. Sie bestand aus Lithium-Metall als Anode und Molybdänsulfid (MoS_2) als Kathode. Die Schichtstruktur des Kathodenmaterials gilt bis heute als Vorbild für das Kathodendesign von Lithium-Ionen-Zellen. Zwischen den Monolagen des MoS_2 wirken lediglich schwache Van-der-Waals-Kräfte, was die Einlagerung von Li^+ zwischen diesen Schichten ermöglicht. Eine solche Einlagerung, bei der sich die Struktur des Wirtsmaterials durch die Gastionen nicht verändert, wird als Interkalation bezeichnet. Die Kombination einer solchen Interkalationskathode mit einer Lithiummetall Anode weist herausragende Werte für die spezifische Energie- und Leistungsdichte der Zelle auf. Das liegt daran, dass Lithium das Element mit der geringsten Dichte ($0,59 \text{ g/cm}^3$) und dem niedrigsten Standardpotential ($-3,040 \text{ V vs. NHE}$) ist und dadurch eine extrem hohe theoretische spezifische Kapazität (3860 mAh/g) aufweist.^[16] Dennoch wurde die kommerzielle Anwendung von Lithium-Metall-Batterien in den frühen 1990er Jahren gestoppt, weil es zum Brand der Batterien kam.^[9, 17]

Mit diesem Hintergrund wurde an LIBs geforscht. Diese beinhalten kein metallisches Lithium, sondern Anoden, die im geladenen Zustand stabil Li^+ binden und ein möglichst niedriges Einlagerungspotential besitzen. In der ersten funktionsfähigen und kommerzialisierten LIB setzte das Unternehmen Sony im Jahr 1991 Kohlenstoff als Anode und Lithium-Kobaltoxid (LiCoO_2) als Kathode ein. Heutzutage sind LIBs aufgrund ihrer hohen Energiedichte, Betriebsspannung, Sicherheit und Langlebigkeit in den meisten mobilen elektrischen Geräten zu finden. Insbesondere durch die Elektromobilität wird der Bedarf in naher Zukunft weiter steigen. Jedoch wird spekuliert, dass die maximal erreichbare Energiedichte von Interkalationsmaterialien bei ca. 300 Wh/kg liegt und in naher Zukunft technologisch erreicht werden könnte. Mit Konversionsmaterialien kann diese Grenze perspektivisch überschritten werden.^[2, 18] Bei der Konversion gehen die Metallionen der Anode eine chemische Reaktion mit dem Kathodenmaterial ein, was hohe Kapazitäten ermöglicht. Bei der Interkalation dagegen bleibt der Oxidationszustand der Metallionen unverändert. Das Elektrodenmaterial nimmt die Metallionen auf und wird dabei reduziert.

2.3.1 Funktionsweise

Typischerweise handelt es sich bei den Aktivmaterialien von LIBs um Interkalationsmaterialien. Anodenseitig sind dies meist Kohlenstoffe und kathodenseitig meist Übergangsmetalloxide.

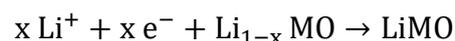
Das Aktivmaterial wird mit den Passivmaterialien vermischt, als Dispersion auf eine Metallfolie aufgetragen und anschließend getrocknet. Die Metallfolie dient zusätzlich als Stromabnehmer und gewährleistet den effektiven Transport der Elektronen. Bei der Materialauswahl der Stromabnehmer sind die elektrische Leitfähigkeit, die Kompatibilität mit allen Zellkomponenten und der finanzielle Aspekt entscheidend. Kupfer bzw. Aluminium haben sich für die Anoden- bzw. die Kathodenseite technisch etabliert. Als Passivmaterialien der Zelle gelten außerdem der Separator und der Elektrolyt. Bei dem Separator handelt es sich meist um eine 15-30 µm dicke feinporige Membran aus Poly(ethylen) (PE) oder Poly(propylen) (PP).^[8-9]

Nach dem Zusammenbau der Zelle ist diese ungeladen und es muss zunächst Energie in die Zelle eingespeist werden. Durch das Anlegen einer Spannung wird das Metalloxid an der Kathode oxidiert und Li⁺-Ionen gelangen in den Elektrolyten. Dort diffundieren die Li⁺-Ionen aufgrund der Potentialdifferenz zur Anode. Außerdem fließen die Elektronen, die bei der Oxidation frei geworden sind, durch den Stromkreis zur Anode. Diese wird folglich unter Li⁺-Interkalation reduziert. Im nun geladenen Zustand hat die Zelle chemische Energie gespeichert, die beim Schließen des Stromkreises als elektrische Energie wieder frei wird. Der Vorgang des Entladens einer LIB ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Der zugrundeliegende Redoxprozess kann in die jeweiligen Halbzellenreaktionen aufgeteilt werden und ist im Folgenden für das Entladen einer Zelle aus Graphit (C₆) und einem beliebigen Metalloxid (MO) beschrieben:

Anode:



Kathode:



Zusammen ergibt sich als Zellreaktion:



Dabei wird das Graphit an der Anode oxidiert und das eingelagerte Li⁺ geht in den Elektrolyten über. Die frei werdenden Elektronen fließen durch den Stromkreis zur

Kathode. Dort werden die Elektronen unter Reduktion des Metalloxyds aufgenommen, während Li^+ -Ionen wieder interkaliert werden.^[12, 15, 17, 19]

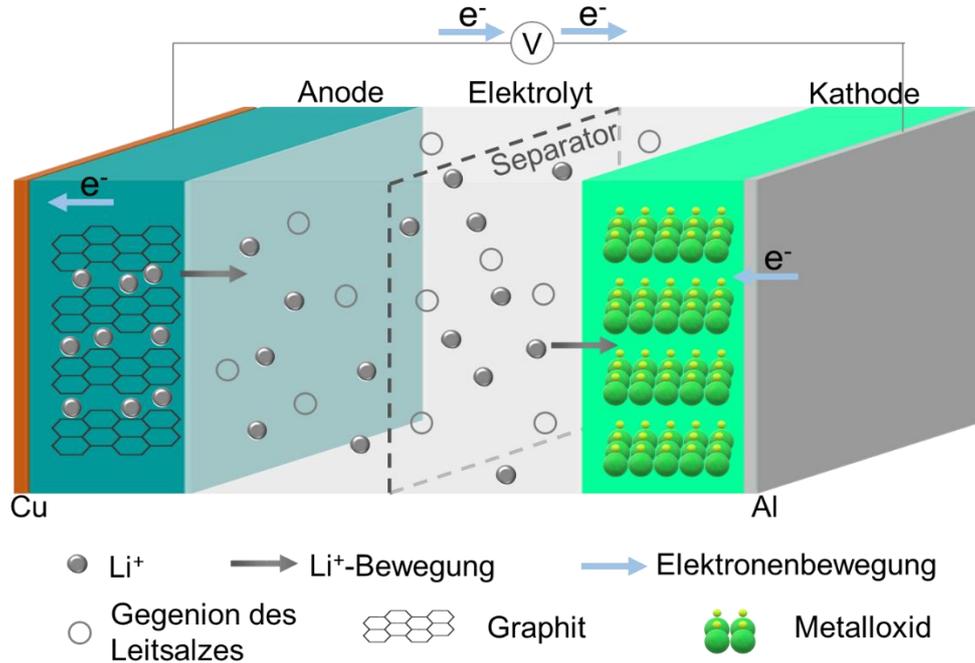


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer typischen Lithium-Ionen-Zelle mit den wichtigsten Bestandteilen für den Entladevorgang.

2.3.2 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Als Kathodenmaterialien werden meist Lithium-Übergangsmetallverbindungen eingesetzt, die über einen großen Zusammensetzungsbereich Mischkristalle bilden. Dabei müssen die Li^+ -Ionen beim Laden der Zelle reversibel aus der Struktur deinterkaliert werden können. Außerdem sollte die Kristallstruktur des Aktivmaterials eine ausreichende ionische Leitfähigkeit für Li^+ bieten. Die bekanntesten Materialien kommen in drei Strukturklassen vor: Olivingitter, Schichtoxide und Spinellgitter.^[15]

Das in der ersten kommerziellen LIB von Sony 1991 eingesetzte und von *Goodenough* et. al. gefundene Lithiumkobaltoxid (LiCoO_2 , LCO) war lange das am weitesten verbreitete Kathodenmaterial.^[20] Es kristallisiert in einer Schichtstruktur (siehe Abbildung 3 a)), in der sich Li^+ in der Ebene zwischen den Kobalt-Oktaederschichten bewegen kann.^[21] Diese Struktur ermöglicht eine fast vollständige Deinterkalation der Li^+ -Ionen während des Ladens sowie eine theoretische Kapazität von 274 mAh/g. Allerdings ist die lithiumarme Phase ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $x < 0,7$) thermodynamisch nicht stabil, weshalb in der Praxis nur bis $x = 0,5$ geladen wird. Die nutzbare Kapazität von ca. 140 mAh/g zusammen mit der hohen Arbeitsspannung (3,7 V) und der hohen

spezifischen Dichte ($5,1 \text{ g/cm}^3$) ergibt eine der höchsten spezifischen Energiedichten von Interkalationskathoden. Dennoch verliert LCO aufgrund der knappen Verfügbarkeit von Kobalt, des hohen Preises und der gesellschaftlich kritischen Bedingungen bei der Gewinnung zunehmend an technischer Relevanz.^[22-23] Hinzu kommt, dass sich bei Temperaturen über 200°C sowie bei Tiefenentladungen (Delithierung über $4,2 \text{ V}$) Sauerstoff aus der Struktur löst. Dieser reagiert exotherm mit dem organischen Elektrolyten und ist für die hohe Brennbarkeit verantwortlich.

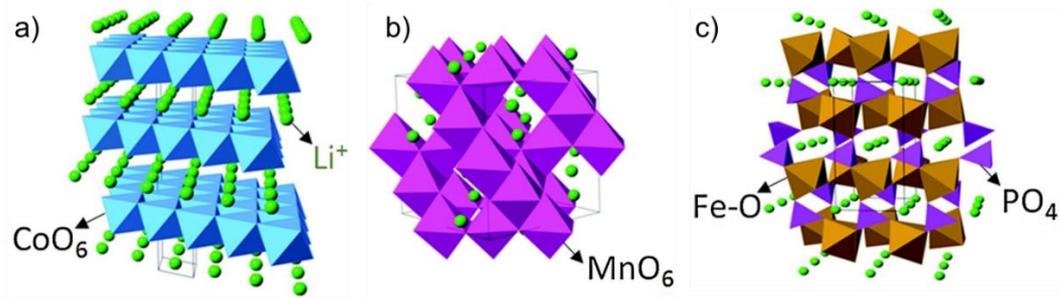


Abbildung 3: Strukturklassen der bekanntesten Kathodenmaterialien für LIBs. a) Schichtoxidstruktur, z.B. LCO, NMC, NCA. b) Spinellgitter, z.B. LMO. c) Olivinstruktur, z.B. LFP.^[23]

Infolgedessen wurde Kobalt durch das günstigere und weniger toxische Mangan ersetzt.^[24] Lithiummanganoxide existieren in einer Vielzahl an Modifikationen, wobei das kommerziell als Kathodenmaterial genutzte LiMn_2O_4 (LMO) in der Spinellstruktur kristallisiert (siehe Abbildung 3 b)). Es weist eine hohe Arbeitsspannung sowie eine hohe praktische Kapazität auf. Problematisch ist jedoch, dass sich Mangan aus der Kristallstruktur herauslöst, sobald kleinste Mengen an H^+ im Elektrolyten vorhanden sind. Die Zersetzung der Kathode führt zu einer schlechten Zyklierbarkeit, was zwar durch Dotierungen verbessert werden konnte, aber letztendlich eine weit verbreitete Vermarktung verhindert hat.^[23, 25-26]

Übergangsmetalloxide aus Nickel, Mangan und Kobalt ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$: NMC oder NCM) sind heutzutage die gängigsten Kathodenmaterialien. Die elektrochemischen Eigenschaften des Schichtoxids können durch die Variation der Zusammensetzung an unterschiedlichste Anforderungen angepasst werden. Zunächst wurden die Übergangsmetalloxide in gleichen Verhältnissen eingesetzt ($\text{LiNi}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, oder auch NMC111). Dieses hat eine nutzbare Kapazität von 160 mAh/g und eine Arbeitsspannung von $3,7 \text{ V}$. Aktuell geht der Trend aus Gründen der Kostenreduktion und Kapazitätserhöhung in Richtung Hoch-Nickel-Verbindungen. NMC811 beispielsweise wurde bereits kommerzialisiert und erreicht eine reale

Kapazität von knapp 200 mAh/g. Allerdings ist zu beachten, dass mit steigendem Nickelgehalt die thermische Stabilität abnimmt.^[23, 25]

Ein weiteres Schichtoxid ist das System aus Nickel, Kobalt und Aluminium ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ mit $x+y+z=1$: NCA). Der Austausch von Mangan durch Aluminium verbessert die Zyklenfestigkeit und die thermische Stabilität. Ein System mit 5 % Aluminium konnte beispielsweise die gleiche reale Kapazität wie NMC811 erreichen.^[27]

Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP) hat eine deutlich höhere Stabilität und zersetzt sich selbst bei harschen Bedingungen – im Gegensatz zu den Schichtoxidmaterialien – nicht. Außerdem enthält es nur verfügbare, günstige und umweltfreundliche Materialien. Es kristallisiert in der Olivinstruktur und weist eine theoretische Kapazität von 170 mAh/g auf. Diese ist deutlich niedriger als bei NMC und mit der Arbeitsspannung von nur 3,4 V ergibt sich folglich eine niedrigere Energiedichte. Aufgrund der hohen Stabilität der delithiierten Phase kann jedoch nahezu das gesamte Li^+ reversibel deinterkaliert werden, was zu einer vergleichsweise hohen nutzbaren Kapazität von 160 mAh/g führt. Für die kommerzielle Anwendung müssen die elektrische und ionische Leitfähigkeit beispielsweise durch Nanostrukturierung und Kohlenstoffbeschichtung erhöht werden.^[9, 28]

Ein Vergleich der vorgestellten Kathodenmaterialien ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Übersicht und Vergleich der wichtigsten Kathodenmaterialien für LIBs.^[15, 23]

Eigenschaft	LCO	LMO	NMC	NCA	LFP
Zellspannung vs. Graphit (V)	3,7	3,3	3,7	3,7	3,4
Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g)	274	296	280	280	170
Praktische spezifische Kapazität (mAh/g)	140	120	190	180	160
Lebensdauer	~ 1000	> 1000	~ 1000	~ 1000	> 2400
Sicherheit	Mäßig	Gut	Mäßig	Mäßig	Sehr gut

2.3.3 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Obwohl metallisches Lithium in Bezug auf die theoretische Kapazität und sein niedriges Potential von -3,04 V vs. Li/Li^+ bisher unübertroffen sind, wird dieses aus

Sicherheits- und Praktikabilitätsgründen heutzutage nicht in kommerziellen Systemen verwendet. So kann das Wachstum von nadelförmigen Lithium-Dendriten interne Kurzschlüsse auslösen, was durch lokale Überhitzung im schlimmsten Fall zum Brand führt. Durch die Dendritenbildung wird außerdem die Lithium-Oberfläche extrem vergrößert, was zu einer niedrigen Coulomb-Effizienz führt. Dies konnte zwar durch die Erhöhung der Lithium- und Elektrolytmenge kompensiert werden, reduzierte aber unweigerlich die Energiedichte.

Stattdessen kommen in den meisten Fällen Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz. Für eine höhere Kapazität werden perspektivisch Legierungen mit Silizium eingesetzt und für Anwendungen mit besonders hohen Anforderungen an Sicherheit und Laufzeit kann Lithiumtitanat verwendet werden.

2.3.3.1 Kohlenstoffmaterialien

Graphit-Anoden stellen den aktuellen Stand der Technik dar. Die Kristallstruktur von reinem Graphit besteht aus parallelen Graphenschichten, zwischen denen nur schwache Kräfte wirken. Bereits 1926 wurde die Einlagerung von Alkalimetallionen in Graphit demonstriert^[29] und bis heute hat eine Vielzahl an Studien den Einlagerungsmechanismus strukturell aufgeklärt.^[30] Lithium interkaliert im Spannungsbereich 0,01-0,21 V vs. Li/Li⁺ stufenweise bis zu einer Zusammensetzung von LiC₆, wodurch der Ebenenabstand um ca. 10 % aufgeweitet wird. Bei langsamer Ladung kann die theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g erreicht werden. Praktisch wird jedoch nur bis 0,9 Li⁺ pro 6 Kohlenstoffatome geladen, um die Abscheidung von metallischem Lithium zu verhindern. Für die Lebensdauer von Graphit-Anoden ist die Passivierungsschicht auf der Anode (SEI, engl. solid electrolyte interphase) entscheidend, da sie die Co-Interkalation von Lösemittelmolekülen und damit das Ablättern von Graphit bzw. das Versagen der Zelle verhindert. Sie wird während des ersten Zyklus auf der Anodenoberfläche abgeschieden und besteht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten.^[19, 31]

Neben dem klassischen Graphit finden auch amorphe Kohlenstoffe für die Li⁺-Speicherung Anwendung. Im Gegensatz zu Graphit besitzen diese keine Fernordnung. Sie bestehen aus kleinen geordneten Graphit-ähnlichen Bereichen, sowie Poren, Heteroatomen und funktionellen Gruppen (z.B. -COOH, -OH). Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Positionen für die Li⁺-Aufnahme und eine hohe theoretische spezifische Kapazität von bis zu 600 mAh/g.^[32-33] Der

Einlagerungsprozess erfolgt nicht stufenweise wie bei Graphit, sondern in zwei kontinuierlichen Schritten. Zunächst findet die Interkalation in den Graphit-ähnlichen Bereichen statt und unter 0,05 V vs. Li/Li⁺ scheidet sich Lithium in den Poren ab. Hierfür sind allerdings sehr niedrige Ladeströme nötig, weshalb die praktische Kapazität lediglich 200-250 mAh/g beträgt. Außerdem bietet die amorphe Struktur mehr Eintrittspunkte für Li⁺, wodurch sich kürzere Diffusionswege und damit eine bessere Ratenstabilität ergeben.^[9, 34]

2.3.3.2 Silizium

Da Graphit nur eine geringe Kapazität aufweist, werden alternative Materialien untersucht, die Lithium speichern können. Hierfür kommen beispielsweise Metalle in Frage, die mit Lithium Legierungen bilden. Unter diesen hat Silizium mit bis zu 4212 mAh/g die höchste theoretische Kapazität.^[35-36] Außerdem ist es als zweithäufigstes Element in der Erdkruste sehr verfügbar, günstig, ungiftig und hat ein relativ niedriges Potential mit ca. 0,05-0,6 V vs. Li/Li⁺.^[37] Eine vollständige Beladung mit Lithium resultiert allerdings in einer Volumenvergrößerung von über 300 %.^[38] Die hiermit verbundenen internen Spannungen führen zu Rissen und zur Pulverisierung des Siliziums, wodurch der elektrische Kontakt zwischen dem Aktivmaterial und dem Stromabnehmer verloren geht und damit kontinuierlich die Kapazität abnimmt. Die Volumendifferenz betrifft außerdem die SEI, die sich unterhalb von 0,5 V vs. Li/Li⁺ bildet. Durch die wiederholte Expansion und Verkleinerung bricht die SEI, frisches Silizium kommt mit dem Elektrolyten in Kontakt und reagiert unter Verbrauch des aktiven Li⁺ zu neuer SEI. Die Nebenreaktionen reduzieren die Coulomb-Effizienz und die wachsende Schichtdicke der SEI behindert die Ionenbewegung. Um dies zu verhindern, wird vor allem auf die Reduktion der Partikelgröße gesetzt, da durch das erhöhte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei Nanopartikeln interne Spannungen reduziert werden.^[39-41] Außerdem versprechen Kompositmaterialien mit Kohlenstoffen,^[42-44] funktionelle Oberflächenbeschichtungen ^[45-46] oder die Verwendung von speziellen Bindern^[47] zukünftig eine kommerzielle Anwendung in ausgewählten Systemen.^[48] Damit erscheint eine praktische Kapazität von 3000 mAh/g realistisch.^[49]

2.3.3.3 Lithiumtitanat

Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) zählt neben metallischem Lithium und Lithiumlegierungen zu den nicht-kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien.^[50] Es ist ein sicheres, umweltfreundliches und kostengünstiges Material, das besonders für seine sehr stabile Zyklierbarkeit, Sicherheit und hohe Lebensdauer bekannt ist. Diese Eigenschaften beruhen auf dem charakteristischen „zero-strain“ Verhalten. Während der Li^+ -Interkalation/ Deinterkalation ändert sich das Volumen der Einheitszelle nur um 0,2 %, da die Lithiumionen die gleiche Größe haben wie die besetzten Leerstellen.^[51] LTO kristallisiert als $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in der kubisch-flächenzentrierten Spinellstruktur und kann drei Lithiumionen pro Einheitszelle aufnehmen, was in einer theoretischen Kapazität von 175 mAh/g resultiert:^[52]

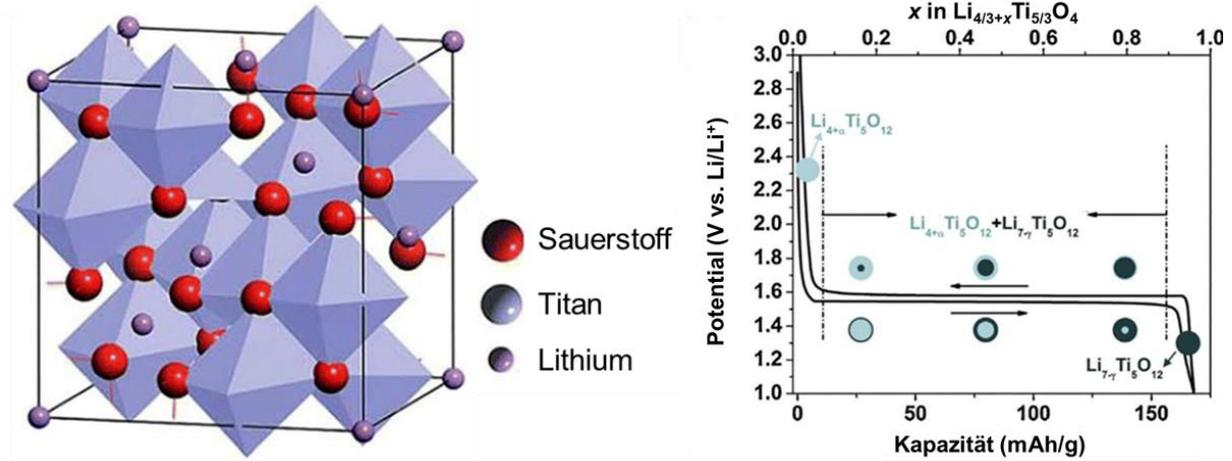
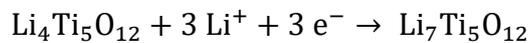


Abbildung 4: Kubisch-flächenzentrierte Spinellstruktur von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (links) und das charakteristische Spannungsprofil (rechts).^[5]

Das Spannungsplateau liegt bei 1,55 V vs. Li/Li^+ und zeigt einen flachen Verlauf. Durch das hohe Potential wird die Dendritenbildung von Lithium verhindert, was signifikant zur Sicherheit der Zelle beiträgt. Außerdem findet die Elektrolytzersetzung erst unterhalb von 1 V vs. Li/Li^+ statt, weshalb keine SEI gebildet wird. Dies erhöht die Kompatibilität mit einer Vielzahl an Elektrolyten, verbessert die Coulomb-Effizienz und führt zu einer geringen Zellimpedanz. Somit ist LTO ein attraktives Material für große, stationäre Energiespeicher mit hoher Sicherheits- und Lebensdauernanforderung.^[53]

Nachteilig ist die niedrige Energiedichte, die auf der niedrigen spezifischen Kapazität und dem verhältnismäßig hohen Potential beruht. Hinzu kommt die eingeschränkte Ratenstabilität aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit (10^{-8} - 10^{-13} S/cm) und des geringen Lithiumdiffusionskoeffizienten (10^{-9} - 10^{-16} $1/\text{cm}^2\text{s}$).^[31, 54] Eine Strategie,

um LTO für die Anwendung attraktiver zu machen, ist die Reduktion der Partikelgröße, da Nanostrukturen die Transportwege verkürzen und durch die größere Oberfläche den Kontakt zum Elektrolyten optimieren.^[55-65] Daneben ist die Beschichtung mit Kohlenstoff eine weit verbreitete, günstige und einfach umzusetzende Methode. Aufgrund der exzellenten Leitfähigkeit und chemischen Stabilität der Kohlenstoffmaterialien verbessern sie nicht nur die Leitfähigkeit des LTO, sondern bauen außerdem ein kontinuierliches Netzwerk zwischen den Partikeln auf und reduzieren damit die Wegstrecken der Elektronen sowie die Grenzflächenwiderstände.^[66-68] Als dritte Methode zur Leistungssteigerung von LTO hat sich die Dotierung etabliert, beispielsweise mit Al, Ti, Cu, Mg, K, Ca, Cr, Mo und F Ionen.^[31, 69] Im Gegensatz zur Beschichtung, die nur die oberflächliche Leitfähigkeit von LTO verbessert, verändert das Dotieren das Kristallgitter individuell, sodass sich die intrinsische elektronische und ionische Leitfähigkeit erhöht.

Ein Vergleich der vorgestellten Anodenmaterialien ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Übersicht und Vergleich der wichtigsten Anodenmaterialien für LIBs.^[9, 15, 19]

Eigenschaft	Kohlenstoff	Silizium	LTO	Metallisches Lithium
Potential vs. Li/Li ⁺ (V)	0,05-0,21	0,05-0,6	1,55	0
Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g)	Graphit: 372, Amorph: ~600	4212	175	3860
Praktische spezifische Kapazität (mAh/g)	200-350	3000	170	-
Lebensdauer	Graphit: gut, Amorph: mittel	Schlecht	Sehr gut	Schlecht
Sicherheit	Graphit: gut, Amorph: gut	Schlecht	Sehr gut	Schlecht
Stand der Technik	Kommerziell	Perspektivisch	Kommerziell	-

2.3.4 Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien

Der Elektrolyt besteht aus drei Komponenten: Lösemittel, Leitsalz und den Additiven. Diese sind genau auf das System aus Kathode und Anode abgestimmt. Dadurch wird der effektive Li^+ -Transport über einen großen Temperaturbereich und die chemische und elektrochemische Kompatibilität gegenüber allen Zellkomponenten gewährleistet. Außerdem wird die Sicherheit sowie die Toxizität und Umweltverträglichkeit der Komponenten berücksichtigt.^[9]

Kriterien für die Wahl des Lösemittels sind eine gute Lösbarkeit für Lithiumsalze, eine hohe elektrochemische Stabilität über den gesamten Spannungsbereich sowie eine niedrige Viskosität und ein weiter Flüssigkeitsbereich. Hinzu kommt, dass die Anoden- bzw. Kathodenmaterialien in LIBs stark reduzierend bzw. stark oxidierend sind. Dies schließt protische Lösemittel und damit Wasser aus. Dagegen eignen sich aprotische polare Lösemittel wie Ether und Carbonate. Ether zersetzen sich jedoch bereits ab 4 V vs. Li/Li^+ . Deshalb werden großtechnisch ausschließlich Carbonate wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) eingesetzt. Meist werden davon ternäre Mischungen mit EC gebildet, da EC eine entscheidende Rolle bei der Bildung der SEI spielt. Dabei handelt es sich um eine Passivierungsschicht auf der negativen Elektrode, die bei der elektrochemischen Reaktion von Li^+ mit Komponenten des Elektrolyten auf der Elektrodenoberfläche während der ersten Zyklen entsteht. Sie ist elektrisch isolierend, aber leitfähig für Li^+ und schützt die unedle Elektrode vor weiterem Kontakt mit dem Elektrolyten. Dadurch wird einer weiteren unkontrollierten Zersetzung des Elektrolyten entgegengewirkt. Gleichzeitig „filtert“ sie die Solvathülle ab, sodass lediglich das nackte Li^+ -Ion die SEI passieren kann. Eine gute SEI-Qualität ist somit entscheidend für die Zyklenstabilität, Lebensdauer, Leistung und Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen.^[70-71]

Unter anderem zur Verbesserung der SEI werden daher auch Additive wie beispielsweise Vinylcarbonat (VC) eingesetzt. Außerdem kann durch den Einsatz passender Additive die Viskosität verringert werden.^[72]

Das Leitsalz ist die Komponente, die den Li^+ -Ionen transport ermöglicht. Es muss daher eine hohe Löslichkeit in dem gewählten Lösemittel aufweisen und im gesamten Spannungsfeld gegenüber allen Zellkomponenten stabil sein. Für eine hohe Mobilität des Li^+ -Kations werden meist komplexe Anionen eingesetzt, da deren geringe Ladungsdichte nur eine schwache Anziehung zwischen den Ionen bewirkt. In

kommerziellen Systemen wird Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6) eingesetzt. Es bildet sehr leitfähige Elektrolyte, ist elektrochemisch bis knapp 5 V vs. Li/Li^+ stabil und verhindert die Korrosion des Aluminium-Stromabnehmers. Nachteilig ist hingegen die geringe chemische und thermische Stabilität, sodass bereits ab 70°C Zersetzungen stattfinden.^[9, 72]

2.4 Lithium-Schwefel-Zellen

Bis heute dominieren LIBs den Markt für aufladbare Batterien und nach über 150 Jahren intensiver Forschung an der Erhöhung der Energiedichte wird in naher Zukunft das physikalische Limit von ca. 300 Wh/kg erreicht.^[73] Diese Grenze zu überwinden, kann mit alternativen Zelltechnologien gelingen – den sogenannten *post-Lithium-Ionen-Technologien*. Die Lithium-Schwefel-Technologie ist aufgrund der hohen theoretischen Energiedichte von 2600 Wh/kg ein vielversprechender Nachfolger. Zudem ist das Kathodenmaterial Schwefel leicht (Molmasse von Schwefel: 32 g/mol), ausreichend natürlich verfügbar, kostengünstig, umweltfreundlich sowie gesundheitlich unbedenklich.^[17]

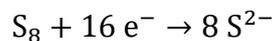
2.4.1 Funktionsweise

Die Zellreaktion von Lithium-Schwefel-Zellen unterscheidet sich stark von Lithium-Ionen-Zellen, da Schwefel eine Konversionskathode ist. Die vollständige Entladung der Zelle wird durch folgende Reaktionen beschrieben:

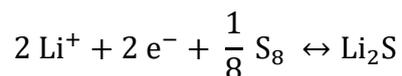
Anode:



Kathode:



Gesamte Zellreaktion:



Die vollständige Reduktion von S zu S²⁻ ergibt eine Kapazität von 1672 mAh/g_S, was etwa dem Zehnfachen der meisten Kathodenmaterialien für LIBs entspricht. Allerdings ist das Potential dieser Reaktion mit 2,15 V vs. Li/Li⁺ um ca. 2/3 niedriger als bei den Übergangsmetalloxiden für Lithium-Ionen-Zellen. Daher kommt für eine hohe Energiedichte nur eine metallische Anode in Betracht. Metallisches Lithium besitzt eine hohe theoretische Kapazität von 3860 mAh/g_{Li}, ein niedriges Standardpotential von -3,04 V und eine geringe Molmasse von 7 g/mol. Zu einer funktionsfähigen Zelle gehören auch bei Lithium-Schwefel-Zellen die Passivmaterialien: Separator, Elektrolyt und die Stromabnehmerfolien. Der systematische Aufbau einer Zelle ist in Abbildung 5 dargestellt.^[74]

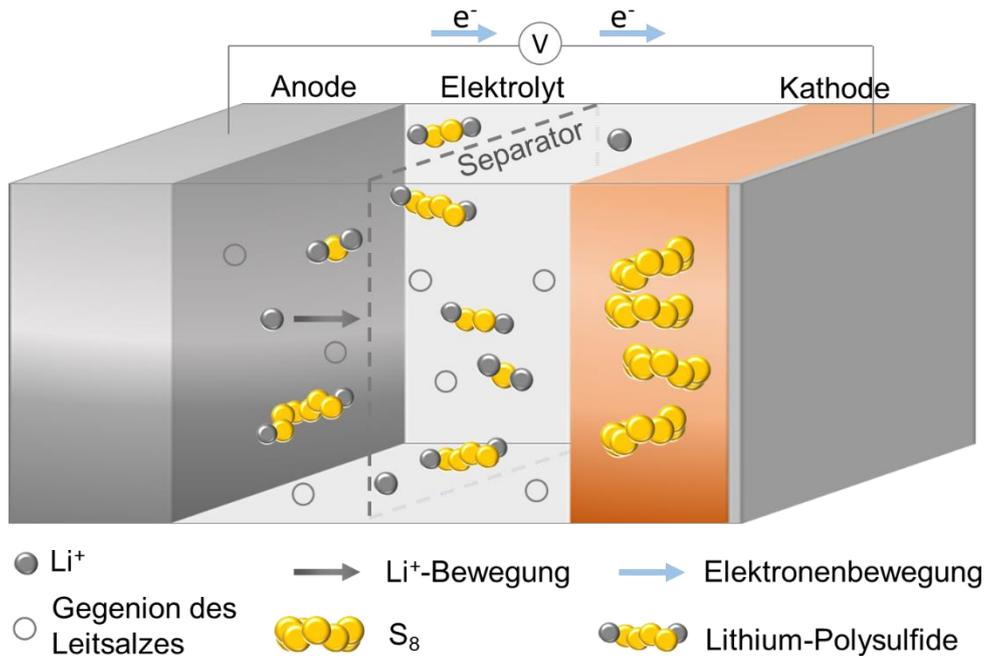


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer typischen Lithium-Schwefel-Zelle mit den wichtigsten Bestandteilen für den Entladevorgang.

Nach dem Zusammenbau ist die Lithium-Schwefel-Zelle im geladenen Zustand. Wird der äußere Stromkreis geschlossen, so diffundieren Li^+ -Ionen in den Elektrolyten und die frei gewordenen Elektronen gelangen in den Stromkreis. Auf der Kathodenseite wird Schwefel entsprechend mit den Elektronen aus dem Stromkreis und mit Li^+ stufenweise zu Li_2S reduziert. Da Schwefel molekular als S_8 -Ring vorkommt, wird der Ring zunächst unter Bildung von Li_2S_8 geöffnet. Anschließend wird die Kettenlänge des Lithiumpolysulfids schrittweise über verschiedene Intermediate bis zum Lithiumsulfid Li_2S reduziert.

Anhand des in Abbildung 6 gegebenen Spannungsprofils können die einzelnen Reaktionsschritte nachvollzogen werden. Die zwei Plateaus in der Entladekurve deuten jeweils auf die Koexistenz zweier Phasen hin. Das höhere Plateau bei ca. 2,4 V wird der Bildung von langkettigen Polysulfiden (Li_2S_8 / Li_2S_6 / Li_2S_4) zugeordnet. Diese Reaktion beschreibt einen Übergang von fest zu flüssig, da langkettige Polysulfide in typischen Elektrolyten löslich sind. Dieses erste Plateau liefert mit 418 mAh/g 25 % der theoretischen Kapazität. Im folgenden Schritt bei ca. 2,0 V wird Li_2S_4 weiter zu kurz-kettigen und unlöslichen Polysulfiden Li_2S_2 und zum Endprodukt Li_2S lithiiert. Dieses Plateau ist flacher und liefert mit 1255 mAh/g die restlichen 75 % der theoretischen Kapazität.^[75-76] Die gesamte Entladung stellt somit eine „fest-flüssig-fest“

Konversionsreaktion dar. Beim Laden der Zelle werden die Reaktionen entsprechend umgekehrt, wobei sich hier weniger stark ausgeprägte Potentialstufen zeigen.

Polysulfide disproportionieren bzw. dissoziieren in Lösung und bilden ein komplexes Gleichgewicht mit den entsprechenden Polysulfidmolekülen bzw. -radikalen. Das Gleichgewicht hängt stark vom Elektrolytsystem ab.^[77-78] Daher ist die exakte Konzentration der einzelnen Spezies nur schwer messbar; beispielsweise mittels Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie.^[79]

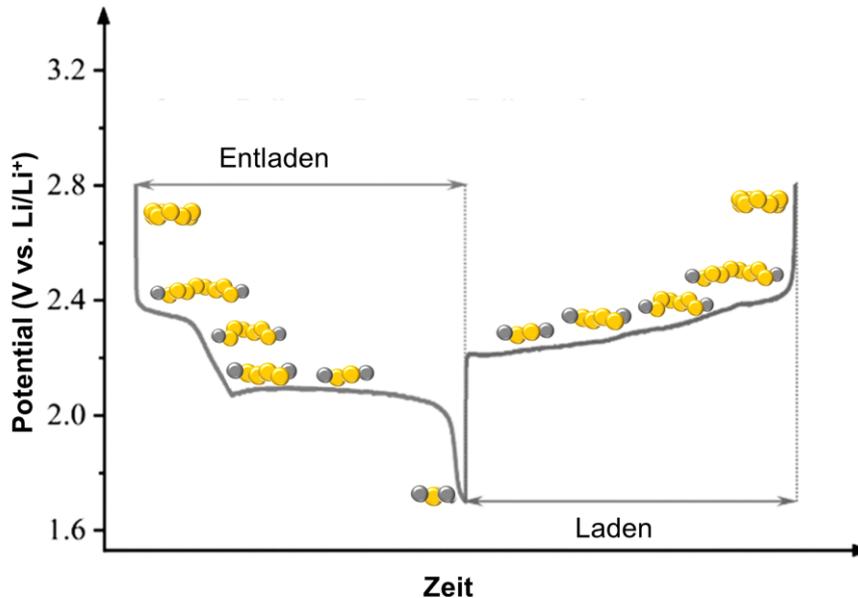


Abbildung 6: Charakteristisches Spannungsprofil einer Lithium-Schwefel-Zelle, nach Referenz ^[80].

2.4.2 Herausforderungen von Lithium-Schwefel-Zellen

Die Bildung und Löslichkeit der verschiedenen Polysulfide beeinträchtigt die Zyklenfestigkeit der Zelle. In typischen flüssigen Elektrolyten auf Basis von Ethern sind langkettige Polysulfide (Li_2S_n , $2 < n \leq 8$) hervorragend löslich. Kurzkettige Polysulfide ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$) und molekularer Schwefel sind dagegen unlöslich. Während des Entladens können an der Kathode gebildete langkettige Polysulfide in dem Elektrolyten in Lösung gehen. Sie diffundieren aufgrund des Konzentrationsgradienten zur Anodenseite. Dort werden sie mit den bei der Lithium-Oxidation frei gewordenen Elektronen zu Li_2S_2 oder Li_2S reduziert. Diese unlöslichen Polysulfide scheiden sich als passivierende, elektrisch isolierende Schicht auf der Anode ab und erhöhen den Innenwiderstand der Zelle erheblich. Zusätzlich bedeutet der Verlust des Kathoden-Aktivmaterials einen schnellen Kapazitätsverlust und eine hohe Selbstentladung.

Falls die zur Anode diffundierten Polysulfide nicht vollständig reduziert werden, können sie zurück zur Kathode diffundieren und den Kreislauf erneut starten. Dieser Kreislauf

ist als „Polysulfid-Shuttle“ bekannt. Er gleicht einem chemischen Kurzschluss und reduziert die Lebensdauer der Zelle drastisch.^[73, 75-76]

Eine weitere Herausforderung ist die isolierende Eigenschaft von Schwefel und Lithiumsulfid Li_2S .^[81] Große Schwefelpartikel und Partikel des unlöslichen Li_2S_2 oder Li_2S in der Kathode sind daher elektrochemisch inaktiv und verhindern das Erreichen der theoretischen Kapazität von Schwefel. Außerdem wird die Anodenoberfläche durch das Abscheiden von Li_2S_2 oder Li_2S passiviert, was die Reaktionskinetik verlangsamt und damit die Ratenstabilität beeinträchtigt.

Hinzu kommt, dass Li_2S eine niedrigere Dichte als S_8 hat, was eine Volumendifferenz von ca. 80 % zwischen geladenem und ungeladenem Zustand zur Folge hat. Diese beeinträchtigt die mechanische Stabilität der Kathode und hat somit einen negativen Einfluss auf die Zyklenstabilität.^[82]

Eine weitere Herausforderung stellt die metallische Lithium Anode dar. Sie bietet zwar eine hohe Energiedichte und ein niedriges Standardpotential, verursacht jedoch durch die Dendritenbildung und den Polysulfid-Shuttle ein Sicherheitsrisiko und eine schlechte Zyklenstabilität. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an Strategien, wie die Anodenoberfläche geschützt und Dendritenwachstum reduziert werden kann.^[16, 83-85] Spezielle Schutzschichten – oder auch künstliche SEIs – sollen sowohl den Kontakt zwischen Lithium und dem Elektrolyten verhindern als auch die Dendritenbildung unterdrücken. Sie können *in situ* durch Elektrolyt-Additive wie Lithiumnitrat (LiNO_3)^[86-87] oder *ex situ* durch vorherige Behandlung mit Chemikalien wie Tetraethoxysilan (TEOS)^[88] gebildet werden. Andere Ansätze nutzen mechanische Barrieren, wie Feststoff- oder Polymerelektrolyte, oder spezielle Separatoren, um Polysulfide in der Kathodenseite zu halten.^[84] *Gireaud et al.* haben außerdem herausgefunden, dass die Erhöhung des mechanischen Drucks in der Zelle zu einer homogeneren Lithium-Abscheidung führt.^[89]

2.4.3 Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien

Wie in Lithium-Ionen-Zellen werden für Lithium-Schwefel-Zellen bisher überwiegend flüssige Elektrolyte auf Basis von organischen Lösemitteln mit Leitsalzen und Additiven verwendet. Bei der Auswahl der Komponenten muss die hohe Reaktivität der Polysulfide sowie deren Löslichkeit beachtet werden. Polysulfidionen und -radikale (mit Li_2S_n ; $n > 4$) reagieren mit Carbonylgruppen über einen nukleophilen Angriff, was Carbonate als Lösemittel ausschließt.^[90] Stattdessen eignen sich lineare und zyklische

Ether wie Dimethylether (DME) und 1,3-Dioxolan (DOL), da die Spannung bei Lithium-Schwefel-Zellen nicht die Stabilitätsgrenze von Ethern übersteigt. Lineare Ether bieten dabei eine hohe Polysulfidlöslichkeit sowie eine schnelle Reaktionskinetik, zeigen jedoch eine gewisse Reaktivität gegenüber metallischem Lithium. Dagegen bilden zyklische Ether eine stabile SEI auf der Anode, haben aber eine geringere Polysulfidlöslichkeit und damit eine langsamere Reaktionskinetik. Die Kombination von DME und DOL ist daher eine verbreitete Lösemittelmischung. Eine gewisse Polysulfidlöslichkeit ist für eine hohe Reaktionskinetik nötig, da die Reduktion von Schwefel ansonsten nur in der festen Phase stattfindet. Das ideale Lösemittelsystem sollte somit chemisch stabil gegenüber Polysulfiden sein, eine gewisse Polysulfidlöslichkeit bieten, eine niedrige Viskosität haben sowie zu einer stabilen SEI beitragen.^[91] Zu beachten ist, dass Ether-basierte Lösemittelsysteme niedrige Siede- und Flammpunkte haben, was bei höheren Betriebstemperaturen ein Sicherheitsrisiko darstellt. Da Carbonate niedrigere Dampfdrücke besitzen, wird exzessiv an deren Kompatibilität mit dem Schwefel-System gearbeitet. Dies gelingt durch den Einsatz von Kathoden, die den direkten Kontakt zwischen dem Elektrolyten und langkettigen Polysulfiden verhindern, wie zum Beispiel mikroporöse Kohlenstoffkomposite oder Schwefel-Polymer-Komposite.

Das Leitsalz sorgt für eine ausreichende Li^+ -Leitfähigkeit. Außerdem sollte es eine niedrige Dissoziationsenergie haben und gut im Lösemittelsystem löslich sein, die SEI-Bildung unterstützen und thermisch sowie chemisch stabil sein. Die chemische Stabilität stellt in Anwesenheit der Polysulfide und zyklischen Ether die größte Herausforderung dar. Konventionelle Lithiumsalze wie LiPF_6 reagieren mit Polysulfiden unter Bildung von LiF . Die Anwesenheit von geringsten Mengen an HF initiiert außerdem die Säure-katalysierte ringöffnende Polymerisation von DOL mit LiPF_6 .^[92] Deshalb werden Imin-basierte Lithiumsalze wie Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid (LiTFSI) verwendet, die eine stabile SEI bilden und zu einer langen Lebensdauer beitragen.^[93]

Als Additiv wird meist LiNO_3 verwendet. Es oxidiert die gelösten Polysulfide zu Li_2SO_3 und Li_2SO_4 und wird dabei zu LiNO_2 reduziert. Während der ersten Entladung scheiden sich diese Reaktionsprodukte auf der Anode ab, bis eine dichte und stabile Schicht entstanden ist. Diese SEI verhindert effektiv die Reaktion zwischen der Lithium Anode und den gelösten Polysulfiden und vermindert dadurch den Polysulfid-Shuttle.^[86-87, 94]

2.4.4 Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien

Schwefel kann aufgrund der intrinsischen Herausforderungen, die in 2.4.1 *Funktionsweise* beschrieben sind, nicht in seiner elementaren Form in die Kathode gemischt werden. Aufgrund der isolierenden Eigenschaft müssten große Mengen an Leitadditiv auf Kosten der Energiedichte zugesetzt werden. Hinzu kommt der Verlust von Aktivmaterial durch den Polysulfid-Shuttle sowie die mechanische Belastung durch den großen Volumenunterschied zwischen S_8 und Li_2S .^[95]

Daher haben sich im Wesentlichen drei Methoden entwickelt: (i) der Einsatz von leitfähigen Kohlenstoffen als Substrat für elementaren Schwefel^[96], (ii) der Einsatz von kovalent an ein Polymer gebundenem Schwefel^[74] als Kathodenmaterial in Kombination mit einer Lithium Anode sowie (iii) Li_2S als Kathodenmaterial mit einer lithiumfreien Anode^[97]. Solche Kathoden haben eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, eine mechanisch stabile Struktur und reduzieren die Polysulfidlöslichkeit. Im Folgenden werden die Ansätze (i) und (ii) genauer erläutert.

2.4.4.1 Schwefel-Kohlenstoff-Komposite mit S_8

Leitfähige poröse Kohlenstoffmaterialien wurden erstmals 2009 von *Nazar et al.* in Kohlenstoff-Schwefel-Kathoden eingesetzt.^[98] Seither sind sie aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, ihres geringen Gewichts, ihrer charakteristischen porösen Struktur und der hohen Schwefelbeladung die Basis der meisten Schwefelkathoden. Hinzu kommt das einfache Herstellungsverfahren: Bei der Schmelzinfiltration wird eine Mischung aus Schwefel und dem zu beladenden Kohlenstoff etwas über den Schmelzpunkt von Schwefel $T_m(S) = 115^\circ C$ erhitzt. Durch Kapillarkräfte gelangt der flüssige Schwefel in die Poren des Kohlenstoffmaterials, wo er beim Abkühlen auskristallisiert und einen idealen Kontakt zum Substrat bildet. Dieser Kontakt sorgt einerseits für die elektrochemische Adressierbarkeit des Schwefels und andererseits für physikalische Wechselwirkungen, die Polysulfide effektiv zurückhalten und dadurch den Polysulfid-Shuttle reduzieren. Die Porengröße wird dabei nach IUPAC in Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm) eingeteilt.^[76, 99] Mikroporöse Kohlenstoffe bieten eine hohe spezifische Oberfläche, haben jedoch nur ein geringes Porenvolumen von weniger als $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Da die Größe von Polysulfidmolekülen in der Größenordnung dieser Poren liegt, sind die Wechselwirkungen zwischen den Polysulfiden und der Porenwand sehr stark. Außerdem kommen die Polysulfide aufgrund der Größenlimitierung nur in kurzen

Ketten von Li_2S_n mit $n = 2-4$ vor, wovon die Stabilität der Zelle profitiert. Andererseits ist der Schwefelgehalt aufgrund des geringen Porenvolumens auf 55 Gew.% begrenzt, was nachteilig für die Energiedichte der Zelle ist. Darüber hinaus kann der Elektrolyt sehr kleine Poren nicht benetzen. Dadurch wird der Massetransport verlangsamt und die Schwefeladressierbarkeit reduziert, woraus eine geringe Ratenstabilität sowie eine niedrige praktische Kapazität resultieren.^[100-102]

Für einen höheren Schwefelgehalt von ca. 60-85 Gew.% werden mesoporöse Kohlenstoffe mit einem Porenvolumen von $\gg 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ eingesetzt. Die größeren Poren ermöglichen einen schnelleren Massetransport, reduzieren jedoch gleichzeitig die Wechselwirkungen zwischen den Polysulfiden und der Porenwand. *Nazar et al.* veröffentlichte das erste stabile Schwefel-Kohlenstoff-Komposit System mit einem der bekanntesten Kohlenstoffmaterialien CMK-3 und einem Schwefelgehalt von 70 Gew.%. CMK-3 besteht aus hohlen Kohlenstoffröhrchen mit einer Dicke von 6,5 nm, zwischen denen sich kanalartige Mesoporen mit einem Durchmesser von 3-4 nm befinden.^[98] *Li et al.* untersuchten systematisch den Einfluss der Porengröße und der Schwefelbeladung auf das elektrochemische Verhalten. Demnach sollten mesoporöse Kohlenstoffe mit einem hohen Porenvolumen verwendet werden, sodass ein hoher Schwefelgehalt möglich ist. Die Poren sollten jedoch nicht komplett mit Schwefel beladen werden, um freien Porenraum für einen effektiven Ionentransport zu erhalten.^[103] Außerdem wird durch eine Teilbeladung verhindert, dass Poren aufgrund von elektrochemisch nicht adressierbaren großen Schwefelpartikeln verstopfen.^[104]

Makroporöse Strukturen sind aufgrund ihrer offenen Struktur und geringeren Oberfläche weniger geeignet, Polysulfide zurückzuhalten. Durch unterschiedliche Ansätze wie der Verwendung hochviskoser Elektrolyte^[105] oder der Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche^[106] konnte das Verhalten zwar verbessert werden, durchsetzen konnten sich makroporöse Strukturen jedoch bisher nicht.

Ein Überblick über verschiedene Morphologien ist in Abbildung 7 gegeben. Neben diesen homogenen porösen Materialien werden außerdem ungeordnete oder hierarchische Porenstrukturen sowie hohle Kohlenstoffkugeln („core-shell“) oder Schichtstrukturen eingesetzt.

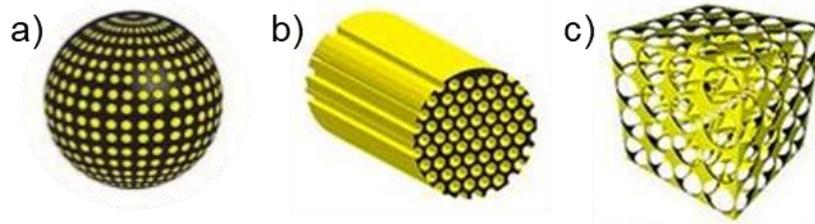


Abbildung 7: Beispielhafte Strukturen von porösen Kohlenstoffmaterialien mit a) Mikro-, b) Meso- und c) Makroporen, nach Referenz [107].

2.4.4.2 Schwefel-Polymer-Komposite

Neben den klassischen Schwefel-Kohlenstoff-Komposit Materialien aus elementarem Schwefel und Kohlenstoff gibt es verschiedene Schwefel-Polymer-Komposite, bei denen Schwefel kovalent an das Polymer gebunden ist und dadurch effektiv dem Polysulfid-Shuttle entgegen wirkt.^[74]

Das erste polymerbasierte Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Zellen wurde 2002 von *Wang* et al. veröffentlicht.^[108-109] Poly(acrylnitril) (PAN) wurde in einer 5:1 Gew.% Mischung von S: PAN thermisch bei 280-300°C umgesetzt. Daraus resultierte ein Komposit mit 53,4 Gew.% Schwefel, der – verglichen mit den zu der Zeit aktuellen Schwefelkathoden – überlegene elektrochemische Eigenschaften zeigte. Durch die Kombination mit einem polymerbasierten Gel-Elektrolyten und einer Lithium Anode konnten 90 % des Schwefels reversibel adressiert werden und nach 50 Zyklen wurde noch eine Kapazität von 600 mAh/g erreicht.

Die genaue atomare Struktur des als „SPAN“ bezeichneten Materials ist noch nicht eindeutig geklärt. In den ersten Veröffentlichungen wurde angenommen, dass bei der thermischen Umsetzung ein Komposit aus zyklisiertem PAN und nano-Schwefel entsteht.^[109] Unumstritten ist, dass PAN bis 300°C zyklisiert und bei $T > 300^\circ\text{C}$ dehydrogeniert wird, wobei sich eine (halb-)leitende stickstoffhaltige zyklische Struktur bildet. Wenig später wurde durch spektroskopische Strukturanalysen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR), Raman und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen gezeigt, dass PAN über 300°C außerdem mit Schwefel reagiert und dabei H_2S freigesetzt wird.^[110] Bei der thermisch induzierten Spaltung der S_8 -Ringe entstehen Schwefelradikale, die mit den positiv polarisierten Kohlenstoffatomen der Polymermatrix reagieren und dabei inter- und intramolekulare Oligo-Schwefelketten mit S_n , $n \leq 8$ bilden. Entscheidend ist außerdem die Entdeckung, dass Schwefel mit den Nitrilgruppen zu Thioamiden reagieren kann. Somit ist der

gesamte Schwefel bei stöchiometrischer Umsetzung atomar gebunden in Form von C=S, C-S_n-C und 2-Pyridylthiolatgruppen. ^[111-112] Die Ausbildung der Struktur ist stark von der Synthesetemperatur abhängig. ^[113] Eine beispielhafte Struktur von SPAN, wie sie von *Fanous* et al. vorgeschlagen wurde, ist in Abbildung 8 zu sehen. ^[111]

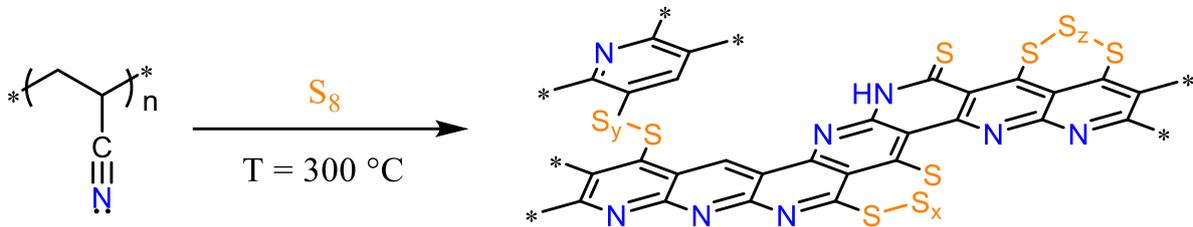


Abbildung 8: Struktur von SPAN. Dabei ist $x, z = 0-6$ und $y = 1-7$.

