

Neue Elektrolyte für Lithium-basierte Zellsysteme

vorgelegt von

Sven Warneke

aus Stuttgart

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

Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart

Studiengang Chemie

Datum der mündlichen Prüfung:	16.04.2018
Hauptberichter:	Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser
Mitberichter:	Prof. Dr. Andreas Friedrich
Mitprüfer:	Prof. Dr. Elias Klemm

2018

New Electrolytes for Lithium-based Cell-Systems

submitted by

Sven Warneke

from Stuttgart

From the Faculty of Chemistry of the University of Stuttgart approved

Thesis for Obtaining the Degree of Doctor rerum naturalium.

(Dr. rer. nat.)

Institute of Polymer Chemistry, University of Stuttgart

Chemistry

date of exam:	16.04.2018
main tutor:	Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser
co tutor:	Prof. Dr. Andreas Friedrich
co examiner:	Prof. Dr. Elias Klemm

2018

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand unter der akademischen Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser in der Zeit von Januar 2015 bis Dezember 2017 am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart und der Daimler AG, Abteilung Batterieintegration (RD/EBI).

Die praktische Ausführung dieser Dissertation erfolgte am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Publikationen und Patente vorab veröffentlicht:

- M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser: „*Easy Accessible, Textile Fiber-based Sulfurized Poly(acrylonitrile) as Li/S Cathode Material – Correlating Electrochemical Performance with Morphology and Structure*”, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 595-604.
- S. Warneke, M. Eusterholz, R. K. Zenn, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser: „*Differences in Electrochemistry Between Fibrous SPAN and Fibrous S/C Cathodes Relevant to Cycle Stability and Capacity*”, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, A6017-A6020.
- S. Warneke; R. K. Zenn; T. Leberherz; K. Müller; A. Hintennach; U. Starke; R. E. Dinnebier; M. R. Buchmeiser: „*Hybrid Li/S Battery Based on Dimethyl Trisulfide and Sulfurized Poly(acrylonitrile)*”, *Adv. Sustainable Syst.*, **2018**, 2, 1700144.
- S. Warneke, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102016011782.6: „*Elektrochemisch aktives Co-Lösemittel für LiS-Zellen*“
- R. Zenn, S. Warneke, R. Dinnebier, A. Hintennach, DE 102017001167.2: „*Elektrolyt und elektrochemischer Energiespeicher*“

Sven Warneke

Persönliches

Geboren am 16. August 1988
in Stuttgart

Berufliche Erfahrung

- | | |
|-------------------|---|
| Seit 01/2015 | Daimler AG, Sindelfingen
Doktorand, RD/EBI, Team Zell-Technologie <ul style="list-style-type: none">▪ „<i>Neue Elektrolyten für Lithium-basierte Zellsysteme</i>“ |
| 05/2014 – 10/2014 | Daimler AG, Untertürkheim
Masterand, PT/TVP, Team elektrochemische Schichten <ul style="list-style-type: none">▪ „<i>Einfluss der Material- und Elektrodenparameter auf die Schnellladefähigkeit von Anoden in Lithium-Ionen-Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen.</i>“ |
| 05/2013 – 04/2014 | Daimler AG, Untertürkheim
Werkstudent, PT/TVP, Team elektrochemische Schichten <ul style="list-style-type: none">▪ Laboraufbau▪ Beschichtungsuntersuchungen |
| 06/2009 – 09/2009 | ITVP Denkendorf, Denkendorf
Laborant <ul style="list-style-type: none">▪ Polymersynthese für ein biologisch resorbierbares Nahtmaterial▪ Polymeranalyse |
| 07/2008 – 03/2009 | Führungsunterstützungsbataillon, Sigmaringen
Grundwehrdienst <ul style="list-style-type: none">▪ Grundausbildung Feldjäger 6./452 in Stetten a. k. M.▪ Funker im Führungsunterstützungsbataillon 2./291 in Sigmaringen |
-

Studium und Ausbildung

- 01/2015 – 02/2018 **Universität, Stuttgart**
Dissertation der Chemie
- „*Neue Elektrolyten für Lithium-basierte Zellsysteme*“
 - In Zusammenarbeit mit der Daimler AG; Prof. Dr. M. R. Buchmeiser
- 09/2012 – 10/2014 **Universität, Stuttgart**
Masterstudium der Chemie
- „*Einfluss der Material- und Elektrodenparameter auf die Schnellladefähigkeit von Anoden in Lithium-Ionen-Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen.*“
 - In Zusammenarbeit mit der Daimler AG; Prof. Dr. T. Schleid
- 09/2009 – 09/2012 **Universität, Stuttgart**
Bachelorstudium der Chemie
- „*Umsetzung von CO₂ und Ethen zu einem Nickelalacton.*“
 - Institut für Technische Chemie; Prof. Dr. E. Klemm
- 09/1995 – 07/2008 **Albertus-Magnus-Gymnasium, Stuttgart**
Abitur
- 09/1995 – 07/1999 **Grundschule Steinhaldenfeld, Stuttgart**
Grundschule
-

Abstract

Lithium-Schwefel-Zellen (LiS) sind aufgrund ihrer hohen theoretischen spezifischen Energiedichte ($2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) eine vielversprechende Zelltechnologie für einen zukünftigen Energiespeicher. Der Elektrolyt hat einen direkten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Zyklenbeständigkeit dieser Zellchemie. Die Synthese und Evaluation von neuen Elektrolyten sollte in der verfassten Arbeit folgenden Problemen des Lithium-Schwefel-Systems entgegenwirken:

- 1) Poly(sulfid)-Shuttle
- 2) Elektrolytzersetzung
- 3) Erhöhung der Energiedichte und der Belastbarkeit der Zelle

Zur Untersuchung der Elektrolyte mussten SPAN-Kathoden dargestellt werden. Hierzu wurde aus PAN das SPAN synthetisiert und Kathoden daraus hergestellt. Zur Verbesserung der Energiedichte wurden die Kathodenzusammensetzung (Binder und Leitadditiv) und die Elektrodenparameter variiert. Die Energiedichte der Kathoden konnte verdoppelt werden. Es wurden drei verschiedene Lösungsansätze in dieser Arbeit untersucht. Zum Ersten wurden verschiedene Lösemittelmischungen als Flüssigelektrolyte in einem SPAN-basierten System untersucht. Hierbei wurden verschiedene Carbonate und Sulfite als neue Elektrolyte in einer Zelle verwendet. Es konnten 1000 Zyklen mit bis zu 8C mit bis zu $820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden. Des Weiteren wurde ein Pyrrolidinium-basiertes Poly(kation) als Lithium-freier Elektrolyt verwendet. Dieses wurde ausgehend von Diallylamin über zwei verschiedene Syntheserouten dargestellt. Dabei konnten sowohl der Polymerisationsgrad, die Oligoetherseitenkette, welche die Komplexbildung des Lithiumions und damit die Ionenleitfähigkeit sicherstellen sollte, als auch das Anion variiert werden. Die poly(kationische) Struktur sollte hierbei gebildete Poly(sulfide) abfangen (reversibler Anionenaustausch) und somit den Poly(sulfid)-Shuttle unterdrücken. Elektrochemische Messungen wie Zykientests, CV (Zyklovoltammetrie) und EIS (elektrische Impedanzspektroskopie) konnten zeigen, dass die Zelle reversibel entladen und geladen werden konnte. Es konnten Initialkapazitäten von $930 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden. Es wurde herausgefunden, dass ein irreversibler Ionenaustausch zwischen Poly(kation) und dem dianionischen Poly(sulfid) stattfindet. Somit sinkt die Zyklenbeständigkeit stark ab. Ein neuer Ansatz war das Verwenden eines elektrochemisch aktiven Elektrolyten. Es wurde Dimethyltrisulfid (DMTS) als aktives Lösemittel im Elektrolyten verwendet. Dieses kann in Kombination mit einer Schwefel-Poly(acrylnitril) (SPAN)-Kathode die Energiedichte einer Zelle enorm erhöhen. Es konnten formale initiale Kapazitäten bezogen auf den Schwefel in der Kathode von $7200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C erreicht werden. Eine Zyklenbeständigkeit von 700 Zyklen wurde bei bis zu 8C erreicht. Der Mechanismus der Kapazitäts- und Energiedichtenzunahme konnte mittels XPS, XRPD, Raman, IR und NMR untersucht werden. Das DMTS/SPAN System ist damit ein großer Schritt in Richtung der Kommerzialisierung von Lithium-Schwefel-Zellen.

Abstract

Because of their high theoretical energy density ($2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), lithium-sulfur-cells (LiS) are a promising candidate for next generation energy storage devices. The electrolyte has a significant influence on the performance and cycle stability of these cells.