Durch die Abwesenheit von elementarem Schwefel besitzt SPAN gegenüber Schwefel-Kohlenstoff-Komposit Materialien eine bessere Zyklenfestigkeit und eine geringere Selbstentladerate. ^[109] Wie aus dem Spannungsprofil in Abbildung 9 hervorgeht, verläuft die Reduktion von SPAN kontinuierlich. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 6 gezeigten Spannungsprofil eines Schwefel-Kohlenstoff-Kompositen sind hier keine Potentialstufen vorhanden. Es bilden sich also keine unterschiedlichen Phasen, sondern die Reaktion läuft als „fest-fest“ Konversion ab. Das liegt daran, dass die Polysulfide durch die kovalente Bindung an das Polymergerüst nicht in Lösung gehen können. Des Weiteren beginnt das Entladeplateau erst bei 2,1 V und nicht wie bei Zellen mit elementarem Schwefel bei 2,4 V, wo die Reduktion von S₈ zu langkettigen Polysulfiden stattfindet. Die Abwesenheit dieses Plateaus zeigt, dass keine langkettigen Polysulfide gebildet werden und dass die C-S-Bindungen nicht gebrochen werden. Ein weiteres Charakteristikum von SPAN ist, dass die initiale Entladekapazität um bis zu 400 mAh/g höher als die theoretische Kapazität von Schwefel (1672 mAh/g) ist. Diese zusätzliche Kapazität ist irreversibel und soll laut *Jin* et al. neben der SEI Bildung außerdem auf der Reaktion von Lithium mit C=C und C=N zu Li-C-C-Li und Li-C-N-Li beruhen. Beim Laden sei es allerdings nicht möglich, diese Struktureinheiten wieder zu delithieren. ^[114]

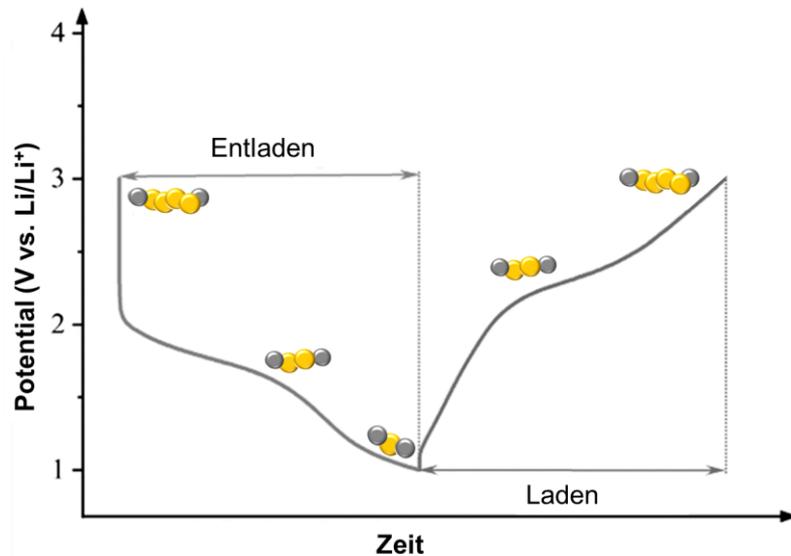


Abbildung 9: Charakteristisches Spannungsprofil von SPAN in einer Lithium-Schwefel-Zelle, nach Referenz ^[80].

Insgesamt ist SPAN in den Punkten Zyklenstabilität, Sicherheit, Lebensdauer und Selbstentladung den Schwefel-Kohlenstoff-Kompositen weit überlegen.^[115] Allerdings ist die Energiedichte aufgrund der niedrigeren Arbeitsspannung und des geringen Schwefelgehalts von SPAN limitiert. Der Schwefelgehalt ist aufgrund der Struktur von PAN intern begrenzt. Eine Messreihe mit unterschiedlichen Verhältnissen von PAN:S von 1:3 bis 1:60 zeigt, dass das Limit bei 44 gew.% kovalent gebundenem Schwefel liegt.^[116] Bei höherem Schwefelgehalt liegt der zusätzliche Schwefel elementar in der SPAN-Matrix vor und begünstigt wiederum den Polysulfid-Shuttle.^[115] Dieser muss durch eine Vakuumbehandlung oder mittels Soxhlet-Extraktion entfernt werden, um die elektrochemischen Eigenschaften des SPAN zu erhalten.

Um den Schwefelgehalt zu erhöhen, wurde eine Vielzahl anderer Polymere sulfuriert und untersucht. Leitfähige Polymere wie Poly(pyrrol) (PPy) bzw. Poly(anilin) (PANI) sind hierfür geeignet und ermöglichen höhere Schwefelgehalte von 65 Gew.% bzw. 84 Gew.%. Nachteilig bei diesen Materialien ist jedoch die Synthese, bei der über einen zweistufigen Prozess zunächst die Wasserstoffatome am aromatischen Ring durch Chlor substituiert werden. Anschließend werden die Chloratome durch elementaren Schwefel und Natriumsulfid mit Schwefel substituiert. Die Reaktion läuft zwar bei niedrigeren Temperaturen von 120-130°C ab, ist aber dennoch aufwändiger als die Synthese von SPAN.^[80, 117]

2.4.5 Elektrolyte für Lithium-SPAN-Zellen

Das Design von Elektrolyten für Li-SPAN Zellen orientiert sich an Systemen für Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Zellen.^[115, 118-119] In Lithium-Ionen-Zellen werden Carbonate aufgrund ihrer hohen Flammpunkte und ihrer hohen Stabilität erfolgreich eingesetzt. Sie sind jedoch mit dem elementaren Schwefel und den langkettigen Polysulfiden (Li_2S_n , $n > 4$) in konventionellen Schwefel-Kohlenstoff-Komposit-Kathoden nicht kompatibel, weshalb hier Ether zum Einsatz kommen. Mit SPAN zeigen Carbonate dagegen eine hervorragende Stabilität. Deshalb hat sich als klassischer Elektrolyt eine Mischung aus EC und DEC zu gleichen Volumenanteilen mit 1 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) bewährt. Allgemein sind typische zyklische bzw. lineare Carbonate EC und Propylencarbonat bzw. DMC und EMC. Zyklische Carbonate sind aufgrund ihrer höheren Dipolmomente besser als Lösemittel für Li^+ geeignet. Um ihre hohe Viskosität auszugleichen, werden sie mit linearen Carbonaten gemischt eingesetzt. *Warneke et al.* haben den Einfluss der verschiedenen Carbonate untersucht und Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und den elektrochemischen Eigenschaften der Zelle gefunden.^[120] Zu beachten ist außerdem, dass EC nicht mit der metallischen Lithium Anode kompatibel ist und dendritisches Wachstum begünstigt. Um das auszugleichen, werden fluorierte Carbonate – bevorzugt Fluorethylencarbonat (FEC) – als Additiv für die Bildung einer stabilen und LiF-haltigen SEI eingesetzt.^[121]

Mit Ether-basierten Elektrolyten ist das Verhalten von Zellen mit SPAN meist schlechter als bei Zellen mit elementarem Schwefel. Das liegt wahrscheinlich an dem Shuttle-Effekt, der durch die hohe Löslichkeit von Polysulfiden in Ethern möglich ist. Dennoch wird weiter an der Kompatibilität von Ethern mit SPAN geforscht, da diese intrinsisch besser mit der Lithium Anode kompatibel sind.^[122]

2.5 Magnesium-Schwefel-Zellen

Aufgrund der hohen Nachfrage nach leistungsstarken Batterien und der kritischen Verfügbarkeit von Lithium wird an alternativen Batterietechnologien ohne Lithium geforscht. Magnesium ist aufgrund der hohen Verfügbarkeit und der damit verbundenen niedrigen Materialkosten sehr vielversprechend. Es besitzt mit 3832 mAh/cm^3 eine deutlich höhere theoretische volumetrische Kapazität als Lithium (2062 mAh/cm^3). Die gravimetrische Energiedichte ist mit 2205 mAh/g ebenfalls hoch, jedoch niedriger als die von Lithium. Magnesium hat außerdem nach Lithium das zweitniedrigste elektrochemische Potential ($2,37 \text{ V vs. SHE}$), ist ungiftig und weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit als Lithium. Mit am wichtigsten ist zudem die Tatsache, dass Magnesium unter moderaten Bedingungen keine Dendriten bildet, was die Sicherheit der Zelle erhöht.

Insbesondere die Kombination mit Schwefel als Kathode ist vielversprechend, da Schwefel ebenfalls sehr gut verfügbar und ungiftig ist. Magnesium-Schwefel-Zellen besitzen aufgrund der zweifachen Ladung des Mg^{2+} -Ions und der höheren Dichte ($1,74 \text{ vs. } 0,53 \text{ g/cm}^3$, Magnesium vs. Lithium) eine höhere theoretische volumetrische Kapazität als Lithium-Schwefel-Zellen ($3832 \text{ vs. } 2062 \text{ mAh/cm}^3$). Zusammen mit den niedrigeren Kosten und der besseren Sicherheit ist die Kombination aus Magnesium und Schwefel in der Theorie eine ideale Zellchemie. In der Praxis gibt es jedoch einige Herausforderungen, wie die geringe Schwefelnutzung, das hohe Überpotential, den Polysulfid-Shuttle sowie die langsame Mg^{2+} -Diffusion. Hinzu kommt die niedrige Zellspannung von $1,77 \text{ V}$, die sich negativ auf die Energiedichte der Zelle auswirkt.^[76, 123]

Der Aufbau von Magnesium-Schwefel-Zellen ist sehr ähnlich wie der von Lithium-Schwefel-Zellen. Auch diese bestehen im Normalfall aus einer metallischen Anode, einer schwefelhaltigen Kathode, einem Separator sowie einem Elektrolyten.

Im Folgenden werden Aktivmaterialien und Elektrolyte sowie der Reaktionsmechanismus für Magnesium-Schwefel-Zellen erläutert. Für einen vollständigen Überblick wird an einzelnen Stellen auch auf Aspekte der Magnesium-Ionen-Zellen eingegangen.

2.5.1 Kathodenmaterialien für Magnesium-Schwefel-Zellen

In Magnesium-Schwefel-Zellen kommen die gleichen Schwefelkathoden wie im Lithium-Schwefel-System zum Einsatz, siehe hierzu 2.4.4 *Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien*. Alternativ zu einer Schwefel-Konversions-Kathode könnten in Analogie zu LIBs ebenfalls Interkalationsmaterialien für Magnesium-Batterien verwendet werden. Im Folgenden werden einige dieser Materialien mit ihren Vor- und Nachteilen aufgeführt. Außerdem wird der Reaktionsmechanismus für die Magnesium-Schwefel-Konversionsreaktion erläutert.

2.5.1.1 Interkalationskathoden

In Anlehnung an LIBs gibt es verschiedene Ansätze, bekannte Kathodenmaterialien auf die Magnesium-Elektrochemie zu übertragen. Eine geeignete Kathode sollte neben einer hohen Stabilität und Kapazität außerdem ein hohes Potential sowie eine lange Lebensdauer und gute Ratenstabilität erreichen. Die hohe Polarisierung von Mg^{2+} erschwert jedoch die Suche nach passenden Interkalationsmaterialien, da die Mg^{2+} -Diffusion im Feststoff sehr langsam ist. Die Ionenmobilität in Interkalationsmaterialien wird im Wesentlichen durch zwei strukturelle Eigenschaften bestimmt: zum einen durch die Größe der Diffusionskanäle im Verhältnis zur Größe des interkalierenden Ions und zum anderen durch die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem interkalierenden Ion und der Gitterstruktur. Durch die zweifache Ladung und die geringe Größe des Mg^{2+} -Ions ist die Ladungsdichte mit 120 C/mm^3 mehr als doppelt so hoch als die von Li^+ (52 C/mm^3). Zudem kann die Gitterstruktur durch die starken Wechselwirkungen zerstört werden.^[124-127]

Zu den am besten erforschten Interkalationskathoden für Mg^{2+} gehören Materialien mit Schichtstruktur, wie MoS_2 und V_2O_5 . Die schwachen van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Lagen ermöglichen die reversible Interkalation von Mg^{2+} in die Struktur. Jedoch sind die Kinetik und die Stabilität der schichtartigen Übergangsmetallkomplexe nicht zufriedenstellend. Ein verbreiteter Ansatz zur Verbesserung ist das Aufweiten der Schichtabstände, beispielsweise bei V_2O_5 mittels Kohlenstoffen und bei MoS_2 mittels Polyethylenoxid.^[128-129]

Das Übergangsmetallsulfid Ti_2S_4 in der Spinell-Struktur wurde erstmals von *Nazar et al.* aufgrund seiner speziellen dreidimensionalen Tunnelstruktur als Insertionsmaterial für Magnesium eingesetzt.^[130] Jedoch ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Mg^{2+} in Spinell-Strukturen bei Raumtemperatur zu hoch, weshalb in der Anwendung

entweder die Betriebstemperatur erhöht oder die Partikelgröße in den nm-Bereich reduziert wird.

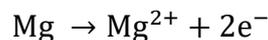
Silikate sind vielversprechende Kathodenmaterialien für Magnesium-Batterien. Sie haben eine hohe theoretische Kapazität, eine hohe Spannung, thermische und chemische Stabilität und sind zudem umweltfreundlich und kostengünstig in der Herstellung. Die bisher untersuchten Verbindungen MgMnSiO_4 , MgFeSiO_4 und MgCoSiO_4 besitzen jedoch eine sehr langsame Kinetik für die Mg^{2+} -Diffusion.^[131-132] Für die Anwendung kann diese durch die Zugabe von Nano-Kohlenstoffen oder durch Partikelgrößenreduktion verbessert werden.^[126]

Mo_6S_8 wurde von *Aurbach* et al. in der ersten veröffentlichten aufladbaren Magnesium-Batterie eingesetzt und ist bis heute eines der erfolgreichsten Materialien für die reversible Mg^{2+} -Insertion bei Raumtemperatur.^[133] Komposite in der Chevrel-Struktur Mo_6T_8 (T = S, Se) zeichnen sich durch gestapelte Mo_6T_8 -Blöcke mit einer einzigartigen Elektronenstruktur aus. Daher ist der Ladungsübertragungswiderstand an der Kathodenoberfläche sehr gering und die Mg^{2+} -Diffusion ist selbst bei Raumtemperatur schnell. Einzig die niedrige Spannung und Kapazität limitieren die Anwendungen und bedürfen exzessiver Verbesserungen.^[127, 134]

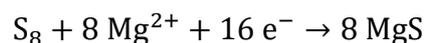
2.5.1.2 Schwefel-Kathode und Reaktionsmechanismus

Beim Entladen der Zelle wird Magnesium oxidiert, gibt zwei Elektronen an den äußeren Stromkreis ab und diffundiert durch den Elektrolyten zur Kathode. Dort reagiert Mg^{2+} mit Schwefel und den Elektronen aus dem Stromkreis bis zum finalen Entladeprodukt MgS . Beim Laden diffundiert Mg^{2+} wieder zur Anode und scheidet sich unter Reduktion auf der Anode ab. Dabei wird MgS im Idealfall wieder vollständig zu Schwefel oxidiert. Die Reaktionen an der Anode und Kathode sind somit beim Entladen:

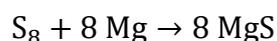
Anode



Kathode



Sowie insgesamt



Die vollständige Reduktion von Schwefel zu MgS liefert eine theoretische spezifische Kapazität von 1675 mAh/g und eine theoretische volumetrische Kapazität von 3459 mAh/cm³.^[135]

Tatsächlich verläuft die elektrochemische Konversion von Schwefel S₈ zu Magnesiumsulfid MgS stufenweise über verschiedene Intermediate. Die theoretisch möglichen Intermediate der Konversion mit der jeweiligen Kapazität und Anzahl an übertragenen Elektronen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Theoretisch mögliche Intermediate der Reduktion von S zu MgS sowie die an der Reaktion beteiligten Elektronen und die jeweilige theoretische Kapazität.^[136]

Spezies	Elektronen für den Ladungsübertrag	Theoretische Kapazität, pro Schritt (mAh/g)	Theoretische Kapazität, Summe (mAh/g)
S			
↓	1/4 e ⁻	209	209
MgS ₈			
↓	1/3 e ⁻	70	279
MgS ₆			
↓	2/5 e ⁻	56	335
MgS ₅			
↓	1/2 e ⁻	84	419
MgS ₄			
↓	2/3 e ⁻	140	559
MgS ₃			
↓	1 e ⁻	297	838
MgS ₂			
↓	2 e ⁻	837	1675
MgS			

Zhao-Karger et al. stellten 2015 einen dreistufigen Mechanismus auf Basis von elektrochemischen und *ex situ* XPS Messungen vor. Dieser ist in Abbildung 10 anhand der Entladekurve illustriert.^[137] Der erste Schritt ist eine fest-flüssig Zwei-Phasen-Reduktion an der Kathodenoberfläche bei dem ersten Plateau ab ca. 1,6 V. Hier wird zunächst S₈ zu MgS₈ reduziert. Die weitere Reduktion von MgS₈ zu MgS₄ verläuft in der flüssigen Phase, da MgS₈ in Ether-basierten Elektrolyten löslich ist. Daher hat dieser Schritt eine schnelle Kinetik. Dass MgS₄ das Produkt der ersten Stufe ist, wird mit der theoretischen Kapazität für diese Reaktion begründet. Der zweite Schritt ist

eine flüssig-fest Zwei-Phasen-Reduktion von löslichem MgS_4 zu unlöslichem MgS_2 . Der letzte Schritt, die Reduktion von MgS_2 zu MgS , findet in der festen Phase statt und läuft daher sehr langsam ab.

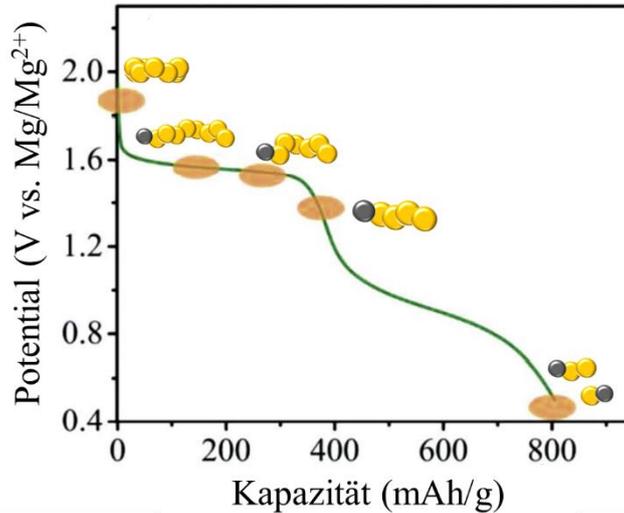
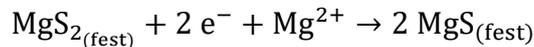
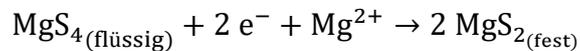
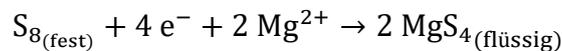


Abbildung 10: Entladekurve einer Magnesium-Schwefel-Zelle mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Zhao-Karger et al.^[137]

Die drei vorgeschlagenen Teilschritte der Reaktion lassen sich wie folgt darstellen:



Robba et al. und Gao et al. haben andere, ebenfalls dreistufige Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.^[138-139] Ein Verständnis über die gebildeten Polysulfide und den exakten Reaktionsmechanismus des Systems ist essentiell, um Methoden zur Verbesserung zu entwickeln. Da Schwefelspezies charakteristische Bereiche des sichtbaren Lichts absorbieren, kann über die Färbung des Elektrolyten eine Aussage über die enthaltenen Polysulfide getroffen werden. Eine der einfachsten und effektivsten Methoden zur Charakterisierung der Polysulfide ist daher die UV-VIS-Spektroskopie. Yu et al. stellten mittels *ex situ* Messungen fest, dass die Konzentrationen der Polysulfide vom Ladezustand abhängen.^[136] Bieker et al. charakterisierten erstmals chemisch synthetisierte Magnesium-Polysulfide in Abhängigkeit von Konzentration und Lösemittel und korrelierten diese mit den entsprechenden Lithium-Polysulfiden.^[77] Sie stellten bei den meisten Lösemitteln fest, dass Magnesium-Polysulfide weniger löslich sind als Lithium-Polysulfide und bewerteten dies positiv für die Zellchemie von Magnesium-Schwefel-Zellen. Sie

bestätigten außerdem, dass der Reaktionsmechanismus sich zwischen Lithium- und Magnesium-Systemen unterscheidet.^[78] Durch weitere Studien wurde gezeigt, dass das Gleichgewicht der Polysulfide und damit der Reduktionsmechanismus stark vom Lösemittelsystem, der Elektrolytkonzentration, den Spannungsgrenzen und der C-Rate abhängig ist.^[140]

Herausforderungen des Magnesium-Schwefel-Systems

Das Löslichkeitsverhalten der Polysulfide stellt – wie beim Lithium-Schwefel-System – eine Herausforderung dar. Langkettige Polysulfide können sich von der Kathode lösen und in den Elektrolyten diffundieren, wo sie elektrochemisch nicht mehr adressierbar sind. Daraus folgt ein Kapazitätsverlust während der Entladung sowie eine hohe Selbstentladung des unbelasteten Systems. Des Weiteren können die gelösten Polysulfide durch den Elektrolyten auf die Anodenseite diffundieren. Dies verursacht ähnlich zum Lithium-Schwefel-System den Polysulfid-Shuttle.^[141]

Dass die kurzkettigen Polysulfide unlöslich und nicht leitfähig sind, erschwert außerdem das Erreichen der theoretischen Kapazität. Hintergrund ist die Reaktionskinetik der einzelnen Schritte. Während die Reduktion zu langkettigen Polysulfiden in der flüssigen Phase schnell verläuft, ist die Reduktion zu MgS_2 und MgS langsam. Diese kurzkettigen Polysulfide scheiden sich auf der Kathode ab und verlangsamen durch ihre isolierenden Eigenschaften die Reaktion weiter. Folglich ergibt sich ein hohes Überpotential zum finalen MgS und eine oft unvollständige Rückreaktion.^[139]

Dagegen ist die Volumendifferenz zwischen dem idealen Entladeprodukt MgS und S_8 deutlich niedriger als es im Lithium-Schwefel-System mit Li_2S der Fall ist. Die Volumenausdehnung beim Entladen ist daher mit 24 % vergleichsweise gering und die Kathode ist mechanisch stabil.^[142]

Die Optimierung des Magnesium-Schwefel-Systems gelingt durch den Einsatz von SPAN als Kathodenmaterial, da hierbei weniger Polysulfide gebildet werden. Abbildung 11 zeigt einen von Wang et al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die Redoxreaktion zwischen Magnesium und SPAN. Bei der Entladung reagiert Mg^{2+} mit der Schwefelkette (Schritt 1), wobei sich MgS_4 und Mg_3S_8 bilden. Beim weiteren Entladen (Schritt 2) lösen sich die Schwefelspezies von dem Gerüst und die vollständige Reduktion führt zu MgS . Aufgrund der Bindungsenergie können

Bindungen nur zwischen S-S und nicht zwischen C-S gebrochen werden. Dies reduziert den Polysulfid-Shuttle und die Selbstentladung der Zelle.^[143]

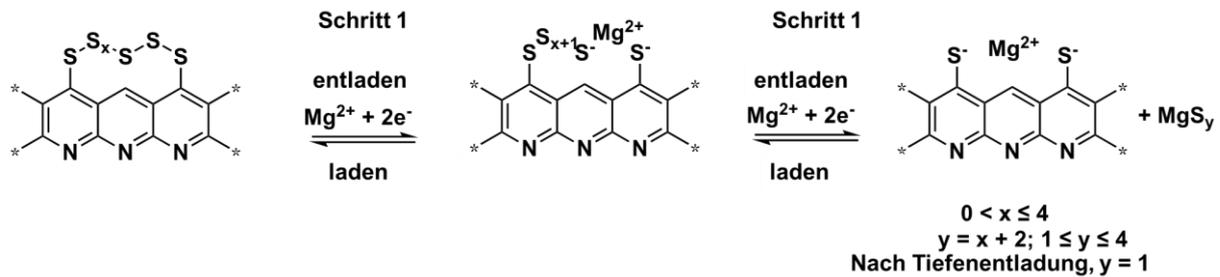


Abbildung 11: Redoxprozess für die Reaktion von Magnesium mit SPAN, nach Referenz.^[143]

2.5.2 Elektrolyte für Magnesium-Schwefel-Zellen

Der Elektrolyt ist eine der größten Herausforderungen bei Magnesium-Schwefel-Zellen. Dieser sollte eine hohe ionische Leitfähigkeit, eine hohe elektrochemische, chemische und thermische Stabilität sowie eine möglichst geringe Flammbarkeit und Toxizität aufweisen. Außerdem muss er die reversible und effektive Magnesiumabscheidung und -auflösung in einem weiten Spannungsbereich ermöglichen.^[7, 144-145] Aufgrund der hohen Reaktivität der metallischen Magnesium Anode und der gebildeten Polysulfide kommen keine polar protischen Lösemittel, sondern ausschließlich Ether als Lösemittel infrage. Ähnlich wie bei Lithium-Polysulfiden ist auch bei Magnesium-Polysulfiden deren Löslichkeit stark vom Lösemittel abhängig und kann durch Mischungen unterschiedlicher Ether angepasst werden.

Nukleophile Leitsalze, wie sie häufig in Magnesium-Ionen-Zellen verwendet werden, sind mit der elektrophilen Schwefel-Kathode nicht kompatibel. Der einzig bekannte nukleophile Elektrolyt, der mit einer Schwefel-Kathode kompatibel ist, ist der Grignard-basierte sogenannte „APC“ Elektrolyt (engl. für all-phenyl complex). Dieser zeigt in Magnesium-Ionen-Zellen eine hervorragende Stabilität und Effizienz und lässt sich durch die einfache Reaktion von Phenylmagnesiumchlorid PhMgCl mit AlCl_3 in THF herstellen. Jedoch ist er ausschließlich mit Komposit-Kathoden aus mikroporösem Kohlenstoff und Schwefel kompatibel.^[146]

Für das Konzept der ersten Magnesium-Schwefel-Zelle 2011 wurde ein Hexamethyldisilazid-Magnesiumchlorid-basierter nicht-nukleophiler Elektrolyt in THF verwendet.^[147] Elektrolyte aus einer nicht-nukleophilen Lewis-Base wie $[\text{HMDS}]_2\text{Mg}$ oder HMDSMgCl und einer Bor- oder Aluminium-basierten Lewis-Säure wurden zu

einem verbreiteten System, da es Magnesium reversibel abscheiden und wieder auflösen kann. Zur Vereinfachung der Synthese können Ether als Lösemittel verwendet werden. In einer Ein-Stufen-Reaktion entsteht aus HDMS_2Mg und AlCl_3 die elektrochemisch aktive Komponente $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3][\text{HDMSAlCl}_3]$.^[137] Ionische Flüssigkeiten, wie *N*-methyl-*N*-butyl-piperidinium TFSI, PP14TFSI, verbessern die elektrochemischen Eigenschaften, da sie aufgrund ihrer hohen Viskosität die Diffusion von Polysulfiden einschränken und somit den Polysulfid-Shuttle mindern. Die Chloride in diesen Elektrolyten verbessern die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle, indem sie das Mg^{2+} -Kation stabilisieren und die Passivierungsschicht auf der Anode entfernen. Leider wirken sie korrosiv gegen unedle Metalle, weshalb sie bei Verwendung typischer Zellkörper und Stromabnehmer nicht stabil sind.^[148]

Ein Konzept für eine Chlorid-freie Alternative beruht auf schwachen und sterisch anspruchsvollen koordinierenden Anionen. Dabei wird ausgenutzt, dass schwächere Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen höhere ionische Leitfähigkeiten von Elektrolyten ermöglichen. Sie besitzen außerdem eine besonders niedrige Nukleophilie und sind in vielen unpolaren Lösemitteln sehr gut löslich. Ein Beispiel hierfür ist Magnesium Tetrakis(hexafluoroisopropoxy)borat ($\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 3 \text{ DME}$) welches durch die Reaktion von $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$ mit dem fluorierten Ether Hexafluoroisopropanol (hfip) synthetisiert wird.^[149] Aufgrund seiner niedrigeren Sensitivität gegenüber Wasser und Luft und seiner Fähigkeit zur effektiven Magnesiumbeschichtung und -auflösung wird die Klasse der fluorierten Alkoxyborate als vielversprechend angesehen. Das elektrochemische Verhalten in Zellen mit Schwefel-Kathode ist bisher jedoch nicht optimiert.

Das bekannte Salz $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ besitzt eine hohe Stabilität, eine hohe ionische Leitfähigkeit und eine hohe Löslichkeit in Ethern. Messungen in Magnesium-Schwefel-Zellen zeigen jedoch einen starken Kapazitätsabfall, der auf eine Inkompatibilität von $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ mit Komponenten des Magnesium-Schwefel-Systems hindeutet. Es wurde berichtet, dass Magnesium in einigen Ethern mit $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ Dendriten bildet.^[150] Die Mischung von Diglyme und $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ ist bereits ohne das Anlegen einer Spannung instabil, da Spuren von Wasser im Salz enthalten sind.^[151] Die Zugabe von Dibutylmagnesium kann $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ chemisch aufreinigen, da es mit Wasser und Sauerstoff reagiert. Eine stabile Kapazität in Magnesium-Schwefel-Zellen kann durch das Hinzufügen von MgCl_2 erreicht werden, da Chlorid-Ionen das Mg^{2+} -Kation stabilisieren und die Passivierungsschicht auf der Anode entfernen.^[152-153]

Magnesium Trifluoromethansulfonat ($\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) ist aufgrund seiner besseren Verfügbarkeit, des niedrigeren Preises, der höheren Reinheit und des geringeren Wassergehalts eine attraktive Alternative zu $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$.^[154] Es ist jedoch nur schlecht löslich und führt in der Zelle zu einem hohen Überpotential. Die besten elektrochemischen Daten wurden bisher mit einer Kombination aus $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, MgCl_2 , AlCl_3 und $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME gemessen, wobei die elektrochemisch aktive Spezies $[\text{Mg}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{DME})_4]^{2+}$ gebildet wurde.^[155] MgCl_2 und AlCl_3 erhöhen die Löslichkeit von $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ und reduzieren das Überpotential, da Cl^- das Mg^{2+} -Kation stabilisiert und die Magnesiumoberfläche schützt. Das Lithiumsalz reduziert den internen Widerstand in Anwesenheit von Polysulfiden und verbessert die Reaktionskinetik mit SPAN, insbesondere die Umwandlung kurzketziger Polysulfide. Ein ähnliches Beispiel ist Magnesiumborhydrid ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$). Es ist ein starkes Reduktionsmittel, löst sich jedoch nur schlecht in Ethern und bietet dadurch nur eine geringe ionische Leitfähigkeit und Coulomb-Effizienz. Die Mischung mit $\text{Li}(\text{BH}_4)$ zeigt dagegen hervorragende Eigenschaften bezüglich Kapazität, Stabilität und Überpotential.^[143] Auch andere Lithiumsalze wie beispielsweise LiCl , LiCF_3SO_3 , LiBH_4 , oder LiTFSI wurden als effektive Additive entdeckt: Li^+ -Ionen wirken als Mediatoren für eine reversible Reaktion und ermöglichen eine hohe Kapazität, da Li^+ als harte Lewis-Säure aktiv zur Lösung von Polysulfiden beiträgt.^[7, 156]

Studien zu Additiven für die SEI-Bildung sind in Magnesium-Systemen selten. Das liegt daran, dass die Diffusion von Mg^{2+} im Feststoff langsam ist und daher eine Schicht auf der Anode üblicherweise vermieden wird. Eine Ausnahme bildet elementares Iod, welches als Additiv in $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ in DME das Überpotential reduzieren kann. Es bildet eine dichte und unlösliche Schicht aus MgI_2 auf der Magnesium-Anode, die gut Mg^{2+} -leitend ist und die Abscheidung von Zersetzungsprodukten verhindert.^[157]

2.5.3 Anoden für Magnesium-Schwefel-Zellen

Wie in den meisten Lithium-Schwefel-Zellen wird auch bei Magnesium-Schwefel-Zellen meist eine metallische Anode verwendet, um eine hohe Energiedichte zu erreichen.^[7] Daher werden hier zunächst die Charakteristiken der klassischen Magnesium Anode diskutiert und anschließend alternative Anoden vorgestellt.

2.5.3.1 Magnesium Metall

Elektrochemische Abscheidung von Magnesium

Metallisches Magnesium neigt weniger zu Dendritenwachstum als Lithium und verbessert damit die Sicherheit der Zelle.^[158-159] Dendriten sind definiert als kristalline Strukturen, die baumartig verzweigt wachsen. Für eine Zelle wird das dendritische Wachstum problematisch, wenn die Dendriten durch den Separator wachsen und beim Erreichen der gegenüberliegenden Elektrode einen Kurzschluss verursachen. In einem flüssigen Elektrolyten findet diese Art des Wachstums statt, wenn die Stromrate so hoch wird, dass die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten überschritten wird und der Ionentransport zur Elektrode diffusionslimitiert wird.^[160] Die ionische Leitfähigkeit eines Elektrolyten sollte daher besonders hoch sein, um hohe Stromdichten – also eine schnelle Ladung – ohne Dendritenwachstum zu ermöglichen. *Ding* et al. fanden heraus, dass Magnesium in Mg(TFSI)₂/Glyme Elektrolyten bei hohen Stromraten Dendriten bildet. *Matsui* et al. zeigten mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD), dass die Morphologie und die kristallographische Orientierung der Magnesium Abscheidungen von der Stromdichte abhängen.^[150, 161] Die Art der Abscheidung kann also extrinsisch durch die Depositionsrate beeinflusst werden. Diese wird in der Zelle durch Faktoren wie die Stromrate und das Elektrolytsystem beeinflusst. Eine materialspezifische Eigenschaft ist jedoch dafür verantwortlich, dass dies nur bei relativ hohen Stromdichten stattfindet: Magnesium Atome besitzen eine niedrige Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion. Daher können sie sich nach der Abscheidung über die gesamte Fläche verteilen und eine flache Oberfläche erzeugen.^[162] *Hu* et al. beobachteten zudem eine Korrelation zwischen der Solvatisierungsenergie und der Morphologie mittels *in situ* Rasterkraftmikroskopie in Ether-basierten Elektrolyten.^[163] Sowohl in Diglyme als auch in Tetraglyme kann wie erwartet zunächst eine Nukleation und anschließend das Kornwachstum beobachtet werden. Diglyme stabilisiert das Mg²⁺-Ion kaum, weshalb auf die Bildung von Nuklei schnell die Bildung von Nanopartikeln und Kristallen folgt, ohne dass die Nuklei sich auf der Oberfläche umorientieren oder verteilen können. Dadurch entstehen amorphe Bereiche, die beim Entladen stellenweise zum Abplatzen der Oberfläche führen. Dagegen läuft die Abscheidung in Tetraglyme langsamer und kontrollierter ab. Es bleibt ausreichend Zeit, dass die gebildeten Nuklei durch Oberflächendiffusion zusammenwachsen und kontrolliert eine kristalline Fläche bilden können, die beim

Entladevorgang wieder homogen aufgelöst werden kann. Folglich ergibt sich mit Tetraglyme eine höhere und stabilere Kapazität bei Zelltests.

SEIs auf Magnesium

Die zweifache Ladung des Magnesium-Kations und seine geringe Größe bewirken eine hohe Ladungsdichte (120 C/mm^3), die eine hohe Desolvatisierungsenergie bedingt.^[164] Zusätzlich erschwert sie die Diffusion durch feste Oberflächenschichten auf der Anode. Im Gegensatz zur Lithium-Anode, die durch die SEI aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten geschützt wird (Ladungsdichte 52 C/mm^3), führen solche Schichten auf der Magnesium Anode zu sehr hohen Überpotentialen oder zur vollständigen Passivierung.^[123-124, 165] Abbildung 12 illustriert, dass die Bildung der Oberflächenschicht vom Elektrolytsystem abhängt und warum in den meisten Fällen das Ziel verfolgt wird, eine Oberflächenschicht komplett zu vermeiden. Es gibt jedoch auch Ansätze, eine Mg^{2+} -leitfähige, stabile und schützende künstliche SEI herzustellen.^[145] Thermisch zyklisiertes Polyacrylnitril (cPAN) wurde *ex situ* durch die Wärmebehandlung einer Magnesium-Beschichtung mit PAN als Binder und $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ als Leitadditiv hergestellt.^[166] Unterschiedliche Analysen lassen auf eine Pyridin-basierte Matrix mit $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -Einheiten schließen. Sie besitzt eine hohe Leitfähigkeit und schützt die Magnesium Anode effektiv in einer Vollzelle gegen V_2O_5 in einem $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Polycarbonat} + \text{H}_2\text{O}$ Elektrolyten. Bei einem anderen Ansatz wird die Magnesiumfolie in Fluorwasserstoff (HF) eingetaucht. Hierdurch entsteht eine Mg^{2+} -leitende MgF_2 -Schicht, die zuverlässig Nebenreaktionen in einem APC-Elektrolyten verhindert und dadurch bessere elektrochemische Werte als mit der unbeschichteten Elektrode ermöglicht.^[167] Auf ähnliche Weise wurden bereits Schichten aus Zinn hergestellt. Dafür wurde lediglich eine definierte Menge einer SnCl_2/DME Lösung auf die reine Magnesiumfolie getropft.^[168] Auch diese künstliche SEI verbessert die Leistungsfähigkeit von Magnesium-Zellen, wurde jedoch noch nicht mit einer Schwefel-Kathode kombiniert. Ein *in situ* Ansatz verwendet $\text{Li}[\text{B}(\text{hfp})_4]$ in dem Elektrolyten, das während der ersten Zyklen zersetzt wird und eine homogene SEI aus Li_2CO_3 , Li_2O und LiF bildet, die das Überpotential in einem $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ Elektrolyten reduziert.^[169]

An Luft bildet sich auf Magnesium eine natürliche Passivierungsschicht aus Oxiden, Carbonaten und Hydroxiden, die bis zu einige Nanometer dick werden kann.^[170] Auch mit kleinsten Mengen an Sauerstoff und Wasser, wie sie in einer Glovebox

vorkommen, reagiert Magnesium nach einiger Zeit.^[156] Daher werden Magnesiumfolien direkt vor dem Einbau in die Zelle unter Argon poliert und die Passivierungsschicht abgekratzt.

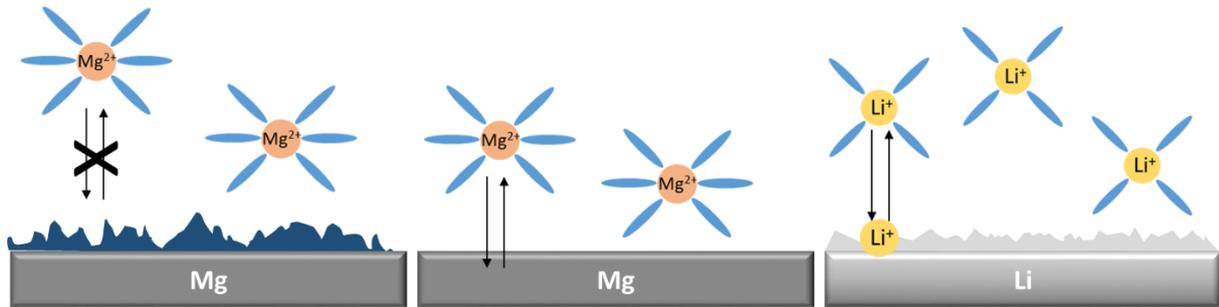


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Grenzflächensituation in Magnesium- und Lithium-Zellen mit metallischer Anode. Konventionelle Elektrolyte verursachen eine Passivierungsschicht auf der Magnesium Anode (links), während Ether-basierte Elektrolyte mit Grignard-Reagenzien die Oberfläche nicht beeinträchtigen (Mitte). Die SEI auf Lithium ist durchlässig für Li⁺. Nach Referenz ^[171].

2.5.3.2 Metalle und Legierungen

Legierungsbasierte Anoden wie Silizium sind bei LIBs verbreitet und könnten eine Lösung für die Inkompatibilität von Magnesium mit kommerziellen Elektrolyten und polar aprotischen Lösemitteln sein.^[172] Zu Silizium gibt es trotz seiner hohen theoretischen Kapazität und des niedrigen Preises keine experimentellen Berichte. Stattdessen zeigen theoretische Betrachtungen, dass die Diffusion von Magnesium in Silizium eine sehr hohe Aktivierungsenergie hat.^[173]

Bismut ist das attraktivste Metall für legierungsbildende Anoden in Magnesium-Zellen. Die Legierungsreaktion $2\text{Bi} + 3\text{Mg}^{2+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_3\text{Bi}_2$ liefert eine theoretische Kapazität von 385 mAh/g und findet bei 0,25 V vs. Mg/Mg²⁺ statt. Sie läuft als Zwei-Phasen-Reaktion ohne Amorphisierung und Zwischenphasen ab, da außer Mg₃Bi₂ keine intermetallischen Phasen existieren.^[174] Außerdem wurde die Kompatibilität mit dem konventionellen Elektrolyten Mg(TFSI)₂/DME gezeigt.^[174] Jedoch verursacht die hohe Volumenausdehnung (204 %) einen schnellen Kapazitätsabfall und eine kurze Lebensdauer.^[175] Zur Verbesserung der Leistung wird vor allem auf die Nanostrukturierung der Bismut-Partikel gesetzt. Hierdurch soll die hohe Volumenausdehnung kompensiert werden. Zudem wird die schlechte ionische Leitfähigkeit durch verkürzte Diffusionswege ausgeglichen. Dabei sind hohle Nanostrukturen massiven Partikeln überlegen.^[174] Für die praktische Anwendbarkeit sind die Synthesen von Nanostrukturen jedoch meist zu aufwändig. Methoden wie Feststoffreaktionen oder mechanisches Legieren versprechen eine einfache

Herstellung von nanopartikulären Mg_3Bi_2 -Legierungen. Sie können in Vollzellen mit einer magnesiumfreien Kathode kombiniert werden. Mittels Feststoffsynthese bei $650^\circ C$ unter Argon hergestelltes Mg_3Bi_2 erreichte eine hohe Kapazität von 360 mAh/g gegen Magnesium und eine hohe Zyklenstabilität. Zusätzlich demonstrierte es in Vollzellen eine gute Leistung gegen unterschiedliche Kathoden.^[176] Die bisher einzige Veröffentlichung zu Legierungsanoden für Magnesium-Schwefel-Zellen verwendet eine Hochenergie-Kugelmühle zur Herstellung eines Mg_3Bi_2/C Kompositen. Durch die Kombination mit einer Schwefel-Kohlenstoff-Komposit Kathode und einem $Mg(TFSI)_2/DME$ Elektrolyten konnten 30 Zyklen erreicht werden.^[177] Bismut erreicht somit insgesamt hohe praktische Kapazitäten, hohe Coulomb-Effizienzen und gute Zyklen- sowie Ratenstabilitäten. Es besitzt jedoch nur eine begrenzte theoretische Kapazität.

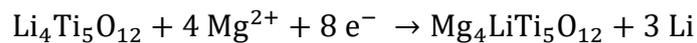
Alternativ wird daher an Zinn geforscht. Die Reaktion $Sn + 2Mg^{2+} + 4e^- \rightarrow Mg_2Sn$ bei 0,15 V vs. Mg/Mg^{2+} ergibt eine theoretische Kapazität von 903 mAh/g. Auch die Kompatibilität mit konventionellen Elektrolyten wurde gezeigt. Jedoch müssen der rapide Kapazitätsabfall und die langsame Kinetik der Legierungsreaktion für eine zufriedenstellende Leistung adressiert werden.^[178] Die Reduktion der Partikelgröße ist auch hier eine erfolgreiche Methode zur Verbesserung der Stabilität. Doch erst durch die Einführung einer zweiten Phase als strukturelle Stabilisierung konnte die hohe Kapazität von Zinn genutzt werden. Antimon beispielsweise kann die Grenzflächen effektiv stabilisieren und damit entscheidend den Ionentransport verbessern. In der zweiphasigen Sn-Sb Legierung trägt Antimon zwar nicht aktiv zur Kapazität bei, stabilisiert aber die Struktur aus geordneten Zinn-Nanopartikeln.^[179] Zweiphasige Legierungen aus Bismut und Zinn zeigen verbesserte elektrochemische Eigenschaften als die der einzelnen Komponenten.^[180] Da Zinn ein niedrigeres Potential für die Legierungsbildung als Bismut hat, werden die beiden Phasen nacheinander mit Magnesium legiert und die jeweils andere Phase kompensiert effektiv die Volumenexpansion.^[181]

Andere Metalle wie Antimon, Indium und Blei wurden ebenfalls getestet, konnten aber bisher aufgrund der teilweise geringen elektrochemischen Aktivität, des rapiden Kapazitätsabfalls und der Toxizität bzw. Knappheit von Blei bzw. Indium nicht mit Bismut oder Zinn konkurrieren.^[172]

2.5.3.3 Metalloxide

Titanbasierte Verbindungen wie Spinell-Lithiumtitanat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) sind ungiftig, kostengünstig und sind als Insertionsmaterialien von LIBs bekannt. Auch Magnesium kann mit einer theoretischen Kapazität von 175 mAh/g reversibel in LTO interkalieren.^[182] Während eines Aktivierungszyklus interkalieren zunächst 4 Mg^{2+} -Ionen. In den folgenden Zyklen interkalieren reversibel 1,5 Mg^{2+} -Ionen pro Einheitszelle, entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen:^[183]

Initiale Ladung



Entladung



Dabei vergrößert sich das Volumen der Einheitszelle kaum. Während des initialen Zyklus beträgt die Volumenänderung 2,1 % und in den folgenden Zyklen lediglich 0,8 %. Daher tritt nur eine sehr geringe Gitterspannung auf („zero-strain material“) und es ist ein stabiler Kapazitätsverlauf mit hoher Lebensdauer zu erwarten. Die Entladekurve zeigt ein flaches Plateau bei 1 V vs. Mg/Mg^{2+} .^[184] Wu et al. beschrieben ein Modell für die Bildung der unterschiedlichen Phasen und berechneten die Gitterparameter während der Mg^{2+} -Einlagerung mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT). Außerdem wurde der Größeneffekt der LTO-Partikel untersucht.^[185] Die geringe elektrische Leitfähigkeit und die langsame Diffusion von Mg^{2+} wurden als Grund für die elektrochemische Inaktivität von LTO bei Partikelgrößen > 40 nm aufgeführt. Mit Partikeln < 10 nm konnte die theoretische Kapazität erreicht werden. Neben der Partikelgrößenreduktion ist die Verwendung von $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ dualen Elektrolyten eine effektive Strategie zur Verbesserung der Leistung. Beispielsweise konnte durch die Zugabe von LiCl zu einem $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt}_2)_2/\text{THF}$ Elektrolyten bei hohen Stromdichten von 300 mA/g eine Kapazität von 120 mAh/g erreicht werden.^[186] Dies wurde mittels *ab initio* Berechnungen darauf zurückgeführt, dass neben Magnesium auch Lithium eingelagert wird – die sogenannte co-Insertion von Mg/Li. Andere Veröffentlichungen mit reinem Magnesium-Elektrolyten erreichten bei 300 mA/g maximal 50 mAh/g.^[185] Die LTO-Nanopartikel wurden jeweils über ein Sol-Gel-Verfahren synthetisiert. Alternativ zu dieser Synthese wurde ein LTO-Graphen-Komposit verwendet, der aus kommerziellem LTO und Graphen in einer Kugelmühle hergestellt wurde.^[187] Miao et al. untersuchten sowohl den Effekt der Synthesebedingungen als auch den Effekt von dualen $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ -Elektrolyten durch die Zugabe von LiBH_4 zu $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{Tetraglyme}$ und

zu $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$. *Cabello* et al. konnten durch die Verwendung von MgCl_2 als Elektrolytadditiv eine Insertion von 2,5 Mg^{2+} -Ionen und somit eine Kapazität von 290 mAh/g erreichen.^[188] Dieser Wert wurde allerdings nur bei der Initialentladung erreicht. Anschließend fiel die Kapazität stark ab und betrug nach dem dritten Zyklus lediglich < 50 mAh/g. Bisher wurden jedoch nur Halbzellen untersucht. Das Verhalten in Vollzellen gegenüber einer Kathode ist noch unbekannt.

Natriumtitanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NTO) stellt ein alternatives Metalloxid dar, das eine schichtartige Struktur mit einem großen Ebenenabstand von 0,84 nm hat. *Chen* et al. demonstrierten die erste Anwendung von NTO-Nanostrukturen für die Magnesiuminsertion.^[189] Sie fanden, dass nach einem Aktivierungsschritt 0,5 Mg^{2+} -Ionen reversibel pro NTO-Einheit interkalieren können, was zu einer theoretischen Kapazität von 88 mAh/g führt. Wegen der langsamen Diffusion der Mg^{2+} -Ionen in NTO synthetisierten sie unterschiedliche Nanostrukturen (Nanopartikel, -blättchen, -röhren und -bänder) und testeten deren elektrochemisches Verhalten in einem $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Diglyme}$ Elektrolyten gegen eine V_2O_5 Kathode. Das beste Verhalten wurde bei den am kleinsten strukturierten Nanobändern erhalten. Durch die Modifikation der Zusammensetzung konnten *Lu* et al. außerdem die reversible Kapazität auf 165 mAh/g erhöhen.^[190] Sie entwickelten aus dem schichtartigen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanodrähte mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

3 Aufgabenstellung

Mg-S-Zellen sind Dank der guten Verfügbarkeit der Rohstoffe und der hohen theoretischen Kapazität eine vielversprechende Zelltechnologie für zukünftige Energiespeichersysteme. Um diese Technologie kommerziell nutzen zu können, sind noch einige Herausforderungen zu überwinden. Durch die Verwendung von SPAN als Kathodenmaterial ist der Polysulfid-Shuttle bereits weitestgehend adressiert. Weitere Herausforderungen sind die langsame Mg^{2+} -Diffusion und die Passivierung der Mg Anode. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung, Untersuchung und Optimierung von neuartigen Anoden zur Verbesserung von Mg-S-Zellen.

Die erste Zielsetzung war die Vergrößerung der Oberfläche und die Vermeidung der Passivierungsschicht auf metallischen Mg Anoden. Daher sollte die üblicherweise verwendete Mg Folie durch ein Pellet aus gepresstem Mg Pulver ersetzt werden. Das Mg Pulver wurde nach Rieke synthetisiert und charakterisiert. Für die Herstellung der Pellets sollten verschiedene Drücke gewählt werden. Die entstandene Oberfläche sollte gemessen und mit den elektrochemischen Eigenschaften korreliert werden. Zusätzlich sollte das Rieke Mg mit kommerziell erhältlichem Mg Pulver verglichen werden. Abschließend sollte überprüft werden, ob Rieke Mg das Zellverhalten auch in Beschichtungen verbessert.

Das zweite Ziel war die Entwicklung von Insertionsanoden, da deren Oberfläche weniger empfindlich gegenüber Passivierung ist. Hierfür sollte Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) verwendet werden, da es aufgrund der „zero-strain“ Charakteristik ein vielversprechendes Material für die reversible Insertion von Mg^{2+} ist. Es wurde bisher jedoch nur in Form von Nanopartikeln verwendet und ausschließlich in Halbzellen getestet. Daher sollte eine Methode zur einfachen Herstellung von LTO gefunden werden. Das LTO sollte charakterisiert werden, in Halbzellen auf die elektrochemische Adressierbarkeit geprüft werden und schließlich als Anode in Vollzellen gegen eine SPAN Kathode realisiert werden. Weiterführend sollte eine einfache Methode zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Natriumtitanat ($Na_2Ti_3O_7$, NTO) gefunden werden. Mg^{2+} kann in NTO nur sehr langsam diffundieren. Daher wurden bisher lediglich aufwändige Synthesen für nanostrukturiertes NTO veröffentlicht, um die elektrochemische Adressierbarkeit zu erhöhen. Hier sollte der Fokus auf der Reduktion der Partikelgröße und dem Einsatz von Leitadditiven liegen. Dabei sollte das Elektrolytsystem stets auf dem aktuellen Stand der Forschung sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Anoden mit Rieke Mg als Aktivmaterial

Bei den Anoden für Mg-S-Zellen handelt es sich üblicherweise um Folien aus metallischem Mg. Diese besitzen nur eine sehr geringe Oberfläche. Das ist unvorteilhaft für das Zellverhalten, da eine kleine Anodenoberfläche den Ladungsübertragungswiderstand der Ionen erhöht. Insbesondere für Mg Anoden ist eine große Oberfläche von enormer Wichtigkeit für das elektrochemische Verhalten: Einerseits bildet sich auf Mg mit geringen Mengen an Luft oder Wasser eine passivierende Schicht aus Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten. Diese ist undurchlässig für Mg^{2+} -Ionen und behindert somit die elektrochemische Oxidation von Mg. Auch die beim Zyklisieren entstehenden Zersetzungsprodukte des Elektrolyten passivieren die Anode. Besitzt die Anode jedoch eine hohe Oberfläche, so wächst diese passivierende Schicht langsamer und ist länger für Mg^{2+} durchlässig. Andererseits zeigt Mg in vielen Systemen eine flache und kompakte Elektrodeposition auf der Anodenoberfläche. Dies gilt zwar als Sicherheitsvorteil im Vergleich zu Li-Anoden, doch da während des Zyklisierens keine neue Oberfläche entsteht, steht lediglich die primäre Oberfläche der Anode zur Verfügung. [124, 150, 161]

Der Fokus dieser Studie liegt daher auf der Ermöglichung einer möglichst hohen und aktiven Oberfläche. Eine Art der Anoden mit erhöhter Oberfläche sind Presslinge aus Mg Pulver. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals nach *Rieke* synthetisiertes Mg („Rieke Mg“) verwendet. Dieses wird durch die Reduktion von $MgCl_2$ in Lösung unter Schutzatmosphäre hergestellt.^[191] Dabei bilden sich besonders kleine Partikel mit einer reinen Mg Oberfläche ohne Passivierungsschicht. In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Pressdrücke, verschiedene Mg Pulver und Additive für die Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften mit einer SPAN Kathode und einem dualen Elektrolyten diskutiert. Es werden zusätzlich Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg und deren elektrochemisches Verhalten vorgestellt.