The synthesis and evolution of new electrolytes carried out in this work address the following issues of the lithium-sulfur-system:

- 1) Poly(sulfide) shuttle
- 2) Electrolyte decomposition
- 3) Increasing of the energy density and C-rate capability of the cell

For evaluating the new electrolytes SPAN-cathodes were needed. SPAN was synthesized and cathodes were produced out of it. To increase the energy density the cathode composition (binder, conductive additive) and the cathode parameters were varied. This way, energy density of the cathodes could be doubled. Three different approaches were investigated in this work:

First, different solvent mixtures were used as liquid electrolytes in sulfurized poly(acrylonitrile) (SPAN)-based cell systems. For these purposes, different carbonates and sulfites were used as new electrolytes in the cell. C-rates up to 8C giving a capacity of $820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ after 1000 cycles were reached. The next variation of the electrolyte was the usage of a pyrrolidinium-based poly(cation) as a lithium free electrolyte. Starting with diallyl amine, this polymer was synthesized via two different synthesis routes. The degree of polymerization and the oligoether side chain, giving a complexation of the lithium ion being responsible for the ion conductivity, and the anion could be varied. The structure of the poly(cation) should catch the formed poly(sulfide)s (reversible ion exchange) to suppress the poly(sulfide). Electrochemical measurements, namely cycle tests, cyclic voltammetry (CV) and impedance spectroscopy (EIS) showed the reversible charging and discharging behavior of this electrolyte. Initial capacities of $930 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ could be reached. An irreversible ion exchange between the poly(cation) and the dianionic poly(sulfide) was identified, leading to a decrease in capacity over cycles. A new approach was to use an electrochemically active electrolyte. Dimethyl trisulfide (DMTS) was used as an active solvent in an electrolyte. In combination with a SPAN-cathode, DMTS increases the energy density of a cell enormously. High initial capacities formally up to $7200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{\text{sulfur in cathode}}^{-1}$ at 1C were reached. A cycle stability over 700 cycles at 8C was reached. The mechanism leading to an increase in capacity and energy density was elucidated by XPS, XRPD, Raman, IR and NMR-spectroscopy. The DMTS/SPAN system is a promising step towards the commercialization of the lithium-sulfur-cell system.

„Wenn der Berg nicht zum Propheten kommt, muss der Prophet zum Berg.“

- deutsches Sprichwort -

Inhaltsverzeichnis

1 Verzeichnisse	I
1.1 Abkürzungsverzeichnis.....	I
1.2 Einheitenverzeichnis.....	IV
1.3 Konstanten.....	VI
2 Einleitung	1
3 Stand der Technik	2
3.1 Lithium-Ionen-Zellen.....	3
3.1.1 Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen	5
3.1.2 Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen	6
3.1.3 Elektrolyte für Lithium-Ionen-Zellen	13
3.2 Lithium-Schwefel-Zellen	15
3.2.1 Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Zellen	18
3.2.3 Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Zellen.....	24
3.2.4 Poly(elektrolyte)	28
3.2.4 Organosulfide	30
3.3 Elektrochemische Messverfahren	32
4 Experimenteller Teil.....	45
4.1 Aktivmaterialherstellung.....	45
4.2 Elektrodenherstellung	46
4.3 Elektrochemische Messungen.....	47
4.4 Synthesen	49
4.5 Analytik.....	59
5 Ergebnisse und Diskussion.....	61
5.1 Binder und Elektrodenparameter in Kathoden für Lithium-Schwefel-Zellen	61
5.1.1 Variation der Elektrodenparameter.....	61
5.1.2 Bindervariationen	62
5.2 Alternative Lösemittel für Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Zellen	73
5.2.1 Carbonate als Lösemittel für Lithium-Schwefel-Zellen	73
5.2.2 Sulfite als Lösemittel für Lithium-Schwefel-Zellen	76

5.3 <i>Poly(elektrolyte) für Lithium-Schwefel-Zellen</i>	79
5.3.1 Synthese der Polymere.....	81
5.3.2 Elektrochemie	82
5.4 <i>Elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen</i>	104
5.4.1 Dimethyldisulfid als elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen	104
5.4.2 Dimethyltrisulfid als elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen.....	109
6 Zusammenfassung	141
7 Danksagung	147
8 Anhang	149
9 Eigenständigkeitserklärung	179

1 Verzeichnisse

1.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
[BOB]	[Bis(oxalato)borat]
[DEME]	[<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(2-methoxyethyl)ammonium]
[FBOB]	[Difluoro(oxalato)borat]
[PP 14]	[<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -butylpiperidinium]
[TDI]	[4,5-Dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazol]
[TFSI]	[Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid]
AAPH	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid
ACF	aktivierte Kohlenstofffaser (activated carbon fiber)
APS	Ammoniumpersulfat
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	Industrieruß (carbon black)
CCCV	constant current constant voltage
CMC	Carboxymethylcellulose
CNF	Kohlenstoffnanofaser (carbon nanofiber)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (carbon nanotube)
CV	Zylovoltogramm
C- β -CD	Carbonyl- β -cyclodextrin
DBP	Dibutylphthalat
DEC	Diethylcarbonat
DES	Diethylsulfit
diglyme	Di(ethylenglykol)dimethylether
<i>Di</i> PTS	Diisopropyltrisulfid
DMC	Dimethylcarbonat
DMDS	Dimethyldisulfid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfit
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTS	Dimethyltrisulfid
DMTtS	Dimethyltetrasulfid
<i>Dn</i> PTS	Dipropyltrisulfid

DOL	1,3-Dioxolan
DPDS	Diphenyldisulfid
DPTS	Diphenyltrisulfid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
EA	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EIS	Impedanzspektroskopie (electrical impedance spectroscopie)
el	Entladen
EMC	Ethylmethylcarbonat
eq.	Äquivalente
ES	Ethylensulfit
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
G3	Tri(ethylenglykol)dimethylether
galv.	galvanostatisch
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
gef.	gefunden
gel	geladen
GPE	weiche Polymerelektrolyten (gel polymer electrolytes)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IL	ionische Flüssigkeit
KA	kalendarisch gealtert
Kat.	Katalysator
KB	Ketjenblack
LED	Leuchtdiode (light emitting diode)
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiS	Lithium-Schwefel
LMO	Lithiummanganoxid
LNCA	Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid
LNMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid
M	Metall-Kation wie z. B. Kobalt, Nickel, Mangan
MB	Methylbutyrat
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)

OCV	Leerlaufspannung (open-circuit voltage)
PAN	Poly(acrylnitril)
PC	Propylencarbonat
PEO	Poly(ethylenoxid)
PIL	poly(ionische) Flüssigkeit
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PS	Poly(sulfide)
PVDF	Poly(vinylidendifluorid)
PVDF-HFP	Poly(vinylidendifluorid)- <i>co</i> -Poly(hexafluorpropylen)
RC	Ohmscher Widerstand, Kondensator
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex
rpm	rounds per minute; Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (styrol-butadien-rubber)
SEI	Solid Electrolyte Interface
SPAN	Poly(acrylnitril)-Schwefel-Komposit
SPE	feste Polymerelektrolyten (solid polymer electrolytes)
TEGDME	Tetra(ethylenglykol)dimethylether
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
triglyme	Tri(ethylenglykol)dimethylether
TTP	1,1,2,2-Tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propan
VC	Vinylencarbonat
VEC	Vinylethylencarbonat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
ZA	zyklisch gealtert
β -CD	β -Cyclodextrin

1.2 Einheitenverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
a	Å	Gitterparameter
A	m ²	Fläche
b	Å	Gitterparameter
c	Å	Gitterparameter
c	mol·L ⁻¹	Konzentration
C	F	Kapazität
C_D	F	Doppelschichtkapazität
C_K	F	Konzentrationskapazität
C_N	Ah	Nennkapazität
C-Rate	h ⁻¹	Charge-Rate, Ladegeschwindigkeit
C_{sp}	A·h·kg ⁻¹	spezifische Kapazität
d	m	Durchmesser
d	m	Netzebenenabstand
D	m	Wandstärke
d_n	m	Nassfilmdicke
d_p	m	Porendurchmesser
d_s	m	Schichtdicke
E	V	Elektrodenpotential
E^0	V	Standartelektrodenpotential
E_{sp}	W·kg ⁻¹	spezifische Energiedichte
f	Hz	Frequenz
I	A	Stromstärke
J	Hz	Aufspaltung
L	g·L ⁻¹	Löslichkeit
m	kg	Masse
M	g·mol ⁻¹	molare Masse
\bar{M}_n	g·mol ⁻¹	Zahlenmittel
\bar{M}_w	g·mol ⁻¹	Massenmittel
n	rpm	Drehzahl
n	mol	Stoffmenge
n_e	-	Anzahl an Elektronen
PDI	-	Polydispersität
pH	-	pH-Wert

q	$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Durchflussrate
Q	C	Ladung
r	m	Radius
R	Ω	Widerstand
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
R_D	Ω	Durchtrittswiderstand
R_E	Ω	Elektrolytwiderstand
R_K	Ω	Konzentrationswiderstand
S_m	$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	massenbezogenen spezifische Oberfläche
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
t	s	Zeit
U	V	Spannung
V	L	Volumen
V_p	$\text{ml}\cdot 100\cdot\text{g}^{-1}$	Porenvolumen
y	-	Kohlenstoffverhältnis
z	C	Ladung
Z	Ω	Impedanz
Z	-	Zahl der Atome pro Elementarzelle
z_e	-	Elektronenzahl
Z_{Im}	Ω	Imaginärteil der Impedanz
Z_{Re}	Ω	Realteil der Impedanz
Z_W	Ω	Warburg-Impedanz
α	$^{\circ}$	Gitterparameter
α	$^{\circ}$	Phasenwinkel
α_{Ox}	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Aktivität der Oxidation
α_{Red}	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Aktivität der Reduktion
β	$^{\circ}$	Gitterparameter
γ	$^{\circ}$	Gitterparameter
δ	ppm	Verschiebung
ε	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	Permittivität
ε_r	-	Dielektrische Konstante
η	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Viskosität
θ	$^{\circ}$	Kontaktwinkel
κ	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	ionische Leitfähigkeit

ν	cm^{-1}	Wellenzahl
ρ	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Dichte
ρ_0	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Rohdichte
σ	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
Φ	%	Porosität
ω	Hz	Kreisfrequenz
ω	%	Massenprozent

1.3 Konstanten

Konstante	Wert	Einheit	Beschreibung
e	$1.6022\cdot 10^{-19}$	C	Elementarladung
F	96485.337	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faraday - Konstante
N_A	$6.0221\cdot 10^{23}$	mol^{-1}	Avogadro - Konstante
R	831447	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante

2 Einleitung

Lithium-basierte Energiespeicher sind seit mehreren Jahren von wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Die zurzeit gebräuchlichste Zellchemie bezüglich Energiedichte und Langlebigkeit ist die Lithium-Ionen-Technologie. Bereits seit längerem für kleine tragbare Geräte, wie zum Beispiel Mobiltelefone, Laptops und Digitalkameras erhältlich, weitet sich das Anwendungsfeld für Lithium-Ionen-Batterien (LIB) auch auf größere Systeme weiter aus. Eines der wichtigsten neuen Anwendungsfelder ist die Entwicklung von Hybrid- oder batterieelektrischen Fahrzeugen. Obwohl Elektroautos derzeit häufig in den Medien diskutiert werden und auch schon auf den Straßen anzutreffen sind, stellen sie eher noch eine Seltenheit dar. Ein Grund hierfür ist die derzeit noch verbesserungswürdige Leistung dieser Antriebssysteme bezüglich Reichweite, Schnellladefähigkeit und Preis. Für den Zweck der Elektromobilität müssen die Batteriesysteme eine ausreichende Menge an Energie bereitstellen, um die Reichweite und Leistung des Elektroautomobils zu vergrößern. Ebenso ist eine gute Zyklisierbarkeit (wiederholtes Laden und Entladen) und Langlebigkeit der Zellen in den Batteriemodulen erforderlich, um Elektroautos konkurrenzfähig und wirtschaftlich gegenüber herkömmlichen Verbrennungsmotoren zu machen.

Eine Verbesserung bestehender Batteriesysteme gelingt nur durch ein Zusammenspiel zwischen den Elektroden mit dem Elektrolyten. Aus diesem Grund muss der Elektrolyt an jede Entwicklung der Elektroden angepasst werden um eine optimale Leistung zu erzielen. Gleichzeitig sollte der zu entwickelnde Elektrolyt, welcher das Bindeglied zwischen Anode und Kathode darstellt, billig, einfach und sicher sein. Um die Energiedichte und die Langlebigkeit einer Zelle zu erhöhen, stellt sich der Elektrolyt als einer der größten Stellhebel heraus. Mit der Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten kann die Leistung einer Zelle erheblich verbessert werden.

3 Stand der Technik

Ein galvanisches Element, benannt nach dem italienischen Arzt Luigi Galvani, bezeichnet eine Vorrichtung zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Im Allgemeinen werden zwei Elektroden und eine Elektrolyt als galvanisches Element bezeichnet, diese dienen als Gleichspannungsquelle. Typische Charakteristiken dieser Kombinationen zweier Elektroden sind die eingepreßte Spannung, welche konstant anliegt, und die Kapazität, welche ein Produkt aus dem Entladestrom des galvanischen Elementes und der Zeit ist. Eine galvanische Zelle beruht auf einer Redoxreaktion. Dabei befindet sich in jeder Elektrode das Aktivmaterial, welches die elektrochemische Reaktion eingeht. Jedoch laufen Oxidation und Reduktion räumlich getrennt voneinander in einer Halbzelle ab. Werden beide Halbzellen über einen Ionen- und Stromleiter verbunden, kann eine Spannung gemessen werden. Diese lässt sich nach der Nernst-Gleichung (1) berechnen.^[1]

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \quad (1)$$

Dabei kann das Elektrodenpotential E mit dem Standardelektrodenpotential E^0 , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , der Anzahl der übertragenen Elektronen z_e , der Faraday-Konstante F und den Aktivitäten der Redoxpartner α berechnet werden.

Galvanische Elemente können in drei Kategorien unterteilt werden.

- Als Primärzellen werden Kombinationen von Elektroden bezeichnet, bei denen mindestens eine der teilnehmenden Elektrodenreaktionen irreversibel ist. Ein Beispiel ist die Alkali-Mangan-Batterie.^[2]
- Als Sekundärzellen werden Kombinationen von Elektroden bezeichnet, bei denen die Elektrodenreaktionen reversibel sind. Beim Anlegen einer äußeren Spannung laufen die Reaktionen umgekehrt ab. Das Element kann wieder aufgeladen werden. Diese Zellen werden auch als Akkumulatoren bezeichnet. Beispiele sind der Bleiakkumulator oder die Lithium-Ionen-Zelle.^[3]
- Als Tertiärzellen werden zum Beispiel Brennstoffzellen bezeichnet, bei denen die chemische Energie nicht in den Elektroden gespeichert, sondern von außen zugeführt wird. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb. Ein Beispiel ist die Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle.^[4]

3.1 Lithium-Ionen-Zellen

In Lithium-Ionen-Zellen wandern einzelne Lithium-Kationen beim Laden und Entladen zwischen zwei Elektroden (Anode und Kathode) hin und her und werden jeweils in den Aktivmaterialien der Elektroden eingelagert. Die Aktivmaterialien der Kathode bestehen meist aus Mischoxiden, für die Anode werden häufig Graphite oder amorphe Kohlenstoffverbindungen eingesetzt. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein isolierender Separator, eine poröse Membran, welche beide Elektroden voneinander trennt. Dieser Separator ist mit einem ionenleitenden Elektrolyten getränkt, in dem ein dissoziiertes Lithiumsalz enthalten ist. Der prinzipielle Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zelle ist in Abbildung 1 dargestellt.^[3,5-7]

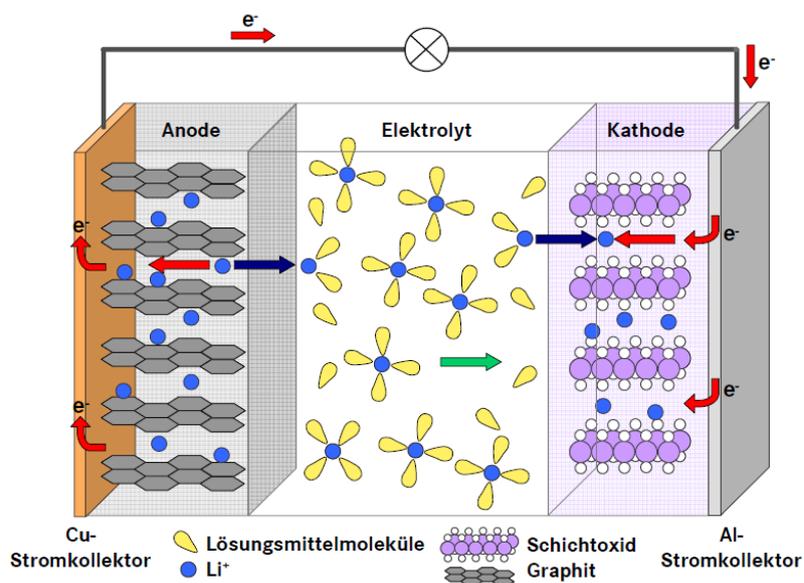
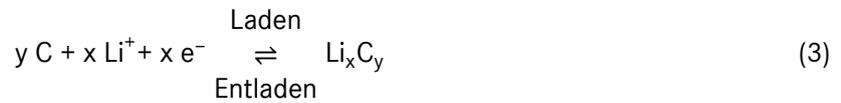
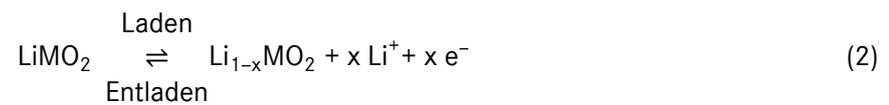