4.1.1 Gepresste Anoden aus Rieke Mg

Charakterisierung der verwendeten Mg Pulver

Zunächst wurde das synthetisierte Rieke Mg charakterisiert und mit einem kommerziell erhältlichen Mg (99,8 %, -325 mesh, Alfa) verglichen. In Abbildung 13 sind REM Aufnahmen der beiden Pulver dargestellt. Sie machen den Unterschied der beiden Mg Pulver sowohl in der Größe als auch in der Form deutlich. Die individuellen Partikel des Rieke Mg waren plättchenförmig mit einer Dicke von 30-50 nm und einem Durchmesser von 300-2000 nm. Dagegen wies das kommerzielle Mg Partikelgrößen von bis zu 44 µm auf. Die kleinere Partikelgröße schuf eine Vergrößerung der Oberfläche um mehr als eine Größenordnung. Dies wurde mittels Stickstoff-Adsorption (Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode) nachgewiesen: Rieke Mg besaß eine Oberfläche von 13,43 m²/g, das kommerzielle Mg nur 0,60 m²/g. Zum Vergleich wurde die Oberfläche einer Mg Folie berechnet. Sie betrug nur 0,002 m²/g, was 7000 mal geringer ist als die des Rieke Mg Pulvers.

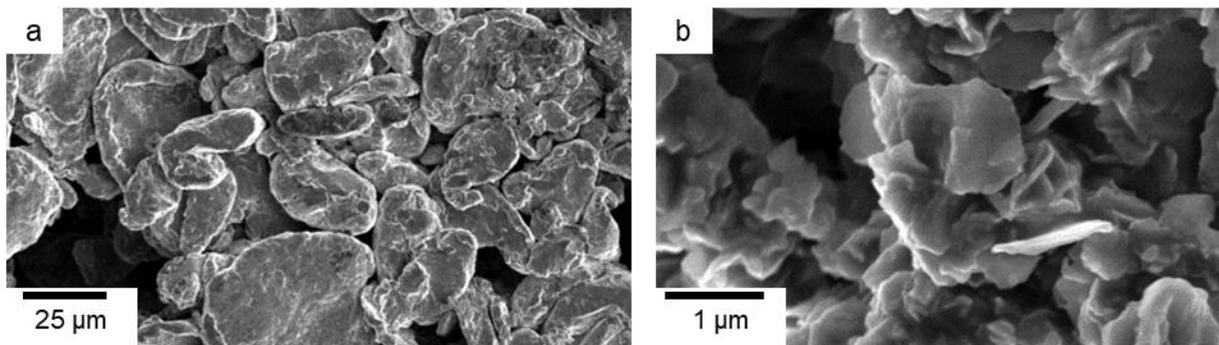


Abbildung 13: REM Aufnahmen des kommerziellen Mg (a) und des Rieke Mg Pulvers (b).

Die Oberflächenzusammensetzung der beiden Pulver wurde mittels XPS charakterisiert. Rieke Mg sollte unmittelbar nach der Synthese in der Glovebox eine rein metallische Oberfläche haben. Der Transfer der Proben zum Messgerät wurde in einer nahezu luftdichten Transferbox durchgeführt, um Luftkontakt zu vermeiden. Allerdings ist zu beachten, dass bereits kleinste Mengen an Sauerstoff/ Wasser ausreichen, um innerhalb von kurzer Zeit mit Mg zu reagieren und eine Oberflächenschicht zu bilden.

Die Mg 2p Spektren der beiden Materialien sind in Abbildung 14 a und c dargestellt. Sie zeigen jeweils ein Signal bei 49,5 eV, das auf metallisches Mg hindeutet. Aus dem breiten Signal bei höheren Bindungsenergien geht hervor, dass es sich unter einer Oberflächenschicht befindet. Das breite Signal enthält im Fall des kommerziellen Mg Beiträge von Mg-Oxiden und -Hydroxiden (51,0 eV) sowie von Mg-Carbonaten

(52,0 eV). Dagegen ist das Signal im Spektrum von Rieke Mg wohl hauptsächlich Mg-Oxiden und -Hydroxiden zuzuordnen (50,9 eV). Das Signal bei Bindungsenergien von über 60 eV beruht auf einem lokalen Energieverlust durch unelastische Stöße von in der Probe emittierten Elektronen und wird als Plasmon bezeichnet. Beim Vergleich der Mg 2p Spektren ist auffällig, dass das Signal von metallischem Mg bei Rieke Mg eine höhere Intensität als das Signal der Oberflächenschicht hat. Bei dem kommerziellen Mg wird hingegen eine geringere Intensität des Signals von Mg Metall gemessen. Dies ist durch die Dicke der Oberflächenschicht bedingt. Somit geht aus dem Vergleich dieser beiden Spektren hervor, dass zwar beide Materialien an der Oberfläche oxidiert waren, dies bei Rieke Mg aber deutlich geringer ausgeprägt war. Vergleichswerte aus der Literatur sollen zum Abschätzen der Schichtdicke dienen: Wird eine frische Mg Oberfläche der Atmosphäre ausgesetzt, beträgt die Schichtdicke nach einem Tag etwa 4 nm und erreicht nach etwa 15 Tagen die Sättigung mit über 10 nm.^[170]

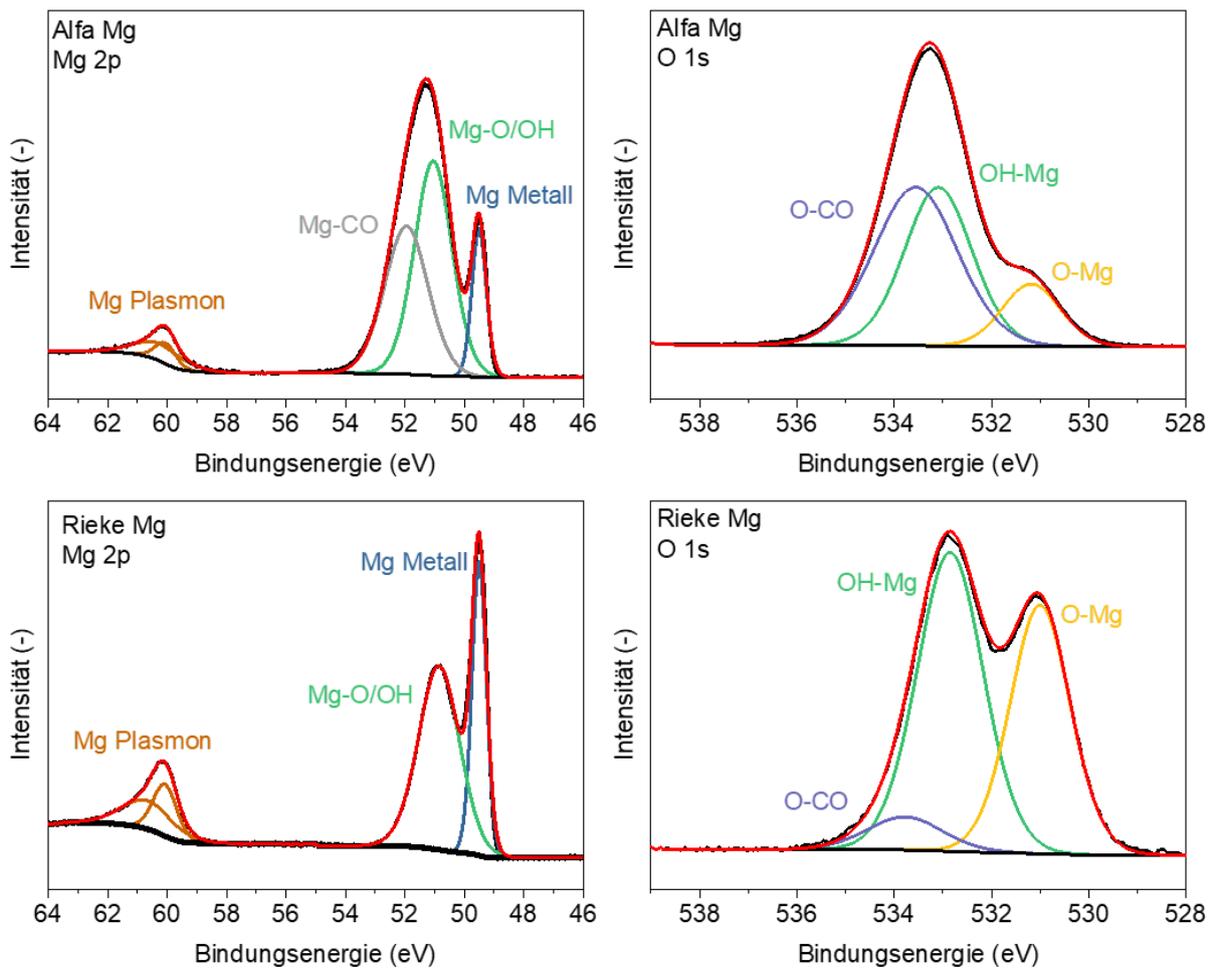


Abbildung 14: XPS Spektren der Mg 2p und O 1s Orbitale von kommerziellem und Rieke Mg. Schwarz: Untergrund, rot: Messung, farbig: simulierte Spektren.

Die O 1s Spektren der beiden Materialien (Abbildung 14 b und d) zeigen Signale bei den Bindungsenergien von Mg-Oxid (531,0 eV), Mg-Hydroxid (532,9) und Mg-Carbonat (533,7 eV) in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen. Das Verhältnis des Oxid-Signals zum Hydroxid-Signal ist bei beiden Materialien ähnlich. Dahingegen wurde bei dem kommerziellen Mg ein stark erhöhter Anteil an Carbonaten gemessen. Die Anwesenheit von Carbonaten hat ihre Ursache häufig in der Reaktion mit flüchtigen organischen Substanzen oder CO₂ aus der Luft.^[170] Somit war die geringe Intensität des Carbonat-Signals ein weiterer Hinweis auf die weniger ausgeprägte Oberflächenschicht bei Rieke Mg.

Tabelle 4: Vergleich der Eigenschaften von Rieke Mg und dem kommerziellen Mg von Alfa.

	Kommerzielles Mg	Rieke Mg
Lagerung	In Luft	Unter Argon synthetisiert & gelagert
Oberflächenschicht	4-10 nm dick, Mg-O, Mg-OH, O-CO ^[170]	Nein
Oberfläche (m ² /g)	0,60	13,43
Partikelgröße (µm)	44	0,04 - 2

XRD wurde genutzt, um die Kristallstruktur des synthetisierten Rieke Mg zu überprüfen und um Unreinheiten ausschließen zu können. In Abbildung 15 konnten alle Reflexe der Raumgruppe *P6₃/mmc* zugeordnet werden. Rieke Mg kristallisierte folglich wie erwartet in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Reflexe von Verunreinigungen wurden nicht gemessen, obwohl diese mittels XPS auf der Oberfläche nachgewiesen wurden. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Verunreinigungen amorph sein könnten. Hinzu kommt, dass mittels XRD die gesamte Probe gemessen wird. Die Verunreinigungen betrafen jedoch nur die Oberfläche und hatten daher keinen großen Volumenanteil an der Probe. Daher könnten die Reflexe von minimalen kristallinen Verunreinigungen durch den Untergrund überlagert werden.

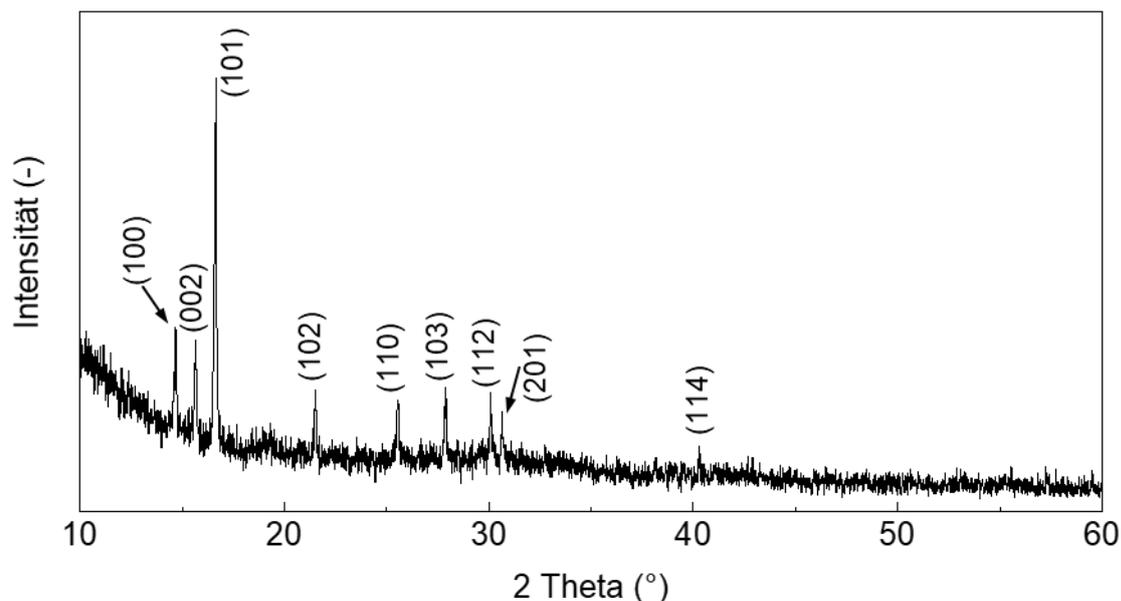


Abbildung 15: XRD Spektrum von Rieke Mg.

Die Reinheit des Rieke Mg wurde außerdem mittels ICP-OES geprüft. Bei der Synthese wurde Li-Naphthalin als Elektronenübertrager zur Reduktion von MgCl_2 eingesetzt. Daher kann durch die Messung von Li in der Probe darauf geschlossen werden, wie gut das Produkt gereinigt wurde. Zunächst wurde Li-Naphthalin, wie in der Literatur beschrieben, in katalytischen Mengen eingesetzt.^[191] Hierbei wurde das eingesetzte Li allerdings innerhalb von 24 h nicht vollständig umgesetzt. Mittels ICP-OES wurden 4,03 At.% Li im aufgereinigten Produkt nachgewiesen (Tabelle 5, Synthese 1). Deshalb wurde die Stoffmenge des Li-Naphthalins erhöht und stöchiometrisch zu Li eingesetzt. Dies reduzierte den Li Anteil im finalen Produkt auf 0,38 At.% (Synthese 2). Somit konnte die Reaktion schneller und vollständiger ablaufen.

Tabelle 5: Überblick über die modifizierten Synthesen von Rieke Mg und die mittels ICP-OES gemessenen Mengen an Li.

Synthese	n(MgCl_2) (mol)	n(Naphthalin) (mol)	n(Li) (mol)	Li Konzentration	
				(Gew.%)	(At.%)
1	0,046	0,009	0,073	1,19	4,03
2	0,036	0,072	0,072	0,11	0,38

Charakterisierung der Presslinge aus Mg Pulver

Um die elektrochemischen Eigenschaften von Rieke Mg und kommerziellem Mg als Anode gegen SPAN zu vergleichen, wurden aus den verschiedenen Pulvern Presslinge hergestellt. Der niedrigste Druck, mit dem noch ein stabiler Pressling hergestellt werden konnte, betrug 13,8 MPa. Mit dem bloßen Auge war zwischen den Presslingen aus den unterschiedlichen Pulvern kaum ein Unterschied zu erkennen (Abbildung 16). Die Oberfläche des Presslings aus Rieke Mg erschien glatt und silber. Dagegen war die Oberfläche des Presslings aus dem kommerziellen Mg strukturierter und dunkelgrau.

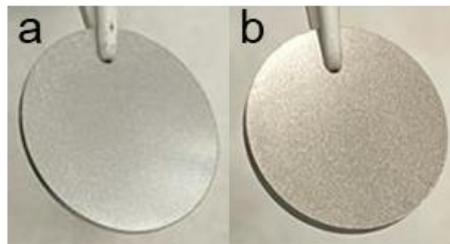


Abbildung 16: Fotos der Presslinge aus a) Rieke Mg und b) kommerziellem Mg mit 13,8 MPa.

REM Aufnahmen machen den Unterschied deutlich (Abbildung 17). Die Oberfläche des Presslings aus dem kommerziellen Mg bestand aus eindeutig erkennbaren Pulverpartikeln. Diese waren zwar teilweise stark zusammengepresst, wiesen aber aufgrund ihrer Größe auch große Zwischenräume auf. Die Partikel an der Oberfläche waren plan und flach gedrückt. Im Vergleich hierzu wirkte die Oberfläche des Presslings aus Rieke Mg auf den ersten Blick unregelmäßiger. Es waren zum einen glatte Flächen zu erkennen, in denen die Pulverpartikel zu einer geschlossenen Oberfläche gepresst wurden. Zum anderen gab es Bereiche, in denen die einzelnen Partikel nur wenig Kontakt hatten. Diese Bereiche waren mit der Struktur des kommerziellen Mg vergleichbar, wobei durch das höhere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des Rieke Mg Pulvers hier eine größere Oberfläche zwischen den Partikeln entstand. Zudem war bei stärkerer Vergrößerung des Presslings aus Rieke Mg ein weiterer Bereich zu erkennen (siehe Einsatz). Dabei handelte es sich um tiefe Furchen, in denen die individuellen Partikel noch zu erkennen waren. Dieser Bereich trug wohl am meisten zu der großen Oberfläche bei.

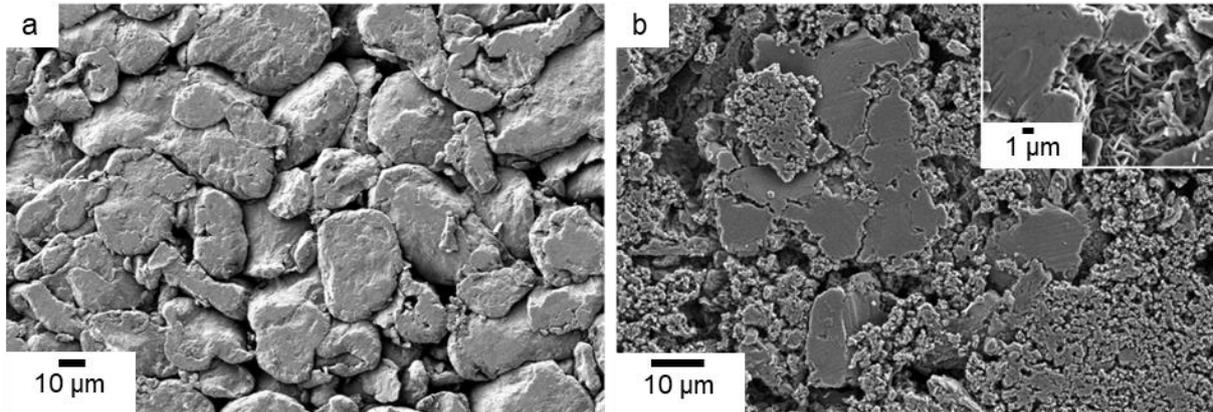


Abbildung 17: REM Aufnahmen der Oberfläche von Mg Presslingen mit 13,8 MPa. a: kommerzielles Mg, b: Rieke Mg.

Elektrochemie der Zellen: gepresste Mg Anoden gegen SPAN

Zur Untersuchung der Elektrochemie wurden Zellen mit der Anode aus Rieke Mg gegen SPAN gebaut. Das Spannungsprofil der Zyklientests bei 0,5 C in Abbildung 18 gab einen Einblick in die elektrochemischen Reaktionen während des Zyklisierens. Zunächst fiel auf, dass bei der Entladung kein Plateau bei 1,5 V vs. Mg/Mg^{2+} vorhanden war. Dieses tritt bei der Reduktion von S_8 zu langkettigen Polysulfiden (MgS_8 , MgS_6) auf. Ursache für die Abwesenheit des Plateaus war, dass SPAN keinen elementaren Schwefel enthält. Stattdessen waren zwei Bereiche mit langsam abfallendem Potential zu erkennen. Der erste Bereich bei 1,2-0,4 V vs. Mg/Mg^{2+} wurde der Bildung von MgS_4 bzw. Mg_3S_8 zugeordnet. Der zweite Bereich bei 0,4-0,1 V vs. Mg/Mg^{2+} entsprach der Tiefenentladung und deutete auf die Bildung von kurz-kettigen Polysulfiden MgS_2 und MgS hin.^[143] Hierbei war zu beachten, dass der verwendete Elektrolyt neben Mg^{2+} auch Li^+ enthielt. Daher konnte in diesem Spannungsbereich ebenfalls die Lithiierung von Mg-Polysulfiden stattfinden.^[192] Die Ladekurve zeigte ähnliche Potentialstufen. Li^+ kann zu einer vollständigen Rückreaktion beitragen, da es kurz-kettige Mg-Polysulfide lithiiert und damit deren Oxidation zu längeren Polysulfiden vereinfacht. Die Integration der Entladekurve ergab eine Energiedichte von 605 mWh/g_s bzw. 19,7 mWh/g_{Kathode}.

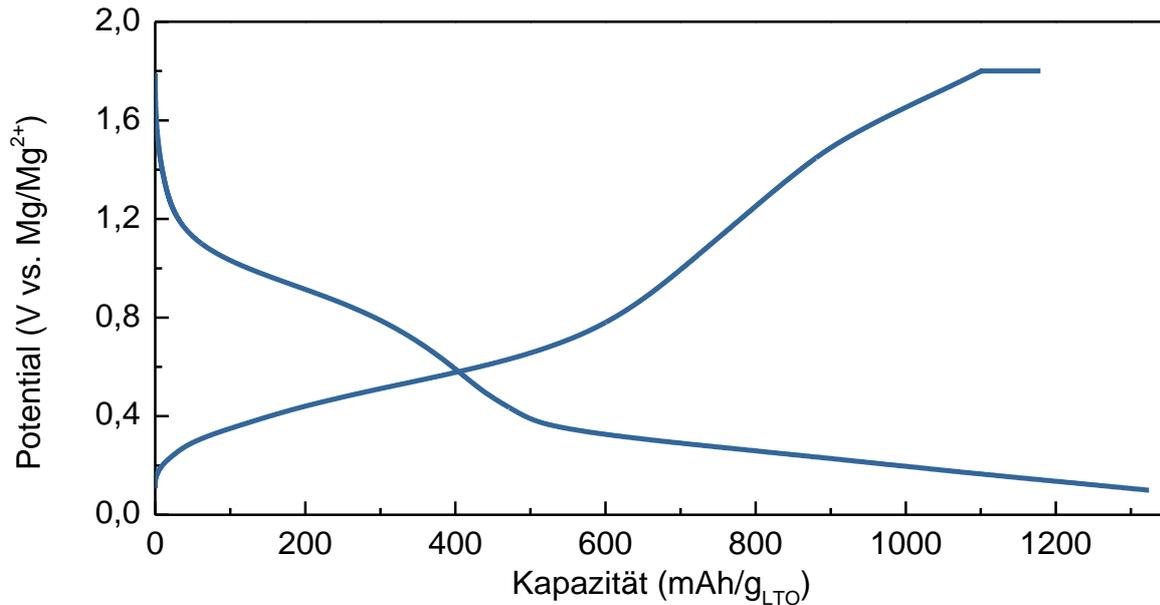


Abbildung 18: Typische Lade- und Entladekurve von SPAN auf Graphit gegen eine gepresste Rieke Mg Anode (13,8 MPa) mit 0,5 C in 0,1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und 1,5 M LiBH_4 in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

Der Verlauf der Kapazität und der Coulomb-Effizienz ist in Abbildung 19 gegeben. Mit beiden Anoden liefen die Zellen für über 250 Zyklen stabil. Um die Stabilität und Reversibilität des Systems zu beurteilen, wird zunächst die Coulomb-Effizienz betrachtet. Mit der Anode aus dem kommerziellen Mg sank die Coulomb-Effizienz in den ersten Zyklen auf 91 % und stieg erst nach 50 Zyklen langsam auf 98 % an. Im Gegensatz dazu war sie mit der Anode aus Rieke Mg zu Beginn über 100 %. Das bedeutet, dass die Entladekapazität höher als die Ladekapazität war. Dies ist nicht möglich, wenn die Kapazität lediglich aus der erwarteten elektrochemischen Reaktion zwischen Mg und S stammt. Somit lief eine Nebenreaktion ab, bei der zusätzlich Energie frei wurde. Nach 5 Zyklen wurde die Coulomb-Effizienz schließlich stabil mit $100 \pm 0,5$ %, was auf einen reversiblen Prozess hindeutet. Im ersten Zyklus war die Kapazität mit 1300 bzw. 860 mAh/g_s bei Rieke Mg bzw. dem kommerziellen Mg recht hoch. Allerdings zeigte sich in den ersten 50 Zyklen ein starker Abfall. Dieser könnte auf einen Verlust von freier Oberfläche oder auf andere Zersetzungsprozesse hindeuten, was jedoch anhand dieser Daten nicht eindeutig geklärt werden konnte. Nach 50 Zyklen stabilisierte sich die Kapazität der Zelle mit dem kommerziellen Mg auf etwa 400 mAh/g_s. Mit Rieke Mg wurden 800 mAh/g_s erreicht. Somit konnte die Kapazität durch den Einsatz von Rieke Mg Pulver verdoppelt werden. Hinzu kommt die reaktive Oberfläche des Rieke Mg Pulvers, welches direkt nach der Synthese unter Schutzatmosphäre gepresst und in die Zelle eingebaut wurde. Dahingegen wurde das

kommerzielle Mg Pulver der normalen Atmosphäre ausgesetzt und wies dementsprechend eine Passivierungsschicht auf. Diese wird bei Anoden aus Mg Folie konventionell vor der Verwendung mechanisch entfernt. Da hier aber gepresstes Pulver verwendet und der Einfluss der Oberfläche betrachtet wurde, wurde bewusst auf das Abkratzen verzichtet.

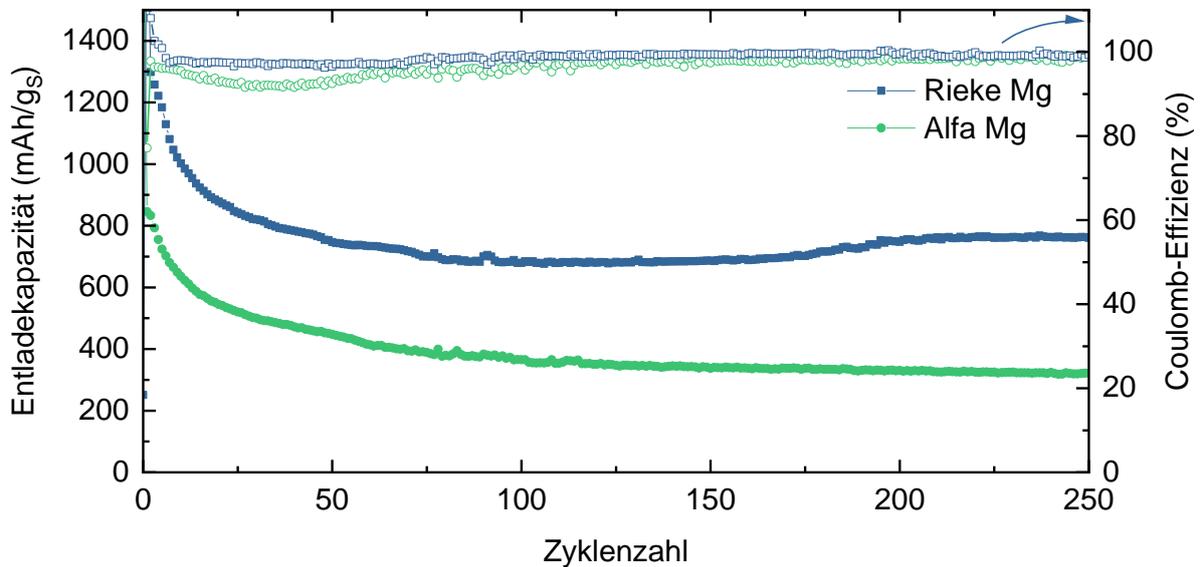


Abbildung 19: Vergleich der gepressten Anoden aus unterschiedlichem Mg Pulver: Zyklentest bei 0,5 C: SPAN auf Graphit gegen eine gepresste Anode (13,8 MPa) mit 0,1 M $Mg(BH_4)_2$ und 1,5 M $LiBH_4$ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

Auch der Ratentest zeigt die Überlegenheit von Rieke Mg gegenüber kommerziellem Mg (Abbildung 20). Zwar fiel die Kapazität ähnlich wie beim Zyklentest in den ersten Zyklen deutlich ab, stabilisierte sich aber nach 10 Zyklen. So erreichte die Zelle mit Rieke Mg als Anode bei 0,3 C mehr als 1000 mAh/gs. Dahingegen betrug die Kapazität mit dem kommerziellen Mg bei der gleichen C-Rate nur knapp 500 mAh/gs. Dies ist weniger als die Hälfte der Kapazität von Rieke Mg. Auch bei 0,5 C und 1 C blieb dieses Verhältnis ähnlich. Bei der höchsten getesteten Rate von 2 C wurde mit Rieke Mg (250 mAh/gs) deutlich mehr als das Zweifache der Kapazität des kommerziellen Mg (95 mAh/gs) erreicht. Dahingegen wurde der relative Unterschied nach Durchlaufen des Ratentests bei 0,1 C wieder geringer. Mit Alfa Mg wurden 800 mAh/gs erreicht und mit Rieke Mg knapp 1500 mAh/gs. Somit verdoppelte Rieke Mg die Kapazitäten unabhängig von der Stromrate im Vergleich zu kommerziellem Mg. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass der Unterschied der Kapazitäten bei hohen Raten größer wurde und bei niedrigen Raten abnahm. Dies deutete auf eine höhere kinetische Limitierung bei dem kommerziellen Mg hin. Gründe hierfür können die

Passivierungsschicht und die geringere Oberfläche der Anode aus kommerziellem Mg sein.

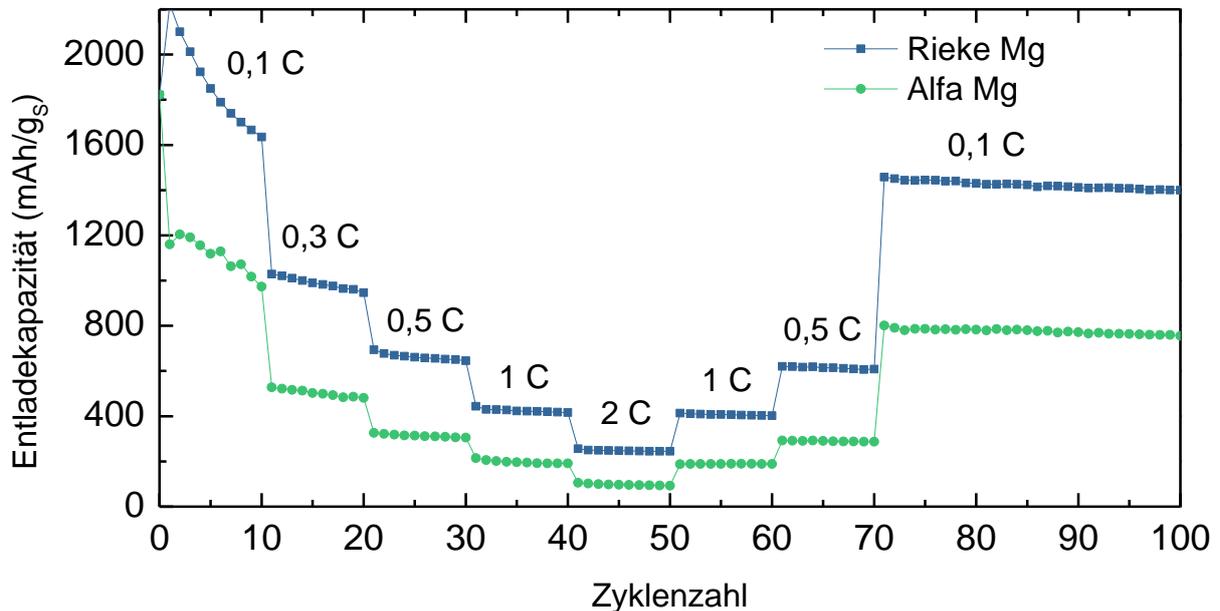


Abbildung 20: Vergleich der gepressten Anoden aus unterschiedlichem Mg Pulver: Ratentest von 0,1 bis 2C: SPAN auf Graphit gegen eine gepresste Anode (13,8 MPa) mit 0,1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und 1,5 M LiBH_4 in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

Die elektrochemischen Tests zur Bestimmung der Kapazität haben gezeigt, dass Rieke Mg dem kommerziellen Mg überlegen ist. Bei diesem Vergleich waren zwei Faktoren entscheidend: die unterschiedliche Partikelgröße sowie die Passivierungsschicht. Um ausschließlich den Einfluss der Oberfläche zu analysieren, wurden darüber hinaus Presslinge aus Rieke Mg mit unterschiedlichem Pressdruck untersucht. Für die Presslinge wurden Drücke von 13,8, 55,1 und 96,5 MPa gewählt. Zunächst wurde die Oberfläche der Presslinge mittels N_2 -Adsorption bestimmt. Zum Vergleich wurde außerdem die Fläche des losen Pulvers gemessen (Tabelle 6). Diese betrug $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch das Pressen mit 13,8, 55,1 bzw. 96,5 MPa wurde die Oberfläche auf 11,3, 11,6 bzw. $9,4 \text{ m}^2/\text{g}$ verringert. Bei der Auswertung der Messergebnisse ist zu beachten, dass die Presslinge in der Hälfte gebrochen wurden, um in die Messzellen eingeführt werden zu können. Die gemessene Oberfläche der beiden Hälften war folglich um die Bruchkante größer als die des eigentlichen Presslings. Unter Berücksichtigung dieses Fehlers ergab sich dennoch ein deutlicher Trend bei den gemessenen Proben: Mit steigendem Druck verringerte sich die Oberfläche. Dabei war der Unterschied zwischen den Proben mit 13,8 und 55,1 MPa

gering, während sich die Probe mit dem höchsten Druck stärker von den anderen beiden unterschied.

Tabelle 6: BET Oberfläche der aus Rieke Mg gepressten Anoden in Abhängigkeit vom Pressdruck. Die Pellets wurden aus Praktikabilitätsgründen halbiert, weshalb zusätzlich die Oberfläche der Bruchkante gemessen wurde.

Probe	BET Oberfläche (m ² /g)
Pulver	13,4
13,8 MPa	11,3
55,1 MPa	11,6
96,5 MPa	9,4

Um ein genaueres Verständnis über die Veränderung der Oberfläche mit steigendem Druck zu bekommen, wurden REM Aufnahmen betrachtet (Abbildung 21). Die Oberfläche der Probe mit dem niedrigsten Pressdruck stach dadurch hervor, dass hier tiefe Furchen mit den teilweise noch individuellen Pulverpartikeln zu erkennen waren. Diese schufen eine extrem hohe Oberfläche, die mit steigendem Pressdruck verringert wurde. Denn bereits bei 55,1 MPa war zu erkennen, dass die tiefen Furchen zum Großteil geschlossen waren. Dennoch war die Oberfläche sehr rau und teilweise waren noch einzelne Partikel zu erkennen. Dies war auf der Oberfläche der mit 96,5 MPa gepressten Probe nicht mehr der Fall. Stattdessen waren große flache Bereiche sichtbar, die lediglich von oberflächlichen Kerben unterbrochen wurden. Anhand der REM Aufnahmen konnte somit die Oberfläche mit dem Druck bei der Probenpräparation korreliert werden.

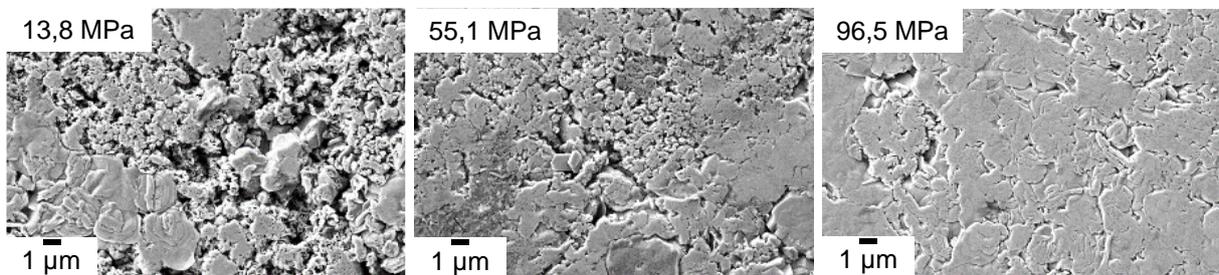


Abbildung 21: REM Aufnahmen der Oberflächen von gepressten Anoden aus Rieke Mg mit unterschiedlichem Pressdruck.

Im Folgenden wurde der Einfluss des Drucks und damit der Oberfläche auf die Elektrochemie untersucht. Hierfür wurden symmetrische Zellen gebaut. Beide

Elektroden bestanden somit aus Rieke Mg, das mit unterschiedlichem Druck zu Pellets gepresst wurde. Zum Vergleich wurde außerdem kommerzielles Mg Pulver mit einem Pressdruck von 13,8 MPa und Mg Folie vermessen. Nach einer Stunde OCV wurde die Impedanz mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen. Abbildung 22 zeigt das erhaltene Nyquist Diagramm. In der Vergrößerung in Abbildung 22b ist zusätzlich das verwendete Modell für den Ersatzschaltkreis dargestellt. Es enthält einen hochfrequenten Widerstand (R_1) und zwei Elemente aus einem parallel geschalteten Widerstand und einem Kondensator. Eines dieser Elemente soll die Ladungsübertragung (Q_2 und R_2) und das andere eine mögliche Oberflächenschicht (Q_3 und R_3) modellieren. Die bei der Modellierung berechneten Werte sind in Tabelle 7 gegeben und als durchgehende Linien in den Diagrammen eingetragen (Fit). $\chi^2/|Z|$ ist ein Maß für die Abweichung der Modellierung von den experimentellen Werten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der hochfrequente Widerstand R_1 bei jeder Messung subtrahiert. Dieser stellt den Widerstand des Elektrolyten dar und zeigte erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Oberfläche, weshalb R_1 nicht weiter diskutiert wird. In dem Nyquist Diagramm war nur ein Halbkreis zu sehen, da dieser Widerstand um ein Vielfaches größer als andere Widerstandseffekte war und diese somit überlagerte. Eine Unterscheidung zwischen R_2 und R_3 war nicht möglich, weshalb im Folgenden die Summe aus R_2 und R_3 als ein gesamter Ladungsübertragungswiderstand behandelt wurde. In Abbildung 22a fällt auf, dass die Impedanz der Mg Folie wie erwartet am höchsten war. Aufgrund der geringen Oberfläche standen weniger Möglichkeiten für den Ladungsübertrag zur Verfügung, was den Ladungsübertragungswiderstand vergrößerte. Entsprechend war die Impedanz der Anode aus dem gepressten kommerziellen Mg gegenüber der Mg Folie etwas geringer. Auffällig war, dass die Impedanzen der gepressten Anoden aus Rieke Mg um eine Größenordnung kleiner als die des kommerziellen Mg waren. Um die Kurven besser erkennen zu können, sind sie in Abbildung 22b vergrößert dargestellt. Der Ladungsübertragungswiderstand betrug 331, 773 bzw. 1150 Ω für die Anoden mit dem Druck 13,8, 55,1 bzw. 96,5 MPa. Dies zeigt deutlich, dass der Widerstand des Ladungsübertrags mit sinkender Anodenoberfläche stieg. Jedoch ergab sich trotz des linearen Anstiegs des Drucks kein linearer Anstieg der Impedanz. Stattdessen war der Anstieg der Impedanz zwischen den Anoden mit dem niedrigsten und dem mittleren Druck am höchsten. Bei den Messungen der BET-Oberfläche unterschieden sich die Anoden mit dem niedrigsten und dem mittleren Druck dagegen kaum. Daher wird an

dieser Stelle nochmals auf die Bruchkante der Anoden hingewiesen, die die Messung der Oberfläche demnach stark beeinflusste. Die REM Aufnahmen können mit den Impedanzmessungen korreliert werden: Bei Drücken über 13,8 MPa begannen die individuellen Mg Partikel zu agglomerieren und die tiefen Furchen wurden geschlossen, was die Oberfläche extrem reduzierte. Folglich wurde erfolgreich eine Korrelation zwischen der Morphologie der Anode und dem Ladungsübertragungswiderstand hergestellt, die in dieser Weise bisher nicht in der Literatur vorhanden war.

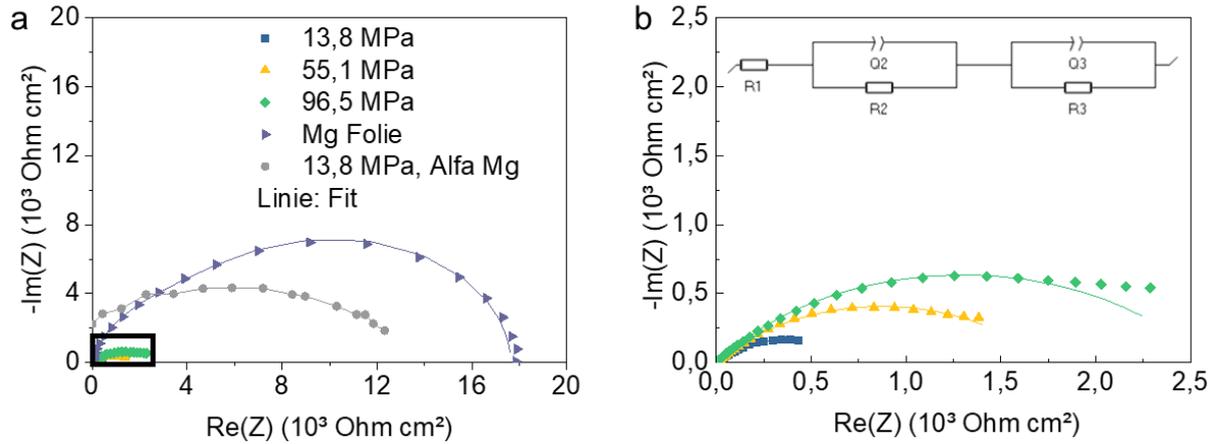


Abbildung 22: Nyquist Diagramm der Impedanzmessung von symmetrischen Mg-Mg Zellen gemessen von 100 MHz bis 100 mHz mit 0,1 M $Mg(BH_4)_2$ und 1,5 M $LiBH_4$ in Diglyme nach 1 h OCV mit unterschiedlichen Mg Anoden. Der in a) schwarz markierte Bereich ist in b) vergrößert dargestellt.

Tabelle 7: Werte der Modellierung der Impedanzmessung mit symmetrischen Mg-Mg Zellen.

Probe	R1 (10^3 Ohm)	R2 + R3 (10^3 Ohm)	$\chi^2 / Z $
13,8 MPa	0,02	0,33	0,0008
55,1 MPa	0,02	0,77	0,0131
96,5 MPa	0,00	1,15	0,0381
Alfa Mg, 13,8 MPa	0,01	6,45	0,2310
Mg Folie	0,01	7,70	0,4026

Im Folgenden wird der Einfluss des steigenden Ladungsübertragungswiderstands auf die Kapazität und die Zyklenstabilität in Mg-S Zellen untersucht. Die Anoden wurden mit unterschiedlichem Druck aus Rieke Mg hergestellt und gegen SPAN in Testzellen verbaut. Der Zyklentest mit 0,5 C ist in Abbildung 23 dargestellt. Alle Zellen liefen über 300 Zyklen stabil. Dies zeigt sich insbesondere in der Coulomb-Effizienz, die bei allen Zellen von anfänglichen 97 % auf über 99 % anstieg. Bei der Anode mit 13,8 MPa fand dieser Anstieg bereits nach den ersten 50 Zyklen statt. Dagegen stieg sie bei den stärker komprimierten Anoden teilweise erst nach 150 Zyklen auf über 99 %. Alle Anoden aus Rieke Mg wiesen unabhängig vom Druck eine höhere Kapazität als Anoden aus kommerziellem Mg auf (vgl. Abbildung 19). Auch hier zeigte sich jedoch in den ersten Zyklen ein Abfall der Kapazität. Mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) wurde eine stabile Kapazität von 800 mAh/g_s erreicht. Wie nach den bisherigen Erkenntnissen erwartet, nahm die Kapazität mit steigendem Druck der Anoden ab. Die Zelle mit der Anode mit 55,1 MPa wies nach 50 Zyklen eine Kapazität von 500 mAh/g_s auf. Nach 300 Zyklen betrug sie noch 450 mAh/g_s. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich bei der Anode mit dem höchsten Druck (96,5 MPa): Nach 50 Zyklen betrug die Kapazität 470 mAh/g_s und nach 300 Zyklen 370 mAh/g_s. Die Kapazität hängt somit wie der Ladungsübertragungswiderstand stark von der Oberfläche der Anode ab, wobei sich die Anode mit dem geringsten Druck wieder deutlich von den anderen beiden abhob.

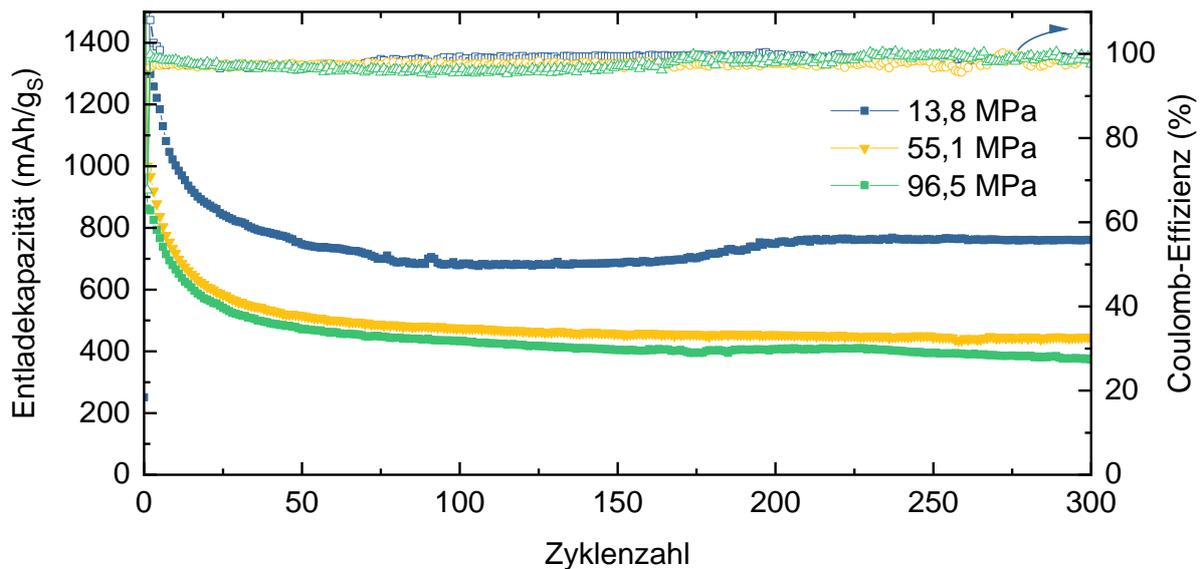


Abbildung 23: Zyklentest der gepressten Rieke Mg Anoden mit unterschiedlichem Pressdruck bei 0,5 C: SPAN auf Graphit gegen eine gepresste Rieke Mg Anode mit 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

Auch im Ratentest wird der Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Kapazität deutlich. Alle Anoden waren bis 2 C stabil zyklisierbar. Wie zuvor fiel die Kapazität in den ersten Zyklen stark ab. Dabei war wie bei den Zyklentests auffällig, dass die Anode mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) eine sehr viel höhere Kapazität als die beiden Anoden mit den höheren Drücken aufwies. Bei 0,3 C betrug die Kapazität der Anode mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) 1000 mAh/g_s, während es bei den anderen beiden Anoden lediglich 750 bzw. 730 mAh/g_s waren. Je höher die C-Rate war, desto geringer wurde aber der Unterschied in der Kapazität: Bei 2 C wurden Kapazitäten von 250, 200 bzw. 180 mAh/g_s jeweils für 13,8, 55,1 bzw. 96,5 MPa gemessen. Die Oberfläche war bei hohen Raten somit nicht mehr der dominierende Faktor. Vermutlich wurde die Kapazität bei diesen Raten außerdem durch die Kinetik der Reaktion limitiert. Beachtlich ist, dass die Kapazität nach 70 Zyklen Belastung wieder auf 1500 mAh/g_s bei 0,1 C anstieg (13,8 MPa). Bei den Anoden mit höherem Druck waren es immerhin 1000 bzw. 960 mAh/g_s.

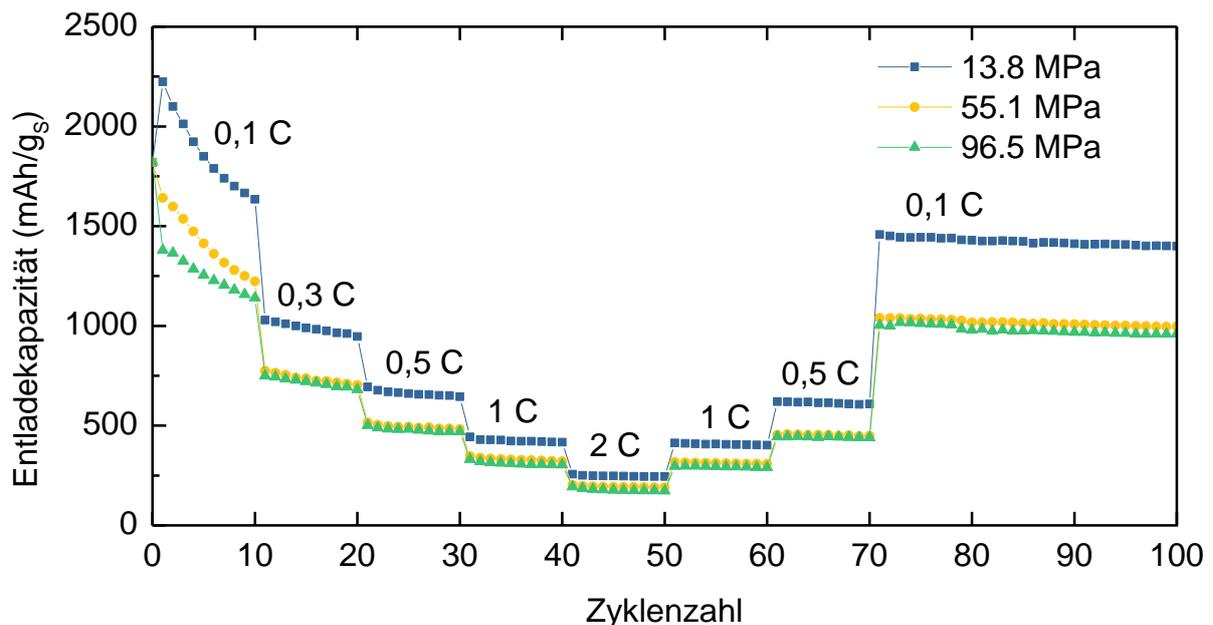


Abbildung 24: Ratentest von 0,1 C bis 2 C der gepressten Rieke Mg Anoden mit unterschiedlichem Pressdruck: SPAN auf Graphit gegen eine gepresste Anode mit 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

Ein Phänomen, das bei allen Kapazitätsmessungen auffällt, ist der starke Abfall in den ersten Zyklen. Um ein Verständnis für den hier stattfindenden Prozess zu gewinnen, wurden das Überpotential und die Impedanz von symmetrischen Zellen kombiniert gemessen (Abbildung 25). Überpotentialmessungen sorgen für eine alternierende Abscheidung auf den gegenüberliegenden Elektroden. Die Höhe des Überpotentials

ist ein Maß für die Effektivität des Elektrolyten bei der Abscheidung von Mg. An symmetrische Zellen wurde für 300 Zyklen ein alternierender Strom von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ angelegt und nach 10 Zyklen wurde jeweils einmal die Impedanz gemessen. Das Überpotential war nach den ersten 20 Zyklen konstant und niedrig bei $0,022$ bzw. $-0,037 \text{ V}$. Insgesamt zeigte der Verlauf des Überpotentials keine Auffälligkeiten, weshalb der Elektrolyt als Ursache für den anfänglichen Kapazitätsverlust ausgeschlossen werden konnte.^[143] Die Impedanz stieg während der ersten 70 Zyklen an. Dies ist zwar untypisch, stimmt aber mit dem Kapazitätsabfall der Zyklientests überein. Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Impedanz mit sinkender Oberfläche der Anode steigt. Diese Messung lässt vermuten, dass der Kapazitätsverlust möglicherweise auf einen Verlust der Anodenoberfläche zurückzuführen ist. Dies kann entweder die reale Oberfläche oder die elektrochemisch aktive Oberfläche betreffen. Über die Ursache hierfür und den genauen Mechanismus lässt sich aber allein mit dieser Messung nur spekulieren.

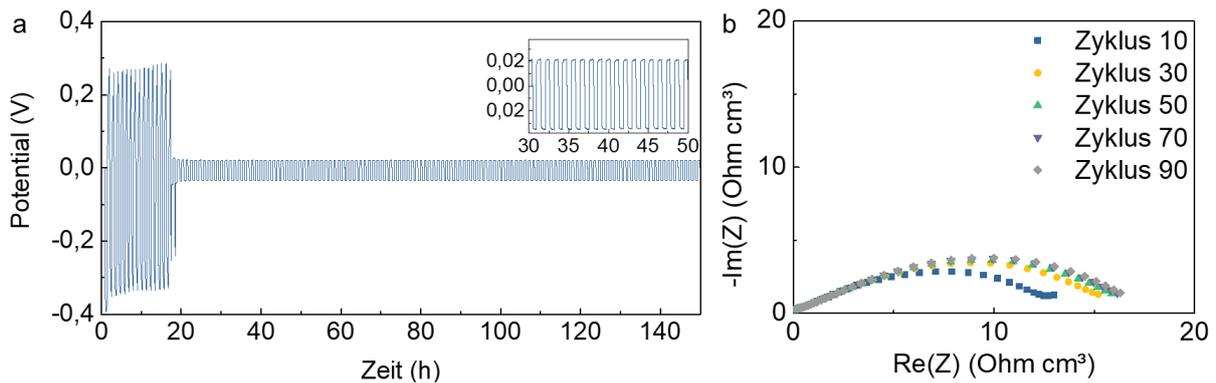


Abbildung 25: a) Überpotential von symmetrischen Mg-Mg Zellen mit $0,1 \text{ mA/cm}^2$. b) Nyquist Diagramm der Impedanzmessung von symmetrischen Mg-Mg Zellen gemessen von 100 MHz bis 100 mHz mit $0,1 \text{ M Mg(BH}_4)_2$ und $1,5 \text{ M LiBH}_4$ in Diglyme nach 1 h OCV .

Insgesamt wurde ein Zusammenhang zwischen dem Druck, der Oberfläche und der Impedanz festgestellt und damit die Abhängigkeit der Kapazität vom Druck der gepressten Anoden erklärt.

Verwendung von Graphit als Additiv in gepressten Mg Anoden

Im Folgenden sollte die Oberfläche zusätzlich vergrößert werden, um die Kapazität weiter zu erhöhen. Hierfür wurde während der Synthese des Rieke Mg Graphit zu der Reaktionslösung gegeben. Dies sollte mehr Nukleationspunkte schaffen, um kleinere Mg Pulverpartikel zu generieren. Außerdem sollte der Graphit verhindern, dass beim Pressen zu viele Partikel agglomerieren und somit insgesamt für eine höhere

Oberfläche der Anoden sorgen. Es wurden unterschiedliche Mengen an Graphit getestet: 6, 13 und 25 Gew.%. Aus diesen Materialien wurden Anoden mit den gleichen Drücken hergestellt wie zuvor. Einen ersten Eindruck der hergestellten Anoden lieferten REM Aufnahmen der Oberflächen (Abbildung 26). Es ließ sich erkennen, dass Graphit unabhängig vom Gewichtsanteil in Agglomeraten vorliegt. Ein höherer Pressdruck bei gleichem Graphitanteil führte dazu, dass sich Graphit verstärkt auf der Oberfläche ansammelt. Dies war bei allen Proben deutlich zu erkennen. Außerdem erschienen die Oberflächen mit 13 und 25 Gew.% auch bei dem niedrigsten Druck glatter als die Anoden ohne Additiv (vgl. Abbildung 21). Dies könnte daran liegen, dass Graphit in die Poren zwischen den Mg Partikeln dringt und diese somit teilweise blockiert. Bei der Probe mit 6 Gew.% war dieser Effekt weniger ausgeprägt, weshalb diese Probe als vielversprechend für die Anwendung als Anode eingeschätzt wurde. Der Anteil von 25 Gew.% erschien für die Anwendung in der Zelle zu hoch. Dieser hohe Anteil wurde dennoch verwendet, um den Effekt von Graphit zu verdeutlichen.

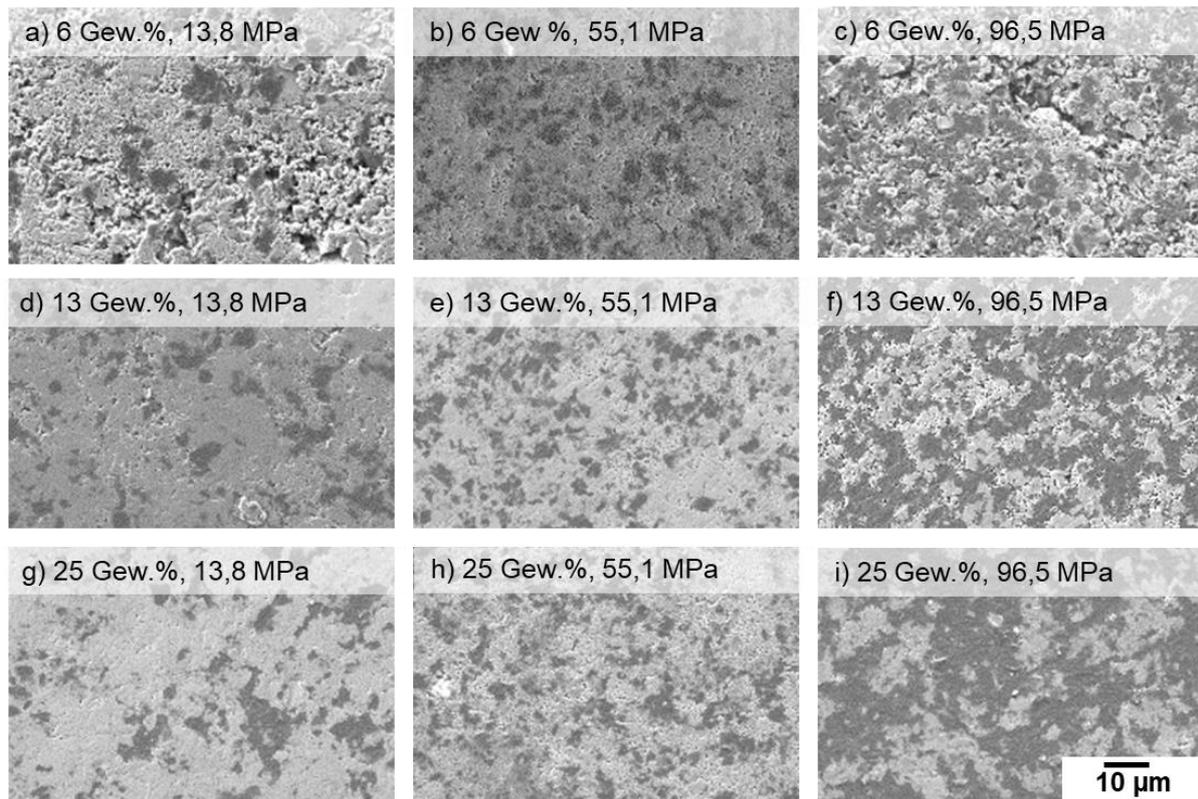


Abbildung 26: REM Aufnahmen der gepressten Anoden aus Rieke Mg mit Graphit Additiv. Die Anoden wurden aus Rieke Mg mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Graphit und unterschiedlichen Pressdrücken hergestellt. Bei den dunklen Stellen handelt es sich um Graphit, die hellen Stellen sind Mg.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Zyklentests sind in Abbildung 27 zu sehen. Mit allen Anoden wurden stabile Coulomb-Effizienzen von ca. 99 ± 1 % für bis zu 300 Zyklen bei 0,5 C erreicht. Der Kapazitätsabfall in den ersten Zyklen war ausgeprägter als bei den Tests mit reinen Rieke Mg Anoden. Bei den Anoden mit 6 Gew.% Graphit sank die Kapazität

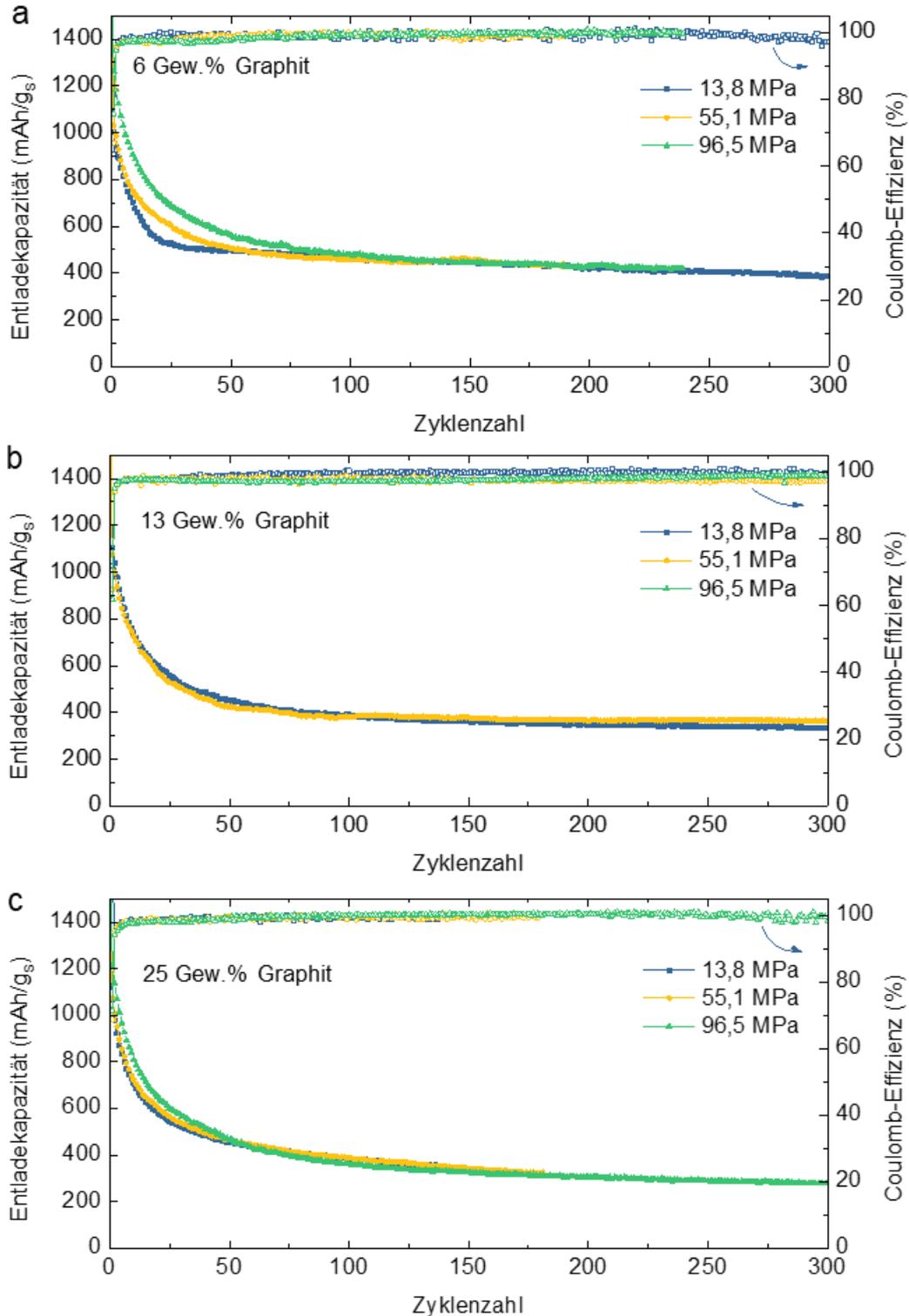


Abbildung 27: Zyklentests bei 0,5 C der gepressten Rieke Mg Anoden mit unterschiedlichem Graphitgehalt und unterschiedlichem Pressdruck: SPAN auf Graphit gegen gepresste Anode mit 0,1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und 1,5 M LiBH_4 in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V. a) Anoden mit 6 Gew.% Graphit. b) Anoden mit 13 Gew.% Graphit. c) Anoden mit 25 Gew.% Graphit.

auf unter 500 mAh/g_s. Bei der Anode mit 13,8 MPa geschah dies innerhalb der ersten 30 Zyklen. Dahingegen dauerte es bei den Anoden mit 55,1 MPa bzw. 96,5 MPa 50 bzw. 70 Zyklen. Nach diesem anfänglichen Abfall wiesen alle Zellen die gleiche Kapazität auf. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der reinen Rieke Mg Anoden. Bei den Anoden mit 13 Gew.% Graphit sank die Kapazität auf 400 mAh/g_s und bei den Anoden mit 25 Gew.% Graphit auf 370 mAh/g_s. Doch auch hier bestand keine signifikante Abhängigkeit der Kapazität vom Pressdruck. Es bestand lediglich ein Zusammenhang zwischen dem Graphitanteil und der Kapazität; die Kapazität nahm mit zunehmendem Graphitanteil ab. Insgesamt konnte die Kapazität gegenüber den reinen Rieke Mg Anoden somit nicht erhöht werden.

Unter Berücksichtigung der REM Aufnahmen konnte dies auf die Blockierung der Poren und der Oberfläche durch Graphit zurückgeführt werden. Hierdurch könnte der Mg²⁺-Ionen Übergang erschwert werden. Außerdem ist zu beachten, dass Graphit durch die Exfoliation viel Lösemittel aufnimmt.^[193] Die Anode schwoll also im Elektrolyten an. Dadurch war einerseits ein höheres Elektrolytvolumen nötig und andererseits nahm die mechanische Stabilität der Anode ab. Um dies zu veranschaulichen, wurde eine gepresste Anode aus reinem Rieke Mg und eine Anode mit 13 Gew.% Graphit in Diglyme getaucht (Abbildung 28a). Die graphithaltige Anode verdoppelte fast ihre Dicke. Dies reduzierte den mechanischen Zusammenhalt der Anode und führte in der Zelle dazu, dass die Anode durch den bestehenden Druck verformt wurde und Aktivmaterial verloren ging. Zusätzlich wurde Graphit teilweise aus der deformierten Anode gespült (Abbildung 28b). Dabei konnte das Material auf die Kathodenseite der Zelle gelangen, was einen Kurzschluss zur Folge hatte.

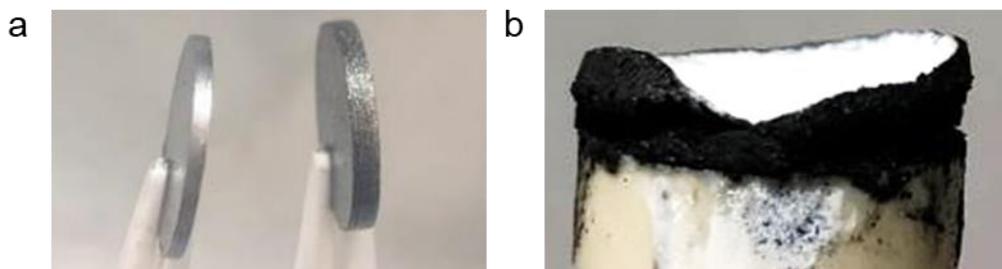


Abbildung 28: a) Anode ohne (links) und mit 13 Gew.% Graphit (rechts) nach Eintauchen in Diglyme. b) Anode mit 13 Gew.% Graphit auf dem Elektrodenstempel beim Öffnen der Zelle nach dem Zyklieren.

Es wurde außerdem beobachtet, dass mit steigendem Graphitgehalt sowohl die Reproduzierbarkeit als auch der Anteil der funktionierenden Zellen abnahm. Häufig zeigte sich dies besonders bei niedrigen C-Raten. Ursache für das Versagen der

Zellen war, dass die obere Abbruchspannung entweder im ersten Zyklus oder nach einigen Zyklen nicht erreicht werden konnte. Dies hatte ein stundenlanges Laden mit nur langsam ansteigender Spannung zur Folge. Da in den Testplänen zeitliche Abbruchkriterien hinterlegt waren, wurde der Zelltest nach einer definierten Zeit automatisch beendet. Exemplarisch ist der Spannungsverlauf eines Ratentests mit einer Anode aus Rieke Mg mit 13 Gew.% Graphit in Abbildung 29 dargestellt. In den ersten Zyklen betrug die Stromrate 2 C. Bereits bei der ersten Ladung war ein gestörter Spannungsverlauf zu erkennen, bei dem die Spannung immer wieder abfiel. Nach dem ersten Zyklus zeigte die Spannung für fünf Zyklen einen normalen Verlauf. Anschließend wurde die Stromrate auf 0,5 C reduziert. Dies beeinträchtigte den Spannungsverlauf erheblich, sodass die obere Abbruchspannung nicht mehr erreicht werden konnte und die Zelle zusammenbrach. Ein zu hoher Graphitanteil in der Anode sollte folglich vermieden werden. Außerdem konnte nicht bestätigt werden, dass geringe Anteile die elektrochemischen Eigenschaften verbessern. Folglich wurde die beste Leistung mit der Anode aus reinem Rieke Mg mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) erreicht.

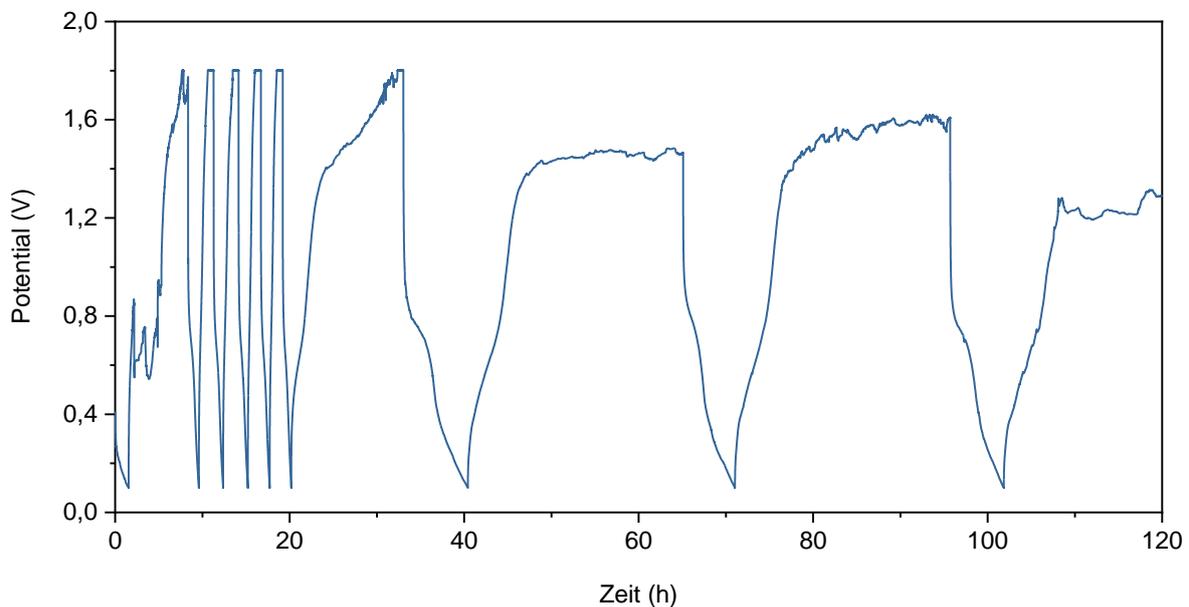


Abbildung 29: Spannungsprofil eines Ratentests mit einer Anode mit 13 Gew.% Graphit gegen SPAN auf Graphit mit 0,1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und 1,5 M LiBH_4 in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V: bei den ersten 5 Zyklen ist die Stromrate 2 C, bei den folgenden Zyklen 0,5 C.

Kapazitätsbeitrag des Graphit-Stromabnehmers

Zu beachten ist außerdem, dass der Stromabnehmer der Kathode aus Graphit bestand und mit einem dualen Elektrolyten gearbeitet wurde. Daher war eine Interkalation der im Elektrolyten enthaltenen Li^+ -Ionen in Graphit möglich. Um den Anteil der

gemessenen Kapazität zu messen, der hierauf zurückzuführen war, wurden Zellen statt mit der beschichteten Kathode lediglich mit dem unbeschichteten Graphit-Stromabnehmer gebaut. Der Ratentest ist in Abbildung 30 gegeben. Aufgrund der Abwesenheit von SPAN kann die gemessene Kapazität nicht auf die Masse des Schwefels normiert werden. Daher ist hier die Kapazität auf die Fläche normiert. Um die Werte trotzdem mit den Werten der Vollzelle (Mg gegen SPAN) vergleichen zu können, wurde zusätzlich der prozentuale Anteil der Kapazität bezogen auf die Werte der Vollzelle angegeben. Bei 0,1 C betrug die Kapazität der Li⁺-Ionen Interkalation 0,1 mAh/cm². Mit der Vollzelle wurden bei dieser Stromrate 1500 mAh/gs oder 0,625 mAh/cm² gemessen. Daher entsprach der Beitrag der Kapazität durch die Li⁺-Interkalation in Graphit bei 0,1 C 16 %. Bei 0,5 C belief sich der Anteil lediglich auf 5 %. Bei den Zyklentests wurden die Zellen mit dieser langsamen C-Rate von 0,5 C zyklisiert. Folglich kann ausgeschlossen werden, dass ein Großteil der gemessenen Kapazität von der Interkalation des Li⁺ aus dem Elektrolyten in den Graphit-Stromabnehmer stammte.

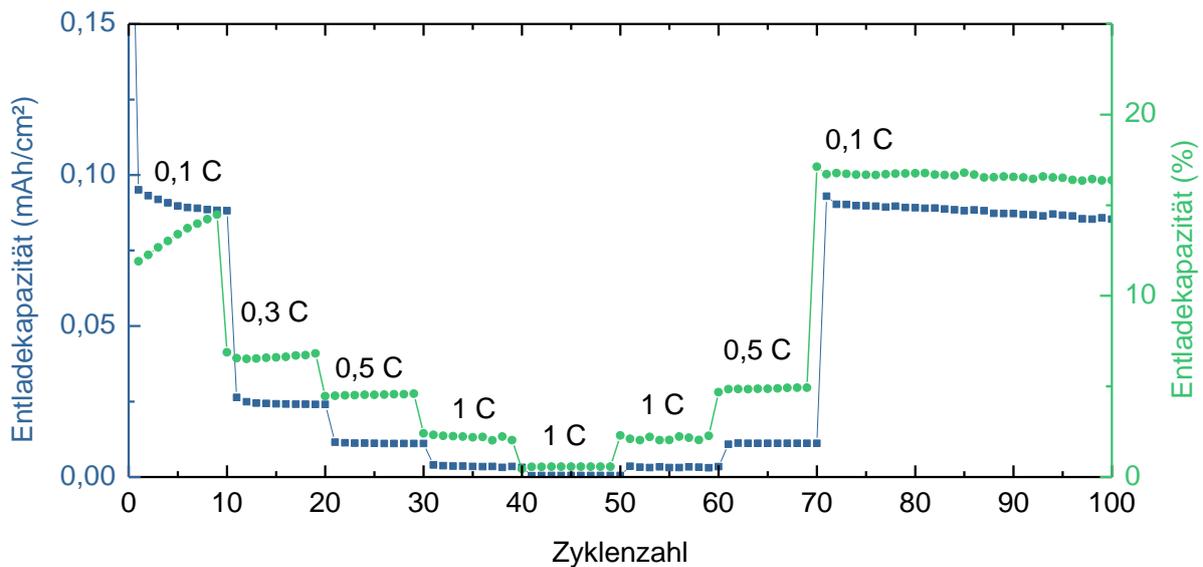


Abbildung 30: Ratentest von 0,1 C bis 2 C der gepressten Rieke Mg Anode mit 13,8 MPa gegen Graphit mit 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

4.1.2 Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg

Da Elektroden konventionell in Form von Beschichtungen verwendet werden, wurde im Folgenden getestet, ob das hergestellte Rieke Mg als Anodenbeschichtung ebenfalls dem kommerziellen Mg überlegen ist. Üblicherweise wird PVDF als polymerer Binder für solche Beschichtungen verwendet. Mit Rieke Mg als Aktivmaterial

war dies allerdings nicht möglich. Je nach gewähltem Binderanteil wurde entweder eine zu hohe, gummiartige Viskosität oder eine Phasenseparation der Dispersion beobachtet. Ursächlich hierfür könnte die extrem hohe und reaktive Oberfläche des Rieke Mg Pulvers in Kombination mit PVDF sein. Bekanntlich bildet PVDF sehr hochviskose Dispersionen aus, weshalb die extrem hohe Oberfläche des Rieke Mg Pulvers wahrscheinlich nicht erfolgreich benetzt werden konnte. Alternativ zu PVDF wurde daher PAN als polymerer Binder eingesetzt. Es bildet niedrig-viskose Dispersionen und wurde bereits erfolgreich für Beschichtungen in Mg/V₂O₃-Batterien verwendet.^[166] Eine zusätzliche Wärmebehandlung soll außerdem eine funktionelle Grenzfläche aus zyklisiertem PAN (cPAN) generieren. Für die Realisierung der Wärmebehandlung bei 300 °C musste Aluminium als Stromabnehmer durch Edelstahl ersetzt werden. Da die Folie aus Edelstahl dicker und glatter war, wurde das mechanische Ausstanzen der Elektroden erschwert und die Haftung der Beschichtung auf dem Stromabnehmer verschlechtert. Im Folgenden wurde der Binderanteil mit und ohne die Wärmebehandlung variiert und die Ergebnisse mit den Werten der gepressten Rieke Mg Anoden verglichen. Abbildung 31 zeigt die Ratentests der Anoden mit 10 und 13 Gew.% PAN, jeweils mit und ohne Wärmebehandlung. Bei der Anodenbeschichtung mit dem höheren Binderanteil war eine deutliche Erhöhung der Kapazität durch die Wärmebehandlung zu beobachten. Ausgeprägt war dies besonders bei den niedrigen Raten. Beispielsweise betrug die Kapazität bei 0,5 C mit Wärmebehandlung fast 450 mAh/gs, ohne lediglich 290 mAh/gs. Bei höheren Raten war der Unterschied weniger ausgeprägt. Ein ähnlicher Zusammenhang zeigte sich bei den Beschichtungen mit weniger Binder. Hier war der Unterschied zwischen der Kapazität der wärmebehandelten und der unbehandelten Anode geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache der Kapazitätssteigerung nach der Wärmebehandlung in einer Modifikation des PAN – möglicherweise zu cPAN – liegt.^[166] Aufgrund des geringen Binderanteils und des hohen Graphitanteils in der Beschichtung konnte dies allerdings mittels FTIR nicht nachgewiesen werden. Somit konnten erfolgreich Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg durch die Verwendung von PAN als Binder hergestellt werden. Jedoch wurde die Leistung der gepressten Rieke Mg Anoden trotz der Optimierung durch die Wärmebehandlung und den Binderanteil nicht erreicht.

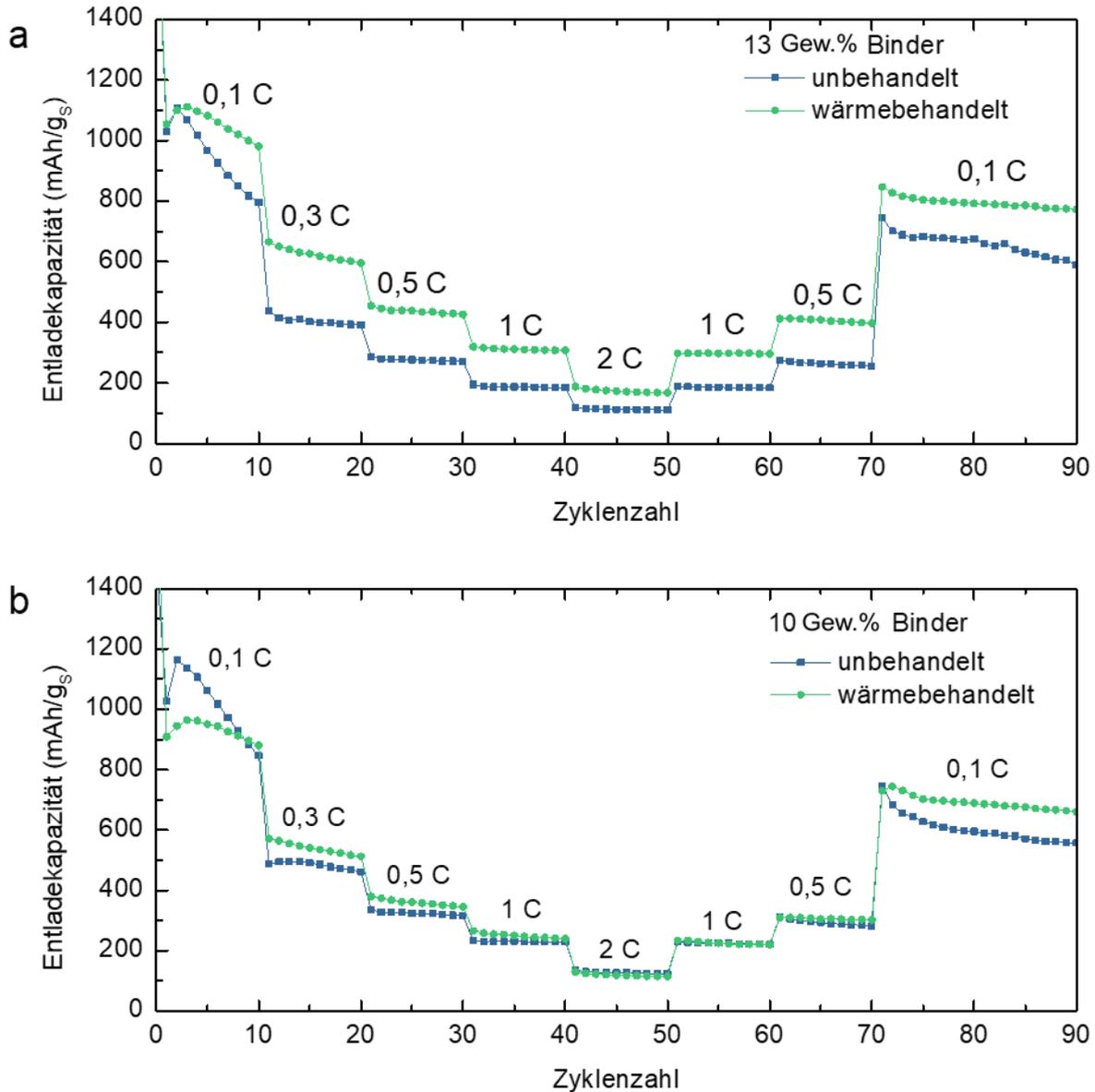


Abbildung 31: Ratentest von 0,1 C bis 2 C der Anodenbeschichtung mit Rieke Mg und PAN Binder gegen SPAN auf Graphit mit 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V. Gezeigt sind Beschichtungen mit unterschiedlichem Binderanteil sowie der Einfluss der Wärmebehandlung.

Anodenbeschichtungen mit kommerziellem Mg und Vergleich

Ergänzend wurden Beschichtungen mit dem kommerziellen Mg Pulver hergestellt. Hierfür wurde der konventionelle Binder PVDF verwendet. Ein Vergleich sollte zeigen, ob Rieke Mg dem kommerziellen Mg auch in Beschichtungen überlegen ist. Die Morphologie der unterschiedlichen Beschichtungen wurde mittels REM Aufnahmen verglichen (Abbildung 32). In Abbildung 32a sind die einzelnen Partikel des kommerziellen Mg Pulvers deutlich zu erkennen. Die höhere Vergrößerung (Abbildung 32b) macht deutlich, dass die individuellen Partikel von Binder und Leitruß

umschlossen waren. Die vielen Hohlräume ergaben zwar eine niedrige Dichte der Beschichtung, ermöglichten durch die hohe Oberfläche aber einen schnellen Austausch der Mg^{2+} Ionen beim Laden und Entladen. Im Vergleich dazu unterschied sich die Morphologie der Beschichtung mit Rieke Mg deutlich (Abbildung 32c). Aus den einzelnen Partikeln des Rieke Mg haben sich Agglomerate größer als die Partikel des kommerziellen Mg Pulvers gebildet. Dennoch erschien die Oberfläche rau und es waren viele Hohlräume zu erkennen. Die Vergrößerung der Agglomerate in Abbildung 32d zeigt, dass die einzelnen Partikel noch zu erkennen waren und dementsprechend trotz der Agglomeration wahrscheinlich eine größere Oberfläche vorlag als bei der Beschichtung mit dem kommerziellen Mg.

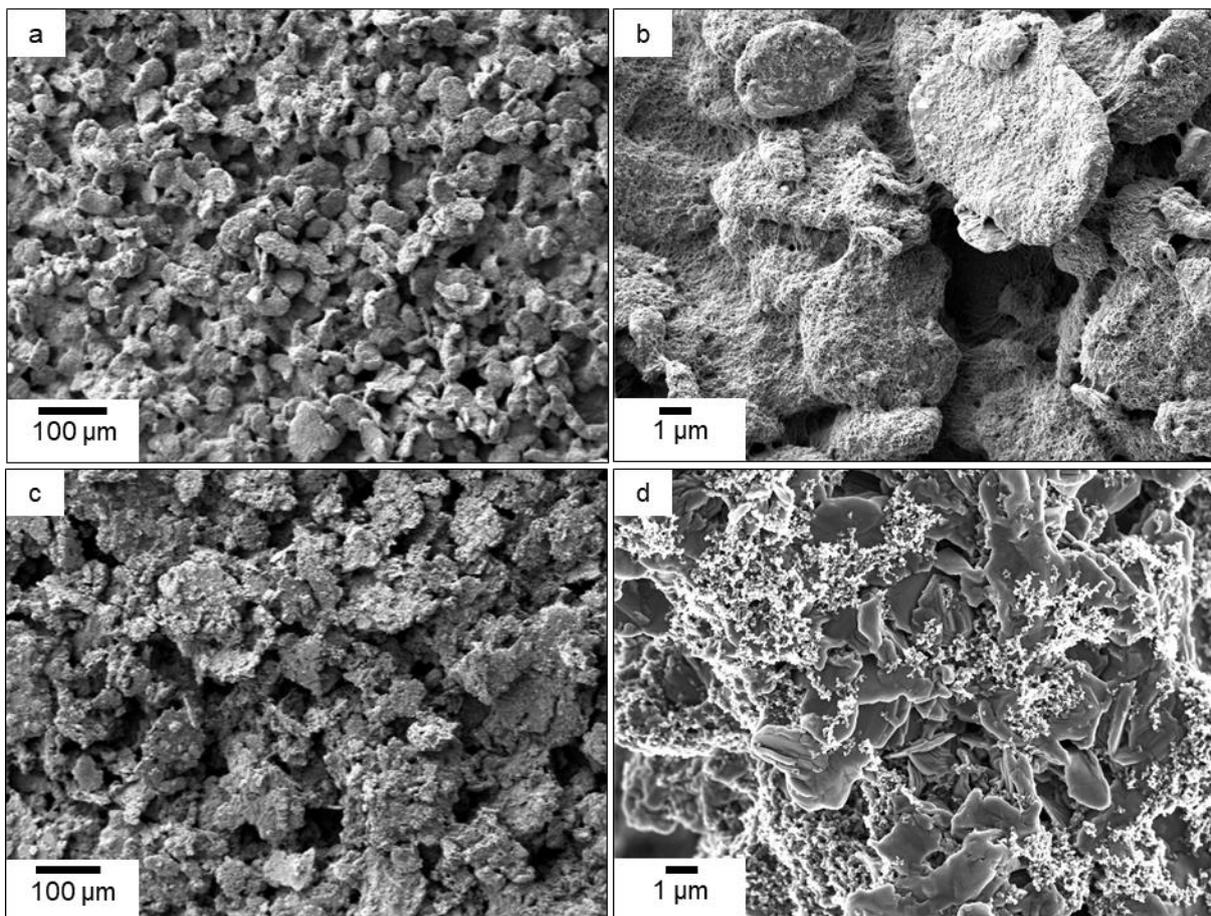


Abbildung 32: REM Aufnahmen der Beschichtungen mit kommerziellem Mg (a, b) und Rieke Mg (c, d).

Das Zyklenverhalten der Beschichtung mit dem kommerziellen Mg ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Ratentest zeigte ein stabiles Verhalten bis zu 2 C. Es ist mit dem Verhalten der Beschichtungen mit Rieke Mg vergleichbar. Jedoch fiel die Kapazität mit dem kommerziellen Mg bereits in den ersten 10 Zyklen auf 800 mAh/gs. Mit Rieke Mg wurden hier über 1000 mAh/gs erreicht. Bei 0,5 C verlief die Kapazität der Anode mit dem kommerziellen Mg 120 mAh/gs niedriger als mit Rieke Mg. Bei 2 C glichen sich

die Kapazitäten noch stärker an: Hier erreichte die Anode mit Rieke Mg 180 mAh/g_s und die Anode mit dem kommerziellen Mg 120 mAh/g_s. Folglich hatte Rieke Mg auch in Beschichtungen einen Vorteil gegenüber kommerziellem Mg, wobei der Unterschied mit steigender C-Rate abnahm. Wie durch die REM Aufnahmen in Abbildung 32 gezeigt, wird dies wie bei den gepressten Anoden ebenfalls durch die vergrößerte Oberfläche bedingt sein. Welchen Einfluss der Binder auf die Kapazitäten hatte, wurde in diesem Zusammenhang allerdings nicht untersucht.

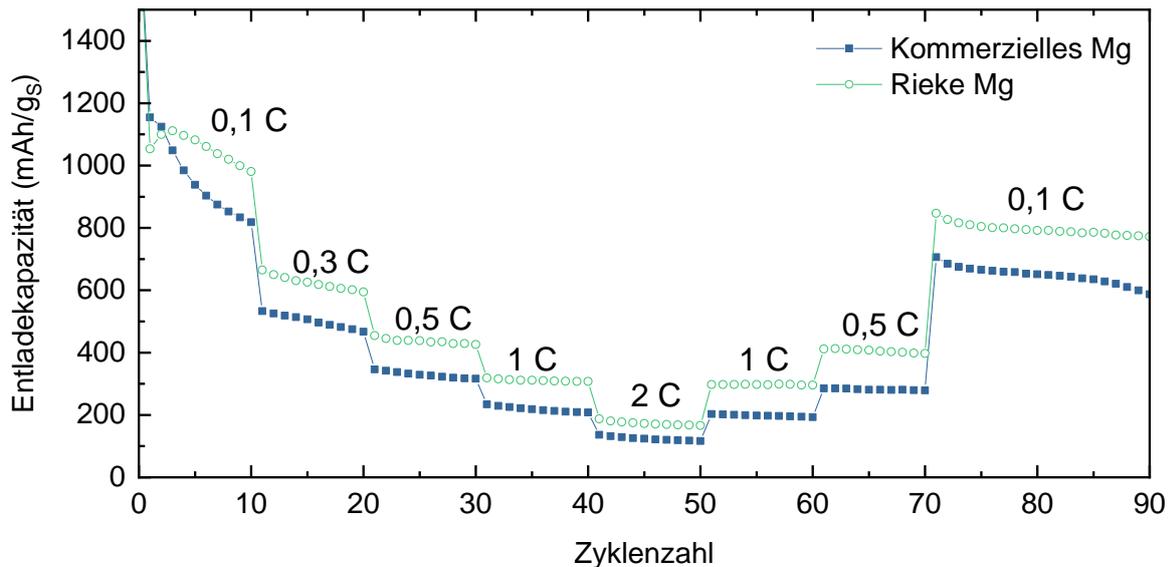


Abbildung 33: Ratentest von 0,1 C bis 2 C der Anodenbeschichtung mit kommerziellem Mg und PVDF Binder gegen SPAN auf Graphit mit 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ in Diglyme im Spannungsbereich 0,1-1,8 V. Zum Vergleich ist außerdem das beste Verhalten der Anodenbeschichtung mit Rieke Mg dargestellt.

Zusammenfassung zu Anoden mit Rieke Mg als Aktivmaterial

Zusammenfassend wurde eine neuartige Anode aus gepresstem Rieke Mg für Mg-S-Batterien gefertigt, analysiert und elektrochemisch getestet. Die Synthese des Rieke Mg wurde optimiert und das erhaltene Pulver wurde mittels REM, XPS, XRD und ICP-OES charakterisiert. Die gepressten Anoden wurden mit unterschiedlichem Druck hergestellt und die entstandene Oberfläche mittels REM und N₂-Adsorption untersucht. Es wurde eine Abhängigkeit der Oberfläche, der Impedanz und der Kapazität vom Pressdruck festgestellt. In dem gewählten Zellsystem wurden hervorragende Kapazitäten und Ratenstabilitäten gemessen. Die Ergebnisse wurden mit gepressten Anoden aus kommerziellem Mg verglichen, um die Überlegenheit des Rieke Mg zu demonstrieren. Der Versuch, die Anoden aus Rieke Mg durch den Zusatz von Graphit bei der Synthese weiter zu verbessern, war nicht erfolgreich. Der

Kapazitätsbeitrag durch die Interkalation von Li^+ aus dem Elektrolyten in den Graphit-Stromabnehmer der Kathode konnte als vernachlässigbar eingestuft werden. Ergänzend wurden Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg und kommerziellem Mg hergestellt und elektrochemisch getestet. Auch in dieser Form wurden mit Rieke Mg höhere Kapazitäten als mit dem kommerziellen Mg erreicht. Der Unterschied war jedoch weniger ausgeprägt als bei den gepressten Anoden. Hinzu kommt die aufwändigere Herstellung der Beschichtung mit Rieke Mg aufgrund der Inkompatibilität gegenüber PVDF als Binder. Daher wird empfohlen, für Mg Anodenbeschichtungen kommerziell erhältliches Mg Pulver zu verwenden und für gepresste Anoden Rieke Mg. Insgesamt wurde mit der Anode aus gepresstem Rieke Mg mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) die höchste Kapazität gemessen (800 mAh/gs über 300 Zyklen).

4.2 Anoden mit LTO als Aktivmaterial

LTO ist ein vielversprechendes Insertionsmaterial für Mg^{2+} -Ionen. Die minimale Volumenexpansion des Materials bei der Einlagerung von Metallionen und das flache Entladeplateau sind einzigartige Eigenschaften, die einen langen und stabilen Kapazitätsverlauf ermöglichen. Gegenüber Mg Elektroden wurde bereits ein stabiles Zyklenverhalten nachgewiesen. Die meisten Veröffentlichungen nutzen nass-chemisch synthetisiertes und nano-strukturiertes LTO, um trotz der langsamen Mg^{2+} -Diffusion in LTO hohe Kapazitäten zu erreichen.^[183, 185-186, 188] Um die Synthese zu vereinfachen und eine perspektivische Aufskalierung zu ermöglichen, wird das LTO in dieser Studie mittels Feststoffsynthese hergestellt. Eine verbreitete Strategie zur Erhöhung der Kapazität ist außerdem der Einsatz von dualen Mg^{2+}/Li^+ Elektrolyten, da diese die Co-Insertion von Mg^{2+} und Li^+ ermöglichen. Daher wird hier die elektrochemische Aktivität des hergestellten LTO mit einem Triflat-basierten dualen Mg^{2+}/Li^+ Elektrolyten in Halbzellen untersucht. Dieser neue Elektrolyt wurde verwendet, da hiermit die elektrochemischen Eigenschaften gegenüber dem BH_4^- -basierten Elektrolyten gesteigert werden konnte. Der Elektrolyt wurde von *P. Wang* entwickelt^[155] und wird im Weiteren für diese Arbeit als Standardelektrolyt verwendet. Das Ziel dieser Studie war die Realisierung von Vollzellen mit einer LTO Anode gegen eine SPAN Kathode. Die Einlagerung von Mg in die LTO Anode erfolgte elektrochemisch. Hierbei wurde LTO zunächst als Kathode gegen eine Mg Folie zyklisiert und nach dem Entladeschritt aus der Zelle ausgebaut. Die beladene LTO Elektrode wurde ohne weitere Behandlung in eine Vollzelle gegen SPAN eingebaut. Um das Potential beim Zyklisieren auch in den Vollzellen gegen Mg/Mg^{2+} als Referenz messen zu können, wurden die Vollzellen als 3-Elektroden-Zellen mit Mg-Referenz gebaut.

Charakterisierung des LTO Pulvers

Zunächst wurde die Morphologie des LTO mittels REM charakterisiert (Abbildung 34). Die Form und Größe der Primärpartikel war mit Durchmessern von 200-600 nm unregelmäßig. Zusätzlich waren Agglomerate mit bis zu einigen Mikrometer Durchmesser vorhanden. Die große Streuung der Partikelgröße ist typisch für die Synthese in Hochenergie-Mühlen wie dem hier verwendeten Attritor.

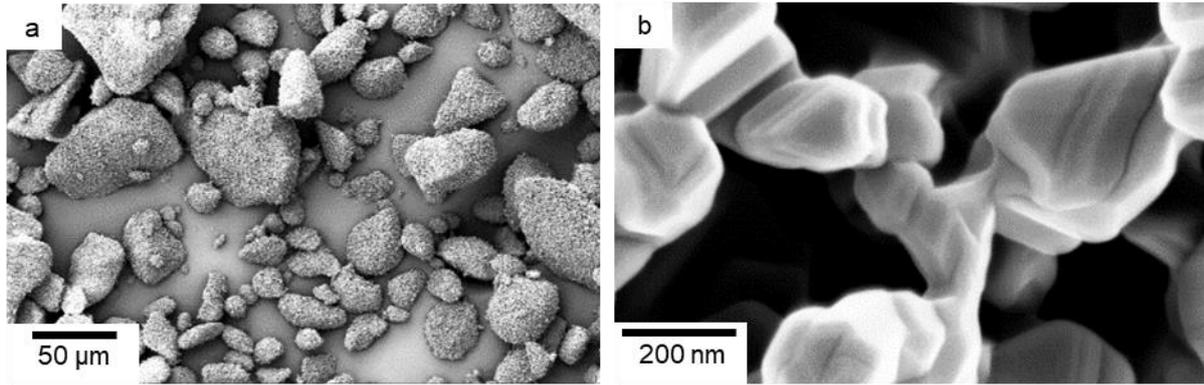


Abbildung 34: SEM Aufnahmen des verwendeten LTO.

In Abbildung 35 ist das EDX Spektrum des LTO dargestellt. Es wurden lediglich Signale von Titan und Sauerstoff sowie von Kohlenstoff gemessen. Das Kohlenstoff-Signal ist bei EDX Messungen ein normales Artefakt und wurde daher für die Auswertung nicht berücksichtigt. Somit bestätigte diese Messung die Abwesenheit von anderen Unreinheiten in der Probe.

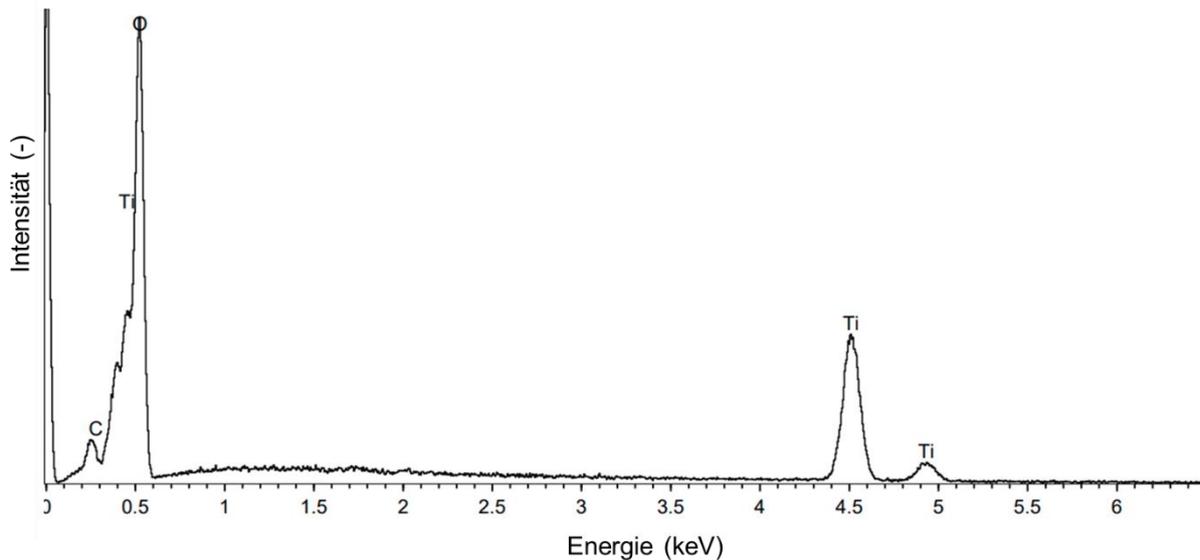


Abbildung 35: EDX Spektrum des verwendeten LTO.

Mittels XRD wurde die Kristallstruktur des LTO festgestellt (Abbildung 36). Wie zu erwarten, waren die Hauptreflexe der kubisch-flächenzentrierten Spinell-Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) vorhanden (blaue Kreise). Zusätzlich waren Nebenphasen vorhanden, die Li_4TiO_5 und dem Edukt TiO_2 zugeordnet wurden (gelbe Dreiecke und grüner Stern). Ursache hierfür war möglicherweise eine ungenaue Einwaage der Edukte bei der Synthese. Das Material wurde dennoch ohne weitere Behandlungen für die elektrochemischen Messungen verwendet.

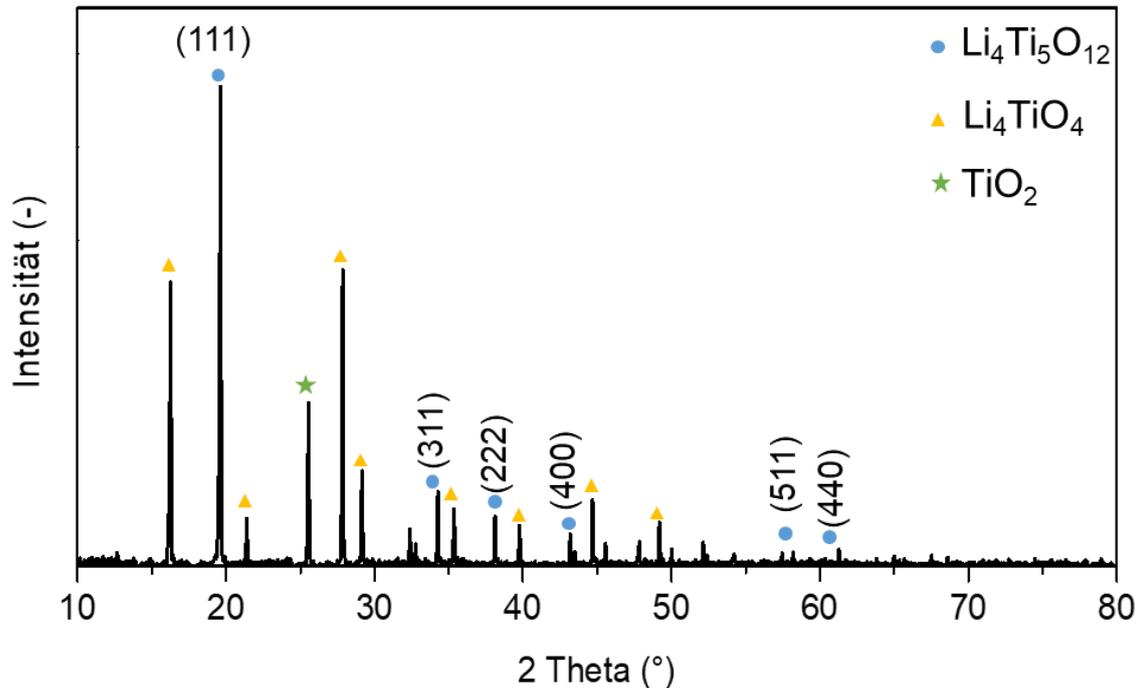


Abbildung 36: XRD Spektrum des verwendeten LTO.

Elektrochemie der Zellen mit LTO gegen Mg

Da die LTO Elektrode als Anode in Vollzellen eingesetzt werden sollte, wurde für die Beschichtung zunächst ein Stromabnehmer aus Kupfer verwendet. Diese Beschichtung wurde gegen Mg Folie mit dem Triflat-basierten dualen Elektrolyten in *Swagelok*-Zellen verbaut. Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Kapazität und der Coulomb-Effizienz des Zyklentests bei $150 \text{ mA/g}_{\text{LTO}}$. Diese Stromrate entspricht etwa $0,85\text{C}$, bezogen auf die theoretische Kapazität von LTO ($175 \text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$). Die Coulomb-Effizienz lag in den ersten vier Zyklen bei über 100% . Dies deutete auf Nebenreaktionen hin, die bei der Entladung eine zusätzliche Kapazität verursachen. Anschließend lag sie für über 120 Zyklen stabil bei $100 \pm 1\%$. Die Kapazität erreichte im ersten Zyklus mit $169 \text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ fast die theoretische Kapazität. Jedoch fiel die Kapazität fast linear auf unter $100 \text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ nach 120 Zyklen. Dies zeigte, dass das hergestellte LTO in dem gewählten Elektrolytsystem elektrochemisch adressierbar ist. Um ein stabiles Verhalten zu erreichen, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Beschaffenheit der LTO Beschichtung variiert.