Abbildung 1: Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zelle. Der durch Pfeile dargestellte Elektronen- und Ionenfluss beschreibt den Entladevorgang einer Zelle.^[5]

Beim Entladen, dem Vorgang der Auslagerung von intercaliertem Lithium aus der Anode, werden Elektronen abgegeben. Die entstandenen Lithium-Kationen wandern von der Anode mittels des Elektrolyten durch den Separator zur Kathode. Gleichzeitig fließen die Elektronen, von der Anode über einen Verbraucher zur Kathode, um dort mit den Lithium-Kationen reagieren zu können. Das Metall-Kation des Mischoxids der Kathode wird bei diesem Vorgang reduziert (z. B. Co^{IV} zu Co^{III}). Beim Laden wird dieser Prozess umgekehrt, sodass in diesem Fall Li^+ -Ionen, welche aufgrund des Ladungsausgleichs durch die Oxidation des Schichtoxides frei werden, von der Kathode zur Anode wandern. Die grundlegenden Reaktionen dieser Vorgänge sind in den Gleichungen 2 und 3 aufgeführt. Gleichung 2 beschreibt hierbei die Reaktion an der Kathode, Gleichung 3 die Reaktion an der Anode. Der Vorgang ist, wie aus den Gleichungen ersichtlich, reversibel.^[6,7]



M beschreibt in den aufgeführten Gleichungen ein Metallion. Häufig werden Metalle wie Kobalt, Nickel, Mangan oder Mischungen davon eingesetzt. Wird Graphit als Aktivmaterial der Anode verwendet, kann maximal ein Li^+ -Ion in einen Sechsring intercaliert werden. Die Intercalationsverbindung mit der maximalen Lithium-Ionen-Dichte lautet LiC_6 .

3.1.1 Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen

Als Kathodenmaterialien kommen üblicherweise Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen zum Einsatz. Diese bilden Mischkristalle über einen großen Zusammensetzungsbereich. Beim Laden der Zelle werden die Übergangsmetallionen oxidiert und ein Elektron wird frei. Aus Gründen der Ladungsneutralität werden positiv geladene Lithium-Kationen aus der Struktur frei gesetzt. Wird die Zelle entladen, kommt es zu einer Wiedereinlagerung von Lithium, dies führt zu einer Reduktion der Übergangsmetall-Kationen. Gebräuchliche Kathodenmaterialien sind LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LNCA), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (LNMC), LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP). Die spezifischen Kapazitäten dieser Kathodenmaterialien werden in Tabelle 1 verglichen.

Tabelle 1: Vergleich der verschiedenen Kathodenmaterialien.^[6,8]

	LiCoO_2	LMO	LFP	LNMC	S
Nennspannung U / V	3.6	3.9	3.5	3.7	2.1
Spez. Kapazität $C_{\text{sp}} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	274	148	170	160	1675
Umweltfreundlichkeit	-	○	○	-	+
Verfügbarkeit	-	+	+	-	++
Kosten	-	+	+	+	++

Diese Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen, diese sind zusammenfassend in Abbildung 2 dargestellt. Die Strukturart beeinflusst die Geschwindigkeit des Lithium-Ionentransports innerhalb des Aktivmaterials. Die Schichtoxide LNMC, LNCA, LiCoO_2 kristallisieren in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur und bieten zweidimensionale Transportwege für die Li^+ -Ionen. Die Spinellstruktur von LiMn_2O_4 bildet dreidimensionale Diffusionswege. LiFePO_4 kristallisiert in der Olivinstruktur, in welcher die Lithiumdiffusion nur in eindimensionaler Richtung erfolgen kann.^[5-7]

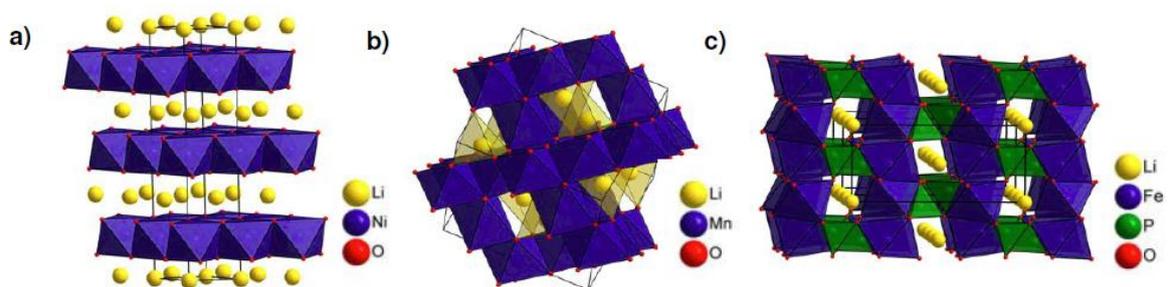


Abbildung 2: a) Schichtstruktur von LiNiO_2 , b) Spinellstruktur von LiMn_2O_4 , c) Olivinstruktur von LiFePO_4 .^[5]

3.1.2 Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Zellen

Als ideales Anodenmaterial würde sich aufgrund seines hohen negativen Standardpotentials ($E = -3.045 \text{ V}$) und der hohen spezifischen Kapazität von $C_{\text{sp}} = 3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ elementares Lithium eignen.^[7] Dieses bildet jedoch beim Laden Dendriten, welche den Separator durchstoßen können und somit einen Kurzschluss verursachen. Um die Lebensdauer von Batterien zu verlängern und insbesondere aus Sicherheitsgründen, wird Kohlenstoff als sicheres Intercalationsmaterial, mit einer deutlich geringeren Gefahr der Dendritenbildung an der Anode eingesetzt. Häufig wird hierbei Graphit verwendet. Lithium-Kationen können zwischen die Graphenschichten reversibel inter- und deintercalieren. Dabei besitzt Graphit eine spezifische Kapazität für Lithium-Kationen von $C_{\text{sp}} = 372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.^[7] Die Struktur von hexagonalem Graphit ist in Abbildung 3 dargestellt.

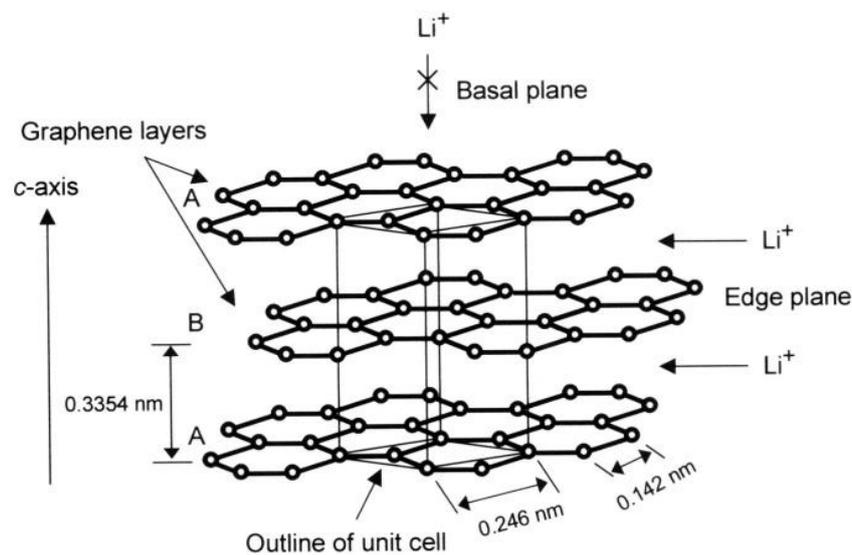


Abbildung 3: Darstellung des Aufbaus von hexagonalem Graphit mit den spezifischen Parametern und den Zugangsmöglichkeiten für die Lithium-Intercalation.^[7]

In Graphit sind die Graphenschichten entlang der c-Achse im hexagonalen (2H) mit einer Stapelfolge von ...ABAB..., im rhomboedrischen (3R) mit einer Stapelfolge von ...ABCABC... mit einem Netzebenenabstand von $d = 0.3354 \text{ nm}$ angeordnet. Graphite sind meist eine Mischform aus beiden Strukturen. Innerhalb der Schichten bilden die Kohlenstoffatome kovalent gebundene, allseits kantenverknüpfte Sechsringe. Die Kohlenstoffatome innerhalb der Schichten sind sp^2 -hybridisiert. Die π -Elektronen in den verbleibenden p_z -Orbitalen sind innerhalb der Sechsringe delokalisiert. Aufgrund der Delokalisierung besitzt der Graphit eine gute elektrische Leitfähigkeit entlang der Graphenschichten, welche nur durch van der Waals Kräfte zusammengehalten werden. Somit muss bei der Intercalation keine chemische Bindung gebrochen werden. 2H-Graphit kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$, der 3R-Graphit in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ mit den in

Tabelle 2 aufgeführten Gitterparametern.