Zunächst wurden unterschiedliche Binder für die LTO Beschichtung getestet. Statt PVDF wurde nun Poly(acrylamid) (PAA) genutzt. PAA ist weniger polar und wird aufgrund der Carboxylgruppen häufig als Alternative zu PVDF verwendet. Allerdings

4 Ergebnisse und Diskussion

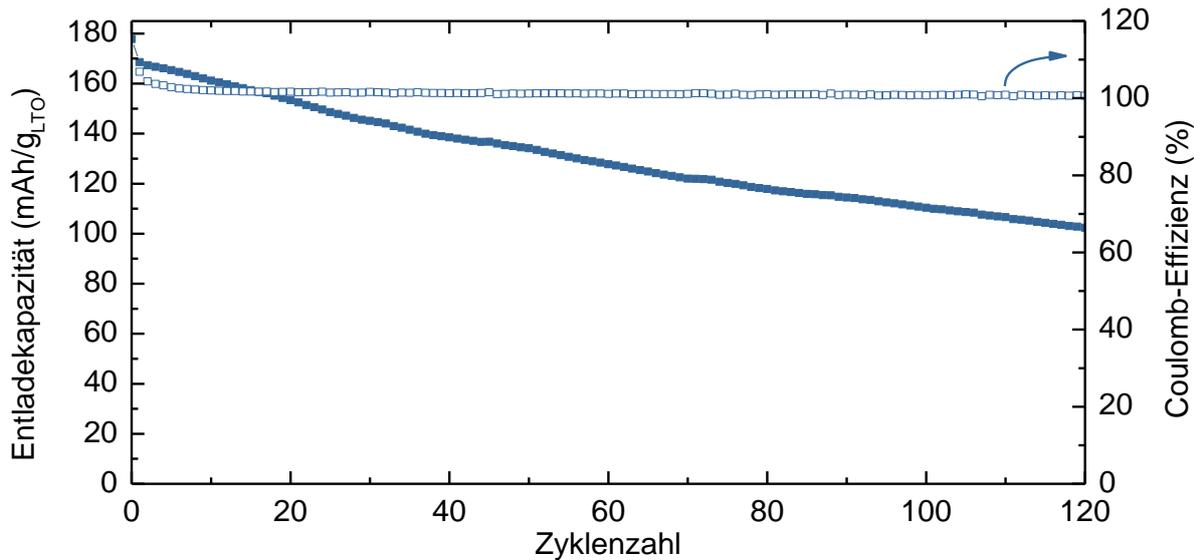


Abbildung 37: Zyklentest von Halbzellen Mg gegen LTO auf Cu Stromabnehmer mit PVDF Binder bei einer Stromrate von $150 \text{ mA/g}_{\text{LTO}}$ in $0,4 \text{ M MgCl}_2 / 0,4 \text{ M AlCl}_3 / 0,2 \text{ M Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 / 1,6 \text{ M Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich $0,01\text{-}1,8 \text{ V}$.

wird aus den Ergebnissen des Zyklentests in Abbildung 38 deutlich, dass die Verwendung von PAA das Zellverhalten deutlich verschlechterte. Zum einen war die Coulomb-Effizienz weniger stabil als zuvor. Zum anderen betrug die Kapazität im ersten Zyklus nur $115 \text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ und sank anschließend innerhalb von 100 Zyklen auf unter $20 \text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$. Daher wurde für die weiteren Beschichtungen wieder PVDF als Binder verwendet.

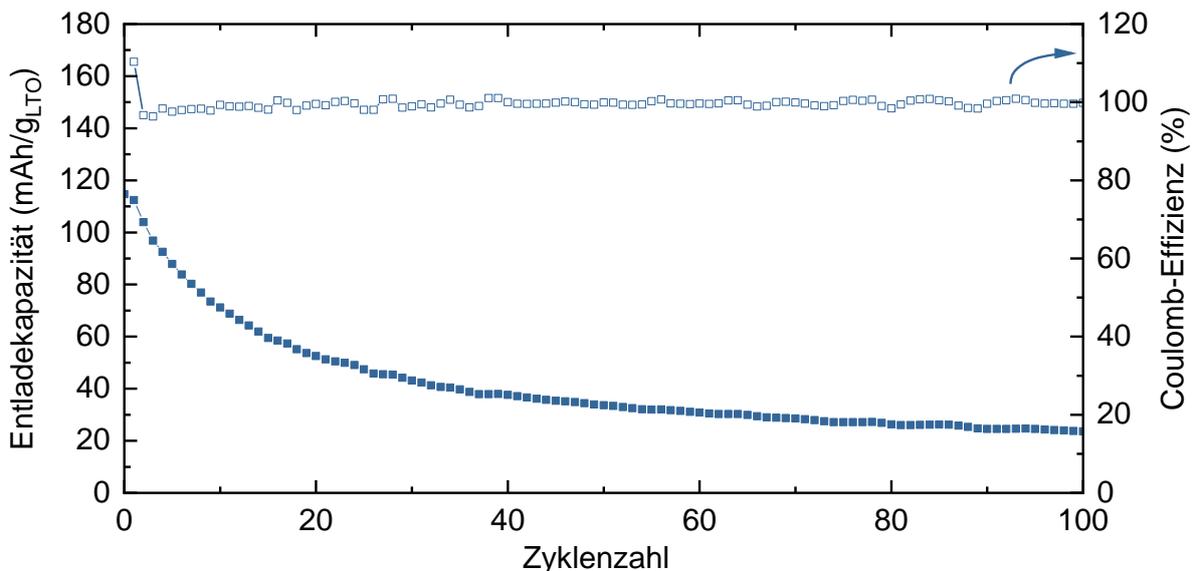


Abbildung 38: Zyklentest von Halbzellen Mg gegen LTO auf Cu Stromabnehmer mit PAA Binder bei einer Stromrate von $150 \text{ mA/g}_{\text{LTO}}$ in $0,4 \text{ M MgCl}_2 / 0,4 \text{ M AlCl}_3 / 0,2 \text{ M Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 / 1,6 \text{ M Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich $0,01\text{-}1,8 \text{ V}$.

Als nächstes wurde der Stromabnehmer von Cu zu Al getauscht und PVDF als Binder verwendet. Wie in Abbildung 39 zu sehen, konnte das elektrochemische Verhalten mit diesem Ansatz deutlich verbessert werden. Zwar lag die Coulomb-Effizienz zu Beginn bei etwas über 100 % und sank kontinuierlich auf 92 % nach 120 Zyklen, doch die Kapazität verlief weitaus stabiler als zuvor. In den ersten Zyklen wurde die theoretische Kapazität von 175 mAh/g_{LTO} erreicht und nach 120 Zyklen belief sich der Verlust lediglich auf 10 %. Dies stellt somit das beste gefundene System dar.

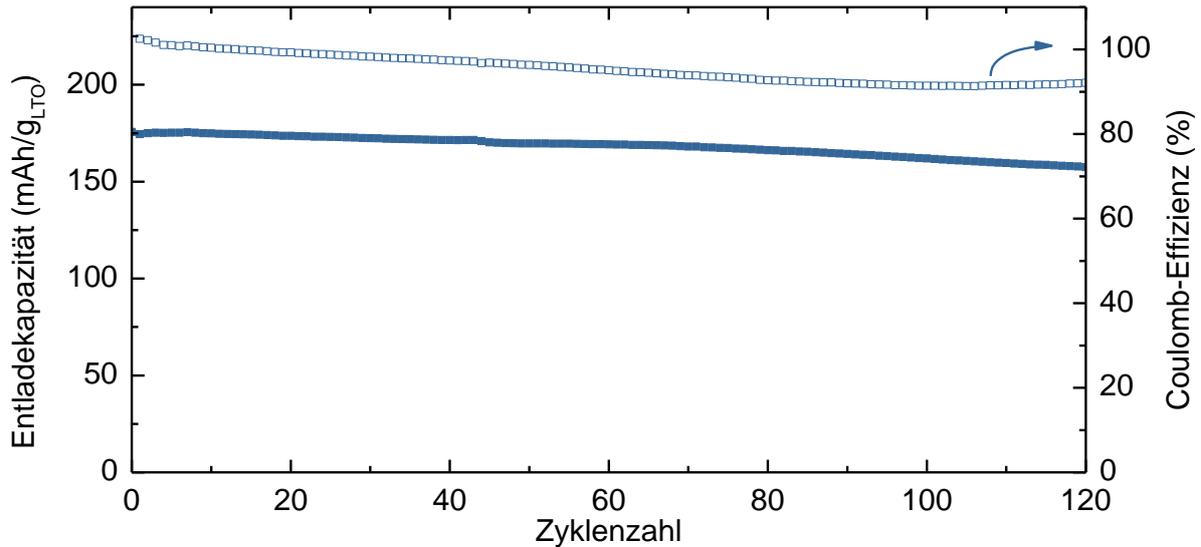


Abbildung 39: Zyklentest von Halbzellen Mg gegen LTO auf Al Stromabnehmer mit PVDF Binder bei einer Stromrate von 150 mA/g_{LTO} in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

Um die elektrochemischen Vorgänge beim Zyklisieren besser zu verstehen, wurden die Spannungsprofile analysiert (Abbildung 40). Das für LTO charakteristische flache Plateau war in allen Zyklen ausgeprägt. Im ersten Zyklus startete dieses bei 0,75 V bei der Entladung und bei 0,9 V bei der Ladung. Auffällig war der Abfall des Entladeplateaus und der Anstieg des Ladeplateaus mit fortschreitender Zyklisierung. So verschob sich das Entladeplateau nach 100 Zyklen zu 0,6 V und das Ladeplateau zu 1,2 V. Die Vergrößerung der Spannungslücke bedeutet eine Polarisierung der Elektrode und könnte eine mögliche Erklärung für den Kapazitätsabfall im Zyklentest (vgl. Abbildung 39) sein.

Ergänzend wurden 3-Elektroden-Zellen mit Mg Referenz gebaut, um die Redox-Potentiale der Reaktion mittels Zyklovoltammetrie (CV) zu messen (Abbildung 41). In Übereinstimmung mit dem einzelnen Plateau in den Lade- und Entladekurven, trat je ein Oxidations- und ein Reduktionsmaximum auf. Auch die Position der Maxima war in Übereinstimmung mit den Plateaus der Spannungsprofile. Sie verschieben sich mit

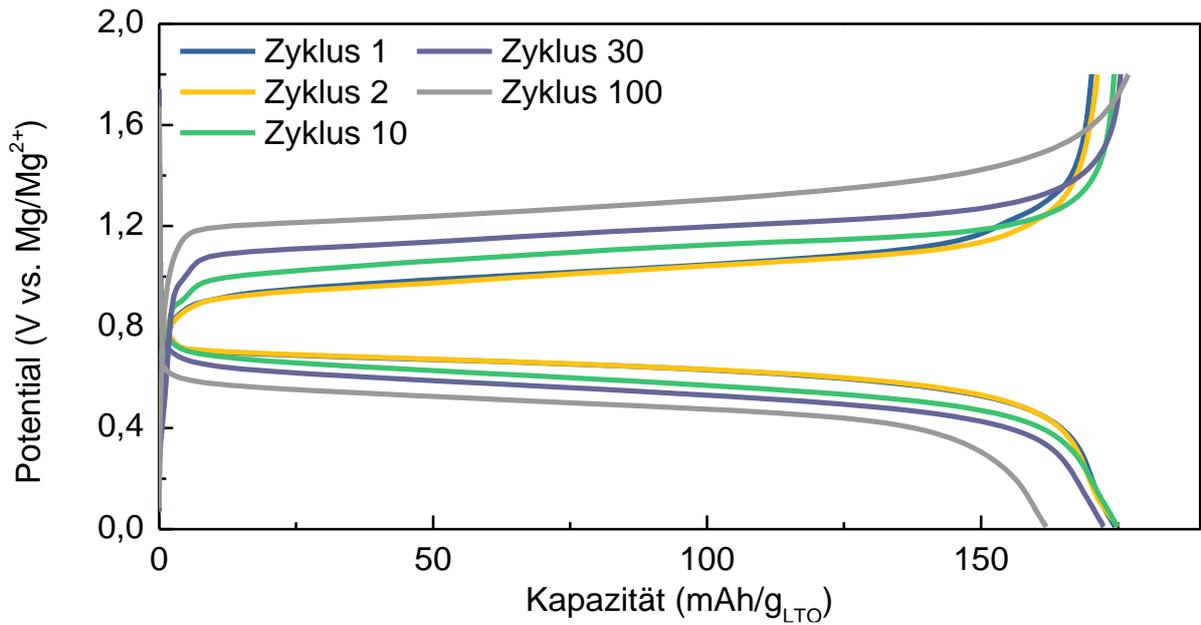


Abbildung 40: Typische Lade- und Entladekurve von Halbzellen Mg gegen LTO bei einer Stromrate von 150 mA/g_{LTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

fortschreitender Zyklisierung ebenfalls zu höheren bzw. niedrigeren Spannungen bei der Reduktion bzw. Oxidation. Die abnehmende Stromhöhe sowie die Verschiebung der Maxima konnten außerdem mit dem Kapazitätsverlust im Zyklentest sowie mit der Polarisierung korreliert werden. Die Höhe des gemessenen Stroms indizierte dabei einen effektiven Redox-Prozess.

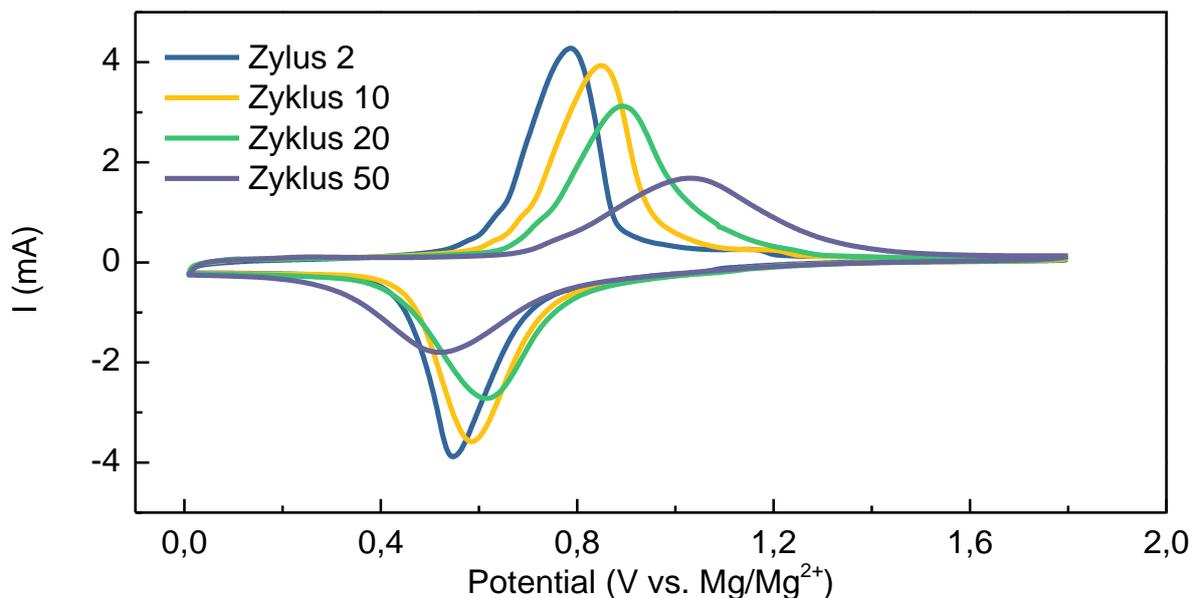


Abbildung 41: Zyklovoltammogramm von Halbzellen Mg gegen LTO bei einer Stromrate von 0,2 mV/s in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

Zur weiteren Prüfung der hergestellten LTO Elektrode wurde die Stabilität in einem Ratentest untersucht (Abbildung 42). Hierfür wurden jeweils 10 Zyklen bei 50, 100, 150 und 300 mA/g_{LTO} durchgeführt und anschließend die Stromrate wieder schrittweise auf 50 mA/g_{LTO} reduziert. Ähnlich zu den vorherigen Zyklentests betrug die Coulomb-Effizienz in den ersten Zyklen deutlich über 100 %. Nach 10 Zyklen sank diese auf 100 % und blieb über den gesamten Test konstant bei 99±1 %. Bei der ersten Entladung mit 50 mA/g wurde die theoretische Kapazität von 175 mAh/g_{LTO} erreicht. Anschließend fiel die Kapazität leicht, was in den ersten Zyklen allerdings nicht ungewöhnlich ist. Bei 100 mA/g_{LTO} wurde eine Kapazität von 146 und bei 150 mA/g_{LTO} eine Kapazität von 138 mAh/g_{LTO} erreicht. Bei der höchsten Rate wurden immer noch 120 mAh/g_{LTO} gemessen. Dies war ein verhältnismäßig geringer Abfall der Kapazität, wenn berücksichtigt wird, dass die Stromrate im ersten und dritten Schritt verdoppelt wurde. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass der höchste gemessene Wert in einem vergleichbaren Ratentest bei einer Stromrate von 300 mA/g_{LTO} lediglich bei 110 mAh/g_{LTO} liegt.^[186] Der Test wurde ebenso wie hier mit einem dualen Elektrolyten durchgeführt. Allerdings betrug die Größe der LTO Partikel nur 100 nm. Dies bestätigt, dass auch LTO mit größeren Partikeln mit der Literatur vergleichbar sind. Nachdem der Belastungstest durchlaufen wurde und die Stromrate wieder auf 50 mA/g_{LTO} gesenkt wurde, war allerdings zu erkennen, dass die ursprüngliche Kapazität nicht mehr erreicht wurde. Lediglich 150 mAh/g_{LTO} wurden gemessen und die Kapazität zeigte einen leichten Abfall.

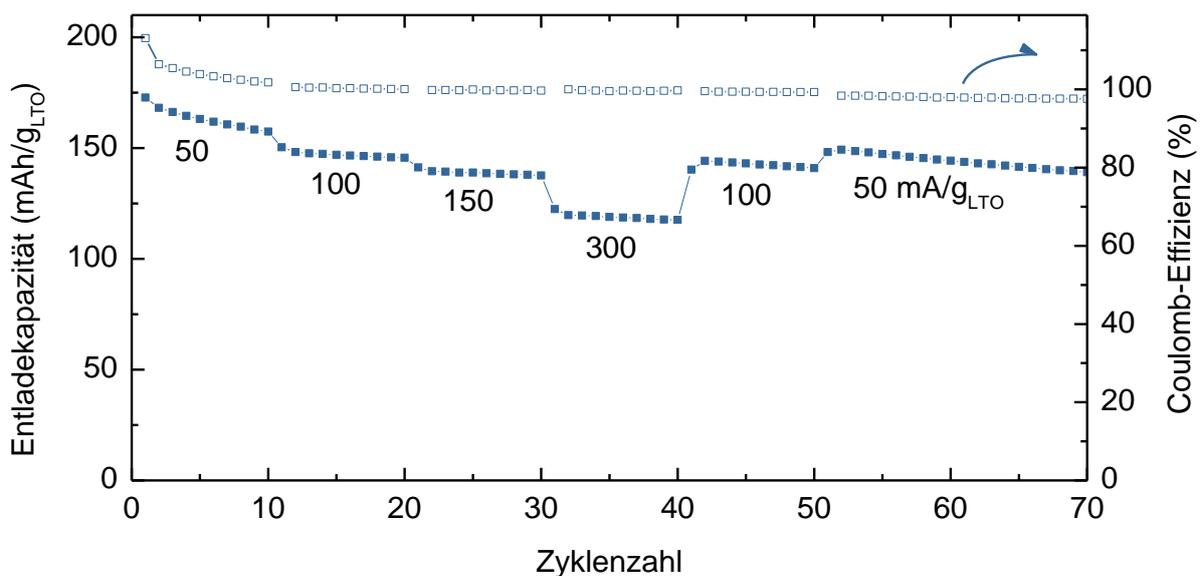


Abbildung 42: Ratentest von Halbzellen Mg gegen LTO mit Stromraten von 50 bis 300 mA/g_{LTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

Um die Einlagerung von Mg in die LTO Struktur nachzuweisen, wurden *post mortem* Messungen durchgeführt. Hierfür wurden je drei Halbzellen nach der Initialentladung, nach 5, 20 sowie nach 100 Zyklen gestoppt und geöffnet. Die LTO Elektrode wurde mit DME gewaschen, um den restlichen Elektrolyt zu entfernen. Zur Messung der relativen Anteile von Mg und Ti in der Beschichtung wurde optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Durch die Messung konnte festgestellt werden, dass tatsächlich Mg in die LTO Struktur eingelagert wurde. Außerdem lies sich ein Trend erkennen, dass der Mg Gehalt mit fortschreitender Zyklisierung zunahm. Als Referenz wurde außerdem Ti gemessen. Während der Wert von Ti über die insgesamt 12 Messungen mit $0,6 \pm 0,04$ mol.% stabil war, stieg der Wert von Mg mit der Zyklenzahl kontinuierlich an. Zwischen dem ersten Wert und dem Wert nach 100 Zyklen fand ein Anstieg von 60 % statt. Dies deutet auf einen Aktivierungsprozess hin, welcher von Wu et al. ^[183] untersucht und bestätigt wurde.

Tabelle 8: Mittels ICP-OES gemessene Anteile von Mg und Ti in der LTO-Beschichtung nach dem Zyklisieren in der Mg gegen LTO Halbzelle in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8V.

Zyklenzahl	Mg (mol.%)	Ti (mol.%)
initial	0,04	0,64
5	0,06	0,63
20	0,07	0,59
100	0,08	0,56

Um die Ergebnisse der ICP-OES Messung zu verifizieren, wurden zusätzlich EDX Messungen der LTO Elektrode durchgeführt. Zunächst wurde die unbehandelte LTO Beschichtung charakterisiert (Abbildung 43a). Die Signale von LTO (also O und Ti) waren vergleichbar mit dem EDX Spektrum des LTO Pulvers in Abbildung 35. Zusätzlich traten in der Beschichtung Signale von C und F auf, was durch die Verwendung von Leitruß als Leitadditiv und PVDF als Binder begründet war. Für die *post mortem* Messung wurde die LTO Elektrode gegen Mg galvanostatisch zyklisiert

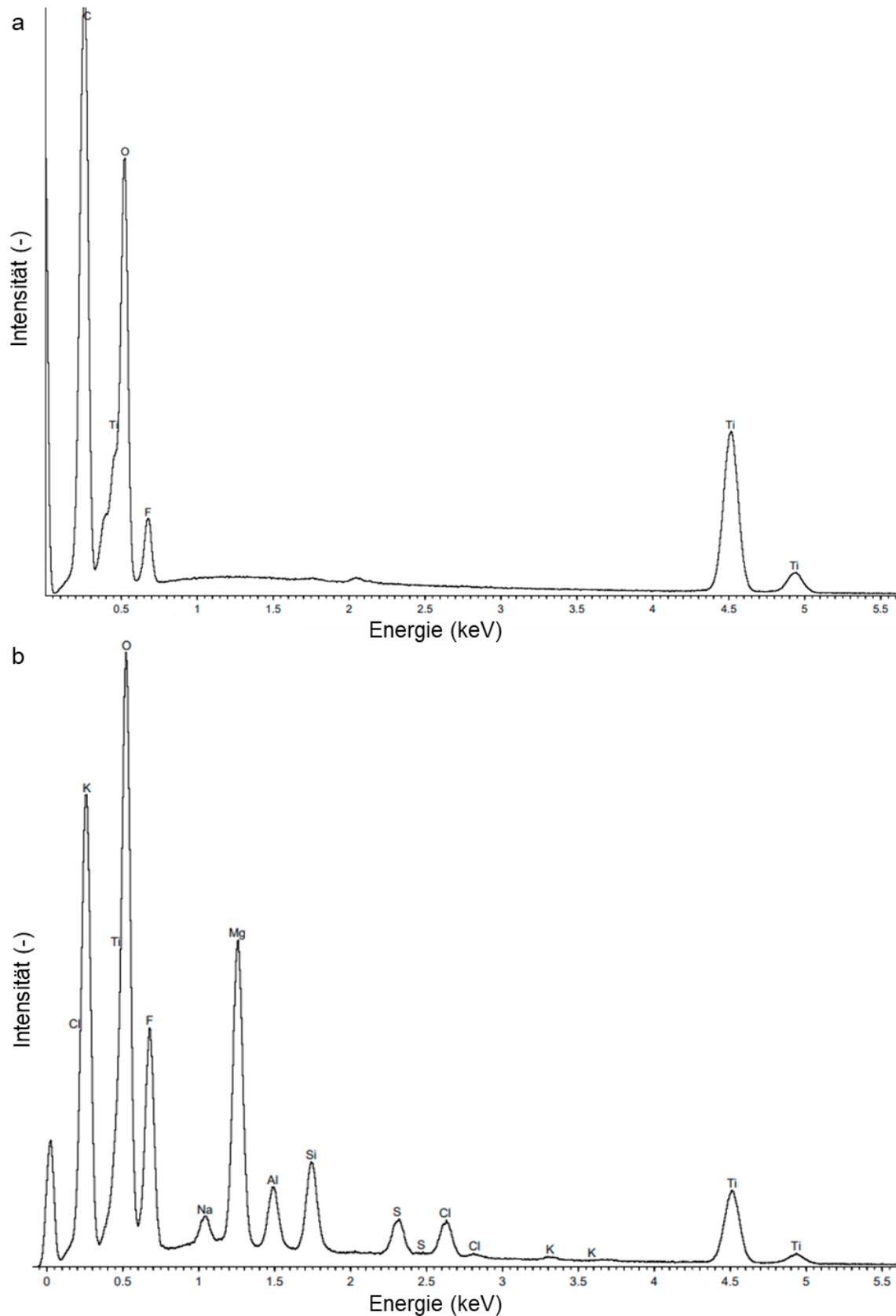


Abbildung 43: EDX Messungen einer unbehandelten (a) und einer in einer Zelle gegen Mg entladenen (b) LTO Elektrode. Für die *post mortem* Messung wurde die Elektrode gründlich mit DME gewaschen, um Elektrolytreste zu entfernen.

und nach dem Entladen ausgebaut. Elektrolytrückstände wurden durch gründliches Abspülen mit DME entfernt, um die EDX Messung nicht zu verfälschen. Das Spektrum in Abbildung 43b zeigt deutlich mehr Signale als das Spektrum in Abbildung 43a. Die Signale von Na und Si waren auf Reste des Glasfaserseparators zurückzuführen. F, Al, S und Cl waren Bestandteile des Elektrolyten und somit möglicherweise Teil einer Grenzflächenschicht (SEI), die sich während des Zyklisierens auf der Elektrode gebildet hat. Das Mg Signal deutete auf die Insertion von Mg in LTO hin. Dabei ist zu beachten, dass Mg ebenfalls im Elektrolyten enthalten war und somit zum Teil auch in der SEI vorhanden sein wird. Jedoch sollten die Konzentrationen der einzelnen Elemente im Elektrolyten beachtet werden: Beispielsweise ist die Konzentration von F zehnmal höher als die von Mg. Dennoch hat das Mg-Signal eine höhere Intensität. Die Signalintensität von EDX Messungen erlauben jedoch nur unter speziellen Voraussetzungen Rückschlüsse auf die relativen Anteile der Elemente. Daher sind diese Ergebnisse lediglich als Hinweis auf in die LTO Struktur eingelagertes Mg zu verstehen.

Um die mechanische Stabilität der LTO Elektrode zu untersuchen, wurden REM Aufnahmen vor und nach dem Zyklisieren erstellt. Beide Beschichtungen in Abbildung 44 zeigten eine vergleichbare Morphologie. Dies ließ auf eine gute mechanische Stabilität der Elektrodenbeschichtung schließen. Nach dem Zyklisieren waren zusätzlich fadenartige Strukturen auf der Elektrode zu sehen. Diese stammten von dem verwendeten Glasfaserseparator und sind eine gewöhnliche Beobachtung auf *post mortem* Aufnahmen.

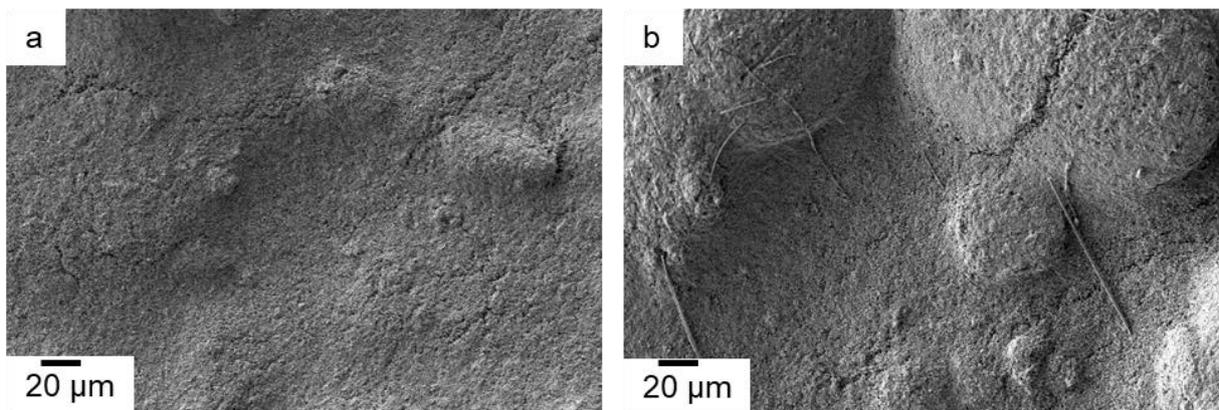


Abbildung 44: REM Aufnahmen der a) unbehandelten und der b) zyklisierten LTO Beschichtung.

Im Folgenden sollte die Stabilität des gewählten Elektrolyten in dem System aus LTO und Mg bewertet werden. Hierfür werden symmetrische LTO Zellen gebaut und mit einer Stromrate von $\pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ gemessen, um das Überpotential für die Insertion/

Extraktion von Mg^{2+} in LTO zu bestimmen. Die LTO Elektroden wurden zuvor gleichermaßen in Halbzellen gegen Mg zyklisiert, um Mg in die Struktur einzulagern. Dabei war zu beachten, dass beide Elektroden nicht vollständig mit Mg beladen wurden, da sonst die wechselseitige Insertion/ Extraktion von Mg in LTO nicht möglich gewesen wäre. Abbildung 45 zeigt den Verlauf des Überpotentials für 100 h. In den ersten Zyklen betrug das Überpotential weniger als 0,05 V und stieg mit der Zeit nur langsam an. Dies bestätigte die Effizienz des Elektrolyten. Das Überpotential war sogar niedriger als in dem gleichen Elektrolytsystem mit Mg Folie als Elektrode.^[155] Der leichte Anstieg des Überpotentials mit der Zeit war außerdem in Übereinstimmung mit dem zuvor in den Spannungsprofilen und dem Zyklovoltammogramm festgestellten Polarisationsanstieg (vgl. Abbildung 40 und Abbildung 41).

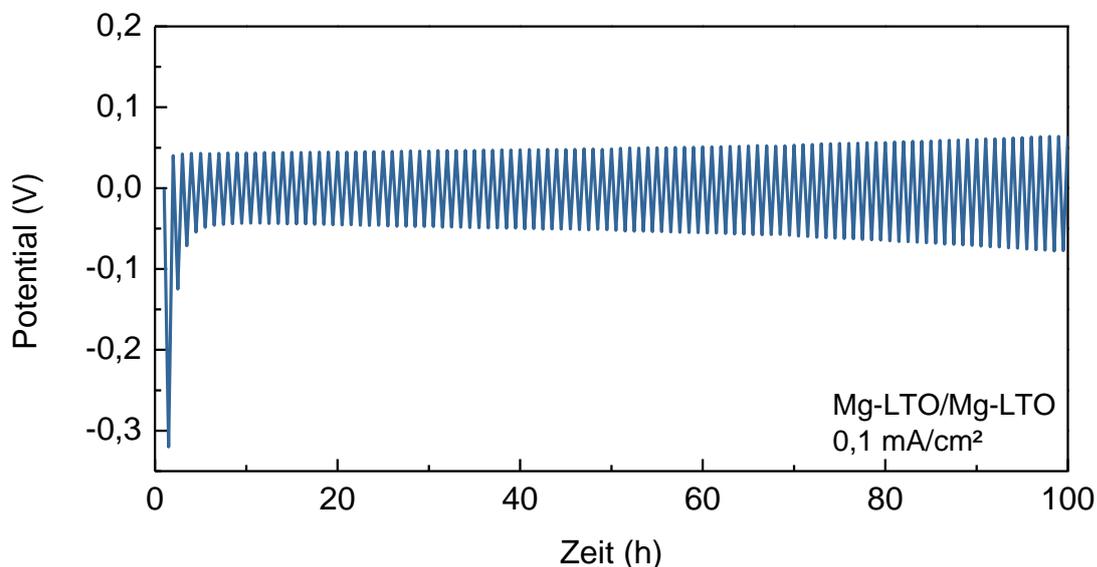


Abbildung 45: Messung des Überpotentials von symmetrischen LTO Zellen mit $0,1 \text{ mA/cm}^2$ in $0,4 \text{ M MgCl}_2 / 0,4 \text{ M AlCl}_3 / 0,2 \text{ M Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 / 1,6 \text{ M Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME. Die LTO Elektroden wurden zuvor gleichermaßen in Mg gegen LTO Halbzellen zyklisiert, um Mg in die LTO Struktur einzulagern.

Nun sollte geklärt werden, ob Mg^{2+} nach der Einlagerung über längere Zeit stabil in der LTO Struktur blieb. Es wurde beobachtet, dass die Spannung der Halbzelle nach dem Entladen bis $0,01 \text{ V}$ graduell auf ca. $0,6\text{-}0,7 \text{ V}$ anstieg. Dies könnte indizieren, dass Mg^{2+} sich teilweise wieder aus der Kristallstruktur herauslöste. Die Folge hiervon wäre, dass nach dem Umbau in die Vollzelle nicht die vollständige Entladekapazität zur Verfügung stehen würde. Dies wurde näher untersucht, indem die Leerlaufspannung nach dem Entladen der Halbzelle aufgezeichnet wurde (Abbildung 46). Die Spannung stieg innerhalb von 5 Stunden auf $0,6\text{-}0,7 \text{ V}$ an und verlief dann konstant weiter. Nach diesem Anstieg wurde die Zelle erneut entladen. Die bei diesem Entladen erreichte

Kapazität entsprach dem zu ermittelnden Kapazitätsverlust. In unterschiedlichen Tests wurden lediglich Kapazitäten von 5-12 mAh/g_{LTO} erreicht. Daraus wurde geschlossen, dass der Potentialanstieg nach dem Entladen keinen signifikanten Kapazitätsverlust bedeutete.

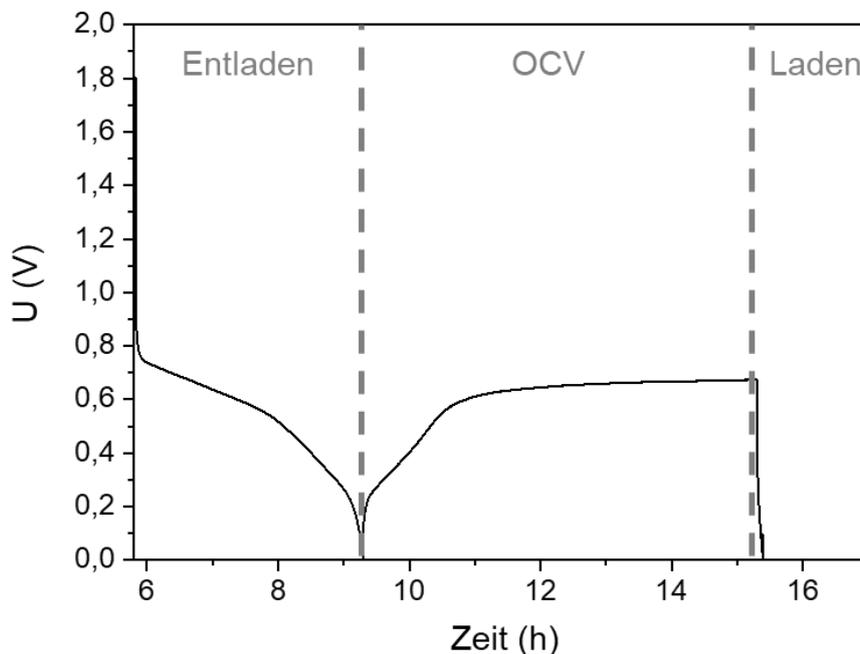


Abbildung 46: Spannungsverlauf einer Halbzelle mit LTO gegen Mg bei galvanostatischem Zyklisieren mit 50 mA/g in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8V. Gezeigt ist die letzte Entladung vor der Messung des OCV und die anschließende Entladung.

Elektrochemie der Zellen mit LTO gegen SPAN

Nach der erfolgreichen Charakterisierung des hergestellten LTO in der Halbzelle, wurde es im Folgenden als Anodenmaterial in Vollzellen gegen SPAN getestet. Hierfür wurde das LTO zunächst elektrochemisch in Halbzellen gegen Mg Folie zyklisiert, um Mg einzulagern. Beim galvanostatischen Zyklisieren der Halbzellen wurde in den ersten Zyklen ein Aktivierungsprozess und mit fortschreitendem Zyklisieren eine ansteigende Polarisierung festgestellt. Aus diesem Grund wurde im Folgenden getestet, wie viele Zyklen die Halbzelle für ein optimiertes Verhalten der Vollzelle durchlaufen musste. Unterschiedliche Halbzellen wurden nach einem, nach 5, 10 und 20 Zyklen nach dem Entladen gestoppt. Anschließend wurden die *Swagelok*-Zellen in die Glovebox geschleust. Die LTO Elektrode wurde ausgebaut und als Anode gegen SPAN verbaut. Für die Vollzellen wurden 3-Elektroden-Zellen mit Mg Referenz gebaut, damit die Spannung wie in den Halbzellen gegen Mg/Mg²⁺ gemessen und gesteuert werden konnte. Hierfür wurden *PAT*-Zellen (EL-Cell) verwendet. Die Ergebnisse der Zyklientests sind in Abbildung 47 dargestellt. Bei allen Zellen pendelte sich die

Coulomb-Effizienz nach den ersten 10 Zyklen auf $100 \pm 0,5$ % ein. Lediglich die Zelle mit der Anode, die 20 Zyklen in der Halbzelle durchlaufen hat, wies eine konstant höhere Coulomb-Effizienz von 102-103 % auf. Dies deutete auf instabile Prozesse in der Vollzelle hin, welche zu Nebenreaktionen und einer erhöhten Entladekapazität führen und die Reversibilität beeinträchtigen können. Folglich waren 20 Prä-Zyklen zur Nutzung des beladenen LTO in der Vollzelle zu viel. Der Kapazitätsverlauf der unterschiedlichen Zellen war sehr ähnlich. Nach einer sehr hohen Kapazität bei der Initialentladung (2000 ± 200 mAh/g_s) folgte ein starker Abfall in den ersten 20 Zyklen. Eine hohe Initialkapazität ist ein bekanntes Phänomen bei SPAN und daher nicht außergewöhnlich.^[114] Der Kapazitätsabfall konnte allein durch diese Messung nicht erklärt werden. Die Kapazität nach nur einem Prä-Zyklus war am niedrigsten. Hier sank die Kapazität kontinuierlich und betrug nach 100 Zyklen nur noch ca. 310 mAh/g_s. Eine deutliche Verbesserung wurde bereits nach 5 Prä-Zyklen sichtbar: Die Kapazität blieb nach 20 Zyklen stabil bei ca. 630 mAh/g_s. 10 Prä-Zyklen stellten das Optimum dar. Hier blieb die Kapazität bei ca. 800 mAh/g_s stabil über 100 Zyklen. Dahingegen war die Kapazität bei 20 Prä-Zyklen in den ersten 20 Zyklen der Vollzelle am höchsten. Anschließend sank sie jedoch kontinuierlich. Für die folgenden Tests wurde daher mit dem Optimum von 10 Prä-Zyklen der Halbzelle gearbeitet.

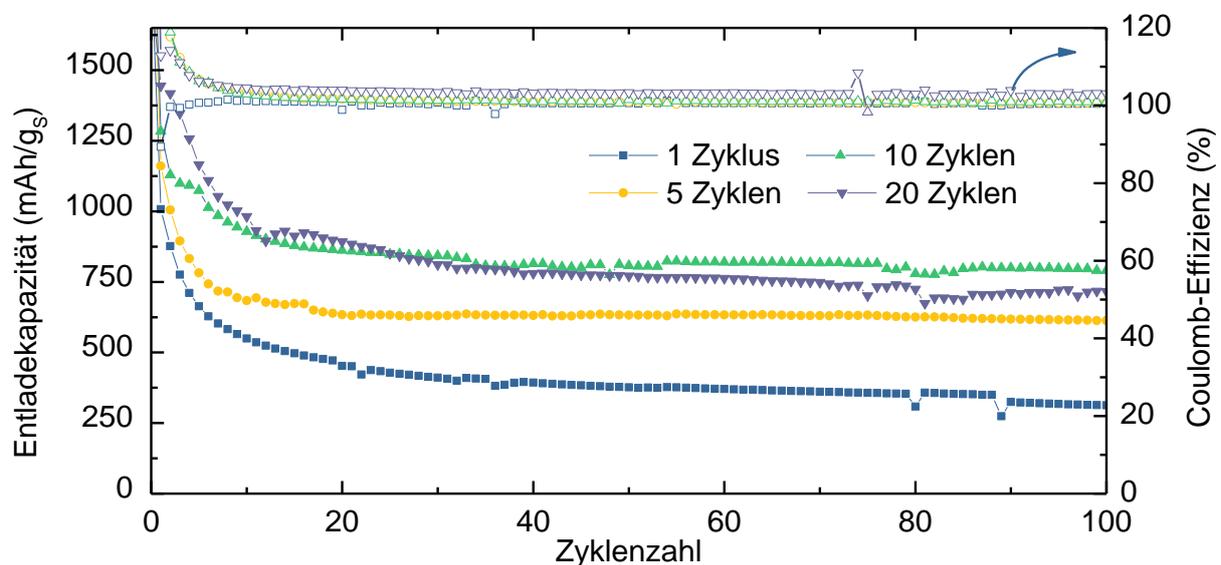


Abbildung 47: Zyklentest von LTO gegen SPAN Vollzellen bei 0,3 C in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektroden wurden zuvor unterschiedlich lange in Halbzellen gegen Mg zyklisiert, um das Optimum für eine stabile Einlagerung zu finden.

Zur Untersuchung der Ratenstabilität des mit Mg beladenen LTO gegen SPAN wurde die C-Rate von 0,2 C schrittweise auf 1 C erhöht und anschließend wieder auf 0,2 C gesenkt (Abbildung 48). Die Coulomb-Effizienz stieg in den ersten 10 Zyklen von 98 %

auf 102 % und zeigte in den folgenden Zyklen Schwankungen von 100 ± 2 %. Diese Abweichungen vom idealen Wert deuteten auf Instabilitäten in der Zellchemie hin. Die Kapazität zeigte über die gemessenen 100 Zyklen jedoch einen stabilen Verlauf bis 1 C. Wie nach den vorherigen Messungen erwartet, fiel die Kapazität in den ersten Zyklen ab. Bei 0,3 C stabilisierte sie sich auf knapp 700 mAh/g_s. Zwischen 0,5 C und 1 C war ein starker Abfall der Kapazität zu beobachten, sodass bei 1 C nur noch 330 mAh/g_s gemessen wurden. Der hohe Kapazitätsverlust bei hohen C-Raten könnte auf die langsame Mg^{2+} -Diffusion in LTO zurückzuführen sein. Obwohl der Ratentest symmetrisch war, waren die Werte in der zweiten Hälfte geringer als in der ersten. Es lag somit ein leichter konstanter Kapazitätsabfall vor, der mit der instabilen Coulomb-Effizienz korreliert werden konnte. Innerhalb der letzten 30 Zyklen bei 0,2 C sank die Kapazität von 775 auf 725 mAh/g_s, was lediglich einen Verlust von 7 % darstellte.

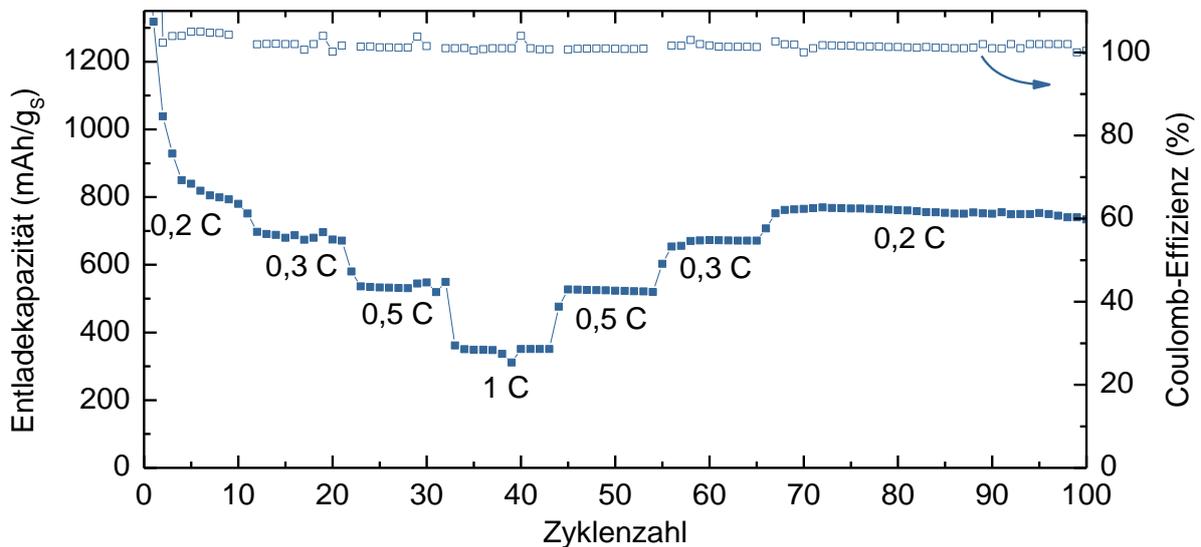


Abbildung 48: Ratentest von Vollzellen LTO gegen SPAN mit C-Raten von 0,2 bis 1 C in 0,4 M $MgCl_2$ /0,4 M $AlCl_3$ /0,2 M $Mg(CF_3SO_3)_2$ / 1,6 M $Li(CF_3SO_3)$ in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektrode wurde zuvor in der Halbzelle gegen Mg zyklisiert, um Mg einzulagern.

Um ein genaueres Verständnis über die in der Zelle ablaufenden Redoxprozesse zu gewinnen, wurden die Spannungsprofile in Abbildung 49 betrachtet. Offensichtlich war das charakteristische flache Plateau der Mg^{2+} Einlagerung in LTO nicht mehr vorhanden. Stattdessen korrelierten die Plateaus mit der Konversionsreaktion von SPAN mit Mg. Wie für SPAN charakteristisch, begann das erste Plateau in der Entladekurve erst unterhalb von 1,5 V vs. Mg/Mg^{2+} , da kein elementarer Schwefel vorhanden war. Lediglich Polysulfide mit MgS_x mit $x \leq 4$ wurden zwischen 1,2 und 0,4 V vs. Mg/Mg^{2+} gebildet. Im zweiten Bereich bei 0,4-0,1 V vs. Mg/Mg^{2+} fand die Tiefenentladung statt und MgS_2 bzw. MgS werden gebildet.^[143] Da der verwendete

Elektrolyt Mg^{2+} und Li^+ enthielt, ist anzunehmen, dass die gebildeten Mg Polysulfide außerdem lithiiert wurden. Dies erleichterte die Oxidation zu längeren Polysulfiden während des Ladens und sorgte damit für eine vollständige Rückreaktion.^[192] Die Ladekurve zeigte ähnliche Spannungsplateaus wie die Entladekurve. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Reaktion reversibel ablief und die kurzkettingen Polysulfide stufenweise wieder vollständig oxidiert wurden.

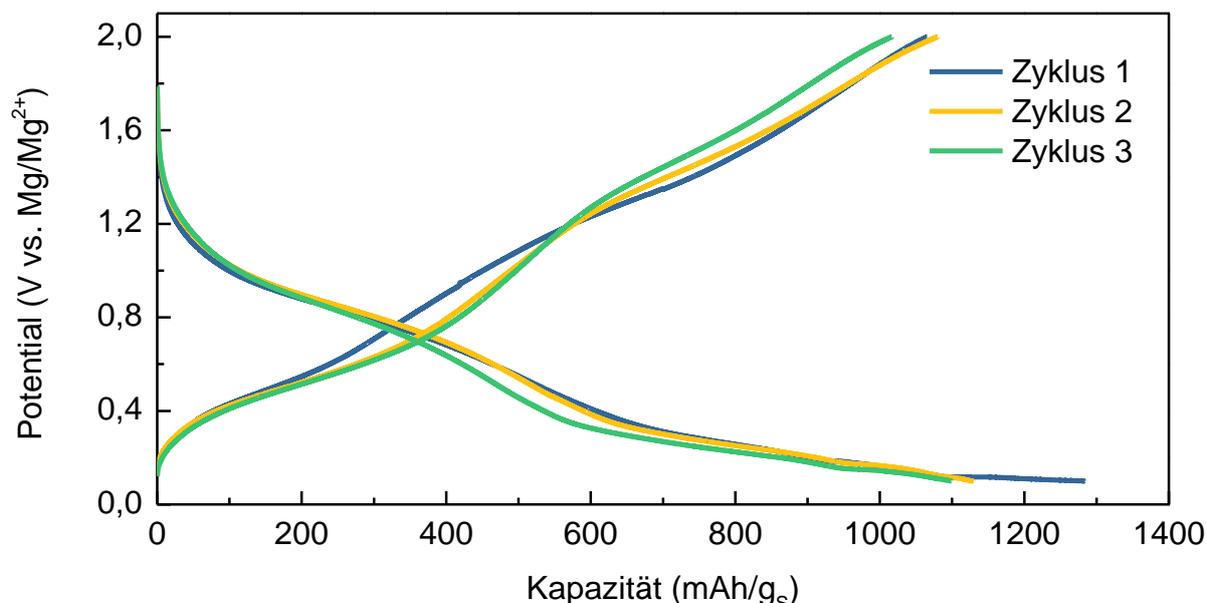


Abbildung 49: Typische Lade- und Entladekurve von Vollzellen mit LTO gegen SPAN bei 0,3 C in 0,4 M MgCl_2 / 0,4 M AlCl_3 / 0,2 M $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ / 1,6 M $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektrode wurde zuvor in der Halbzelle gegen Mg zyklisiert, um Mg einzulagern.

Ergänzend wurde ein Zyklovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 50). Die Oxidation zeigte Signale bei 0,9 V vs. Mg/Mg^{2+} , 0,4 V vs. Mg/Mg^{2+} und 0,1 V vs. Mg/Mg^{2+} . Die Stromhöhe der Signale nahm mit fortschreitendem Zyklieren stark ab. Außerdem bewegten sich die Signale zu höheren Spannungen. Die Signale der Reduktion waren weniger definiert ausgeprägt. Besonders das Signal bei anfänglich 0,4 V vs. Mg/Mg^{2+} wanderte zu niedrigeren Spannungen. Das Signal bei 1,4 V vs. Mg/Mg^{2+} dagegen verschob sich nur leicht. Die stärkere Ausprägung der Oxidationssignale im Vergleich zu den Reduktionssignalen zeigte, dass die Oxidation nacheinander über definierte Intermediate stattfand. Der flachere Verlauf der Reduktion deutete auf eine Vielzahl an komplexen Reaktionen hin. Die Verschiebung sowie die Reduktion der Stromhöhe der Signale war in dem Zyklovoltammogramm ausgeprägter als bei den Potentialkurven. Das war auf die langsame Scanrate und die höhere Genauigkeit der Messmethode zurückzuführen.

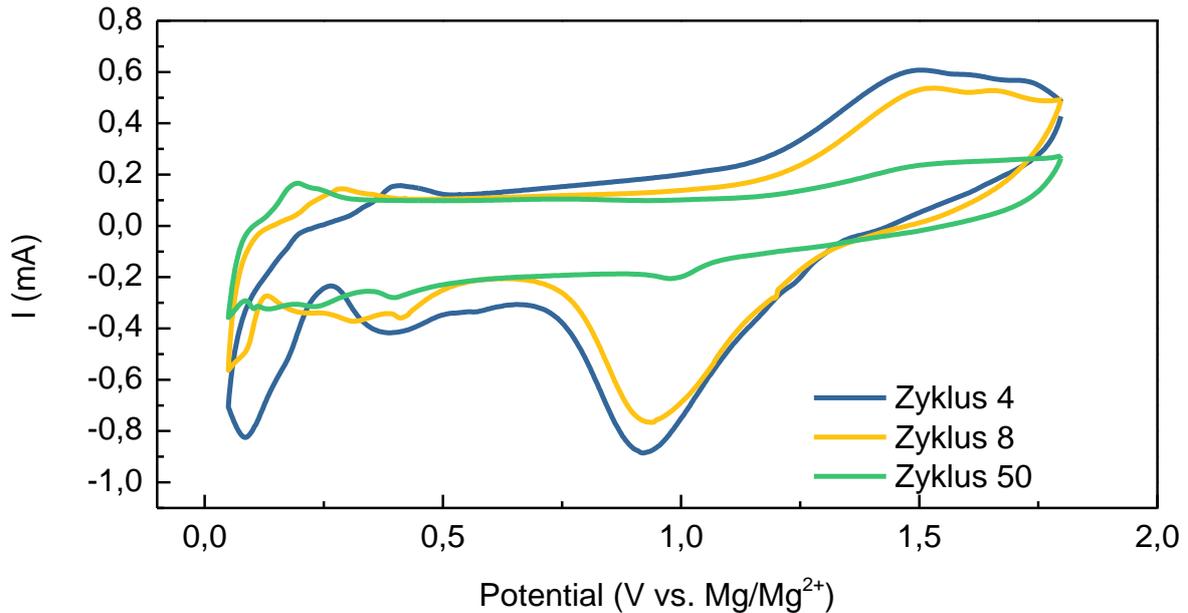


Abbildung 50: Zyklovoltammogramm LTO gegen SPAN bei einer Scanrate von 0,2 mV/s in 0,4 M MgCl_2 /0,4 M AlCl_3 /0,2 M $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ / 1,6 M $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektrode wurde zuvor in der Halbzelle gegen Mg zyklisiert, um Mg einzulagern.

Zusätzliche Kapazitätsbeiträge

Im weiteren Verlauf der Studie wurde untersucht, ob die Kapazität tatsächlich zum Großteil auf der reversiblen Insertion von Mg^{2+} in LTO beruhte. Dafür sollte zunächst die Kapazität gemessen werden, die durch die Reaktion von Li^+ aus dem Elektrolyten mit der SPAN Kathode generiert wurde. Hierfür wurde entsprechend einer Vollzelle LTO gegen SPAN verbaut. Allerdings wurde das LTO zuvor nicht mit Mg^{2+} beladen. Aufgrund der fehlenden Vorbehandlung war in der Anode kein Mg enthalten. Folglich sollte keine Kapazität gegen SPAN gemessen werden können. Wie in Abbildung 51 zu erkennen, konnte kein erfolgreicher Zyklentest gemessen werden. Die Coulomb-Effizienz erreichte das Maximum nach 4 Zyklen mit 65 % und betrug nach 15 Zyklen nur noch 25 %. Da die Kapazität bis zu diesem Punkt lediglich knapp 40 mAh/gs erreicht hatte, wurde der Zyklentest abgebrochen. Die vorherige Einlagerung von Mg^{2+} in LTO war folglich nötig, um die gemessene Kapazität zu erreichen. Außerdem fand keine signifikante Reaktion der Li^+ -Ionen aus dem Elektrolyten mit SPAN statt.