Tabelle 2: Gitterparameter des 2H-Graphiten in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ und des 3R-Graphiten in der Raumgruppe $R\bar{3}m$.^[9,10]

	2H-Graphit	3R-Graphit
Kristallklasse	6/mmm	$\bar{3}m$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
Raumgruppennummer	194	166
Gitterparameter $a / \text{Å}$	2.455	2.455
Gitterparameter $b / \text{Å}$	= a	= a
Gitterparameter $c / \text{Å}$	6.708	10.062
Gitterparameter $\alpha / ^\circ$	90	90
Gitterparameter $\beta / ^\circ$	90	90
Gitterparameter $\gamma / ^\circ$	120	120
Z	4	4
Volumen $V / \text{Å}^3$	34.91	60.64
C-C-Abstand / pm	141.5	141.5

Graphite sind ein natürlich vorkommender Rohstoff. Jedoch können Graphite auch vollsynthetisch durch das Erhitzen von amorphen Kohlenstoff-Arten auf 3000 °C unter Luftabschluss hergestellt werden. Diese Graphite zeigen eine hohe Kristallinität. Neben den Graphiten wird auch amorpher Kohlenstoff als Aktivmaterial in Anoden eingesetzt. Diese Kohlenstoffarten können in zwei Kategorien eingeteilt werden, die Soft- und die Hard-Carbons. Beide Modifikationen besitzen keine Fernordnung, sondern nur eine Nahordnung. Die Strukturmodelle der Soft- und der Hard-Carbons sind in Abbildung 5 dargestellt. Dabei sind die Schichten in den Soft-Carbons eher gestapelt (mehr graphitische Domänen) als in den Hard-Carbons. Dadurch können die Lithium-Kationen in den Hard-Carbons von mehreren Seiten intercalieren und zusätzlich als Cluster in kleinsten Lücken der ungeordneten Struktur gespeichert werden (Abbildung 4).

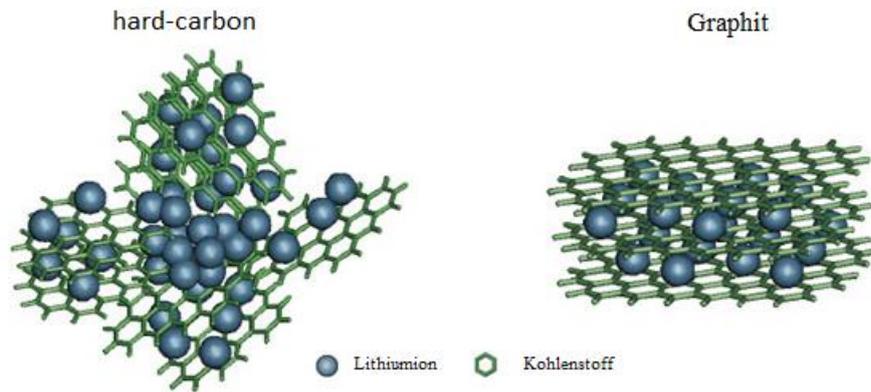


Abbildung 4: Modelle für die verschiedenen Einlagerungsmöglichkeiten von Lithium-Kationen in Hard-Carbons (links) und Graphite (rechts).^[11]

In Abbildung 4 sind die verschiedenen Speichermechanismen für Hard-Carbons und für Graphite aufgezeigt. In Graphiten werden die Lithium-Kationen zwischen die Graphenschichten intercaliert. Es können nicht unbegrenzt viele Lithium-Kationen eingelagert werden. Die maximale Intercalation ergibt die Summenformel LiC_6 . Bei den Hard-Carbons können die Lithium-Kationen zusätzlich in kleinste Lücken zwischen den ungeordneten Schichten als Cluster eingelagert werden. Dadurch erhöht sich die Kapazität der Hard-Carbons gegenüber der Kapazität der Graphiten. Die Speichervorgänge in Hard-Carbons sind also wesentlich komplizierter. Anders als bei den Graphiten zeigen die Ladekurven (Abbildung 8) der Hard-Carbons keine definierten Phasenübergänge. Die Speichermechanismen innerhalb der Hard-Carbons sind noch nicht völlig verstanden. Hard-Carbons sind jedoch aufwändiger herzustellen und dadurch teurer. Sie werden durch die Verkokung von Harzen hergestellt, wogegen Soft-Carbons werden durch die Verkokung von Pech hergestellt werden.

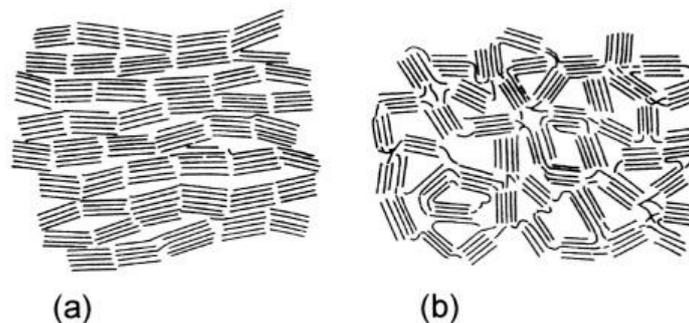


Abbildung 5: Schematische Darstellung der strukturellen Unterschiede von a: Soft-Carbons und b: Hard-Carbons.^[7]

Während der Intercalation von Lithium zwischen die Graphenschichten kommt es zu einer strukturellen Änderung der Schichten. Da das Lithium zwischen zwei gestapelten Sechsringen eingelagert wird, ändert sich die Stapelfolge der Schichten von ...ABAB... oder ...ABCA... zu ...AAAA... . Durch die Einlagerung von Lithium-Kationen dehnt sich das Aktivmaterial aus. Dieser Vorgang ist reversibel und wird als „Atmen“ des Aktivmaterials bezeichnet. Der Intercalationsvorgang ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

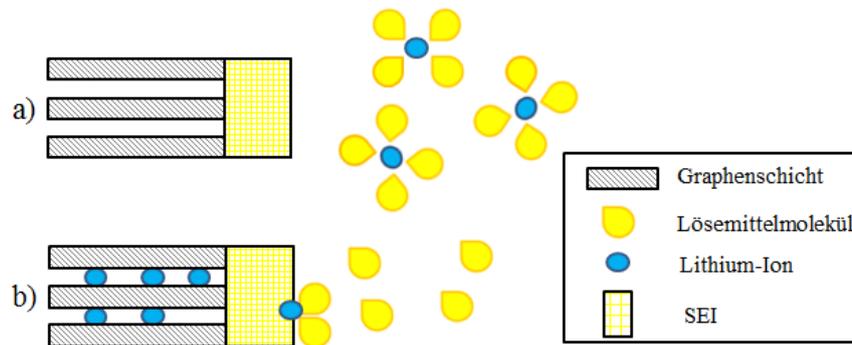


Abbildung 6: Darstellung des Intercalationsvorgangs von Lithium-Kationen zwischen die Graphenschichten. a) Graphenschichten ohne Lithium, Li^+ -Ionen in Lösung, b) Graphenschichten mit intercaliertem Lithium.

Das Lithium-Ion ist im Elektrolyt gelöst. Als typischer Elektrolyt wird Lithium[hexafluorophosphat], $\text{Li}[\text{PF}_6]$, als Leitsalz in einem Lösemittelgemisch aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) verwendet. Wie in Abbildung 6 dargestellt, streift das gelöste Lithium-Ion seine Solvathülle ab, um zwischen die Graphenschichten intercaliert zu werden. Dieser Vorgang findet an einer Grenzschicht, der sogenannten Solid Electrolyte Interface (SEI) statt. Diese Grenzschicht entsteht während des ersten Ladevorgangs an der Anodenoberfläche. Die SEI wird durch eine elektrochemisch induzierte Reaktion des Elektrolyten mit dem Aktivmaterial und den vorhandenen Lithium-Kationen gebildet. Dadurch werden Lithium-Kationen und somit Kapazität irreversibel verbraucht. Um keine weiteren Zyklisierungsverluste auszulösen, muss die SEI eine gute Adhäsion zum Anodenpartikel besitzen und bis zu einem gewissen Grad dehnbar sein, um die Volumenzunahme der Anodenpartikel während des Intercalierens ohne Rissbildung zu ermöglichen.^[6,7] Sie besteht aus anorganischen und organischen Verbindungen, welche eine passivierende und isolierende Schutzschicht bilden, die nur das freie und kleine Lithium-Kation durchdringen kann. Eine schematische Darstellung der SEI ist aus Abbildung 7 zu entnehmen. Die anorganischen Phasen befinden sich an der Anode, die organischen Phasen sitzen am Rand, der dem Elektrolyt zugewandten Seite. Ohne die SEI würde die Anode vollständig mit dem Elektrolyt reagieren. Eine Co-Intercalation des Lösemittels würde die Schichten zu stark auseinanderdehnen, damit neue Oberfläche generieren, an welcher weiterer Elektrolyt reagieren kann, und im Folgenden die Anode nach und nach zerstören (Exfoliation der Graphitstruktur).

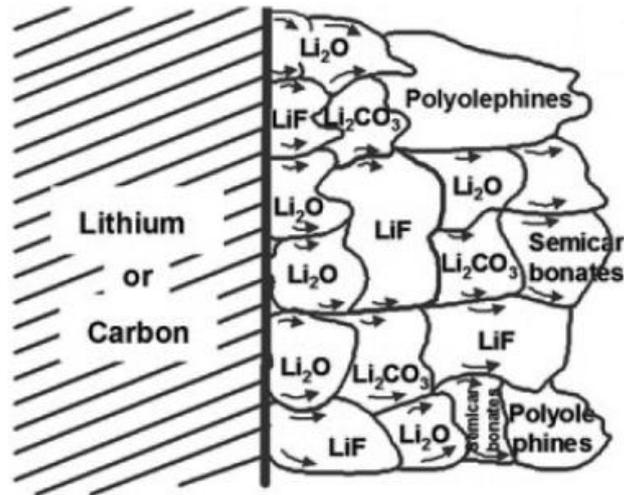


Abbildung 7: Bekannte Verbindungen, welche die Solid Electrolyte Interface (SEI) bilden. Die schematische Darstellung gibt vor allem die räumliche Lage der Verbindungen wieder, jedoch nicht deren chemische Zusammensetzung.^[6]

Die Qualität der SEI beeinflusst maßgeblich Zyklenstabilität, Lebensdauer, Leistung und Sicherheit der Lithium-Ionen-Zellen. Sie muss für Lithium-Kationen durchlässig genug sein, um die Zellchemie nicht zu behindern, darf jedoch das Lösemittel nicht hindurchlassen. In Abbildung 8 ist eine idealisierte galvanostatische Lade- und Entladekurve von Graphit mit Lithiummetall als Gegenelektrode und Referenz für den ersten und zweiten Zyklus dargestellt.

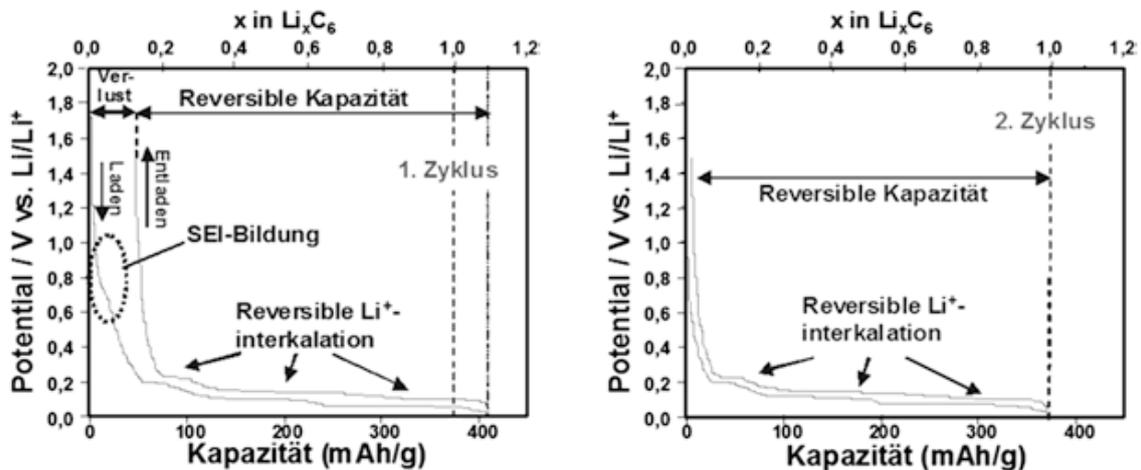


Abbildung 8: Galvanostatische Lade- und Entladekurve von Graphit mit Lithiummetall als Gegenelektrode und Referenz für den ersten und zweiten Zyklus zur Veranschaulichung des Kapazitätsverlustes bei der SEI-Bildung.^[6]

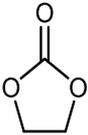
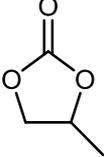
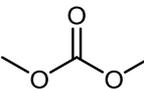
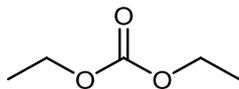
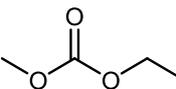
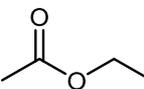
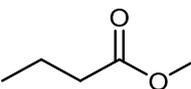
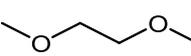
Zuerst werden Oberflächengruppen auf der Anodenoberfläche reduziert. Dies kann jedoch in der Kapazitätsabnahme aufgrund des geringen Ladungsflusses nicht immer verfolgt werden. Beim Laden im ersten Zyklus ist deutlich die SEI-Formierung als kleine Schulter in der Kurve zu erkennen (Abbildung 8). Diese tritt vor allem während des ersten Zyklus auf. Diese Reduktion des Elektrolyten findet im Bereich von ca. $U = 1 - 0,2 \text{ V}$ statt. Es werden irreversibel Lithium-Kationen und damit Kapazität für die Bildung der SEI aufgewendet. Dieses Lithium ist für weitere Reaktionen nicht mehr verfügbar. Danach sind die verschiedenen Phasen der fortschreitenden Interkalation der Lithium-

Kationen zwischen die Graphenschichten der Anode verfolgbar. Im ersten Entladevorgang ist zu erkennen, dass die ursprüngliche Kapazität nicht mehr erreicht werden kann. Erst ab dem zweiten Zyklus lässt sich die Kapazität fast wieder vollständig erreichen. Eine SEI-Bildung ist im Kurvenverlauf des zweiten Zyklus kaum noch zu erkennen. Nur die reversible Intercalation der Lithium-Kationen kann anhand der verschiedenen Phasen verfolgt werden.^[6,7]

3.1.3 Elektrolyte für Lithium-Ionen-Zellen

Elektrolyte für Lithium-Ionen-Zellen müssen leitfähig für Lithiumionen sein und gleichzeitig eine SEI an den Kathoden aufbauen können. Um dies zu erreichen, werden lithiumhaltige Leitsalze in Lösemitteln gelöst. Häufig verwendete Lösemittel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die verwendeten Lösemittel sollten die Leitsalze in einer hohen Konzentration lösen können. Für einen schnellen Ionentransport ist eine geringe Viskosität η des Lösemittels notwendig um eine gute Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen zu gewährleisten.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von verwendeten Lösemitteln in Elektrolyten. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylacetat (EA), Methylbutyrat (MB), 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Tetrahydrofuran (THF).^[6,12]

Abkürzung	Lösemittel Struktur	Flüssigkeitsbereich T / °C	Viskosität η / Pa·s (25 °C)	Permittivität ϵ / F·m ⁻¹ (25 °C)
Carbonate				
EC		36 - 247	1.9 (40 °C)	90 (40 °C)
PC		-48 - 242	2.53	65
DMC		2 - 90	0.59	3.1
DEC		-43 - 125	0.75	2.8
EMC		-55 - 108	0.65	3.0
Ester				
EA		-83 - 77	0.45	6.0
MB		-84 - 103	0.60	5.6
Ether				
DME		-58 - 84	0.46	7.2
THF		-108 - 66	0.46	7.4