Ergänzend sollte gemessen werden, wie viel Kapazität durch die Insertion der Li^+ -Ionen in den Graphit-Stromabnehmer der Kathode generiert wurde. Dafür wurde eine Zelle aus einer mit Mg^{2+} beladenen LTO Elektrode und dem Graphit-Stromabnehmer gebaut. Da in dieser Zelle kein Schwefel vorhanden war, wurde die gemessene

Kapazität auf das durchschnittliche Gewicht von Schwefel in einer Kathode normiert. Somit konnten die Werte mit denen der Vollzelle verglichen werden. Abbildung 52 zeigt

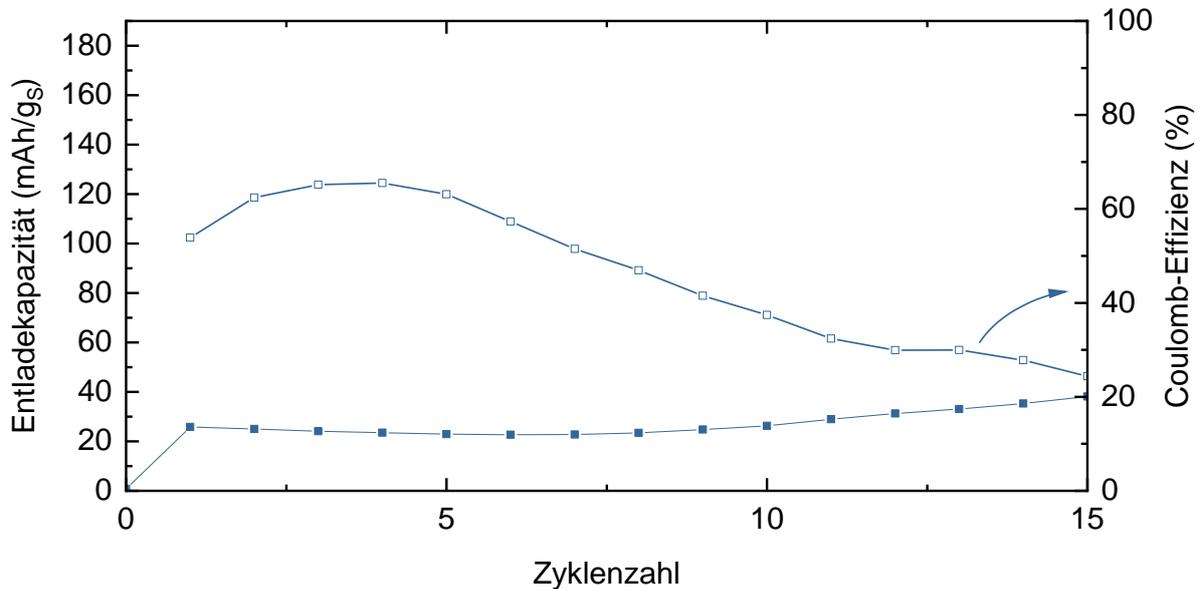


Abbildung 51: Zyklentest einer Zelle mit LTO gegen SPAN bei 0,3 C in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektrode ist unbehandelt und enthält somit kein Mg.

die Ergebnisse des Zyklentests. Zunächst fiel auf, dass die Coulomb-Effizienz zwar in den ersten 7 Zyklen deutlich über 100 % betrug, anschließend aber stabil bei 101 % lag. Die Kapazität betrug bei der ersten Entladung 53 mAh/g_s und fiel im nächsten Zyklus sprunghaft auf 41 mAh/g_s. Im weiteren Verlauf zeigte sich ein beinahe linearer Anstieg der Kapazität bis auf 60 mAh/g_s nach 100 Zyklen. Somit erzeugte die Interkalation der Li⁺-Ionen aus dem Elektrolyten in den Graphit-Stromabnehmer der Kathode eine signifikante Kapazität. Bezogen auf die in der Vollzelle gemessene Kapazität von knapp 800 mAh/g_s stellen 50 mAh/g_s lediglich 6 % dar. Daher konnte dieser Beitrag vernachlässigt werden.

Insgesamt lieferte das mittels simpler Feststoffsynthese hergestellte LTO hervorragende Kapazitäten gegen Mg Folie mit dem Triflat-basierten dualen Elektrolyten. Des Weiteren konnten erste Vollzellen mit LTO als Anodenmaterial gegen SPAN realisiert werden.

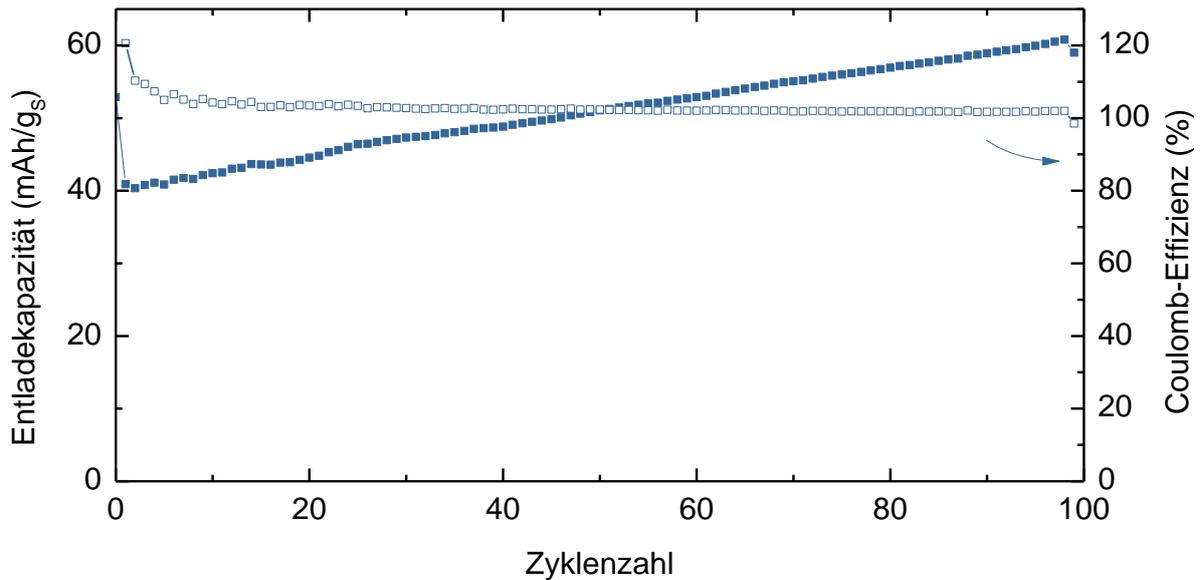


Abbildung 52: Zyklentest einer Zelle mit Mg-LTO gegen Graphit bei 0,3 C in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektrode wurde zuvor in der Halbzelle Mg gegen LTO zyklisiert und enthält somit Mg. Als Graphit-Elektrode wurde der Stromabnehmer der SPAN Elektrode verwendet.

Vergleich zu kommerziellem LTO

Aus Gründen der Vollständigkeit wurde ebenfalls kommerziell erhältliches LTO (Sigma Aldrich, < 200 nm, > 99 %) getestet. Das Pulver wurde charakterisiert und in Halb- und Vollzellen elektrochemisch getestet. Abbildung 53 zeigt REM Aufnahmen der beiden verwendeten LTO Pulver im Vergleich. Beide Pulver zeigten starke Agglomerate. Dabei hatte das kommerzielle LTO eine primäre Partikelgröße von 50-300 nm. Das synthetisierte LTO war mit 200-600 nm deutlich größer. Auch die Agglomerate waren bei dem synthetisierten LTO mit über 10 µm deutlich größer als bei dem kommerziellen mit über 5 µm. Die Form der Partikel war ähnlich unregelmäßig.

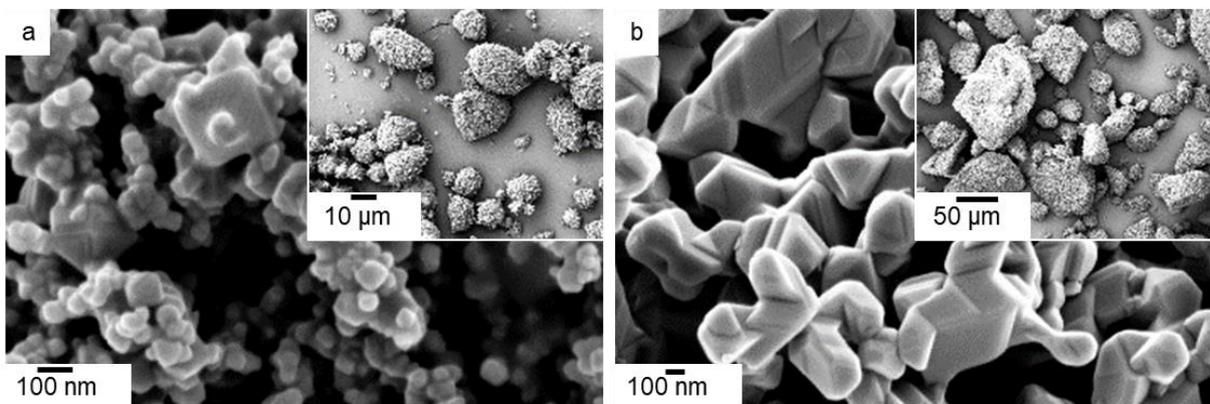


Abbildung 53: REM Aufnahmen der verwendeten LTO Pulver. a) kommerzielles LOT, b) synthetisiertes LTO.

Das EDX Spektrum des kommerziellen LTO in Abbildung 54 war vergleichbar mit dem EDX Spektrum des synthetisierten LTO in Abbildung 35. Das Signal von Silizium war auf den Probenhalter zurückzuführen. Wie auch bei dem synthetisierten LTO waren hier keine Verunreinigungen messbar.

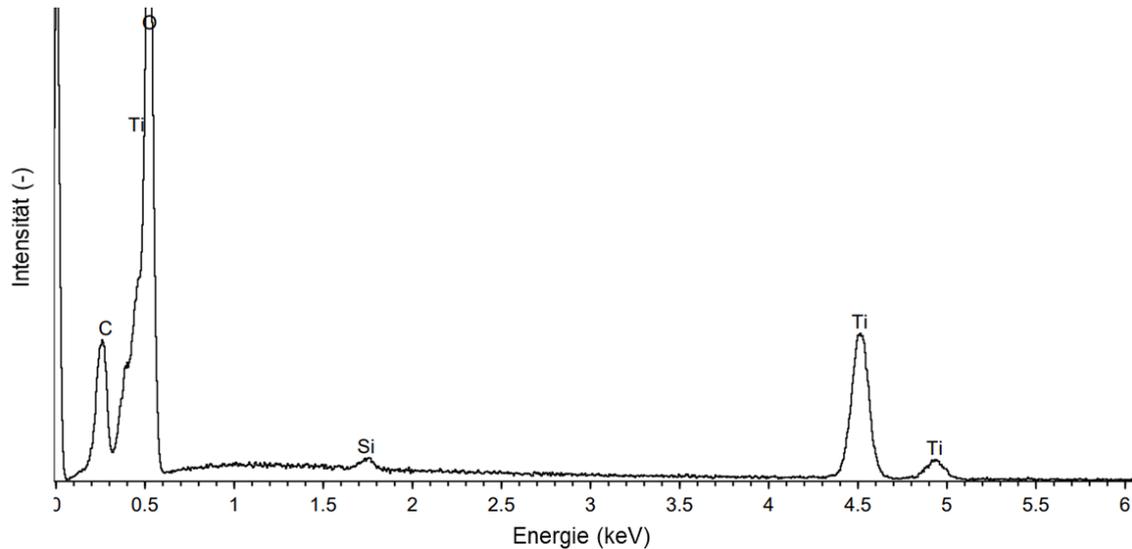


Abbildung 54: EDX Spektrum des kommerziellen LTO Pulvers.

Zur weiteren Überprüfung von Verunreinigungen sowie der Kristallstruktur wurde ein XRD Spektrum aufgenommen (Abbildung 55). Es zeigte ausschließlich die charakteristischen Signale des kubisch-flächenzentrierten Spinell LTO (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$). Damit wies es neben der kleineren Partikelgröße ebenfalls eine höhere Reinheit als das synthetisierte LTO auf, welches zusätzlich Anteile von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und TiO_2 enthielt.

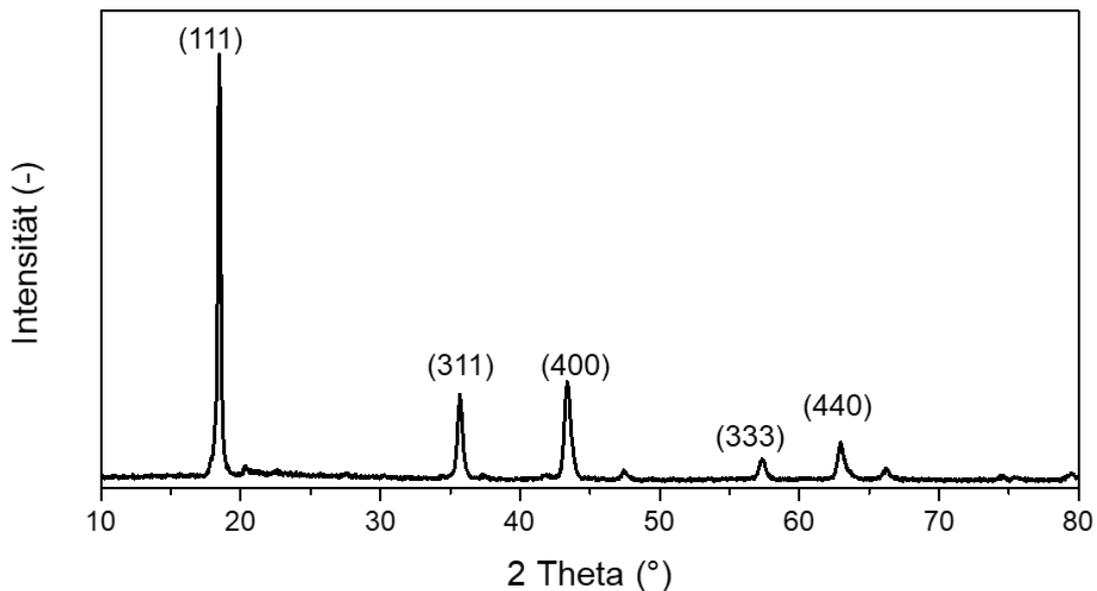


Abbildung 55: XRD Spektrum des kommerziellen LTOs.

Um die elektrochemischen Eigenschaften vergleichen zu können, wurden die Beschichtungen mit dem kommerziellen LTO identisch zu den Beschichtungen mit dem synthetisierten LTO gefertigt. Das Ergebnis des Zyklentests einer Halbzelle gegen Mg Folie ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Coulomb-Effizienz lag nach den ersten 6 Zyklen stabil bei $100\pm 0,5\%$. Damit war sie der Coulomb-Effizienz von Halbzellen mit dem synthetisierten LTO deutlich überlegen (Abbildung 39). Dies könnte auf die reduzierte Partikelgröße zurückzuführen sein. Die Kapazität dagegen betrug bei der ersten Entladung nur $140\text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ und sank kontinuierlich auf $91\text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ nach 120 Zyklen. Dies waren deutlich schlechtere Werte als mit dem synthetisierten LTO. Mit dem synthetisierten LTO wurde zu Beginn die theoretische Kapazität von $175\text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ erreicht und nach 120 Zyklen konnten noch $157\text{ mAh/g}_{\text{LTO}}$ gemessen werden.

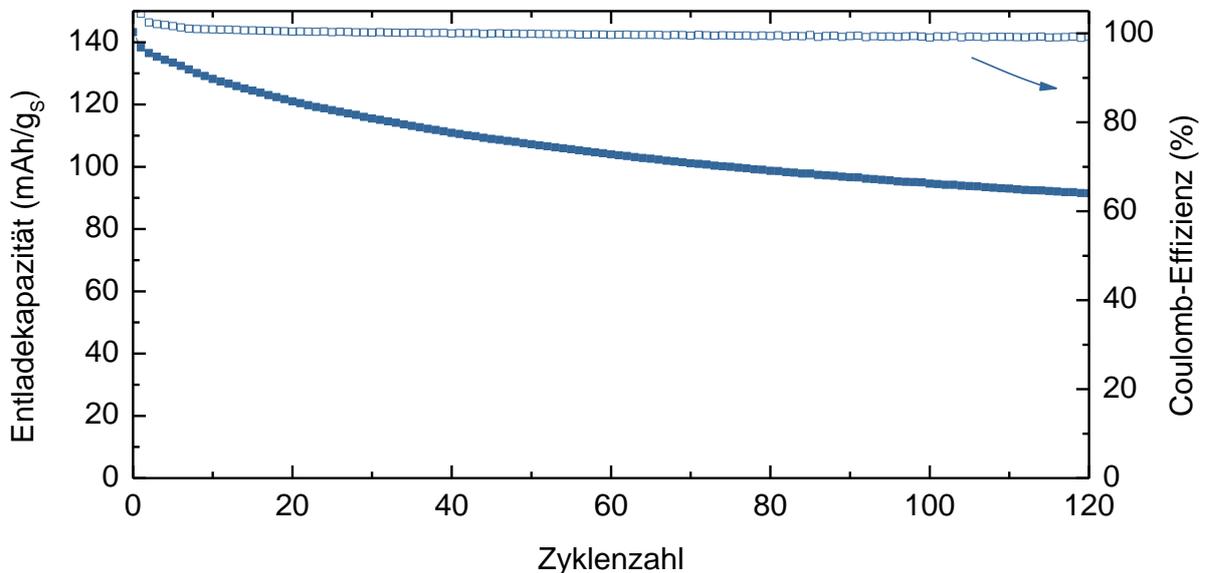


Abbildung 56: Zyklentest von Halbzellen mit kommerziellem LTO gegen Mg auf Al Stromabnehmer mit PVDF Binder bei einer Stromrate von $150\text{ mA/g}_{\text{LTO}}$ in $0,4\text{ M MgCl}_2/0,4\text{ M AlCl}_3/0,2\text{ M Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/1,6\text{ M Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich $0,01\text{--}1,8\text{ V}$.

Für die Vollzellen wurde das kommerzielle LTO in Halbzellen gegen Mg Folie für einen, 5, 20 bzw. 117 Zyklen vorbehandelt, um Mg^{2+} in die Struktur einzulagern. Abbildung 57 zeigt die Messergebnisse der Vollzellen. Auf den ersten Blick waren die Daten vergleichbar mit den Messungen der Vollzellen mit dem synthetisierten LTO aus Abbildung 47. Die Coulomb-Effizienz war nach den ersten 10 Zyklen stabil bei $100\pm 0,5\%$. Die Kapazität fiel in den ersten 10 Zyklen stark ab, stabilisierte sich aber bei den meisten Zellen über 100 Zyklen. Ähnlich wie bei dem synthetisierten LTO zeigte die Vorbehandlung für nur einen Prä-Zyklus die schlechteste Leistung in der

Vollzelle. Nach 10 Zyklen betrug die Kapazität 780 mAh/g_s und nach 100 Zyklen fiel sie auf 560 mAh/g_s. Bei den anderen Zellen unterschied sich die Kapazität nur in den ersten 40 Zyklen, anschließend verliefen alle drei bei 800±30 mAh/g_s. In den ersten Zyklen dagegen zeigten Zellen mit 5 Prä-Zyklen die höchste Kapazität und Zellen mit 117 Prä-Zyklen die niedrigste. Nach 100 Zyklen betrug die Kapazität der drei besten Zellen noch 760±20 mAh/g_s. Damit war das durchschnittliche Verhalten der Vollzellen mit dem kommerziellen LTO deutlich denen mit synthetisierten LTO überlegen. Am deutlichsten wurde dies bei den Anoden mit nur einem Prä-Zyklus in der Halbzelle: während die Kapazität mit dem synthetisierten LTO nach 100 Zyklen 310 mAh/g_s betrug, wurden mit dem kommerziellen LTO 560 mAh/g_s gemessen. Auffallend war außerdem, dass alle Zellen mit dem kommerziellen LTO, deren Anoden mehr als einen Zyklus in der Halbzelle durchlaufen haben, einen ähnlichen Verlauf zeigten. Mit dem synthetisierten LTO zeigte sich bereits ab 20 Zyklen in der Halbzelle eine Verschlechterung des Verhaltens der Vollzelle. Die beste Zelle mit dem synthetisierten LTO, die für 10 Zyklen in der Halbzelle vorbehandelt wurde, war dagegen vergleichbar mit den übrigen drei Zellen mit dem kommerziellen LTO. Die bessere Leistung des kommerziellen LTO konnte sowohl mit der kleineren Partikelgröße als auch mit der Abwesenheit von Nebenphasen begründet werden.

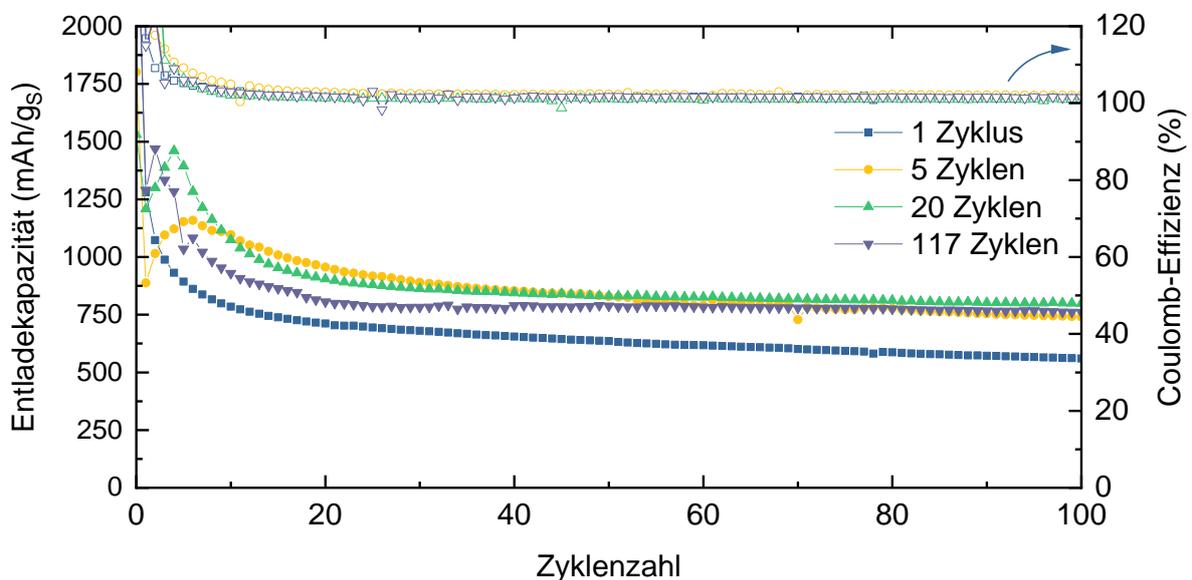


Abbildung 57: Zyklentest der Vollzellen mit kommerziellem LTO gegen SPAN bei 0,3 C in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-2 V. Die LTO Elektroden wurden zuvor unterschiedlich lange in Halbzellen gegen Mg zyklisiert, um das Optimum für eine stabile Einlagerung zu finden.

Zusammenfassung zu Anoden mit LTO als Aktivmaterial

Insgesamt ist diese Studie die erste, die LTO als Anodenmaterial für die Mg^{2+} -Einlagerung in Vollzellen gegen SPAN demonstriert. Hierfür wurde mittels Feststoffsynthese hergestelltes LTO verwendet und charakterisiert. Zwar sind die hergestellten Partikel größer als die meisten in der Literatur verwendeten (200-600 nm). Dennoch konnten mit dem gewählten dualen Elektrolytsystem in Halbzellen gegen Mg Folie ausgezeichnete Kapazitäten und Ratenstabilitäten gemessen werden. Darüber hinaus wurde mittels *post mortem* ICP-OES und EDX Messungen die Einlagerung von Mg^{2+} in LTO nachgewiesen. Außerdem wurde die mechanische Stabilität der Beschichtung mittels REM demonstriert und die Eignung des Elektrolyten durch Überpotentialmessungen gezeigt. Anschließend wurden Vollzellen mit SPAN als Kathode gefertigt. Hierfür wurde das Mg^{2+} elektrochemisch in Halbzellen in die LTO Struktur eingelagert. Die Zyklenzahl für diese Vorbehandlung wurde für eine optimierte Leistung der Vollzellen angepasst. Zusätzlich wurden verschiedene elektrochemische Messungen durchgeführt, die bewiesen, dass der Großteil der gemessenen Kapazität allein durch die Konversionsreaktion von Mg^{2+} mit SPAN entstand. Zur Vervollständigung wurde außerdem kommerziell erhältliches LTO erworben und sowohl in Halbzellen als auch in Vollzellen getestet. Aufgrund der kleineren Partikelgröße und der höheren Reinheit zeigte es in Vollzellen insgesamt ein besseres Verhalten als das synthetisierte LTO. Durch die optimierte Vorbehandlung des synthetisierten LTO konnten jedoch mit beiden Materialien vergleichbare Kapazitäten in der Vollzelle gemessen werden (790 ± 10 mAh/gs nach 100 Zyklen).

4.3 Anoden mit NTO als Aktivmaterial

Auf der Suche nach weiteren Anodenmaterialien, die reversibel Mg^{2+} -Ionen einlagern können, sind Titan-basierte Materialien vielversprechend. In Anlehnung an das zuvor diskutierte LTO wird daher im Folgenden NTO auf sein elektrochemisches Verhalten gegen Mg untersucht. NTO hat zudem eine für die Mg^{2+} Einlagerung vorteilhafte Zick-Zack-artige Schichtstruktur, wobei TiO_2 -Oktaeder mit einem Abstand von 0,84 nm gestapelt sind.^[194] Während bereits einige Studien zur Insertion von Na^+ und Li^+ veröffentlicht sind, ist die Literatur über die Einlagerung von Mg^{2+} in NTO begrenzt. *Chen* et al. konzentrieren sich auf die Synthese von nanostrukturierten NTO Einheiten wie Blätter, Bänder oder Röhrchen, da die Diffusion von Mg^{2+} in NTO sehr langsam ist. Sie erreichen durch die maximale Reduktion der Diffusionswege Kapazitäten nahe der theoretischen von 88 mAh/g_{NTO} bei 20 mA/g_{NTO}.^[189] *Luo* et al. entwickelten eine Synthese zur Modifikation der Kristallstruktur von $Na_2Ti_3O_7$ zu $Na_2Ti_6O_{13}$. Die dreidimensionale mikroporöse Struktur ermögliche eine verbesserte Mg^{2+} Speicherkapazität von bis zu 165,8 mAh/g_{NTO} bei der ersten Entladung mit 10 mA/g_{NTO}.^[190]

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, eine synthetisch einfache Methode zu finden, durch die NTO als Insertionsmaterial für Mg^{2+} eingesetzt werden kann. Dies war lediglich ein erster Schritt der Optimierung von NTO für die Mg^{2+} Einlagerung. Es wurden einige Möglichkeiten der Optimierung und die entsprechenden Ergebnisse diskutiert, um eine Perspektive für weitere Analysen zu geben.

Entsprechend der vorherigen Überlegungen zu LTO sollte in dieser Arbeit auch für NTO eine synthetisch einfache Methode gefunden werden. Diese sollte im Hinblick auf die elektrochemische Leistung optimiert werden. Da das kommerziell erhältliche LTO zuvor eine hervorragende Leistungsfähigkeit zeigte, wurde hier ebenfalls kommerziell erhältliches NTO verwendet. Die Strategien zur Optimierung der Kapazität von NTO gegen Mg Folie reduzieren sich daher auf die Modifikation von kommerziellem NTO.

Charakterisierung des NTO Pulvers

Das NTO Pulver (*Sigma Aldrich*, -200 mesh) wurde nach Erhalt zunächst ohne Vorbehandlung elektronenmikroskopisch auf die Morphologie untersucht (Abbildung 58). Die Form der Partikel war bruchstückhaft und die Größe unregelmäßig. Es

existierten sowohl Agglomerate mit bis zu 30 μm Durchmesser als auch kleinere Partikel mit etwa 5 μm Durchmesser.

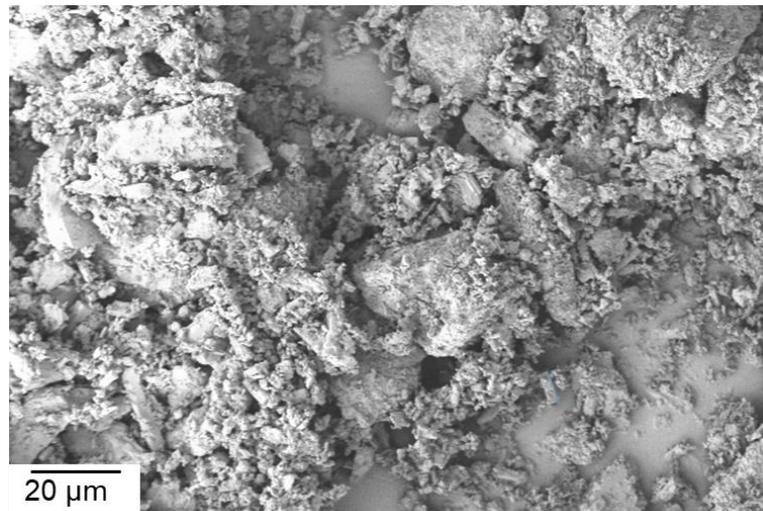


Abbildung 58: REM Aufnahmen des verwendeten NTO.

Das EDX Spektrum in Abbildung 59 bestätigte die Abwesenheiten von Verunreinigungen. Es wurden lediglich Signale von C, Ti, O und Na gemessen. Da das Signal von Kohlenstoff in EDX Messungen ein bekanntes Artefakt ist, wurde es für die Auswertung nicht weiter beachtet.

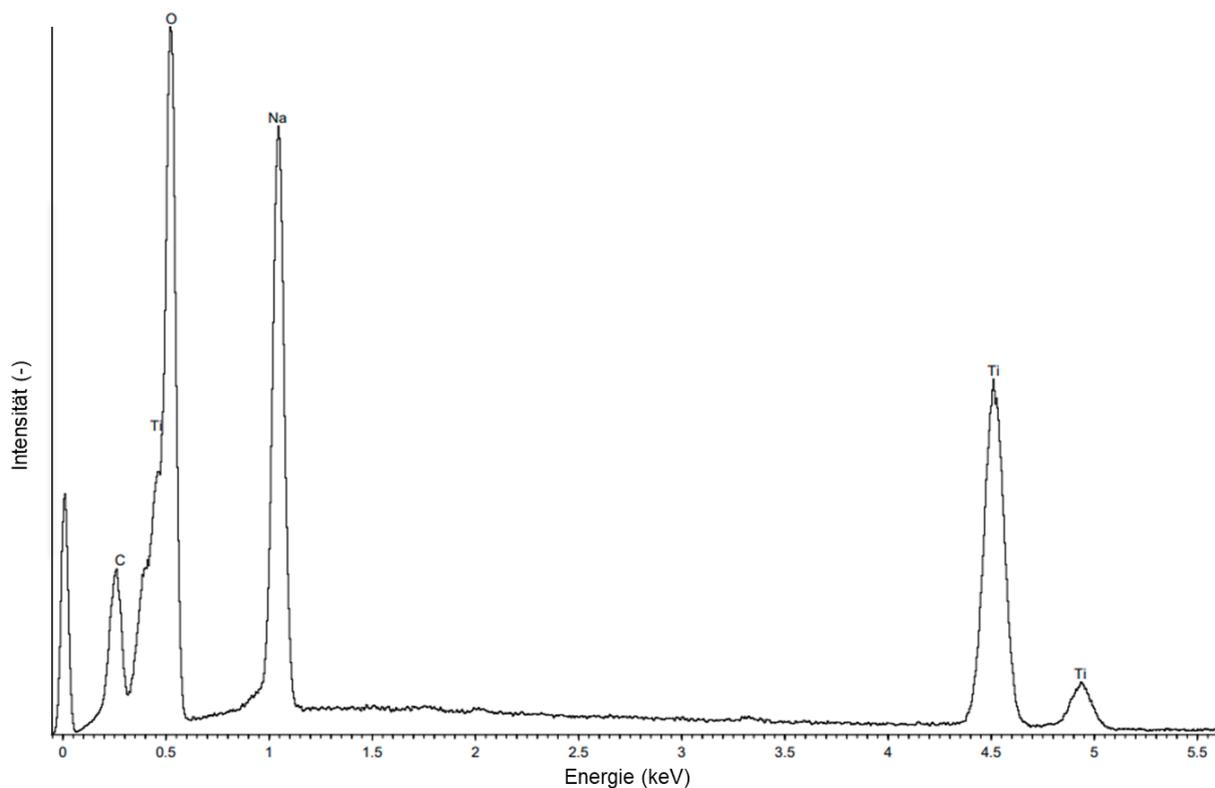


Abbildung 59: EDX Spektrum des verwendeten NTO.

Zur weiteren Analyse des erworbenen NTO wurde die Kristallstruktur mittels XRD analysiert. Die Reflexe des Spektrums konnten eindeutig der monoklinischen Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit der Raumgruppe $P2_1/m$ zugeordnet werden. Die wichtigsten Reflexe sind in Abbildung 60 indiziert.

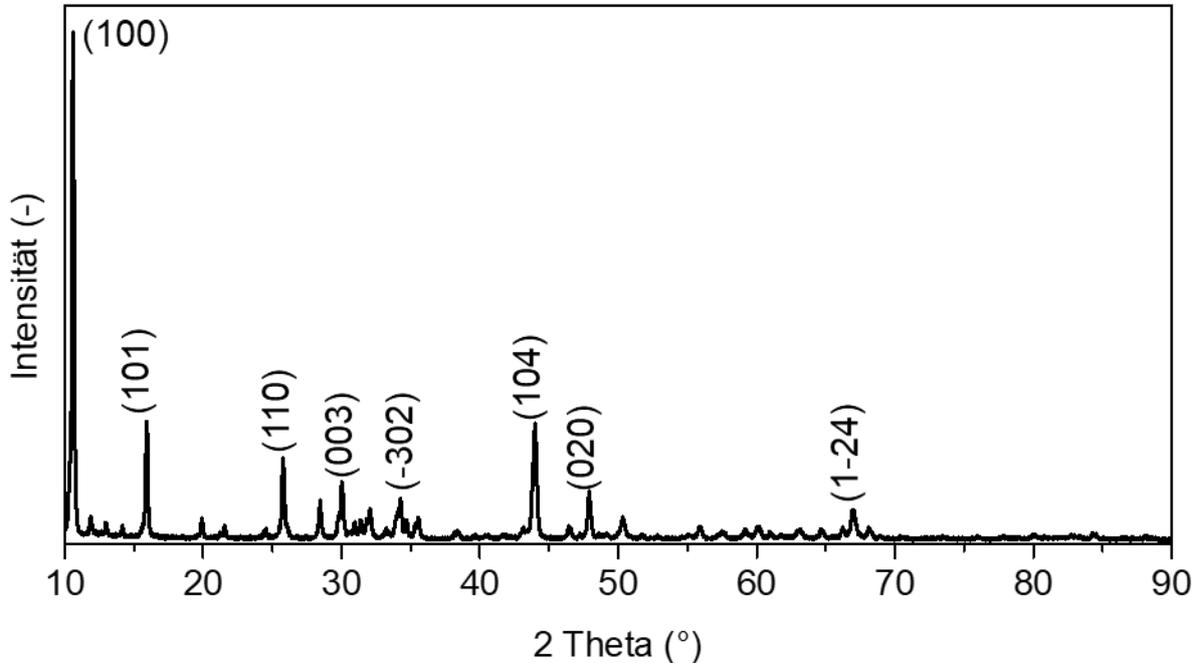


Abbildung 60: XRD Spektrum des unbehandelten NTO Pulvers.

Elektrochemie der Zellen mit NTO gegen Mg

Zur elektrochemischen Charakterisierung des Materials wurden Beschichtungen aus unmodifiziertem NTO, Leitruß und PVDF gefertigt. Um eine glatte Beschichtung zu erhalten, wurden große Agglomerate über $63\ \mu\text{m}$ durch Sieben entfernt. Als Elektrolyt wurde der gleiche duale $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ Triflat-basierte Elektrolyt wie für LTO verwendet und gegen Mg Folie zyklisiert. Das Ergebnis des Zyklentests ist in Abbildung 61 gegeben. Obwohl eine niedrige Stromrate von $10\ \text{mA/g}_{\text{NTO}}$ gewählt wurde, betrug die gemessene Kapazität lediglich $20\ \text{mAh/g}_{\text{NTO}}$. Der Verlauf der Coulomb-Effizienz indizierte eine instabile Zellchemie. Im ersten Zyklus betrug sie $150\ \%$ und fiel bis Zyklus 7 auf unter $20\ \%$ ab. Anschließend betrug sie zwischen 20 und $30\ \%$. Nach 25 Zyklen wurde der Test aufgrund der schlechten Messwerte gestoppt. Dieser Test zeigte eine geringe elektrochemische Aktivität des Materials. Diese war jedoch unzureichend und sollte im Weiteren durch die Reduktion der Partikelgröße verbessert

werden. Hierdurch sollten die Diffusionswege verkürzt und das elektrochemische Verhalten verbessert werden.

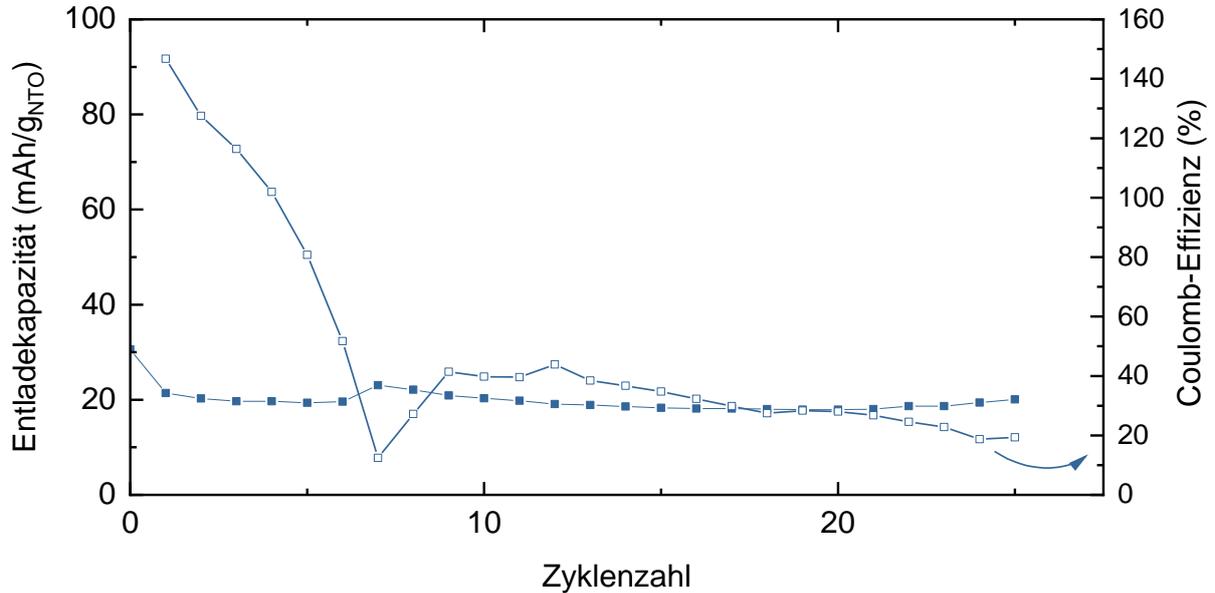


Abbildung 61: Zyklentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei einer Stromrate von 10 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

Optimierung No. 1: Trockenvermahlung des NTO Pulvers

Ein simpler Ansatz zur Reduktion von Partikelgrößen ist die Trockenvermahlung des Pulvers in einer Kugelmühle. Zunächst wurde hierfür mit 10 mm Edelstahlkugeln ohne Zusätze gearbeitet. Die REM Aufnahme in Abbildung 62 zeigt das Pulver nach 4 h Mahlen bei 400 rpm. Die Partikelform und -größe war gleichmäßiger als vor dem Mahlvorgang (vgl. Abbildung 58). Die Größe wurde durch die Behandlung nur leicht auf unter 20 µm reduziert.

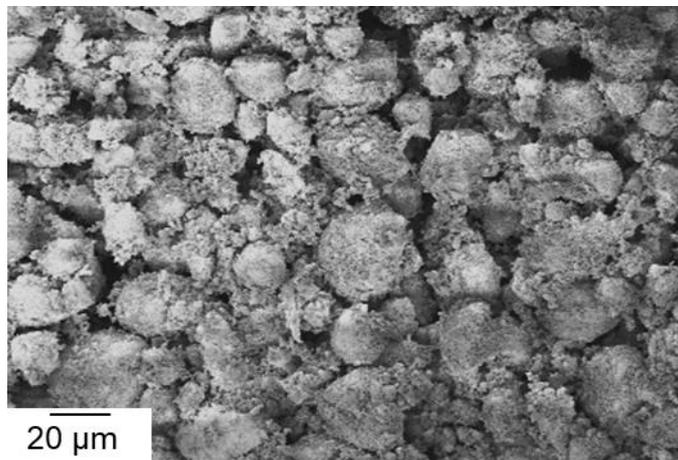


Abbildung 62: REM Aufnahmen des verwendeten NTO nach der Trockenvermahlung für 4 h bei 400 rpm in einer Kugelmühle.

Die elektrochemischen Eigenschaften in Halbzellen gegen Mg Folie konnten deutlich verbessert werden. Abbildung 63 zeigt einen Ratentest des zerkleinerten NTO. Der Test begann mit einer Stromrate von 20 mA/g_{NTO}. Bei der ersten Entladung wurde die theoretische Kapazität von 88 mAh/g_{NTO} erreicht. In den folgenden 10 Zyklen sank die Kapazität auf 47 mAh/g_{NTO}. Verglichen mit dem Test des unbehandelten NTO bedeutete dies eine Erhöhung der Kapazität um ca. 250 % bei der doppelten Stromrate (vgl. Abbildung 61). Auch die Coulomb-Effizienz wurde durch die Trockenvermahlung verbessert. In den ersten 10 Zyklen sank sie von 110 % auf 100 %. Jedoch sank sie anschließend weiter auf 83 % nach 100 Zyklen. Bei der höchsten Stromrate von 100 mA/g_{NTO} betrug die Kapazität 14 mAh/g_{NTO}. Der Verlauf der Kapazität zeigte einen leichten, aber stetigen Abfall bis zum Durchlaufen der ersten Hälfte des Tests nach 50 Zyklen. Hier wurde die Stromrate wieder auf die anfänglichen 20 mA/g_{NTO} gesenkt. Jedoch wurden nur 35 mAh/g_{NTO} gemessen, was im Vergleich zu den anfänglichen 50 mAh/g_{NTO} ein deutlicher Verlust war. Im weiteren Verlauf sank die Kapazität auf 10 mAh/g_{NTO} nach 100 Zyklen. Insgesamt konnte die Zellchemie deutlich stabilisiert werden, bedarf aber weiterer Verbesserung.

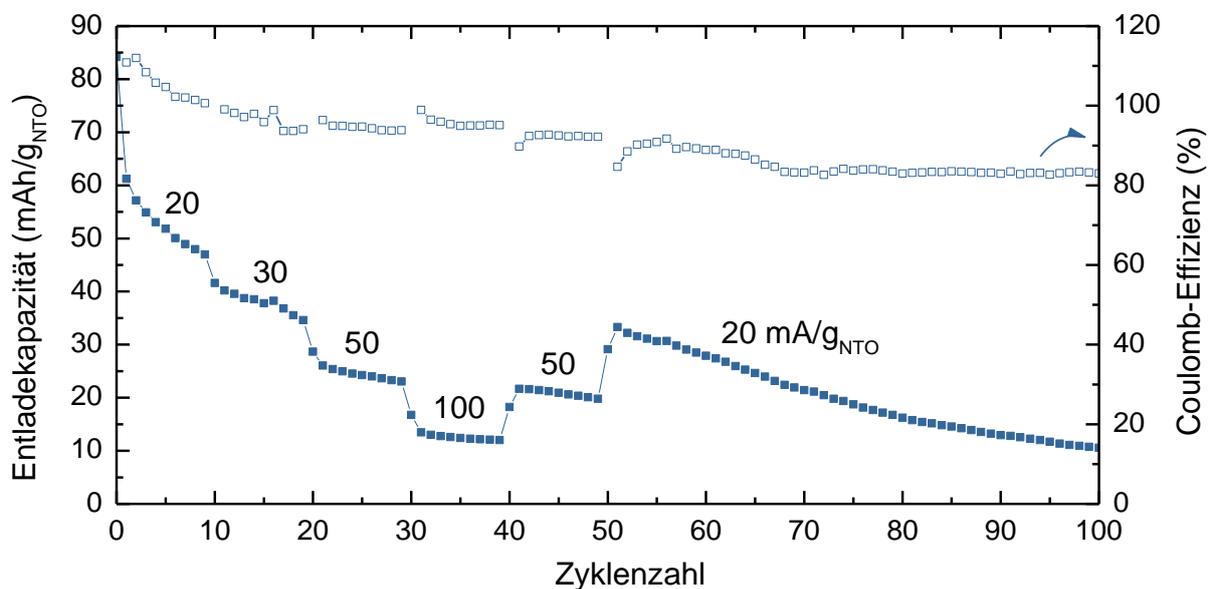


Abbildung 63: Ratentest von Halbzellen mit trockenvermahlenem Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V.

Optimierung No. 2: Graphen als Additiv zur Trockenvermahlung des NTO Pulvers

Eine verbreitete Methode zur Erhöhung der Kapazität bei diffusionslimitierten Materialien ist die Zugabe von Leitadditiven. In Anlehnung an die Literatur wurde hier Graphen als Additiv verwendet.^[195] Dabei wurde der Effekt von unterschiedlichen Mengen des Additivs sowie einer Wärmebehandlung zur Optimierung der Kapazitäten untersucht. 2,5, 5, 10, 20 bzw. 25 % Graphen wurden mit NTO vermischt und die Mischung wurde wie zuvor in der Kugelmühle behandelt. Die Ergebnisse der jeweiligen Ratentests sind in Abbildung 64 gegeben.

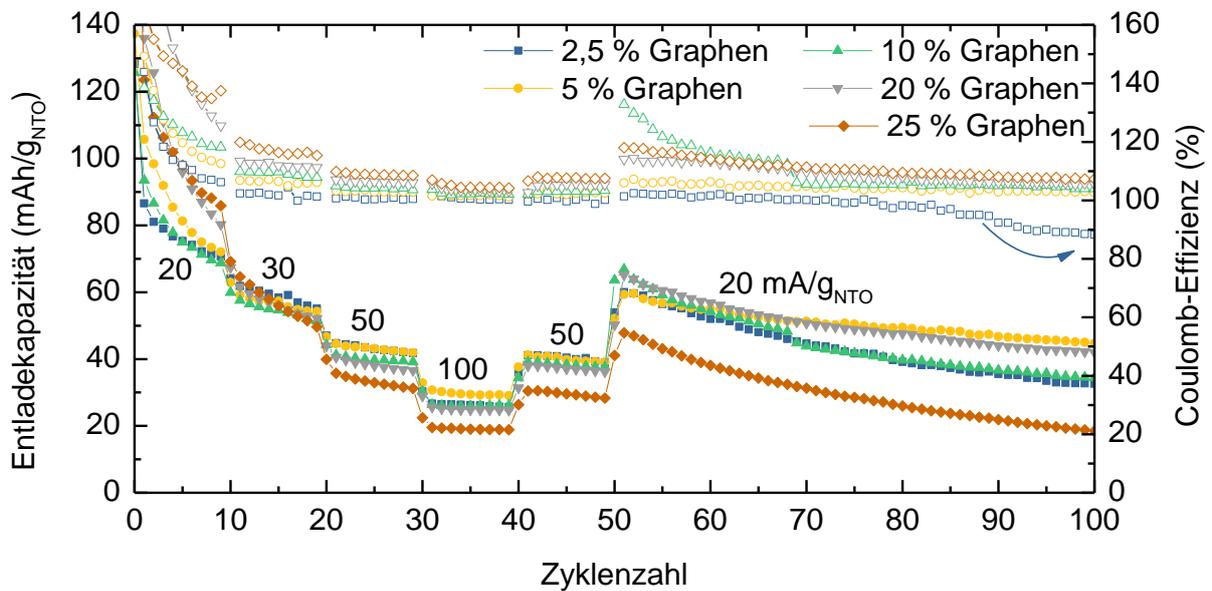


Abbildung 64: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde nach Zugabe der angegebenen Menge Graphen trockenvermahlen und anschließend beschichtet.

Alle Zellen zeigten ein verbessertes Verhalten im Vergleich zur Probe ohne Additiv (vgl. Abbildung 63). Die Coulomb-Effizienz war während den ersten 10 Zyklen zwar deutlich höher als ohne Graphen. Anschließend stabilisierte sie sich jedoch über 100 Zyklen auf 100-105 %. Lediglich bei der Probe mit 2,5 % Graphen sank die Coulomb-Effizienz ähnlich wie ohne Graphen auf 88 % nach 100 Zyklen. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Coulomb-Effizienzen mit höherem Graphenanteil stiegen. Auch die Kapazität zeigte in den ersten 10 Zyklen eine Abhängigkeit vom Graphenanteil. Bei allen Zellen fiel sie bis Zyklus 10 stark ab. Auffällig war, dass alle Zellen in den ersten Zyklen mehr als die theoretischen 88 mAh/g_{NTO} lieferten. Bei den Anoden mit 20 bzw. 25 % Graphen betrug die Kapazität nach 10 Zyklen noch 83 bzw. 89 mAh/g_{NTO}, während die anderen Zellen nur 70±2 mAh/g_{NTO} lieferten. Im weiteren

Verlauf des Tests bestand dieser Zusammenhang nicht mehr, da die Zelle mit 25 % Graphen stark an Kapazität verlor und mit 20 mAh/g_{NTO} nach 100 Zyklen die niedrigste Kapazität aufwies. Der stabilste Verlauf wurde bei der Anode mit 5 % Graphen gemessen. Hier wurden bei der höchsten Stromrate von 100 mA/g_{NTO} 28 mAh/g_{NTO} gemessen und nach 100 Zyklen betrug die Kapazität 45 mAh/g_{NTO}. Verglichen mit den Messungen der Anode ohne Graphen war dies eine deutliche Verbesserung.

Mit dem Ziel, die Graphen-NTO-Komposite zu stabilisieren, wurden alle Proben nach dem Vermahlen zusätzlich einer Wärmebehandlung unterzogen. Hierfür wurden die Proben unter N₂-Atmosphäre bei 500 °C für 5 h erhitzt. In der ersten Hälfte des Tests in Abbildung 65 ist der Verlauf ähnlich wie in Abbildung 64: Die Coulomb-Effizienz lag deutlich über 100 %, näherte sich nach 10 Zyklen jedoch den 100 % an. Bei den Zellen mit dem niedrigeren Graphenanteil (2,5 und 5 %) verlief sie über 100 Zyklen

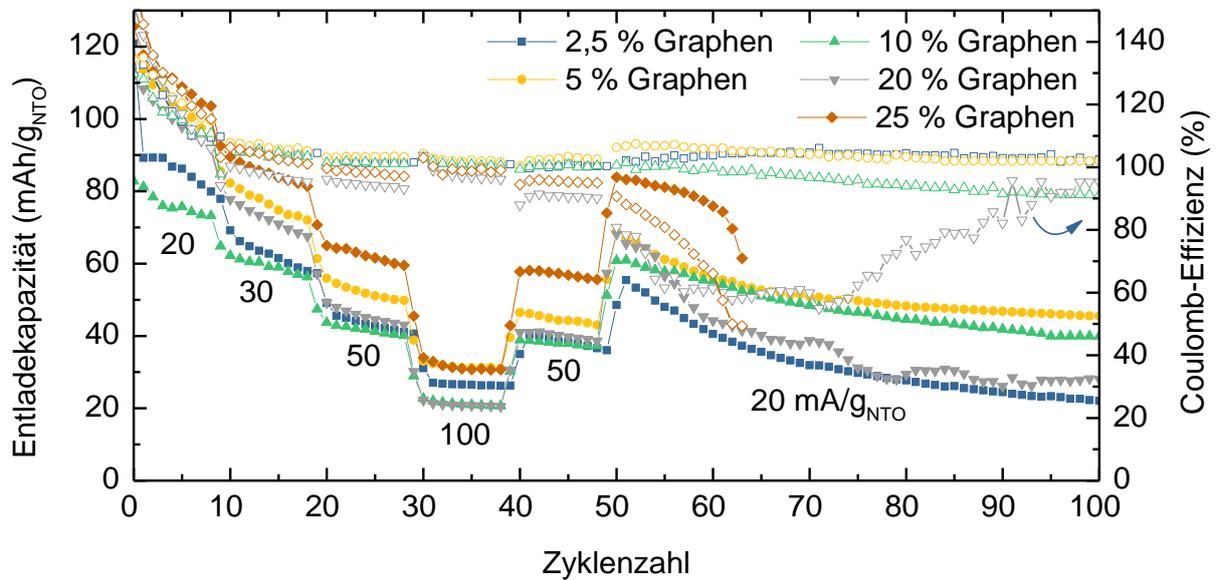


Abbildung 65: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde nach Zugabe der angegebenen Menge Graphen trockenvermahlen, unter N₂-Atmosphäre auf 500 °C erhitzt und anschließend beschichtet.

stabil. Bei den anderen Zellen fiel sie dagegen spätestens nach 50 Zyklen stark ab und deutete damit auf eine instabile Zellchemie durch den erhöhten Graphenanteil hin. In den ersten Zyklen konnte die Kapazität durch die Wärmebehandlung bei allen Zellen erhöht werden. Bei den Zellen mit hohem Graphenanteil betrug die Kapazität zu Beginn über 100 mAh/g_{NTO}. Sie fiel jedoch in Übereinstimmung mit der Coulomb-Effizienz nach 50 Zyklen drastisch ab. Die Zelle mit 25 % Graphen wurde aufgrund des schlechten Verlaufs bereits vor Beenden des Tests gestoppt. Die Zelle mit der Anode mit 5 % Graphen zeigte auch nach der Wärmebehandlung das stabilste

Verhalten der Kapazität. Bei der höchsten Stromrate von 100 mA/g_{NTO} wurden zwar wie zuvor 28 mAh/g_{NTO} gemessen und auch nach 100 Zyklen fiel die Kapazität auf 45 mAh/g_{NTO}. Bei den langsameren Stromraten zu Beginn war die Kapazität dagegen deutlich höher als ohne die Wärmebehandlung.