Des Weiteren müssen die Lösemittel in einem weiten Temperaturbereich T (Betriebsbereich der Zelle) flüssig sein, und elektrochemisch stabil im Umfeld einer Zelle (Kathode, Anode, Spannungen bis 5 V) sein. Aufgrund von stark reduzierenden Materialien in der Zelle (Metalloxide in der Kathode oder lithierte Kohlenstoffe in Anoden) können keine Lösemittel mit aciden Protonen verwendet werden, da eine Wasserstoffentwicklung einsetzen würde. Es werden daher aprotische und hochpolare Lösemittel benötigt. Die Lösemittelklassen der Ether, Ester und Carbonate haben sich hierfür als geeignet erwiesen. Ether haben eine geringe Viskosität und deshalb eine hohe Leitfähigkeit. Jedoch sind diese ab $U = 4 \text{ V}$ nicht mehr stabil gegenüber Lithium und werden wegen der immer höheren Spannungen in den Zellen (Tabelle 1) immer seltener verwendet. Ester und Carbonate entsprechen dem heutigen Stand der Technik. Die zyklischen Carbonate besitzen eine hohe Permittivität ϵ bei mittlerer Viskosität η . Lineare Carbonate besitzen hingegen ein moderates Dipolmoment ϵ bei einer niedrigen Viskosität η . Die Ester werden als Cosolvens verwendet, um die Tieftemperatureigenschaften der Elektrolyte zu verbessern.^[6,7,12] Als Leitsalz wird meist das elektrochemisch stabile Lithium[hexafluorophosphat] $\text{Li}[\text{PF}_6]$ verwendet. Die Zugabe von Additiven wie Vinylencarbonat (VC), Fluorethylencarbonat (FEC), Vinylethylencarbonat (VEC), Lithium[bis(oxalato)borat] ($\text{Li}[\text{BOB}]$) fördert die Bildung einer stabilen SEI und verlängert somit die Lebensdauer einer Zelle.^[6,7]

3.2 Lithium-Schwefel-Zellen

Das Verlangen nach einem Energiespeicher, welcher kleiner, leichter, billiger sowie umweltfreundlicher und sicherer als die bisher verwendeten Lithium-Ionen-Zellen ist, rückt die Lithium-Schwefel-Zellen (LiS-Zellen) in den Mittelpunkt des Interesses. Die Kombination aus elementarem Lithium als Anode mit einer theoretischen spezifischen Kapazität $C_{sp} = 3830 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ und einer Schwefelkathode mit der theoretischen spezifischen Kapazität für elementaren Schwefel von $C_{sp} = 1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, kann eine hohe theoretische spezifische Energiedichte von $E_{sp} = 2600 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreichen.^[8,13] Aus Tabelle 1 wird deutlich ersichtlich, dass Schwefel im Vergleich zu den Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen eine geringere Spannung, jedoch eine deutlich höhere theoretische spezifische Kapazität C_{sp} besitzt. Des Weiteren ist Schwefel das kostengünstigste Kathodenmaterial unter den verfügbaren Materialien. Zusätzlich ist Schwefel sehr verfügbar und im Gegensatz zu den anderen Materialien weder toxisch noch umweltschädlich.

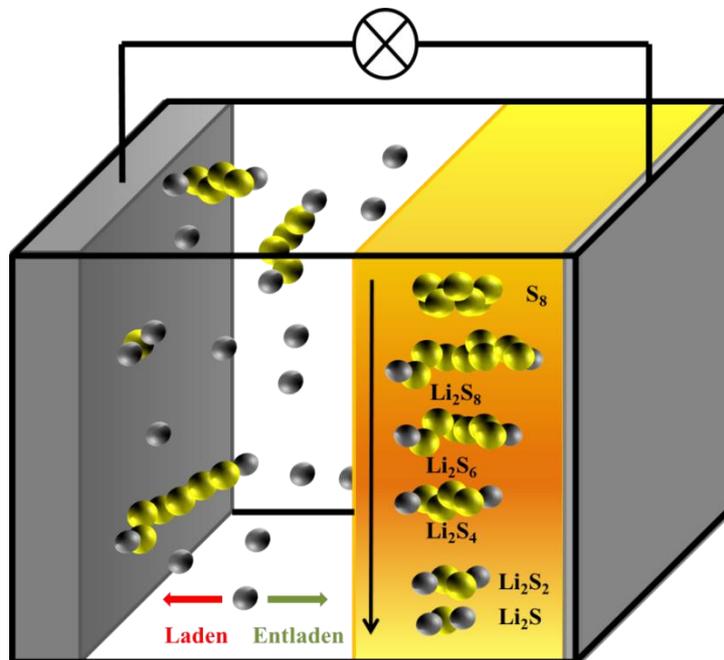
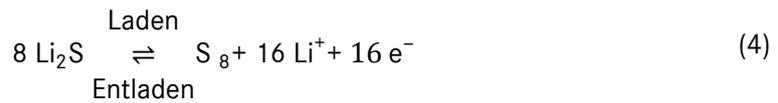


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Lithium-Schwefel-Zelle mit einer Lithiumanode (links) und einer schwefelhaltigen Kathode (rechts) getrennt durch einen mit einem ionenleitenden Elektrolyten getrennten Separator.

Die hohe reversible Kapazität lässt sich aus der elektrochemischen Bildung und Berechnung von Schwefel-Schwefel-Bindungen (S-S) in der Kathode bis hin zu Lithiumsulfid (Li_2S) erklären. Eine schematische LiS-Zelle ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Gleichungen dieser elektrochemischen Reaktion sind in Gleichung 4 und 5 dargestellt und zeigen die reversible Reaktion von elementarem Cyclooctaschwefel S_8 zu Lithiumsulfid Li_2S ^[14,15] Gleichung 4 zeigt die vollständige Reaktion in der Kathode, Gleichung 5 die Reaktion an der Anode.



Jedoch stehen dem Einsatz der Lithium-Schwefel-Zelle trotz zahlreicher Vorteile, wie der hohen theoretischen Energiedichte, viele Hindernisse im Weg, beispielsweise die elektrisch isolierende Eigenschaft des Schwefels.^[16] Somit kann elementarer Schwefel nicht in Reinform eingesetzt werden. Der Schwefel muss über Leitadditive wie Kohlenstoff elektrisch kontaktiert werden, um eine elektrochemische Reaktion eingehen zu können.^[17–30] Aus diesem Grund sinkt die Kapazität einer Kathode, da der Anteil an Aktivmaterial in einer Kathode abnimmt. Eine weitere Herausforderung ist der Poly(sulfid)-Shuttle, welcher in einer Lithium-Schwefel-Zelle auftritt. Schwefel wird, wie in Abbildung 9 dargestellt, schrittweise zu Lithiumsulfid Li_2S reduziert. Dabei treten verschieden lange Poly(sulfide) (PS) Li_2S_x ($x = 1 - 8$) auf.^[8,16,31] Diese schrittweise Reduktion des Schwefels mit seinen Poly(sulfiden) als Zwischenprodukte lässt sich auch in der Elektrochemie verfolgen (Abbildung 10).

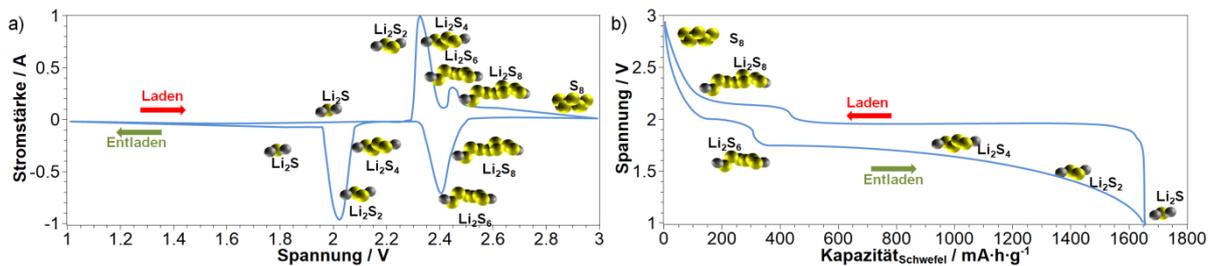


Abbildung 10: a) Beispielhaftes Zyklovoltogramm einer Zelle mit einer schwefelhaltigen Kathode mit den jeweils auftretenden Poly(sulfiden). b) Beispielhafter Verlauf einer Lade- und Entladekurve einer schwefelhaltigen Kathode mit den jeweils auftretenden Poly(sulfiden).