Insgesamt konnte somit das Verhalten der Zellen durch die Zugabe von Graphen zur Trockenvermahlung von NTO verbessert werden. Sowohl mit als auch ohne die Wärmebehandlung zeigte die Probe mit 5 % Graphen das beste Verhalten. Für einen direkten Vergleich wurden die Messergebnisse von trockenvermahlenem NTO mit/ohne Graphen und mit/ohne Wärmebehandlung in Abbildung 66 in einem Diagramm dargestellt. Dies verdeutlicht die eindeutige Verbesserung durch das Leitadditiv und zeigt den geringen Effekt der Wärmebehandlung. Der Zusatz von Graphen erhöhte die Kapazität im Ratentest bei jeder Stromrate um ca. 20 mAh/g_{NTO}. Nach Durchlaufen der hohen Stromraten waren es sogar über 30 mAh/g_{NTO}, was einer Steigerung von ca. 100 % entspricht. Dies zeigt, dass die Erhöhung der extrinsischen Leitfähigkeit durch Graphen selbst bei hohen Stromraten für eine ausreichende Ionenmobilität sorgte.

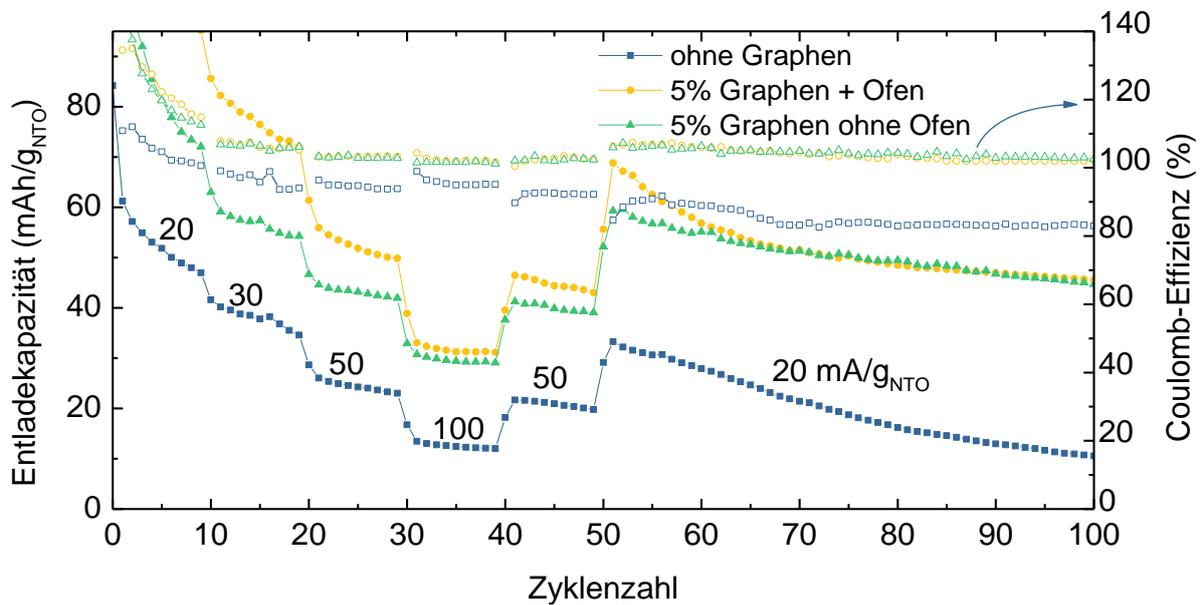


Abbildung 66: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/ 1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde trockenvermahlen, mit Graphen umgesetzt oder zusätzlich wärmebehandelt und anschließend beschichtet.

Optimierung No. 3: Nassvermahlung des NTO Pulvers

Die Trockenvermahlung ist eine einfache Technik zum Zerkleinern von Pulvern. Durch die starken mechanischen Kräfte beim Zusammenprall der Mahlkugeln untereinander oder mit der Becherwand werden die Partikel jedoch nicht nur zerbrochen, sondern unter Umständen auch wieder agglomeriert. Hinzu kommt, dass bei kleinen Partikeln durch das erhöhte Oberflächen- zu Volumenverhältnis Oberflächenladungen auftreten. Diese verursachen elektrostatische Anziehungen zwischen den Partikeln. Daher ist die Endfeinheit mit dieser Methode selbst bei idealen Bedingungen auf $1\ \mu\text{m}$ limitiert. Eine weitere Reduktion der Partikelgröße kann durch die Nassvermahlung erreicht werden. Das eingesetzte Dispersionsmedium verringert die Anziehung zwischen den Partikeln und verhindert damit die Agglomeration. Außerdem werden bei der Nassvermahlung kleinere Mahlkugeln mit 0,1-3 mm Durchmesser eingesetzt und das Volumen der Mahlkugeln wird erhöht. Dadurch werden neben dem hohen Energieeintrag durch den Zusammenprall zusätzlich starke Reibungen generiert. Für die effektive Nassvermahlung muss die Aufgabepartikelgröße mindestens dreimal kleiner als die Kugelgröße sein. Wichtig ist außerdem, dass beim Mahlen eine zähflüssige Konsistenz aus der Mischung der Kugeln mit dem Pulver und dem Dispersionsmedium entsteht, wie es in Abbildung 67 gezeigt ist. Hierfür wird der Mahlbecher mit 2/3 Kugeln und 1/3 Pulver gefüllt und die Menge des Dispersionsmediums an die gewünschte Konsistenz angepasst. Nach dem Mahlen muss die Probe von den Kugeln getrennt und getrocknet werden, was den Prozess aufwändiger als die Trockenvermahlung macht.^[196]



Abbildung 67: Mahlbecher mit Probe: 50 ml Edelstahlbecher mit 2 mm Edelstahlkugeln und NTO sowie Ethanol als Dispersionsmedium nach kurzem Mahlen.

Um die optimalen Parameter für die Nassvermahlung von NTO zu finden, wurde mit dem Unternehmen *Retsch* zusammengearbeitet. Dort wurde die Partikelgröße mittels Laserbeugung (*Microtrac, Sync*) bestimmt. Um Agglomerationen durch den Transport zu vermeiden, wurde das NTO zur Verfügung gestellt und die Vermahlung mit den vorgegebenen Parametern vor Ort durchgeführt. Als Dispersionsmedien wurden destilliertes Wasser und Ethanol verwendet. Die Drehgeschwindigkeit wurde auf 550 rpm gesetzt und die Mahldauer wurde variiert. Eine Mahldauer von 2 h stellte sich als das Optimum heraus. Die gemessenen Partikelgrößen sind in Tabelle 9 gegeben. Nach der Vermahlung mit Wasser lagen 90 % der Partikel unter 1,178, 50 % unter 0,522 und 10 % unter 0,251 μm . Dagegen lagen mit Ethanol als Dispersionsmedium 90 % der Partikel unter 0,874, 50 % unter 0,379 und 10 % unter 0,186 μm . Die Partikel konnten durch die Verwendung von Ethanol somit um 35 % kleiner vermahlen werden als mit Wasser. Daher wurde im Weiteren mit Ethanol gearbeitet.

Tabelle 9: Mittels Laserbeugung gemessene Partikelgrößen von NTO nach der Nassvermahlung in Wasser bzw. Ethanol für 2 h bei 550 rpm.

	Wasser	Ethanol
D ₉₀ (μm)	1,178	0,874
D ₅₀ (μm)	0,522	0,379
D ₁₀ (μm)	0,251	0,186

Die Morphologie des nassvermahlenden NTO wurde mittels REM untersucht (Abbildung 68). Zunächst fiel auf, dass die Partikelform deutlich glatter und weniger

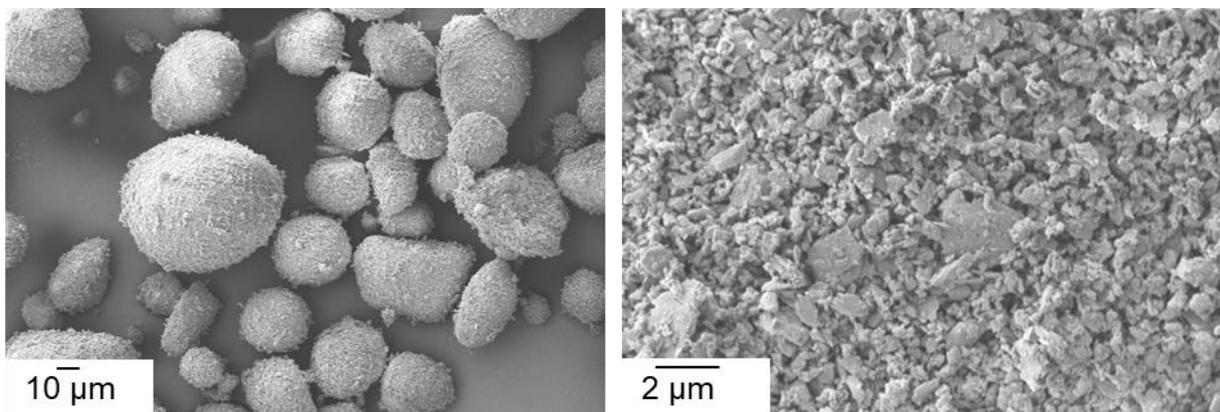


Abbildung 68: REM Aufnahmen des nassvermahlenden NTO Pulvers mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

bruchstückhaft ist. Dies wurde durch die starke Reibung bei der Nassvermahlung bedingt. Bei der Trockenvermahlung dagegen wurden die Partikel zerkleinert, indem sie durch Stöße auseinanderbrachen. Außerdem waren die Agglomerate kleiner als nach der Trockenvermahlung. Bei stärkerer Vergrößerung waren die einzelnen Partikel zu erkennen. Die optisch abschätzbaren Partikelgrößen waren in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laserbeugung.

Abbildung 69 zeigt die Ergebnisse des Ratentests mit nassvermahlenem NTO im Vergleich zu den Ergebnissen des trockenvermahlenen NTO. Die Coulomb-Effizienz wurde durch die Nassvermahlung deutlich verbessert. Sie blieb über 80 Zyklen stabil bei $100 \pm 1\%$ und sank erst anschließend langsam ab. Im Gegensatz dazu verlief die Coulomb-Effizienz bei dem trockenvermahlenen NTO bereits nach 10 Zyklen deutlich unter 100% und sank konstant weiter. Auch die Kapazität bei langsamen Stromraten wurde verbessert. Bei $20 \text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ war die Kapazität des nassvermahlenen NTOs beispielsweise um $20 \text{ mAh/g}_{\text{NTO}}$ höher als bei dem trockenvermahlenen. Dagegen konnte bei der höchsten Stromrate von $100 \text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ keine Verbesserung erreicht werden. Die Reduktion der Partikelgröße reichte folglich nicht aus, um die intrinsische Diffusionslimitierung auszugleichen.

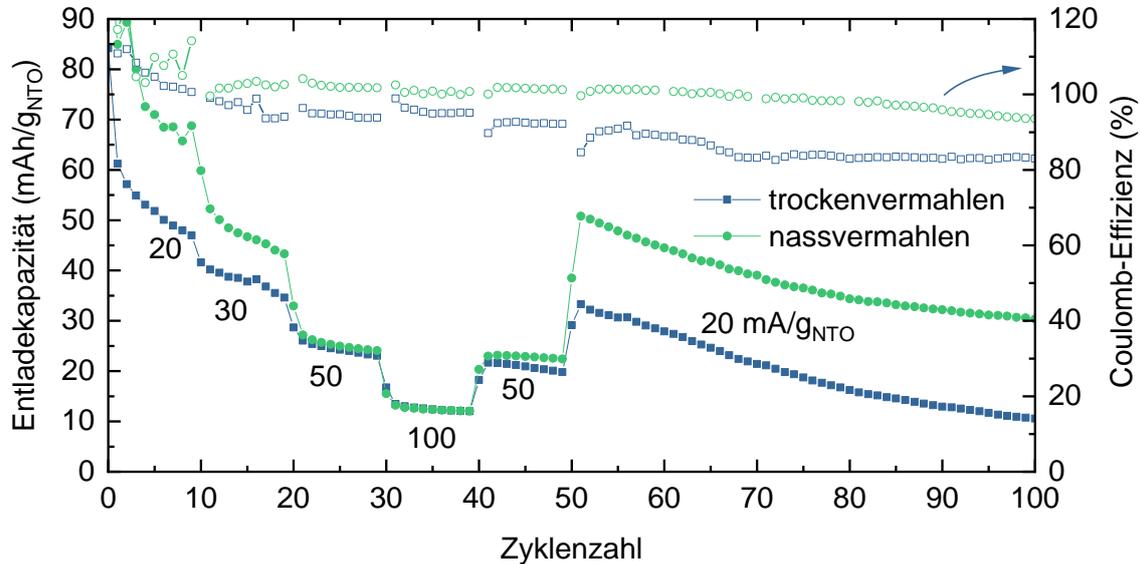


Abbildung 69: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde ohne Additive trockenvermahlen oder nassvermahlen und anschließend beschichtet.

Optimierung No. 4: Graphen als Additiv zur Nassvermahlung des NTO Pulvers

Um der Diffusionslimitierung entgegenzuwirken, wurde für die Nassvermahlung ebenfalls die Zugabe des Leitadditivs Graphen getestet. Hier wurden lediglich

4 Ergebnisse und Diskussion

Graphenanteile von 2,5, 5, und 10 % getestet, da höhere Anteile sich zuvor als ungeeignet herausgestellt hatten. Die Ergebnisse der Ratentests der drei verschiedenen Zusammensetzungen sind in Abbildung 70 gegeben. Die Coulomb-Effizienz der Anoden mit 2,5 und 5 % Graphen waren nach den ersten 10 Zyklen stabil bei $100\pm 1\%$. Dies stellte eine Verbesserung gegenüber dem nassvermahlene NTO ohne Graphen dar. Die Anode mit 10 % Graphen zeigte dagegen einen sehr instabilen Verlauf. Die Coulomb-Effizienz sank bei hohen Raten auf 80 % und stieg erst bei der finalen Stromrate von $20\text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ langsam wieder auf 100 %. Wie bei den trockenvermahlene Proben mit Graphen war auffällig, dass die Kapazität in den ersten Zyklen höher als die theoretische Kapazität von NTO war. Insgesamt erreichte die Anode mit 5 % Graphen die höchste Kapazität. Bei $100\text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ wurden $44\text{ mAh/g}_{\text{NTO}}$ gemessen und bei der finalen Stromrate von $20\text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ wurden $78\text{ mAh/g}_{\text{NTO}}$ erreicht. Zwar sank die Kapazität anschließend wieder leicht ab, dennoch waren dies bisher die besten Ergebnisse des Ratentests.

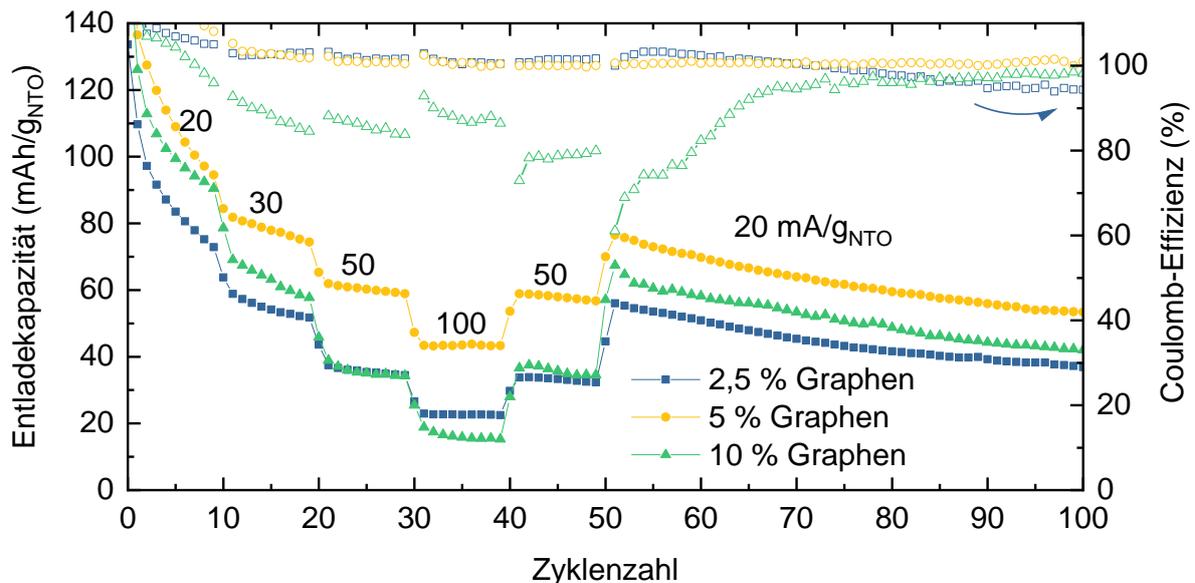


Abbildung 70: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl_2 / 0,4 M AlCl_3 /0,2 M $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ / 1,6 M $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde nach Zugabe der angegebenen Menge Graphen nassvermahlen und anschließend beschichtet.

Ob das Verhalten wie zuvor bei dem trockenvermahlene NTO durch eine Wärmebehandlung weiter gesteigert werden kann, wurde im Folgenden untersucht (Abbildung 71). Die Coulomb-Effizienz verlief ähnlich stabil wie bei dem Test ohne Wärmebehandlung. Bei der Anode mit 10 % Graphen konnte sie leicht verbessert werden, sodass sie erst nach 50 Zyklen deutlich unter 100 % sank. Die Kapazität war dagegen deutlich niedriger als ohne die Wärmebehandlung. Die Kapazität der Anoden

mit 2,5 bzw. 5 % Graphen verlief zwar stabil, aber niedrig. Bei 100 mA/g_{NTO} wurden lediglich 3 mAh/g_{NTO} gemessen und nach Durchlaufen des Tests bei 20 mA/g_{NTO} wurden 30 bzw. 25 mAh/g_{NTO} gemessen. Diese Werte waren sogar niedriger als bei der Messung mit dem trockenvermahlenden NTO ohne Additiv (vgl. Abbildung 63). Einzig die Probe mit 10 % Graphen zeigte einen besseren Verlauf mit höherer Kapazität als ohne die Wärmebehandlung. Zusammenfassend wurde somit mit dem nassvermahlenden NTO mit 5 % Graphen ohne Wärmebehandlung die beste elektrochemische Leistung erreicht.

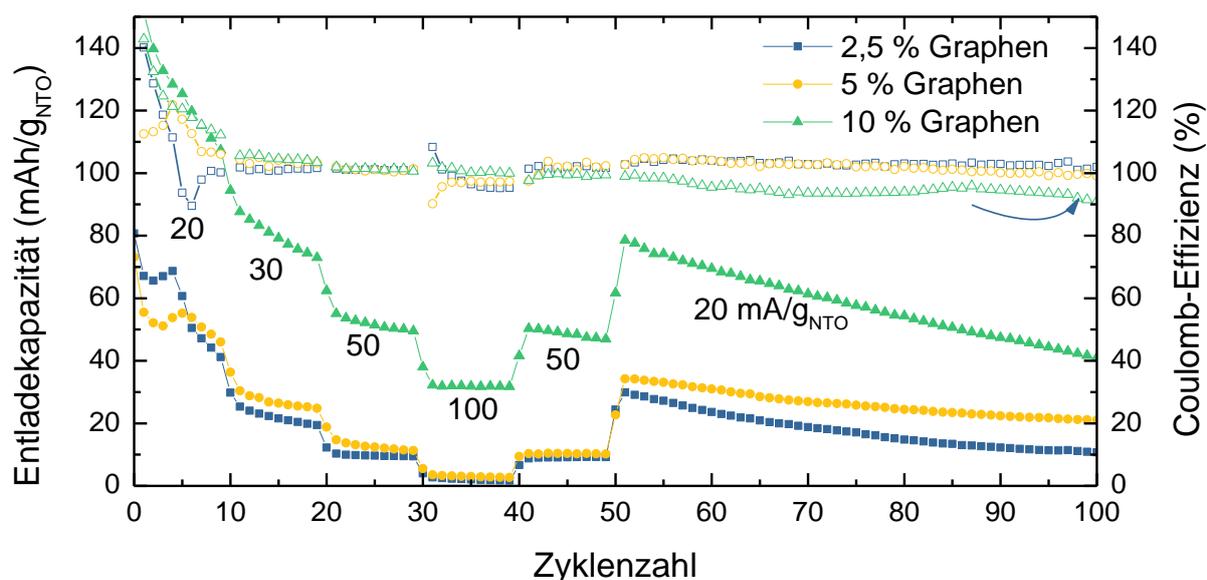


Abbildung 71: Ratentest von Halbzellen mit Mg gegen NTO bei Stromraten von 20-100 mA/g_{NTO} in 0,4 M MgCl₂/0,4 M AlCl₃/0,2 M Mg(CF₃SO₃)₂/1,6 M Li(CF₃SO₃) in DME im Spannungsbereich 0,01-1,8 V. Das NTO wurde nach Zugabe der angegebenen Menge Graphen nassvermahlen, unter N₂-Atmosphäre auf 500 °C erhitzt und anschließend beschichtet.

Abschließend sollte sichergestellt werden, dass die Struktur des NTO durch die Behandlungen in der Kugelmühle nicht verändert wurde oder ein starker Abrieb der Mahlgefäße die Probe kontaminiert hat. Hierfür wurden XRD Spektren der verschiedenen Proben aufgenommen (Abbildung 72). In den Spektren aller Proben konnten die gleichen Reflexe indiziert werden wie in dem Spektrum des unbehandelten NTO (vgl. Abbildung 60). Auffällig war, dass die drei behandelten Proben die gleichen Reflexe und Intensitätsverhältnisse zeigten. Im Vergleich zu dem trockenvermahlenden NTO hatte das nassvermahlene NTO ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Dies war ein Hinweis auf die kleinere Partikelgröße des nassvermahlenden NTOs. Es wurden keine Verunreinigungen durch zusätzliche Reflexe festgestellt. Die Intensitätsverhältnisse der vorhandenen Reflexe hatten sich jedoch im Vergleich zu dem unbehandelten NTO verändert. Dies deutete auf Textureffekte hin, bei denen sich

die Kristalle innerhalb des NTO in Vorzugsrichtungen orientierten. Die Vorzugsrichtungen entsprechen den Reflexen mit erhöhter Intensität. Die Kristallstruktur wird hierdurch jedoch nicht verändert.

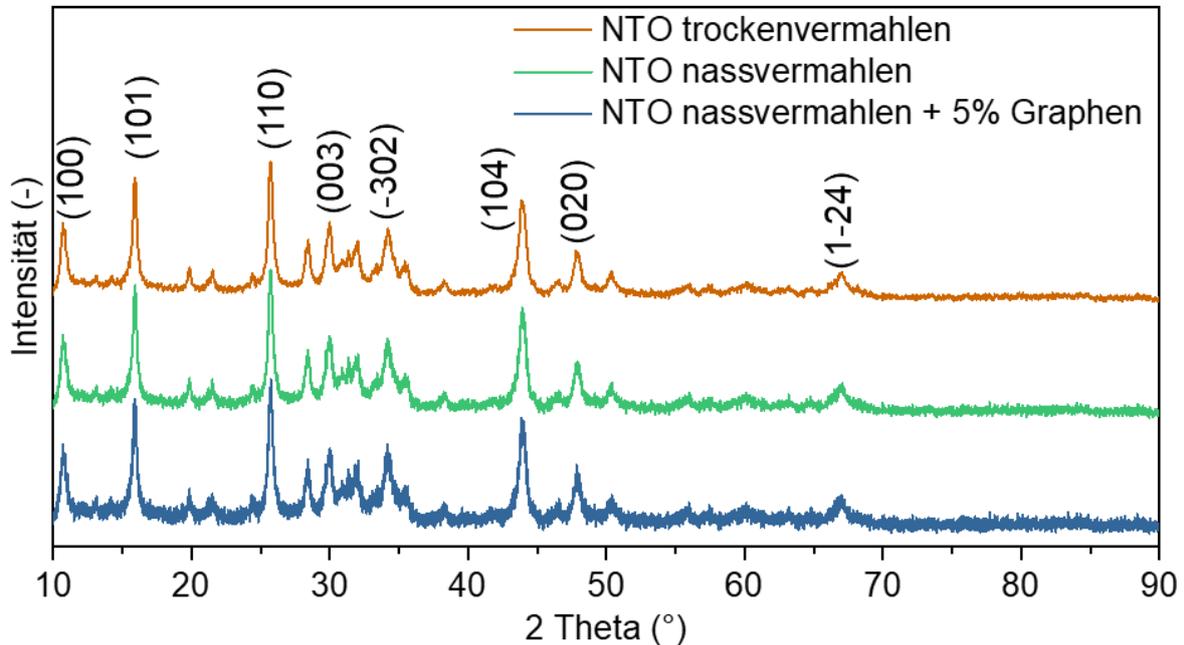


Abbildung 72: XRD Spektren des NTO Pulvers nach unterschiedlichen Behandlungen in der Kugelmühle.

Ergänzend wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtungen mit den unterschiedlich bearbeiteten NTO Pulvern angefertigt. Aus dem Vergleich in Abbildung 73 geht der Effekt der unterschiedlichen Partikelgrößen deutlich hervor. Die NTO Partikel der Trockenvermahlung waren deutlich in der Beschichtung zu erkennen. Zudem war die Beschichtung rau und rissig. Dagegen waren die Partikel des

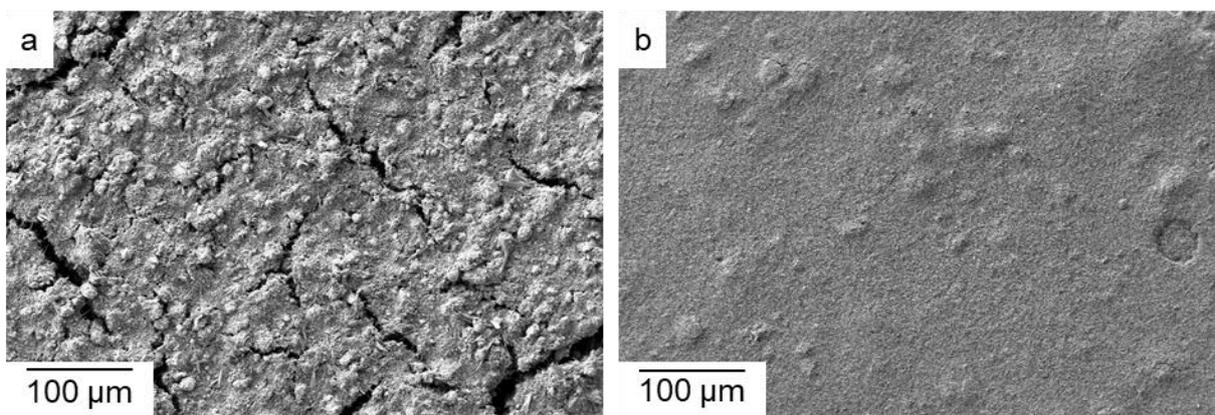


Abbildung 73: REM Aufnahmen der Beschichtungen mit a: trockenvermahlenem und b: nassvermahlenem NTO.

nassvermahlenen NTO kaum in der Beschichtung zu erkennen. Die Oberfläche war ebenmäßig und es waren nur wenige größere Partikel oder Agglomerate in der Beschichtung sichtbar.

Zusammenfassung zu Anoden mit NTO als Aktivmaterial

Insgesamt konnte die elektrochemische Leistung von kommerziell erhältlichem NTO gegen Mg deutlich verbessert werden. Dies wurde mittels Partikelgrößenreduktion durch die Behandlung in einer Kugelmühle erreicht. Zunächst wurde das Pulver trockenvermahlen, was die Kapazität und die Zellstabilität deutlich verbesserte. Für eine weitere Steigerung wurden unterschiedliche Mengen an Graphen als Leitadditiv hinzugegeben. Mit 5 % Graphen und einer zusätzlichen Wärmebehandlung wurde das beste Ergebnis erreicht. Zusätzlich wurde das NTO nassvermahlen. Hierdurch wurde die Partikelgröße weiter reduziert und die Kapazität konnte gegenüber dem trockenvermahlenden NTO verbessert werden. Die Zugabe von 5 % Graphen zu dem nassvermahlenden NTO hat insgesamt zu der besten Leistung geführt. Eine zusätzliche Wärmebehandlung konnte dies nicht weiter verbessern. Diese Studie soll als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zu NTO in Mg Batterien dienen.

5 Experimenteller Teil

Die Synthese von Rieke Mg, die Fertigung der Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg als Aktivmaterial, die Fertigung der gepressten Anoden aus Mg Pulver, die Herstellung des Elektrolyten und der Zellbau erfolgten in einer Glovebox der Firma *MBraun* vom Typ *Labmaster pro* mit Argon als Inertgas ($O_2 < 0,1$ ppm, $H_2O < 0,1$ ppm).

5.1 Fertigung der Anoden

5.1.1 Anoden mit Rieke Mg als Aktivmaterial

Synthese von Rieke Mg

Die Synthese, Lagerung und Handhabung des hochreaktiven Mg Pulvers erfolgte ausschließlich in einer mit Argon befüllten Glovebox. Alle Chemikalien wurden nach Erhalt in die Glovebox eingeschleust und ohne weitere Vorbehandlung verwendet. $MgCl_2$, Naphthalin, trockenes Tetrahydrofuran (THF) und Lithium wurden von *Sigma Aldrich* bezogen. Rieke Mg wurde durch die Reduktion von $MgCl_2$ mittels Naphthalin als Elektronenüberträger in Anlehnung an die Literatur bei Raumtemperatur synthetisiert.^[191] Dafür wurde Lithiumnaphthalin stöchiometrisch eingesetzt. Zunächst wurde Naphthalin (9,2 g, 72 mmol) unter Rühren in 50 ml trockenem THF gelöst, anschließend wurde poliertes Lithium (0,5 g, 72 mmol) hinzugefügt. Nach 2 h wurde $MgCl_2$ (0,5 Äquivalente, 3,4 g, 36 mmol) unter starkem Rühren langsam zugefügt, da die Reduktion exotherm verläuft. Insgesamt wurde die Reaktionslösung für 24 h gerührt. Das entstandene Mg Pulver wurde anschließend mit 200 ml THF und 200 ml Diethylether über eine Fritte (Porosität 4, Porendurchmesser 10-16 μm) gewaschen und mit frischem THF für weitere 2 h gerührt. Daraufhin wurde das Pulver erneut gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 700 mg des finalen Pulvers erhalten. Mittels ICP-OES wurde die Abwesenheit von Lithium bestätigt und mittels XRD wurde die reine Kristallstruktur nachgewiesen. REM wurde zur optischen Charakterisierung verwendet und XPS zur chemischen Charakterisierung der Oberfläche.

Kommerzielles Mg

Ergänzend wurde kommerzielles Mg (*Alfa*, -325 mesh, 99,8 %) untersucht. Dieses wurde ohne weitere Behandlungen verwendet.

Herstellung der gepressten Rieke Mg Anoden

Die Herstellung der gepressten Mg Anoden erfolgte mittels einer Laborpresse (*YLJ-15L, MTI*) unter Schutzatmosphäre in der Glovebox. Es wurden Presswerkzeuge mit 12 mm Innendurchmesser verwendet. Pro Pellet wurden 100-150 mg des Pulvers eingewogen und mit definiertem Druck (13,8, 55,1 oder 96,5 MPa) gepresst. Es wurde sowohl Rieke Mg als auch das kommerzielle Mg verwendet. Anschließend wurden die Pellets direkt in *Swagelok*-Zellen gegen SPAN verbaut.

Herstellung der Anodenbeschichtungen mit Rieke Mg

Rieke Mg konnte nicht mit dem konventionellen PVDF Binder beschichtet werden. Daher wurde PAN als Binder verwendet. Zunächst wurde PAN unter Rühren über Nacht in trockenem Dimethylformamid (DMF) dispergiert ($m_{\text{PAN}}:m_{\text{DMF}} 1:3$). Anschließend wurde das Leitruß (*Timical, Super C65*) und das Rieke Mg mit der Dispersion in einen Becher gegeben. Das Massenverhältnis betrug 80:10:10 (Mg:PVDF:Leitruß). Der Becher wurde luftdicht verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. In einem Mischer von *Thinky (ARE-310)* wurde die Mischung für zweimal 7 min bei 2000 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Anschließend wurde der Becher wieder in die Glovebox eingeschleust. Der generierte Schlicker wurde mit einem Rakel von Hand auf Edelstahlfolie beschichtet. Der Rakel wurde auf eine Spaltbreite von 200 μm eingestellt. Nachdem die Beschichtung getrocknet war, wurde sie mit einem Locheisen mit 12 mm Durchmesser zu Elektroden ausgestanzt und in Zellen verbaut. Alternativ wurde zusätzlich eine Wärmebehandlung durchgeführt. Hierfür wurde die Beschichtung in der Glovebox in ein verschließbares Glasrohr gegeben. Dieses wurde ausgeschleust und in einen Rohrofen (*Nabertherm, Typ RT-50*) transferiert. Es wurde unter Ar-Strom für 1 h auf 300 °C erhitzt. Anschließend wurde die Beschichtung in dem Rohr wieder in die Glovebox eingeschleust. Es wurden 12 mm Elektroden mit einem Locheisen ausgestanzt und in Zellen verbaut.

Herstellung der Anodenbeschichtungen mit kommerziellem Mg

Mit dem kommerziellen Mg Pulver konnte PVDF als Binder verwendet werden. Obwohl das Mg Pulver durch den Lieferanten unter Luft gelagert wurde, wurde die Beschichtung wie mit Rieke Mg unter Schutzgas gefertigt. Hierfür wurde zunächst PVDF unter Rühren über Nacht in trockenem DMF dispergiert ($m_{\text{PVDF}}:m_{\text{DMF}} 1:3$). Anschließend wurde das Leitruß (*Timical, Super C65*) und das Rieke Mg mit dem

Massenverhältnis 80:10:10 (Mg:PVDF:Leitruß) zusammen mit der Dispersion in einen Becher gegeben. Der Becher wurde luftdicht verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. Die Mischung wurde mit einem Mischer von *Thinky (ARE-310)* für zweimal 7 min bei 2000 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Anschließend wurde die Mischung wieder in die Glovebox eingeschleust und von Hand mit einem Rakel auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Aluminiumfolie aufgetragen. Der Rakel wurde auf eine Spaltbreite von 200 µm eingestellt. Nachdem die Beschichtung getrocknet war, wurde sie mit einem Locheisen mit 12 mm Durchmesser zu Elektroden ausgestanzt und in Zellen verbaut.

5.1.2 Anoden mit LTO als Aktivmaterial

Synthese von LTO

Die Synthese des verwendeten LTO Pulvers wurde von Frau E. Buch durch eine Feststoffreaktion am *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* durchgeführt. Hierfür wurden Li_2CO_3 und TiO_2 stöchiometrisch in Isopropylalkohol gemischt und getrocknet. Die Mischung wurde anschließend in zwei Schritten kalziniert: zunächst für 8 h bei 400 °C und dann für 12 h bei 800 °C. Final wurde das erhaltene Pulver erneut in Isopropylalkohol dispergiert und in einem *Attritor* für 6 h bei 1000 rpm zerkleinert.

Herstellung der Anodenbeschichtungen mit LTO

Das erhaltene Material wurde ohne weitere Behandlung verwendet. Für die Beschichtungen wurden LTO, PVDF und Leitruß (*Timical, Super C65*) in einem Massenverhältnis von 80:10:10 eingesetzt. Hierfür wurde zunächst PVDF unter Rühren über Nacht in NMP dispergiert ($m_{\text{PVDF}}:m_{\text{NMP}}$ 1:2). Anschließend wurde der Leitruß für 7 min bei 2000 Umdrehungen pro Minute mit einem Mischer von *Thinky (ARE-310)* in der Dispersion homogenisiert. Im Anschluss wurde LTO hinzugefügt und für weitere 7 min gemischt, um einen homogenen Schlicker zu erhalten. Diese wurde mit einem Filmziehgerät (*Erichson, Typ Coatmaster 510*) auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Kupfer- oder Aluminiumfolie aufgetragen. Dabei wurde die Stromabnehmerfolie auf der temperierbaren Vakuumplatte (*Heizmodul der Firma JUMO, Typ LR 316*) mittels Unterdruck fixiert und auf 40 °C geheizt. Der Rakel wurde auf eine Spaltbreite von 300 µm eingestellt. Nachdem die Beschichtung getrocknet war, wurde sie final bei 60 °C in einem Trockenofen über Nacht getrocknet, um das NMP vollständig zu entfernen. Zur Verwendung in der Zelle wurden Elektroden mit

einem Durchmesser von 12 mm mithilfe einer Elektrodenstanze (*Lochzange Senior, TAMA*) ausgestanzt. Die so hergestellten Elektroden wiesen ein durchschnittliches Flächengewicht von $6,8 \text{ mg}_{\text{LTO}}/\text{cm}^2$ bzw. eine durchschnittliche Flächenkapazität von $1,2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ auf. In Halbzellen gegen Mg dienten diese Elektroden als Kathoden. Nach der Beladung mit Mg^{2+} dienten sie als Anoden in Vollzellen gegen SPAN. Ergänzend wurde kommerziell erhältliches LTO (*Sigma Aldrich, < 200 nm, > 99 %*) untersucht. Vor der Verwendung wurden Agglomerate entfernt, indem das Pulver unter $40 \mu\text{m}$ gesiebt wurde (*Retsch Gewebesieb*). Die Beschichtung hiermit wurde wie für das synthetisierte LTO beschrieben durchgeführt.

5.1.3 Anoden mit NTO als Aktivmaterial

Das erworbene NTO (*Sigma Aldrich, -200 mesh*) wurde entweder unbehandelt, mechanisch zerkleinert oder mit Graphen vermischt in Beschichtungen verwendet.

Zerkleinerung von NTO

Zur Zerkleinerung von NTO wurde eine Kugelmühle (*Retsch, PM100*) mit einem 50 ml Edelstahlmahlbecher verwendet. Zur Trockenvermahlung wurden 10 Edelstahlkugeln mit 10 mm Durchmesser verwendet. Es wurden 5 g NTO verwendet, um den Mahlbecher ausreichend zu füllen. Die absolute Mahldauer betrug 4 h bei 400 rpm. Dabei wurde zum Abkühlen nach jeweils 20 min eine Pause von 10 min eingelegt. Anschließend wurde jeweils die Drehrichtung geändert, um das Anbacken der Probe an die Becherwand zu verhindern. Das zerkleinerte Pulver wurde unter $40 \mu\text{m}$ gesiebt (*Retsch Gewebesieb*), um eventuell entstandene Agglomerate zu entfernen. Die Nassvermahlung wurde in demselben 50 ml Edelstahlbecher mit 2 mm Edelstahlkugeln durchgeführt. Als Dispersionsmedium wurde entweder Wasser oder Ethanol verwendet. Für einen Mahlgang wurden 15 g NTO, 130 g Mahlkugeln und 18 ml Dispersionsmedium verwendet. Wahlweise wurde an dieser Stelle außerdem ein definierter Anteil Graphen (*IoLiTec, 2 nm, 99,5 %*) hinzugefügt. Die absolute Mahldauer betrug 2 h bei 550 rpm. Zum Abkühlen wurde nach jeweils 15 min eine Pause von 5 min eingelegt und die Drehrichtung geändert. Die erhaltene Masse wurde über einem Sieb mit einer Maschengröße von 1 mm gewaschen, um das NTO Pulver von den Kugeln zu trennen. Das Dispersionsmedium wurde über Nacht bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockenofen entfernt. Anschließend wurde das Pulver gemörsert und unter $40 \mu\text{m}$ gesiebt (*Retsch Gewebesieb*), um größere Agglomerate zu entfernen.

Die Wärmebehandlung wurde in einem Rohrofen (*Carbolite Gero*) unter N₂-Strom durchgeführt. Die Temperatur wurde mit 2 °/min auf 500 °C erhöht und für 5 h gehalten.

Herstellung der Anodenbeschichtungen mit NTO

Für die Beschichtung wurde PVDF als Binder unter Rühren über Nacht in NMP dispergiert (m_{PVDF}:m_{NMP} 1:2). Anschließend wurden NTO, Leitruß und NMP nach dem Massenverhältnis 80:10:10 hinzugegeben. Alles wurde in einem Mischer von *Thinky (ARE-310)* für zweimal 7 min bei 2000 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Der entstandene Schlicker wurde anschließend mit einem Filmziehgerät (*Erichson, Typ Coatmaster 510*) auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Stromabnehmerfolie aus Aluminium aufgetragen und mittels Rakeltechnik beschichtet. Die Spaltbreite des Rakels wurde auf 300 µm eingestellt und die Vakuumpalte wurde auf 60 °C geheizt (*Heizmodul des Herstellers JUMO, Typ LR 316*). Nachdem die Beschichtung getrocknet war, wurde sie final in einem Trockenofen bei 60 °C über Nacht getrocknet, um restliches NMP zu entfernen. Für die elektrochemische Charakterisierung wurden Elektroden mit einer Elektrodenstanze (*Lochzange Senior, TAMA*) auf einen Durchmesser von 12 mm ausgestanzt.

5.2 Fertigung der Kathoden

5.2.1 Synthese von SPAN

Partikuläres PAN (*Sigma Aldrich*) wurde in einem Massenverhältnis von etwa 1:10 mit Schwefel in einem Ofenrohr aus Quarzglas gemischt. Das Ofenrohr wurde dreimal vorsichtig evakuiert und mit Argon belüftet, um eine inerte Atmosphäre zu generieren. Anschließend wurde es in einem Ölbad auf 150 °C erwärmt, bis der Schwefel geschmolzen war. Weiterer Schwefel wurde hinzugefügt, bis das Rohr zu 2/3 mit flüssigem Schwefel gefüllt war. Nach dem Abkühlen wurde es in einen Rohrofen (*Nabertherm, Typ RT-50*) transferiert. Dort wurde es unter N₂-Strom innerhalb von 30 min auf 150 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 2 h auf 550 °C erhöht und 5 h gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt aus dem Ofenrohr herausgeschmolzen. Mittels Soxhlet-Extraktion wurde der überschüssige elementare Schwefel mit Toluol bei

150 °C für zwei Tage von der Probe entfernt. Daraufhin wurde das gereinigte SPAN zerkleinert und über Nacht unter Vakuum getrocknet.

Die Charakterisierung mittels Elementaranalyse ergab folgende Werte: H: 1,05 Gew.%; C: 44,08 Gew.%; N: 13,66 Gew.%; S: 38,32 Gew.%.

3.2.2 Herstellung der Kathodenbeschichtungen mit SPAN

Zur Herstellung des Kathodenschlickers wurde das SPAN gemörsert und auf eine Partikelgröße kleiner als 63 µm gesiebt (Gewebesieb und Siebturm *AS 200 BASIC* der Firma *Retsch*). Zunächst wurde der polymere Binder PVDF in NMP unter Rühren dispergiert (m_{PVDF}:m_{NMP} 1:10). Als zweiter Schritt wurde das SPAN und Leitruß (*Timical, Super C65*) hinzugefügt. Die Homogenisierung erfolgte mit einem Mischer von *Thinky (ARE-310)* bei 2000 Umdrehungen pro Minute für 7 min. Das Massenverhältnis für alle Dispersionen betrug m_{SPAN}:m_{Leitruß}:m_{PVDF} 70:15:15.

Aufgrund der korrosiven Eigenschaften der verwendeten Elektrolyte wurde statt der konventionellen Aluminiumfolie Graphitfolie als Stromabnehmer verwendet. Diese weist ein inhomogenes Flächengewicht auf. Daher wurden zunächst Plättchen mit einem Durchmesser von 12 mm aus der Folie ausgestanzt und das Gewicht vor und nach dem Beschichten bestimmt. Die Beschichtung erfolgte mit einem Rotationsbeschichter (*WS-650-23, Laurell*). Dazu wurde der Schlicker mit einer Spritze aufgenommen und ein Tropfen auf das Graphitplättchen gegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 1950 rpm und wurde für 30 s gehalten. Anschließend wurde das Lösemittel in der Beschichtung für 3 h bei 60 °C abgedampft und die Elektroden wurden final in einem Trockenofen bei 60 °C über Nacht getrocknet. Die verwendeten Kathoden wiesen ein durchschnittliches Flächengewicht von 0,6 mgs/cm² bzw. eine durchschnittliche Flächenkapazität von 1 mAh/cm² auf.

5.3 Herstellung der Elektrolyten

5.3.1 BH₄-basierter Elektrolyt

Der BH₄-basierte Elektrolyt für die Anoden mit Rieke Mg wurde in einer mit Ar gefüllten Glovebox hergestellt. 0,1 M Mg(BH₄)₂ und 1,5 M LiBH₄ (*Sigma Aldrich*) wurden in trockenem DME (*Sigma Aldrich*) gelöst. Dafür wurden 0,032 g Mg(BH₄)₂ und 0,198 g LiBH₄ in 6 ml Diglyme über Nacht gerührt und anschließend mit einem Spritzenfilter

filtriert. Die Lösung wurde vor der Verwendung mindestens über Nacht über aktiviertem Molekularsieb (3Å) gelagert.

5.3.2 Triflat-basierter Elektrolyt

Der Triflat-basierte Elektrolyt (0,2 M MgOTf – 0,4 M MgCl₂ – 0,4 M AlCl₃ – 1,6 M LiOTf in DME) wurde in einer mit Ar gefüllten Glovebox hergestellt: 0,32 g Mg(CF₃SO₃)₂ wurden in 5 ml trockenem DME gelöst. Anschließend wurden 0,19 g wasserfreies MgCl₂ hinzugegeben und danach wurden 0,27 g AlCl₃ und 1,2 g Li(CF₃SO₃) langsam hinzugefügt. Um eine klare Lösung zu erhalten, wurde alles bei Raumtemperatur für 12 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Mg Pulver gerührt, um Wasser zu entfernen. Nach 30 min wurde die Lösung mit einem Spritzenfilter filtriert und konnte direkt verwendet werden.

5.4 Verwendete Charakterisierungsmethoden

5.4.1 Materialspezifische Charakterisierung

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der quantitativen chemischen Zusammensetzung wurden Elementaranalysen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart in Auftrag gegeben und von Frau B. Förtsch gemessen. Die Proben wurden als homogenisiertes Pulver abgegeben. Bei der Messung wurden die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM Aufnahmen zur Untersuchung der Morphologie der Materialien wurden an den *Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung* (DITF) in Denkendorf in Auftrag gegeben und von Herrn U. Hageroth gemessen. Bei dem verwendeten Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop handelte es sich um das Gerät *Auriga* der Firma *Zeiss*.

Die Messung von luftempfindlichen Proben wurde von Herrn B. Fenk im Nanostrukturlabor des *Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung* (MPI-FKF) durchgeführt. Die Messung erfolgte an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop der Firma *Zeiss* (*Merlin*).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Messung der qualitativen chemischen Zusammensetzung der Materialien wurde an den DITF in Auftrag gegeben und von Herrn U. Hageroth gemessen. Bei dem verwendeten EDX Detektor handelte es sich um den *INCA Snergy XMax 50* Detektor der Firma *Oxford Instruments*, welches in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (*Auriga, Zeiss*) integriert war.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Ermittlung der chemischen Bindungsverhältnisse sowie der chemischen Zusammensetzung wurden Messungen am MPI-FKF bei Frau K. Müller in Auftrag gegeben. Für die Messung luftempfindlicher Proben wurde eine Transferbox genutzt. Das Gerät (*Axis Ultra system, Kratos Analytical Ltd.*) war mit einer monochromatischen Al K α -Quelle ausgestattet. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 80 eV und die Detailspektren mit 20 eV aufgenommen. Mittels der *CasaXPS* Software wurden die Daten über Gauss-Lorentz-Funktionen angenähert. Zur Kalibrierung wurde für alle Spektren das C1s Signal bei 284,8 eV verwendet.^[197]

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Kristallstruktur und die Reinheit des synthetisierten Rieke Mg wurden mittels XRD bestimmt. Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart von Frau C. Liang durchgeführt. Dabei wurde ein *Stoe Stadi P* der Firma *Stoe GmbH&Cie* mit einer Molybden Quelle ($\lambda=70.93$ pm) verwendet. Die Messungen von LTO und NTO wurden am Lehrstuhl für Materialphysik in Zusammenarbeit mit Y. Joshi durchgeführt. Die Proben wurden an einem Gerät der Firma *Siemens (D5000)* mit Cu-K α Strahlung gemessen.

N₂-Adsorption

Die spezifische Oberfläche des synthetisierten Rieke Mg sowie der gepressten Anoden wurde mit dem *Autosorb-1* von *Quantachrome* bei 77 K von F. Ziegler gemessen. Alle Proben wurden vor der Gasadsorption für 16 h bei 150 °C unter Vakuum entgast. Anschließend erfolgte die Auswertung der Daten mit der Software *ASiQwin* anhand des Modells von *Brunauer, Emmett und Teller* (BET).

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

ICP-OES wurde zur Bestimmung der Reinheit des synthetisierten Rieke Mg sowie zur *post mortem* Charakterisierung der LTO-Beschichtungen verwendet. Rieke Mg wurde in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ aufgelöst. Für die abgekratzten LTO Beschichtungen wurde die vollständige Auflösung durch eine zusätzliche Mikrowellenbehandlung (MARS 6, CEM, max. 800 W) erreicht. Hierbei wurde die Probe innerhalb von 30 min auf 200 °C erhitzt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Die Messung erfolgte mit Hilfe von J. Groos an einem *SPECTRO ARCOS FH16* Spektrometer mit der Software *Smart Analyzer Vision 4.02.0834*. Mg wurde bei $\lambda=285.213$ nm gemessen (Untergrund 285.130-285.156 und 285.312-285.332 nm); Ti wurde bei $\lambda=334.941$ nm gemessen (Untergrund 334.808-334.846 und 335.033-335.078 nm). Als Kalibrationsstandards wurden Lösungen mit 0 mg/L, 0,1 mg/L, 1 mg/L und 5 mg/L verwendet.

5.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Zusammensetzen der Zellen

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden die hergestellten Materialien in Prototypenzellen verbaut. Der Zusammenbau erfolgte in einer mit Ar gefüllten Glovebox.

Für Messungen mit nur zwei Elektroden wurden *Swagelok*-Zellen mit einem Innendurchmesser von 13 mm verwendet. Der Innenraum wurde mit einer 125 μm dicken Folie aus Mylar isoliert. Zunächst wurde der Anodenstempel in die Zelle eingesetzt und fest verschraubt. Anschließend wurden die Anode und daraufhin zwei Separatoren aus Glasfaser (\varnothing 12,5 mm, *Whatman*) eingefügt. Die Separatoren wurden mit 150 μl Elektrolyt benetzt. Zuletzt wurde die Kathode, der Kathodenstempel und eine Feder eingesetzt und die Zelle verschlossen. Nach Durchlaufen des elektrochemischen Tests wurden die Zellen auseinandergelöst und nach gründlichem Säubern wiederverwendet. Sollte eine anschließende Charakterisierung der Zellbestandteile erfolgen, wurde die Zelle in der Glovebox geöffnet und die benötigten Komponenten entnommen.

Für Messungen mit Referenz wurden *PAT-Zellen* aus Edelstahl des Herstellers *EL-CELL* verwendet. In den Zellboden wurde zunächst der untere Stempel (Höhenkennzahl: 300) eingesetzt. Hierauf wurde die Kathode mittig platziert. Danach wurde ein Glasfaserseparator mit Polypropylen Isolierhülle und Mg-Referenz eingesetzt und mit 120 μl Elektrolyt benetzt. Zum Schluss wurde die Anode mittig auf

dem Separator platziert und mit dem oberen Stempel fixiert. Die Zelle wurde mit dem Deckel geschlossen.

Galvanostatische Zyklisierung

Die galvanostatische Zyklisierung für Zyklentests oder Ratentests wurde an einem Batterieprüfstand von *BaSyTec (CTS LAB)* mit der dazugehörigen Software durchgeführt. Die Auswertung erfolgte ebenfalls mit dieser Software. Für diese elektrochemischen Tests wurden 2-Elektroden-*Swagelok*-Zellen verwendet. Für die galvanostatische Zyklisierung von LTO-SPAN Vollzellen wurden 3-Elektroden-Zellen (*PAT-Zellen* des Herstellers *EL-CELL*) mit Mg Referenz verwendet. Die Messung wurde an einem Potentiostaten von *BioLogic (VMP3)* mit der dazugehörigen Software *EC-Lab* durchgeführt. Für die Auswertung wurde ebenfalls diese Software genutzt. Alle verwendeten Prüfpläne sind im Anhang aufgeführt.

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Messung von CVs wurde an einem Potentiostaten von *BioLogic (VMP3)* mit der dazugehörigen Software *EC-Lab* durchgeführt. Für die Auswertung wurde ebenfalls diese Software genutzt. Diese Messungen benötigen eine Referenzelektrode, weshalb *PAT-Zellen* von *EL-CELL* mit Mg Referenz verwendet wurden.

Impedanzspektroskopie

Messungen der Impedanzspektroskopie wurden an einem Potentiostaten von *BioLogic (VMP3)* mit der dazugehörigen Software *EC-Lab* durchgeführt. Die Auswertung sowie die Annäherung der Messwerte durch Ausgleichskurven erfolgten ebenfalls mit dieser Software. Für die Tests wurden *Swagelok*-Zellen verwendet.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Anoden für Mg-S-Zellen hergestellt, charakterisiert und optimiert.

Zunächst wurden Anoden aus gepresstem, nanopartikulärem und hochreaktivem Mg Pulver gefertigt („Rieke Mg“). Die Synthese nach *Rieke* wurde optimiert und das erhaltene Pulver wurde mittels REM, XPS, XRD und ICP-OES charakterisiert. Die gepressten Anoden wurden mit unterschiedlichem Druck hergestellt (13,8, 55,1 und 96,5 MPa). Die entstandene Oberfläche wurde mittels REM und N₂-Adsorption untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde kommerziell erhältlich Mg Pulver ebenfalls charakterisiert und zu Anoden gepresst. Es konnte herausgefunden werden, dass die Oberfläche der Anoden von der Art des Mg Pulvers und dem Pressdruck abhängt. Mit wachsender Oberfläche sinkt außerdem die Impedanz und die Kapazität steigt. In dem gewählten dualen Mg²⁺/Li⁺ Elektrolytsystem auf Basis von Borhydriden in DME wurden mit den gepressten Anoden aus Rieke Mg gegen SPAN Kathoden hervorragende Kapazitäten und Ratenstabilitäten gemessen. Im Vergleich zu den gepressten Anoden aus kommerziellem Mg waren die Anoden aus Rieke Mg diesen deutlich überlegen. Es wurde versucht, die Oberfläche der Anoden weiter zu vergrößern und damit die elektrochemischen Eigenschaften weiter zu verbessern. Hierzu wurde Graphit zu der Synthese von Rieke Mg gegeben. Dies war nicht erfolgreich, da der Graphit agglomerierte und die Hohlräume in den gepressten Anoden verschloss. Damit verringerte er die Oberfläche und reduzierte zusätzlich die mechanische Stabilität der Anode. Ergänzend wurde gemessen, ob Li⁺ aus dem Elektrolyten in den Graphit-Stromabnehmer der Kathode interkaliert. Dies war zwar der Fall, der Kapazitätsbeitrag hiervon konnte allerdings als vernachlässigbar eingestuft werden. Da Elektroden konventionell in Form von Beschichtungen verwendet werden, wurden ergänzend Anodenbeschichtungen aus Rieke Mg und kommerziellem Mg hergestellt und elektrochemisch getestet. Auch in dieser Form wurden mit Rieke Mg höhere Kapazitäten als mit dem kommerziellen Mg erreicht. Der Unterschied war jedoch weniger ausgeprägt als bei den gepressten Anoden. Zu beachten ist hierbei, dass die Herstellung der Beschichtung mit Rieke Mg sehr viel aufwändiger war als mit dem kommerziellen Mg. Dies lag an der Inkompatibilität des Rieke Mg gegenüber PVDF als Binder. Für zukünftige Anwendungen wird daher empfohlen, für

Anodenbeschichtungen kommerziell erhältliches Mg Pulver zu verwenden und für gepresste Anoden Rieke Mg. Insgesamt wurde mit der Anode aus gepresstem Rieke Mg mit dem niedrigsten Druck (13,8 MPa) die höchste Kapazität gemessen (800 mAh/gs bei 0,5 C über 300 Zyklen bzw. im Ratentest 250 mAh/gs bei 2 C).

Des Weiteren wurde die erste Studie zu LTO als Anodenmaterial für Mg-S-Zellen durchgeführt. Hierfür wurde mittels Feststoffsynthese hergestelltes LTO verwendet und charakterisiert. Die Partikel waren deutlich größer als in den meisten Veröffentlichungen (200-600 nm). Aufgrund der langsamen Diffusion von Mg^{2+} in LTO wird in der Literatur meist eine kleine Partikelgröße angestrebt. Dennoch war das hergestellte Pulver mit dem gewählten dualen Mg^{2+}/Li^+ Elektrolytsystem auf Basis von Triflatsen in Halbzellen gegen Mg Folie elektrochemisch adressierbar. Nach der Optimierung der LTO Beschichtung wurden ausgezeichnete Kapazitäten und Ratenstabilitäten in Halbzellen gemessen. Darüber hinaus wurde mittels *post mortem* ICP-OES und EDX Messungen das in LTO eingelagerte Mg^{2+} gemessen. Außerdem wurde die mechanische Stabilität der Beschichtung mittels *post mortem* REM demonstriert. Durch Überpotentialmessungen wurde gezeigt, dass der gewählte Elektrolyt in dem System mit LTO stabil ist. Anschließend wurden Vollzellen mit SPAN als Kathode gefertigt. Das LTO diente nach der elektrochemischen Beladung mit Mg^{2+} als Anode. Die Zyklenzahl für diese Vorbehandlung in Halbzellen wurde hinsichtlich der Leistung der Vollzellen optimiert. Zusätzlich wurde gezeigt, dass das Li^+ aus dem Elektrolyten nicht mit SPAN reagiert und somit nicht zur Kapazität der Vollzelle beiträgt. Dagegen interkaliert Li^+ in den Graphit-Stromabnehmer der Kathode. Die hierbei generierte Kapazität ist jedoch bezogen auf das Gesamtsystem vernachlässigbar gering. Zur Vervollständigung wurde außerdem kommerziell erhältliches LTO erworben. Es wurde charakterisiert und mit dem synthetisierten LTO verglichen. Nach den Ergebnissen von REM und XRD besitzt es eine kleinere Partikelgröße und eine höhere Reinheit. In Halbzellen zeigte es ein vergleichbares Verhalten wie das synthetisierte LTO. In Vollzellen dagegen zeigt es bei unterschiedlichen Vorbehandlungen in Halbzellen insgesamt ein besseres Verhalten. Durch die Optimierung der Vorbehandlung des synthetisierten LTO konnten jedoch mit beiden Materialien vergleichbare Kapazitäten gemessen werden. In Vollzellen wurden über 100 Zyklen bei 0,3 C 790 ± 10 mAh/gs gemessen, in Ratentests bei 1 C 330 mAh/gs.

Als Weiterführung zu LTO wurde das schichtartige Titanat NTO ebenfalls auf die elektrochemische Insertion von Mg^{2+} untersucht. Die Arbeit hierzu ist als Vorarbeit für weitere Studien zu verstehen, da hier Optimierungen eines kommerziellen Materials durchgeführt wurden. Detaillierte Charakterisierungen sollen in einer zukünftigen Studie folgen. Kommerziell erhältliches NTO wurde mittels REM, EDX und XRD auf seine Morphologie und Reinheit untersucht. In dem gleichen Halbzellensystem wie LTO zeigte es nur eine sehr geringe elektrochemische Aktivität. Mittels Partikelgrößenreduktion durch die Behandlung in einer Kugelmühle wurde dies effektiv verbessert. Zunächst wurde das Pulver trockenvermahlen. Dies reduzierte die Partikelgröße etwas und verbesserte dadurch die Kapazität sowie die Zellstabilität deutlich. Durch unterschiedliche Mengen an Graphen als Leitadditiv wurde die Kapazität weiter gesteigert. Mit 5 % Graphen und einer zusätzlichen Wärmebehandlung wurde das beste Ergebnis bei Ratentests erreicht. Zusätzlich wurde das NTO nassvermahlen. In einer Kooperation mit der Firma *Retsch* wurde das optimale Dispersionsmedium und die optimale Mahldauer gefunden. Dort wurde die Partikelgröße mittels Laserbeugung bestimmt. Mittels REM Aufnahmen wurde diese bestätigt und zusätzlich die Morphologie der Partikel analysiert. Durch die Nassvermahlung in Ethanol wurde die Partikelgröße weiter reduziert und die Kapazität konnte gegenüber dem trockenvermahlenem NTO verbessert werden. Die Zugabe von 5 % Graphen zu dem nassvermahlenen NTO hat insgesamt zu der besten Leistung geführt. In Ratentests wurde bei $100 \text{ mA/g}_{\text{NTO}}$ eine Kapazität von $44 \text{ mAh/g}_{\text{NTO}}$ gemessen. Eine zusätzliche Wärmebehandlung konnte dies nicht weiter verbessern.

7 Summary

In the present work, novel anodes for Mg-S cells were fabricated, characterized and optimized.

First, anodes were fabricated from pressed nanoparticulate and highly reactive Mg powder ("Rieke Mg"). The synthesis according to Rieke was optimized and the obtained powder was characterized by SEM, XPS, XRD and ICP-OES. The pressed anodes were prepared at different pressures (13.8, 55.1 and 96.5 MPa). The resulting surface was examined by SEM and N₂-adsorption. For comparison, commercially available Mg powder was also characterized and pressed into anodes. The surface area depends on the type of Mg powder and the fabrication pressure. Further, as the surface area increases, the impedance decreases and the capacity increases. Excellent capacities and rate stabilities were measured with the pressed anodes of Rieke Mg vs. SPAN cathodes and the dual Mg²⁺/Li⁺ electrolyte system based on borohydrides in DME. Compared to the pressed anodes made of commercial Mg, the anodes made of Rieke Mg were clearly superior. Attempts with graphite additive should further increase the surface area of the anodes to further improve the electrochemical properties. Unfortunately, this was not successful because the graphite agglomerated and closed the cavities in the pressed anodes. Thus, it reduced the surface area and reduced the mechanical stability of the anode. Additionally, it was analyzed whether Li⁺ from the electrolyte intercalated into the graphite current collector of the cathode. Although this was the case, the capacity contribution from this was negligible. Since electrodes are conventionally produced in the form of coatings, supplementary anode coatings of Rieke Mg and commercial Mg were prepared and electrochemically tested. Even in this form, Rieke Mg delivered higher capacities than the commercial Mg. However, the difference was less pronounced than for the pressed anodes. It should be noted here that the preparation of the coating with Rieke Mg was much more complex than with the commercial Mg. This was due to the incompatibility of the Rieke Mg with PVDF as a binder. Therefore, for future applications, it is recommended to use commercially available Mg powder for Mg anode coatings and Rieke Mg for pressed anodes. Overall, the highest capacity was measured with the anode made of pressed Rieke Mg with the lowest pressure of 13.8 MPa (800 mAh/gs at 0.5 C over 300 cycles or 250 mAh/gs at 2 C in rate tests).

Furthermore, the first studies on LTO as anode material for Mg-S cells were performed. For this purpose, LTO prepared via solid-state synthesis was employed and characterized by means of SEM, EDX and XRD. The particles were significantly larger than in most publications (200-600 nm). Due to the slow diffusion of Mg^{2+} in LTO, a small particle size is desirable in the literature. Nevertheless, the prepared powder was electrochemically addressable in the dual Mg^{2+}/Li^+ electrolyte system based on triflates in half cells against Mg foil. After optimization of the LTO coating, excellent capacities and rate stabilities were measured in half cells. In addition, *post mortem* ICP-OES and EDX measurements were used to measure the Mg^{2+} incorporated into LTO. Moreover, the mechanical stability of the coating was demonstrated by *post mortem* SEM. Overpotential measurements demonstrated the stability of the selected electrolyte in the system with LTO. Subsequently, full cells were fabricated using SPAN as the cathode. For the anodes, the LTO was electrochemically loaded with Mg^{2+} . The cycle number for this pretreatment in half cells was optimized with respect to the performance of the full cells. In addition, it was shown that the Li^+ from the electrolyte does not react with SPAN and thus does not contribute to the capacity of the full cell. In contrast, Li^+ intercalates into the graphite current collector of the cathode. However, the capacity generated in this process is negligible compared to the capacity of the full cell. Commercially available LTO was also acquired for data completion. It was characterized and compared with the synthesized LTO. According to the results of SEM and XRD, it has a smaller particle size and higher purity. In half cells, it showed comparable behavior to the synthesized LTO. In contrast to that, in full cells, it showed better overall behavior with different pretreatments in half cells. However, the optimized pretreatment of the synthesized LTO resulted in comparable capacity. In full cells, 790 ± 10 mAh/gs were achieved over 100 cycles at 0.3 C and 330 mAh/gs at 1 C in rate tests.

As a continuation of LTO, the layered titanate NTO was also investigated for the electrochemical insertion of Mg^{2+} . This work is to be understood as preliminary work for further studies, since optimizations of an acquired material were carried out here. Detailed characterizations are to follow in a future study. Commercially available NTO was examined for its morphology and purity using SEM, EDX and XRD. In the same half cell system as LTO it showed very low electrochemical activity. By means of

particle size reduction via a ball mill treatment, this was effectively improved. First, the powder was dry-milled. This reduced the particle size and thereby significantly improved the capacity and cell stability. By adding different amounts of graphene as a conductive additive, the capacity was further increased. With 5 % graphene and an additional heat treatment, the best results in rate tests were achieved. In addition, the NTO was wet-milled. In a cooperation with *Retsch* company, the optimum dispersion medium and the optimum grinding time were figured out. The particle size was determined by laser diffraction. This was confirmed by means of SEM images with further analysis of the morphology. Wet-milling in ethanol further reduced the particle size and improved the capacity compared to dry-milled NTO. The addition of 5 % graphene to the wet-milled NTO resulted in the best overall performance. In rate tests, 44 mAh/g_{NTO} were achieved at 100 mA/g_{NTO}. Additional heat treatment could not improve this further.

8 Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieses interessanten Forschungsthemas für meine Promotion herzlich bedanken. Vielen Dank für Ihre Bemühungen und die fachliche und persönliche Betreuung während dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. Andreas Friedrich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Elias Klemm für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. Andreas Hintennach für die Möglichkeit einer Promotion bei der Daimler AG bedanken. Ein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Thomas Soczka-Guth für die herzliche Übernahme in die neue Abteilung RD/EBZ. Dieser Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Martin Frey, der mir die problemlose Fertigstellung der Doktorarbeit ermöglicht hat.

Bei dem gesamten Arbeitskreis des Instituts für Polymerchemie an der Universität Stuttgart möchte ich für die herzliche Aufnahme, die gute Arbeitsatmosphäre und die produktive Zusammenarbeit bedanken. Ganz besonders bedanke ich mich bei dem gesamten Batterieteam sowie speziell bei meinen Labor- und Bürokollegen Tim Lebherz, Stefan Niesen, Alina Fox, Peiwen Wang und Julian Kappler für die vielen fachlichen Diskussionen und die gegenseitige Unterstützung. Ohne euch wäre die Promotion nicht so verlaufen. Außerdem möchte ich Jonas Grooß für die Unterstützung bei ICP-OES Messungen danken, sowie Felix Ziegler für die Durchführung der N₂-Adsorptions Messungen. Zudem möchte ich mich bei Dongren Wang bedanken, der mich bei allen organisatorischen Herausforderungen unterstützt hat.

An dieser Stelle möchte ich mich ebenso bei meinen Korrekturlesern Alina Fox und Natalie Trück bedanken. Ich weiß, dass es anstrengend war, aber ich bin euch unendlich dankbar!

Der größte Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Sie haben mich während der gesamten Promotion verständnisvoll unterstützt, was nicht immer einfach war. Ohne sie wäre diese Promotion nicht möglich gewesen.

9 Anhang

Prüfpläne für BaSyTec XCTS-LAB System

Prüfplan 1: Symmetrischer Test zur Messung des Überpotentials.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 2h$	$t = 30s$ $U = 5mV$
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	$I = 0,113mA$	$t > 30min$ $U < -10V$	$U = 5mV$ $Ah = 0,1mAh$
5	Laden	$I = 0,113mA$	$t > 30min$ $U > 10V$	$U = 5mV$ $Ah = 0,1mAh$
6	Zyklus Ende	Count=1000		
7	Pause		$t > 2s$	$t = 1s$
8	Stopp			

Prüfplan 2: Zyklentest bei 0,5 C im Spannungsbereich 0,1-1,8 V für den Elektrolyten 0,1 M $Mg(BH_4)_2$ / 1,5 M $LiBH_4$ in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 120min$	$t = 30s$ $U = 5mV$
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	$I = 0,1CA$	$t > 15h$ $U < 0,1V$	$U = 1mV$ $Ah = 0,1mAh$
5	Zyklus Ende	Count=1		
6	Zyklus Start			Count=1
7	Laden	$I = 0,5CA$	$t > 12h$ $U > 1,8V$	$U = 1mV$ $Ah = 0,1mAh$

9 Anhang

8	Laden	U=1,8V I=0,5CA	t>40min I<0,02CA	t=10s Ah=0,1mAh
9	Entladen	I=0,5CA	t>12h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
10	Zyklus Ende	Count=1000		
11	Pause		t>2s	t=1s
12	Stopp			

Prüfplan 3: Ratentest von 0,1 C bis 2 C im Spannungsbereich 0,1-1,8 V für den Elektrolyten 0,1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ / 1,5 M LiBH_4 in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		t>1min	t=1min U=5mV
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	I=0,05CA	t>20h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
5	Zyklus Ende	Count=1		
6	Zyklus Start			Count=1
7	Laden	I=0,1CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
8	Laden	U=1,8V I=0,1CA	t>40min I<0,02CA	t=10s Ah=0,1mAh
9	Entladen	I=0,1CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
10	Zyklus Ende	Count=10		
11	Zyklus Start			Count=1
12	Laden	I=0,3CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
13	Laden	U=1,8V I=0,3CA	t>40min I<0,05CA	t=10s Ah=0,1mAh

9 Anhang

14	Entladen	I=0,3CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
15	Zyklus Ende	Count=10		
16	Zyklus Start			Count=1
17	Laden	I=0,5CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
18	Laden	U=1,8V I=0,5CA	t>40min I<0,1CA	t=10s Ah=0,1mAh
19	Entladen	I=0,5CA	t>12h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
20	Zyklus Ende	Count=10		
21	Zyklus Start			Count=1
22	Laden	I=1CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
23	Laden	U=1,8V I=1CA	t>30min I<0,1CA	t=10s Ah=0,1mAh
24	Entladen	I=1CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
25	Zyklus Ende	Count=10		
26	Zyklus Start			Count=1
27	Laden	I=2CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
28	Laden	U=1,8V I=2CA	t>30min I<0,2CA	t=10s Ah=0,1mAh
29	Entladen	I=2CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
30	Zyklus Ende	Count=10		
31	Zyklus Start			Count=1
32	Laden	I=1CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
33	Laden	U=1,8V I=1CA	t>30min I<0,1CA	t=10s Ah=0,1mAh

9 Anhang

34	Entladen	I=1CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
35	Zyklus Ende	Count=10		
36	Zyklus Start			Count=1
37	Laden	I=0,5CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
38	Laden	U=1,8V I=0,5CA	t>40min I<0,1CA	t=10s Ah=0,1mAh
39	Entladen	I=0,5CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
40	Zyklus Ende	Count=10		
41	Zyklus Start			Count=1
42	Laden	I=0,1CA	t>12h U>1,8V	U=1mV Ah=0,1mAh
43	Laden	U=1,8V I=0,1CA	t>40min I<0,017CA	t=10s Ah=0,1mAh
44	Entladen	I=0,1CA	t>15h U<0,1V	U=1mV Ah=0,1mAh
45	Zyklus Ende	Count=50		
46	Pause		t>2s	t=1s
47	Stopp			

Prüfplan 4: Zykientest bei 150 mAh/g im Spannungsbereich 0,01-1,8 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/ 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		t>120min	t=30s U=5mV
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	I=150A/kg	t>100h U<0,01V	U=5mV Ah=0,1mAh

9 Anhang

5	Laden	I=150A/kg	t>100h U>1.8V	U=5mV Ah=0,1mAh
6	Zyklus Ende	Count=1		
7	Zyklus Start			Count=1
8	Entladen	I=150A/kg	t>50h U<0,01V	U=10mV Ah=0,1mAh
9	Laden	I=150A/kg	t>50h U>1,8V	U=10mV Ah=0,1mAh
10	Zyklus Ende	Count=1000		
11	Pause		t>2s	t=1s
12	Stopp			

Prüfplan 5: Ratentest von 50 bis 300 mAh/g im Spannungsbereich 0,01-1,8 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/ 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		t>120min	t=30s U=5mV
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	I=50A/kg	t>100h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
5	Laden	I=50A/kg	t>100h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
6	Zyklus Ende	Count=10		
7	Zyklus Start			Count=1
8	Entladen	I=100A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
9	Laden	I=100A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
10	Zyklus Ende	Count=10		
11	Zyklus Start			Count=1

9 Anhang

12	Entladen	I=150A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
13	Laden	I=150A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
14	Zyklus Ende	Count=10		
15	Zyklus Start			Count=1
16	Entladen	I=300A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
17	Laden	I=300A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
18	Zyklus Ende	Count=10		
19	Zyklus Start			Count=1
20	Entladen	I=100A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
21	Laden	I=100A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
22	Zyklus Ende	Count=10		
23	Zyklus Start			Count=1
24	Entladen	I=50A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
25	Laden	I=50A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
26	Zyklus Ende	Count=100		
27	Pause		t>2s	t=1s
28	Stopp			

Prüfplan 6: Zyklentest bei 50 mAh/g im Spannungsbereich 0,01-1,8 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/ 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			

9 Anhang

2	Pause		$t > 120 \text{min}$	$t = 30 \text{s}$ $U = 5 \text{mV}$
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	$I = 50 \text{A/kg}$	$t > 100 \text{h}$ $U < 0,01 \text{V}$	$U = 5 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
5	Laden	$I = 50 \text{A/kg}$	$t > 100 \text{h}$ $U > 1,8 \text{V}$	$U = 5 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
6	Zyklus Ende	Count=1		
7	Zyklus Start			Count=1
8	Entladen	$I = 50 \text{A/kg}$	$t > 50 \text{h}$ $U < 0,01 \text{V}$	$U = 10 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
9	Laden	$I = 50 \text{A/kg}$	$t > 50 \text{h}$ $U > 1,8 \text{V}$	$U = 10 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
10	Zyklus Ende	Count=1000		
11	Pause		$t > 2 \text{s}$	$t = 1 \text{s}$
12	Stopp			

Prüfplan 7: Ratentest von 20 bis 100 mA/h/g im Spannungsbereich 0,01-1,8 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/
0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

#	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 120 \text{min}$	$t = 30 \text{s}$ $U = 5 \text{mV}$
3	Zyklus Start			Count=1
4	Entladen	$I = 20 \text{A/kg}$	$t > 100 \text{h}$ $U < 0,01 \text{V}$	$U = 20 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
5	Laden	$I = 20 \text{A/kg}$	$t > 100 \text{h}$ $U > 1,8 \text{V}$	$U = 20 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$
6	Zyklus Ende	Count=10		
7	Zyklus Start			Count=1
8	Entladen	$I = 30 \text{A/kg}$	$t > 50 \text{h}$ $U < 0,01 \text{V}$	$U = 20 \text{mV}$ $Ah = 0,1 \text{mAh}$

9 Anhang

9	Laden	I=30A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
10	Zyklus Ende	Count=10		
11	Zyklus Start			Count=1
12	Entladen	I=50A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
13	Laden	I=50A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
14	Zyklus Ende	Count=10		
15	Zyklus Start			Count=1
16	Entladen	I=100A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
17	Laden	I=100A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
18	Zyklus Ende	Count=10		
19	Zyklus Start			Count=1
20	Entladen	I=50A/kg	t>50h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
21	Laden	I=50A/kg	t>50h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
22	Zyklus Ende	Count=10		
23	Zyklus Start			Count=1
24	Entladen	I=20A/kg	t>100h U<0,01V	U=20mV Ah=0,1mAh
25	Laden	I=20A/kg	t>100h U>1,8V	U=20mV Ah=0,1mAh
26	Zyklus Ende	Count=100		
27	Pause		t>2s	t=1s
28	Stopp			

Prüfpläne für Biologic VMP3

Prüfplan 8: Prüfplan zur Messung der Impedanz (PEIS).

PEIS	Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy
Mode	Single Sine
E (V)	0
vs.	Eoc
tE (h:m:s)	00:00,0
record	0
dI	0
unit dI	mA
dt (s)	0
fi	400
unit fi	kHz
ff	25
unit ff	mHz
Nd	6
Points	per decade
spacing	Logarithmic
Va (mV)	10
pw	0,1
Na	2
corr	0
E range min (V)	-10
E range max (V)	10
I Range	Auto
Bandwidth	5
nc cycles	1
goto Ns'	0
nr cycles	0
inc. Cycles	0

9 Anhang

Prüfplan 9: Prüfplan zur Messung von Zyklovoltammetrie mit 0,2 mV/s im Spannungsbereich 0,1-1,8 V.

OCV	Open Circuit Volatge
tR (h:m:s)	02:00:00
dER/dt (mV/h)	0
dER (mV)	0
dtR (s)	5
E range min (V)	-10
E range max (V)	10
CV	Cyclic Voltammetry
Ei (V)	0
vs.	Ref
dE/dt	0,2
dE/dt unit	mV/s
E1 (V)	0,1
vs.	Ref
Step percent	50
N	10
E range min (V)	-10
E range max (V)	10
I Range	Auto
I Range min	Unset
I Range max	Unset
I Range init	Unset
Bandwidth	5
E2 (V)	1,8
vs.	Ref
nc cycles	100
Reverse Scan	1
Ef (V)	0
vs.	Ref

9 Anhang

Prüfplan 10: Zyklentest für Vollzellen bei 0,3 C im Spannungsbereich 0,01-2 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/
0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

OCV	Open Circuit Volatge		
tR (h:m:s)	01:00:00		
dER/dt (mV/h)	0		
dER (mV)	0		
dtR (s)	5		
E range min (V)	0		
E range max (V)	5		
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation		
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	µA	µA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,3	0,3
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dI/dt	0	0	0
dunit dI/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0

9 Anhang

unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0

Prüfplan 11: Ratentest für Vollzellen von 0,2 C bis 1 C im Spannungsbereich 0,01-2 V für den Elektrolyten 0,2 M MgOTf/ 0,4 M MgCl₂/ 0,4 M AlCl₃/ 1,6 M LiOTf in DME.

OCV				
tR (h:m:s)	01:00:00			
dER/dt (mV/h)	0			
dER (mV)	0			
dtR (s)	5			
E range min (V)	0			
E range max (V)	5			
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation			
Ns	0	1	2	
Set I/C	I	C x N	C x N	
Is	0	-716,52	716,52	
unit Is	mA	µA	µA	
vs.	<None>	<None>	<None>	
N	1	0,2	0,2	
I sign	>0	<0	>0	
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0	
I Range	1 mA	1 mA	1 mA	
Bandwidth	5	5	5	
dE1 (mV)	0	0	0	
dt1 (s)	0	1	1	
EM (V)	0	0,1	2	
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0	

9 Anhang

Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dI/dt	0	0	0
dunit dI/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	μA	μA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,3	0,3
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0

9 Anhang

unit Im	mA	mA	mA
dI/dt	0	0	0
dunit dI/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	µA	µA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,5	0,5
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA

9 Anhang

dI/dt	0	0	0
dunit dI/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	µA	µA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	1	1
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dI/dt	0	0	0

9 Anhang

dunit dl/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	μA	μA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,5	0,5
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dl/dt	0	0	0
dunit dl/dt	mA/s	mA/s	mA/s

9 Anhang

E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	µA	µA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,3	0,3
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dI/dt	0	0	0
dunit dI/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10

9 Anhang

E range max (V)	10	10	10
dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0
Ns	0	1	2
Set I/C	I	C x N	C x N
Is	0	-716,52	716,52
unit Is	mA	µA	µA
vs.	<None>	<None>	<None>
N	1	0,2	0,2
I sign	>0	<0	>0
t1 (h:m:s)	00:00,0	30:00,0	30:00,0
I Range	1 mA	1 mA	1 mA
Bandwidth	5	5	5
dE1 (mV)	0	0	0
dt1 (s)	0	1	1
EM (V)	0	0,1	2
tM (h:m:s)	00:00,0	00:00,0	00:00,0
Im	0	0	0
unit Im	mA	mA	mA
dl/dt	0	0	0
dunit dl/dt	mA/s	mA/s	mA/s
E range min (V)	-10	-10	-10
E range max (V)	10	10	10

9 Anhang

dq	0	1	1
unit dq	A.h	A.h	A.h
dtq (s)	0	120	120
dQM	0	0	0
unit dQM	mA.h	mA.h	mA.h
dxM	0	0	0
tR (h:m:s)	00:10,0	00:00,0	00:00,0
dER/dt (mV/h)	0	0,1	0,1
dER (mV)	0	0	0
dtR (s)	1	120	120
EL (V)	pass	pass	pass
goto Ns'	0	0	0
nc cycles	0	0	0

10 Literatur

1. König, A., Nicoletti, L., Schröder, D., Wolff, S., Waclaw, A., Lienkamp, M., *World Electr. Veh. J.* **2021**, 12, 21.
2. Helbig, C., Bradshaw, A. M., Wietschel, L., Thorenz, A., Tuma, A., *J. Clean. Prod.* **2018**, 172, 274-286.
3. EU fordert Aus für neue Verbrenner bis 2035, <https://www.tagesschau.de/ausland/europa/klimapaket-eu-101.html> (aufgerufen am 03.01.2022).
4. isi Fraunhofer, <https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/lib/TRM-SES.pdf> (aufgerufen am 28.12.2022).
5. Ding, Y., Cano, Z. P., Yu, A., Lu, J., Chen, Z., *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, 2, 1-28.
6. Xue, W., Miao, L., Qie, L., Wang, C., Li, S., Wang, J., Li, J., *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, 6, 92-99.
7. Wang, P., Buchmeiser, M. R., *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1905248-1905275.
8. Jossen, A., Weydanz, W., *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Ubooks Verlag, **2006**.
9. Korthauer, R., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterie*. Springer Vieweg, **2013**.
10. Nagura, T., Tozawa, K., *Progress in Batteries and Solar Cells*. DOE-OSTI, **1991**.
11. Mauler, L., Duffner, F., Zeier, W. G., Leker, J., *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 4712-4739.
12. Petrovic, S., *Electrochemistry Crash Course for Engineers*. Springer, **2021**.
13. Atkins, P. W., Höpfner, A., *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1990**.
14. Wedler, G., Freund, H.-J., *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2018**; Vol. 7. Auflage.
15. Kurzweil, P., *Angewandte Elektrochemie*. Springer Vieweg, **2020**.
16. Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., Zhang, J.-G., *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 513-537.
17. Petrovic, S., *Battery Technology Crash Course*. Springer, **2021**.
18. Olivetti, E. A., Ceder, G., Gaustad, G. G., Fu, X., *Joule* **2017**, 1, 229-243.
19. Kurzweil, P., Dietlmeier, O. K., *Elektrochemische Speicher - Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen Grundlage*. Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.

20. Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1981**, *15*, 171-174.
21. Akimoto, J., Gotoh, Y., Oosawa, Y., *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 298-302.
22. Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, **2016**.
23. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., Yushin, G., *Mater. Today* **2015**, *18*, 252-264.
24. Armstrong, A. R., Bruce, P. G., *Lett. nat.* **1996**, *381*, 499-500.
25. Manthiram, A., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1550.
26. Ammundsen, B., Paulsen, J., *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 943-956.
27. Murdock, B. E., Toghiani, K. E., Tapia-Ruiz, N., *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2102028.
28. Li, J., Ma, Z.-F., *Chem* **2019**, *5*, 3-6.
29. Pistoia, G., *Elsevier Sci. B.V.* **2005**, 1-15.
30. Hofmann, U., Rüdorff, W., *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 1017-1021.
31. Zhang, L., Zhu, C., Yu, S., Ge, D., Zhou, H., *J. Energy Chem.* **2022**, *66*, 260-294.
32. Sato, K., Noguchi, M., Demachi, A., Oki, N., Endo, M., *Science* **1994**, *264*, 556-558.
33. Wu, Y.-P., Wan, C.-R., Jiang, C.-Y., Fang, S.-B., Jiang, Y., *Carbon* **1999**, *37*, 1901-1908.
34. Huggins, R. A., *Energy Storage - Fundamentals, Materials and Applications*. Springer, **2016**.
35. Huggins, R. A., *J. Power Sources* **1999**, 13-19.
36. Weydanz, W., Wohlfahrt-Mehrens, M., Huggins, R. A., *J. Power Sources* **1999**, *81*, 237-242.
37. Zuo, X., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P., Cheng, Y.-J., *Nano Energy* **2017**, *31*, 113-143.
38. Boukamp, B. A., Lesh, G. C., Huggins, R. A., *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*.
39. Li, P., Hwang, J. Y., Sun, Y. K., *ACS Nano* **2019**, *13*, 2624-2633.
40. Liu, N., Hu, L., McDowell, M. T., Jackson, A., Cui, Y., *ACS Nano* **2011**, *5*, 6487-6493.
41. Wu, H., Cui, Y., *Nano Today* **2012**, *7*, 414-429.
42. Terranova, M. L., Orlanducci, S., Tamburri, E., Guglielmotti, V., Rossi, M., *J. Power Sources* **2014**, *246*, 167-177.

43. Moyassari, E., Streck, L., Paul, N., Trunk, M., Neagu, R., Chang, C.-C., Hou, S.-C., Märkisch, B., Gilles, R., Jossen, A., *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 020519.
44. Andersen, H. F., Foss, C. E. L., Voje, J., Tronstad, R., Mokkelbost, T., Vullum, P. E., Ulvestad, A., Kirkengen, M., Maehlen, J. P., *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 14814.
45. Di, F., Zhou, W., Yang, H., Sun, C., Geng, X., Chen, Y., Li, L., Liu, Z., An, B., *Coatings* **2021**, *11*, 1047.
46. Luo, W., Chen, X., Xia, Y., Chen, M., Wang, L., Wang, Q., Li, W., Yang, J., *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701083.
47. Liu, W.-R., Yang, M.-H., Wu, H.-C., Chiao, S. M., Wu, N.-L., *Electrochem. Solid State Lett.* **2004**, *8*, A100-A103.
48. Gonzalez, A. F., Yang, N.-H., Liu, R.-S., *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27775-27787.
49. Naboka, O., Yim, C. H., Abu-Lebdeh, Y., *ACS Omega* **2021**, *6*, 2644-2654.
50. Ferg, E., Gummow, R. J., de Kock, A., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L147-L150.
51. Choi, Z., Kramer, D., Mönig, R., *J. Power Sources* **2013**, *240*, 245-251.
52. Hao, Y.-J., Lai, Q.-Y., Lu, J.-Z., Wang, H.-L., Chen, Y.-D., Ji, X.-Y., *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1358-1364.
53. Yi, T.-F., Yang, S.-Y., Xie, Y., *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5750-5777.
54. Chen, C. H., Vaughey, J. T., Jansen, A. N., Dees, D. W., Kahaian, A. J., Goacher, T., Thackeray, M. M., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A102-A104
55. Qi, W., Shapter, J. G., Wu, Q., Yin, T., Gao, G., Cui, D., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19521-19540.
56. Liu, G.-Y., Wang, H.-Y., Liu, G.-Q., Yang, Z.-Z., Jin, B., Jiang, Q.-C., *J. Power Sources* **2012**, *220*, 84-88.
57. Lu, J., Nan, C., Peng, Q., Li, Y., *J. Power Sources* **2012**, *202*, 246-252.
58. Xu, R., Li, J., Tan, A., Tang, Z., Zhang, Z., *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2283-2288.
59. Chen, J., Yang, L., Fang, S., Hirano, S.-i., Tachibana, K., *J. Power Sources* **2012**, *200*, 59-66.
60. Lai, C., Wu, Z., Zhu, Y., Wu, Q., Li, L., Wang, C., *J. Power Sources* **2013**, *226*, 71-74.
61. Kim, J., Cho, J., *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, A81-A84.

62. Jung, H.-G., Kim, J., Scrosati, B., Sun, Y.-K., *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7763-7766.
63. Mahmoud, A., Amarilla, J. M., Saadoune, I., *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 213-222.
64. Sandhya, C. P., John, B., Gouri, C., *J. Alloys Compd.* **2016**, *655*, 238-243.
65. Mahmoud, A., Amarilla, J. M., Lasri, K., Saadoune, I., *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 163-172.
66. Cheng, L., Li, X.-L., Liu, H.-J., Xiong, H.-M., Zhang, P.-W., Xia, Y.-Y., *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A692-A697.
67. Guo, X., Wang, C., Chen, M., Wang, J., Zheng, J., *J. Power Sources* **2012**, *214*, 107-112.
68. Hu, X., Lin, Z., Yang, K., Huai, Y., Deng, Z., *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5046-5053.
69. Sandhya, C. P., John, B., Gouri, C., *Ionics* **2014**, *20*, 601-620.
70. Xu, K., *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 4303-4418.
71. Logan, E. R., Tonita, E. M., Gering, K. L., Li, J., Ma, X., Beaulieu, L. J., Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A21-A30.
72. Kerner, M., Lim, D.-H., Jeschke, S., Rydholm, T., Ahn, J.-H., Scheers, J., *J. Power Sources* **2016**, *332*, 204-212.
73. Eichel, R.-A., *Electrochemical Energy Storage - Next Generation Battery Concepts*. **2019**.
74. Mukkabila, R., Buchmeiser, M. R., *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5379-5394.
75. Guo, J., Liu, J., *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2104-2122.
76. Kanamura, K., *Next Generation Batteries*. Springer, **2021**.
77. Bieker, G., Wellmann, J., Kolek, M., Jalkanen, K., Winter, M., Bieker, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 11152-11162.
78. Bieker, G., Diddens, D., Kolek, M., Borodin, O., Winter, M., Bieker, P., Jalkanen, K., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 21770-21783.
79. Xu, R., Lu, J., Amine, K., *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500408.
80. Fang, R., Xu, J., Wang, D.-W., *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 432-471.
81. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, **1972**.
82. Waluś, S., Offer, G., Hunt, I., Patel, Y., Stockley, T., Williams, J., Purkayastha, R., *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 233-245.

83. Xu, X., Wang, S., Wang, H., Xu, B., Hu, C., Jin, Y., Liu, J., Yan, H., *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 387-400.
84. Pu, K.-C., Zhang, X., Qu, X.-L., Hu, J.-J., Li, H.-W., Gao, M.-X., Pan, H.-G., Liu, Y.-F., *Rare Met.* **2020**, *39*, 616-635.
85. Fang, C., Wang, X., Meng, Y. S., *Trends Chem.* **2019**, *1*, 152-158.
86. Xiong, S., Xie, K., Diao, Y., Hong, X., *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 78-86.
87. Zhang, L., Ling, M., Feng, J., Mai, L., Liu, G., Guo, J., *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 24-29.
88. Umeda, G. A., Menke, E., Richard, M., Stamm, K. L., Wudl, F., Dunn, B., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1593-1599.
89. Gireaud, L., Grugeon, S., Laruelle, S., Yrieix, B., Tarascon, J. M., *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1639-1649.
90. Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y., Abruña, H. D., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25132-25137.
91. Zhang, S. S., *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
92. Yim, T., Kang, K. S., Yu, J.-S., Kim, K. J., Park, M.-S., Woo, S.-G., Jeong, G., Jo, Y. N., Im, K. Y., Kim, J.-H., Kim, Y.-J., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 08NK01-08NK04.
93. Fan, L., Deng, N., Yan, J., Li, Z., Kang, W., Cheng, B., *Chem. Eng. J.* **2019**, *369*, 874-897.
94. Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C. S., Affinito, J., *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694-A702.
95. Manthiram, A., Chung, S. H., Zu, C., *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980-2006.
96. He, Y., Chang, Z., Wu, S., Zhou, H., *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 6155-6182.
97. Yang, L., Li, Q., Wang, Y., Chen, Y., Guo, X., Wu, Z., Chen, G., Zhong, B., Xiang, W., Zhong, Y., *Ionics* **2020**, *26*, 5299-5318.
98. Ji, X., Lee, K. T., Nazar, L. F., *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-506.
99. Althues, H., Dörfler, S., Thieme, S., Strubel, P., Kaskel, S., *Lithium-Sulfur Batteries*. John Wiley & Sons Ltd., **2019**.
100. Zhang, B., Qin, X., Li, G. R., Gao, X. P., *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531.
101. Li, Z., Yuan, L., Yi, Z., Sun, Y., Liu, Y., Jiang, Y., Shen, Y., Xin, Y., Zhang, Z., Huang, Y., *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301473.
102. Xin, S., Gu, L., Zhao, N. H., Yin, Y. X., Zhou, L. J., Guo, Y. G., Wan, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510-18513.

103. Li, X., Cao, Y., Qi, W., Saraf, L. V., Xiao, J., Nie, Z., Mietek, J., Zhang, J.-G., Schwenzler, B., Liu, J., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16603.
104. Zheng, J., Gu, M., Wagner, M. J., Hays, K. A., Li, X., Zuo, P., Wang, C., Zhang, J.-G., Liu, J., Xiao, J., *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1624-A1628.
105. Tachikawa, N., Yamauchi, K., Takashima, E., Park, J. W., Dokko, K., Watanabe, M., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8157-8159.
106. Chen, J. J., Zhang, Q., Shi, Y. N., Qin, L. L., Cao, Y., Zheng, M. S., Dong, Q. F., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5376-5382.
107. Xi, K. Schematic of the preparation of a 3-D hierarchically structured graphene-sulfur/carbonZIF8-D composite, <https://www.eurekalert.org/multimedia/643598> (aufgerufen am 06.12.2021).
108. J. Wang, J. Y., J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963-965.
109. Wang, J., Yang, J., Wan, C., Du, K., Xie, J., Xu, N., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 487-492.
110. Yu, X.-g., Xie, J.-y., Yang, J., Huang, H.-j., Wang, K., Wen, Z.-s., *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 121-128.
111. Fanous, J., Wegner, M., Grimminger, J., Andresen, Ä., Buchmeiser, M. R., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024-5028.
112. Wang, L., He, X., Li, J., Gao, J., Guo, J., Jiang, C., Wan, C., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22077.
113. Fanous, J., Wegner, M., Grimminger, J., Rolff, M., Spera, M., Tenzer, M., Buchmeiser, M., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23240-23245.
114. Jin, Z.-Q., Liu, Y.-G., Wang, W.-K., Wang, A.-B., Hu, B.-W., Shen, M., Gao, T., Zhao, P.-C., Yang, Y.-S., *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 272-278.
115. Yang, H., Chen, J., Yang, J., Wang, J., *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7374-7386; Yang, H., Chen, J., Yang, J., Wang, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 7306-7318.
116. Fanous, J., Wegner, M., Spera, M., Buchmeiser, M., *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1169-A1170.
117. Cheng, H., Wang, S., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13783-13794.
118. Chen, W. J., Li, B. Q., Zhao, C. X., Zhao, M., Yuan, T. Q., Sun, R. C., Huang, J. Q., Zhang, Q., *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10821-10834; Chen, W. J., Li, B. Q., Zhao, C. X., Zhao, M., Yuan, T. Q., Sun, R. C., Huang, J. Q., Zhang, Q., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 10732-10745.

119. Zhao, X., Wang, C., Li, Z., Hu, X., Abdul Razzaq, A., Deng, Z., *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 19282-19297.
120. Warneke, S., Hintennach, A., Buchmeiser, M. R., *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2093-A2095.
121. Chen, Z., Zhou, J., Guo, Y., Liang, C., Yang, J., Wang, J., Nuli, Y., *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 555-562.
122. Aurbach, D., *J. Power Sources* **2000**, *89*, 206-218.
123. Bucur, C. B., *Challenges of a rechargeable Magnesium Battery*. Springer, **2018**.
124. Bonnicksen, P., Muldoon, J., *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910510.
125. Saha, P., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Manivannan, A., Alman, D., Kumta, P. N., *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *66*, 1-86.
126. Li, Z., Han, L., Wang, Y., Li, X., Lu, J., Hu, X., *Small* **2019**, *15*, e1900105.
127. Mao, M., Gao, T., Hou, S., Wang, C., *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8804-8841.
128. Imamura, D., Miyayama, M., Hibino, M., Kudo, T., *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A753-A758.
129. Liang, Y., Yoo, H. D., Li, Y., Shuai, J., Calderon, H. A., Robles Hernandez, F. C., Grabow, L. C., Yao, Y., *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2194-2202.
130. Sun, X., Bonnicksen, P., Duffort, V., Liu, M., Rong, Z., Persson, K. A., Ceder, G., Nazar, L. F., *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2273-2277.
131. Zhang, R., Arthur, T. S., Ling, C., Mizuno, F., *J. Power Sources* **2015**, *282*, 630-638.
132. Heath, J., Chen, H., Islam, M. S., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 13161-13167.
133. Aurbach, D., Lu, Z., Schechter, A., Gofer, Y., Gizbar, H., Turgeman, R., Cohen, Y., Moshkovich, M., Levi, E., *Nature* **2000**, *407*, 724-727.
134. Saha, P., Jampani, P. H., Datta, M. K., Okoli, C. U., Manivannan, A., Kumta, P. N., *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A593-A598.
135. Vinayan, B. P., Zhao-Karger, Z., Diemant, T., Chakravadhanula, V. S., Schwarzburger, N. I., Cambaz, M. A., Behm, R. J., Kubel, C., Fichtner, M., *Nanoscale* **2016**, *8*, 3296-3306.
136. Yu, X., Manthiram, A., *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 431-437.
137. Zhao-Karger, Z., Zhao, X., Wang, D., Diemant, T., Behm, R. J., Fichtner, M., *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401155.

138. Robba, A., Vizintin, A., Bitenc, J., Mali, G., Arčon, I., Kavčič, M., Žitnik, M., Bučar, K., Aquilanti, G., Martineau-Corcos, C., Randon-Vitanova, A., Dominko, R., *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 9555-9564.
139. Gao, T., Ji, X., Hou, S., Fan, X., Li, X., Yang, C., Han, F., Wang, F., Jiang, J., Xu, K., Wang, C., *Adv. Mater.* **2018**, *30*.
140. Häcker, J., Nguyen, D. H., Rommel, T., Zhao-Karger, Z., Wagner, N., Friedrich, K. A., *ACS Energy Lett.* **2021**, *7*, 1-9.
141. Zhang, Z., Dong, S., Cui, Z., Du, A., Li, G., Cui, G., *Small Methods* **2018**, *2*, 1800020.
142. Zhirong, Z.-K., Maximilian, F., *MRS Comm.* **2017**, *7*, 770-784.
143. Trück, J., Wang, P., Niesen, S., Kappler, J., Küster, K., Starke, U., Ziegler, F., Hintennach, A., Buchmeiser, M. R., *Batteries & Supercaps* **2020**, *3*, 1239-1247.
144. Rashad, M., Asif, M., Ali, Z., *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *415*, 213312.
145. Nguyen, D.-T., Horia, R., Eng, A. Y. S., Song, S.-W., Seh, Z. W., *Mater. Horizons* **2021**, *8*, 830-853.
146. Zeng, L., Wang, N., Yang, J., Wang, J., NuLi, Y., *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2504-A2512.
147. Kim, H. S., Arthur, T. S., Allred, G. D., Zajicek, J., Newman, J. G., Rodnyansky, A. E., Oliver, A. G., Boggess, W. C., Muldoon, J., *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 427.
148. Muldoon, J., Bucur, C. B., Oliver, A. G., Zajicek, J., Allred, G. D., Boggess, W. C., *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 482-487.
149. Zhao-Karger, Z., Gil Bardaji, M. E., Fuhr, O., Fichtner, M., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10815-10820.
150. Ding, M., Dietman, T., Behm, R. J., Passerini, S., Giffin, G., *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1983-1990.
151. Yu, Y., Baskin, A., Valero-Vidal, C., Hahn, N. T., Liu, Q., Zavadil, K. R., Eichhorn, B. W., Prendergast, D., Crumlin, E. J., *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8504-8512.
152. Gao, T., Hou, S., Wang, F., Ma, Z., Li, X., Xu, K., Wang, C., *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13711-13715; Gao, T., Hou, S., Wang, F., Ma, Z., Li, X., Xu, K., Wang, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 13526-13530.
153. Shterenberg, I., Salama, M., Yoo, H. D., Gofer, Y., Park, J.-B., Sun, Y.-K., Aurbach, D., *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A7118-A7128.
154. Yang, Y., Wang, W., Nuli, Y., Yang, J., Wang, J., *ACS Appl. Mater. Interf.* **2019**, *11*, 9062-9072.

155. Wang, P., Küster, K., Starke, U., Liang, C., Niewa, R., Buchmeiser, M. R., *J. Power Sources* **2021**, 515, 230604-230614.
156. Gao, T., Noked, M., Pearse, A. J., Gillette, E., Fan, X., Zhu, Y., Luo, C., Suo, L., Schroeder, M. A., Xu, K., Lee, S. B., Rubloff, G. W., Wang, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12388-12393.
157. Li, X., Gao, T., Han, F., Ma, Z., Fan, X., Hou, S., Eidson, N., Li, W., Wang, C., *Adv. Energy Mater.* **2017**, 8, 1701728.
158. Bella, F., De Luca, S., Fagiolari, L., Versaci, D., Amici, J., Francia, C., Bodoardo, S., *Nanomater.* **2021**, 11, 1-29.
159. Kong, L., Yan, C., Huang, J.-Q., Zhao, M.-Q., Titirici, M.-M., Xiang, R., Zhang, Q., *Energy Environ. Mater.* **2018**, 1, 100-112.
160. Ramasubramanian, B., Reddy, M. V., Zaghbi, K., Armand, M., Ramakrishna, S., *Nanomater.* **2021**, 11, 1-78.
161. Matsui, M., *J. Power Sources* **2011**, 196, 7048-7055.
162. Jäckle, M., Groß, A., *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 174710.
163. Hu, X.-C., Shi, Y., Lang, S.-Y., Zhang, X., Gu, L., Guo, Y.-G., Wen, R., Wan, L.-J., *Nano Energy* **2018**, 49, 453-459.
164. Bonnicksen, P., Sun, X., Lau, K. C., Liao, C., Nazar, L. F., *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 2253-2257.
165. Liu, F., Wang, T., Liu, X., Fan, L. Z., *Adv. Energy Mater.* **2020**, 11, 2000787.
166. Son, S. B., Gao, T., Harvey, S. P., Steirer, K. X., Stokes, A., Norman, A., Wang, C., Cresce, A., Xu, K., Ban, C., *Nat. Chem.* **2018**, 10, 532-539.
167. Li, B., Masse, R., Liu, C., Hu, Y., Li, W., Zhang, G., Cao, G., *Energy Storage Mater.* **2019**, 22, 96-104.
168. Lv, R., Guan, X., Zhang, J., Xia, Y., Luo, J., *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 333-341.
169. Tang, K., Du, A., Dong, S., Cui, Z., Liu, X., Lu, C., Zhao, J., Zhou, X., Cui, G., *Adv. Mater.* **2020**, 32, e1904987.
170. Fotea, C., Callaway, J., Alexander, M. R., *Surf. Interface Anal.* **2006**, 38, 1363-1371.
171. Mohtadi, R., Mizuno, F., *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 1291-1311.
172. Niu, J., Zhang, Z., Aurbach, D., *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2000697.
173. Legrain, F., Malyi, O. I., Manzhos, S., *Solid State Ion.* **2013**, 253, 157-163.
174. Shao, Y., Gu, M., Li, X., Nie, Z., Zuo, P., Li, G., Liu, T., Xiao, J., Cheng, Y., Wang, C., Zhang, J. G., Liu, J., *Nano Lett.* **2014**, 14, 255-260.

175. Arthur, T. S., Singh, N., Matsui, M., *Electrochem. Commun.* **2012**, *16*, 103-106.
176. Tan, Y. H., Yao, W. T., Zhang, T., Ma, T., Lu, L. L., Zhou, F., Yao, H. B., Yu, S. H., *ACS Nano* **2018**, *12*, 5856-5865.
177. Meng, Z., Foix, D., Brun, N., Dedryvère, R., Stievano, L., Morcrette, M., Berthelot, R., *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2040-2044.
178. Singh, N., Arthur, T. S., Ling, C., Matsui, M., Mizuno, F., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 149-151.
179. Parent, L. R., Cheng, Y., Sushko, P. V., Shao, Y., Liu, J., Wang, C. M., Browning, N. D., *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1177-1182.
180. Niu, J., Yin, K., Gao, H., Song, M., Ma, W., Peng, Z., Zhang, Z., *Nanoscale* **2019**, *11*, 15279-15288.
181. Niu, J., Gao, H., Ma, W., Luo, F., Yin, K., Peng, Z., Zhang, Z., *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 351-360.
182. Guo, Q., Zeng, W., Liu, S.-L., Li, Y.-Q., Xu, J.-Y., Wang, J.-X., Wang, Y., *Rare Met.* **2020**, *40*, 290-308.
183. Wu, N., Lyu, Y.-C., Xiao, R.-J., Yu, X., Yin, Y.-X., Yang, X.-Q., Li, H., Gu, L., Guo, Y.-G., *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e120-e120.
184. Prakash, A. S., Manikandan, P., Ramesha, K., Sathiya, M., Tarascon, J. M., Shukla, A. K., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2857-2863.
185. Wu, N., Yin, Y. X., Guo, Y. G., *Asian J. Chem.* **2014**, *9*, 2099-2102.
186. Wu, N., Yang, Z. Z., Yao, H. R., Yin, Y. X., Gu, L., Guo, Y. G., *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5849-5853; Wu, N., Yang, Z. Z., Yao, H. R., Yin, Y. X., Gu, L., Guo, Y. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5757-5761.
187. Miao, Q., NuLi, Y., Wang, N., Yang, J., Wang, J., Hirano, S.-i., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3231-3234.
188. Cabello, M., Ortiz, G. F., Lavela, P., Tirado, J. L., *J. Nanomater.* **2019**, *9*, 1-16.
189. Chen, C., Wang, J., Zhao, Q., Wang, Y., Chen, J., *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1165-1172.
190. Luo, L., Zhen, Y., Lu, Y., Zhou, K., Huang, J., Huang, Z., Mathur, S., Hong, Z., *Nanoscale* **2020**, *12*, 230-238.
191. Rieke, R., *Science* **1989**, *246*, 1260-1264.
192. Wang, M., Li, X., Gao, M., Pan, H., Liu, Y., *J. Alloys Compd.* **2014**, *603*, 158-166.
193. Yamada, Y., Yamada, A., *Electrochem. Commun.* **2015**, *162*, A2406-A2423

194. Senguttuvan, P., Rouse, G., Seznec, V., Tarascon, J.-M., Palacín, M. R., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4109-4111.
195. Li, H., Zhou, H., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1201-1217.
196. Hanke, T., *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2014**, *8*, 39-41.
197. Frey, M., Zenn, R. K., Warneke, S., Müller, K., Hintennach, A., Dinnebier, R. E., Buchmeiser, M. R., *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 595-604.