In Abbildung 10 a) ist ein Zyklovoltogramm (CV) dargestellt. In diesem wird die Spannung in gleichmäßigen Schritten zuerst von $U = 3 \text{ V}$ im geladenen Zustand auf $U = 1 \text{ V}$ reduziert, um anschließend die Spannung wieder auf $U = 3 \text{ V}$ anzuheben. Dabei wird der Stromfluss gemessen. Findet eine Reaktion statt, steigt der Stromfluss an. In der Reduktion kann ein Peak bei $U = 2.4 \text{ V}$ erkannt werden, hierbei wird elementarer Schwefel in die langkettigen Poly(sulfide) (Li_2S_x $x \geq 4$) überführt. Bei $U = 2.1 \text{ V}$ werden diese Poly(sulfide) zu den finalen Entladeprodukten Li_2S und Li_2S_2 reduziert. Dieselben Signale könne in der Oxidation (dem Laden) beobachtet werden. Auch im Entladeverlauf einer Lithium-Schwefel-Zelle (Abbildung 10 b)) kann für eine Kathode mit elementarem Schwefel ein charakteristischer Verlauf beobachtet werden. Dieser besteht aus zwei Plateaus. Zuerst wird bis zum ersten Plateau bei ca. $U = 2.4 \text{ V}$ das langkettige Poly(sulfid) Li_2S_x $x = 8$ gebildet. Im Plateau ist die Bildung von Li_2S_x $x = 4$ ersichtlich. Das größere Plateau wird der Bildung des kurz-kettigen Poly(sulfides) Li_2S_x $x = 2$ zugeschrieben, bis die Reduktion im finalen Entladeprodukt Li_2S_2 endet.

Diese gebildeten Poly(sulfide) können im Elektrolyten gelöst werden und wandern von der Kathode zur Lithiumanode wo sie reduziert werden und eine isolierende Schicht bilden können.^[12,32-41] Dadurch wird die Lithiumanode passiviert und die Zyklenbeständigkeit nimmt stark ab. Des Weiteren geht das Aktivmaterial der Kathode (Schwefel) eine Reaktion mit der Anode ein. Dieses ist für weitere Reaktionen in der Kathode nicht mehr verfügbar. Die Kapazität der Zelle nimmt ab. Aus diesem Grund wird stark an der Kathodenbeschaffenheit und dem Elektrolyten geforscht, um den Poly(sulfid)-Shuttle zu unterdrücken.

3.2.1 Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Zellen

Elementarer Schwefel kann nicht in reiner Form als Kathode verwendet werden.^[8] Schwefel ist durch seine isolierende Eigenschaft als Aktivmaterial ungeeignet, da keine Elektronen an die Reaktion geführt werden können. Aus diesem Grund gibt es verschiedene Konzepte um mittels Leitadditive den Schwefel leitfähig und somit für eine elektrochemische Reaktion zugänglich zu machen. In der häufigsten Form wird elementarer Schwefel in eine poröse, leitfähige Kohlenstoffmatrix infiltriert.^[18-21,24,27] Dabei kann die Art der Kohlenstoffmatrix stark variieren. Im Folgenden werden einige der üblicheren Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Zellen vorgestellt.

Micro-und mesoporöse Kohlenstoffe

Eine der verschiedenen Kathodenmaterialien beruht auf der Einlagerung von elementarem Schwefel in eine Kohlenstoffmatrix mit definierten Porengrößen. Hierbei werden mikroporöse Kohlenstoffmaterialien mit einer Porengröße $d_p < 2$ nm verwendet.^[42] Dies ermöglicht eine hohe Schwefelbeladung von ca. 42 Gew.-% Schwefel im Kohlenstoff-Schwefel-Komposit.^[42] Aufgrund der kleinen Porendurchmesser können, wie von *Yin et al.* beschrieben, kleinere Schwefelmoleküle ($< S_8$) eingelagert werden und so die Bildung von löslichen langkettigen Poly(sulfiden) verhindert werden.^[43] Dies konnte durch die Existenz eines einzigen Reduktionspeaks bei ca. $U = 1.9$ V, welcher den kurz-kettigen Poly(sulfiden) zugeschrieben wird^[31], im CV nachgewiesen werden.^[43] Aufgrund der Unterdrückung der Bildung langkettiger Poly(sulfide) konnte die Zyklenbeständigkeit verbessert werden. Häufig werden hierbei aktivierte Kohlenstofffasern (activated carbon fibers (ACFs)) als Trägermaterial für Schwefel verwendet. Die hohe spezifische Oberfläche, die definierten Mikroporen und die gute Verfügbarkeit sind hierbei die Vorteile des Materials.^[44-46] Es können Schwefelgehalte von 50 Gew.-% S erreicht werden.^[44]

Neben den mikroporösen Materialien werden auch mesoporöse Kohlenstoffmaterialien verwendet.^[24,27,47,48] Hierbei wird ebenfalls elementarer Schwefel in die mesoporöse ($2 \leq d_p \leq 50$ nm) Porenstruktur des leitfähigen Trägermaterials eingelagert. Der Aufbau dieses Aktivmaterials ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt. In den größeren Poren kann ein deutlich höherer Schwefelanteil (84 Gew.-% S) im Komposit erreicht werden.^[47]



Abbildung 11: Schematisches Modell eines makroporösen Aktivmaterials mit einem Kohlenstoffträgermaterial (schwarz) und in die Poren eingelagertem Schwefel (gelb).

Hierarchischer poröser Kohlenstoff

Unter hierarchischen porösen Kohlenstoffen (hierarchical porous carbons) versteht man gezielt entwickelte Kohlenstoffträgermaterialien, welche sowohl definierte Mikroporen, Mesoporen aber zum Teil auch Makroporen ($d_p < 50$ nm) aufweisen. Hierzu zählen auch poröse Kohlenstoffe mit definierten Mesoporen. Diese definierten Mesoporen weisen in den Poren weitere Mikroporen auf.^[27,49,50] Es können auch poröse Kohlenstoffe, welche sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweisen, als hierarchischer poröser Kohlenstoffe bezeichnet werden.^[20,51-53] Diese Kohlenstoffe sind schematisch in Abbildung 12 dargestellt. In den hierarchischen Kohlenstoffen wurde das makroporöse Netzwerk gezielt angepasst, um den Elektrolyten in die Kathode zu leiten, damit diese vollständig benetzt werden kann.

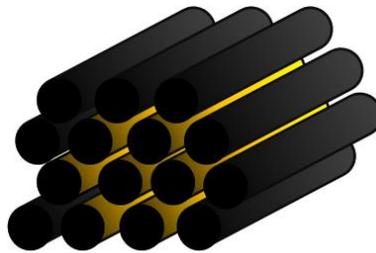


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines mit Schwefel imprägnierten hierarchischen Porösen Kohlenstoffes, bei welchem der Schwefel in den Mikroporen, sowie in den Makroporen des Trägermaterials vorliegt.

Die Mikroporen dienen der elektrischen Kontaktierung und Umschließung des Aktivmaterials Schwefel. Eine ähnliche Funktion haben die kleineren Mesoporen. Sie lagern, wie die Mikroporen, den Schwefel stabil in die Trägermatrix ein und verhindern gleichzeitig das Herauslösen der gebildeten Poly(sulfide). Größere Mesoporen dienen gemeinsam mit den Makroporen dem Elektrolyttransport und erleichtern den Ladungstransport. Generell verstärken die Mesoporen die physikalischen Eigenschaften der Mikro- und Makroporen.^[20,26,27,49-53]

Industrieruß-basierte Kathoden

Industrieruß (carbon black) ist ein billiger und elektrisch leitender Stoff, welcher oft als Leitadditiv von Kathoden eingesetzt wird.^[5-7] Aufgrund der hohen Leitfähigkeit bietet dieser Stoff große Vorteile für die Lithium-Schwefel-Kathode. Wie in Abbildung 13 dargestellt, ummanteln die Leitrußpartikeln den Schwefel und adressieren diesen. Somit wird der Schwefel elektrochemisch aktiviert.^[54-57] Hierbei wird der Schwefel über das Leitruß besser kontaktiert und eine einheitliche Schwefelverteilung in der Kathode ist möglich. Ein weiterer Vorteil ist das Zurückhalten der gebildeten Poly(sulfide) durch die Leitrußmatrix.

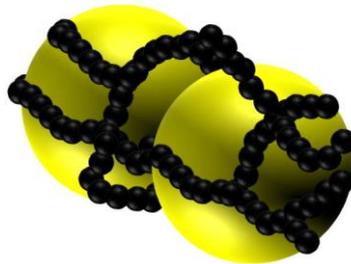


Abbildung 13: Schematische Darstellung von mit Leitruß (schwarz) ummantelten Schwefelpartikeln (gelb).

Kohlenstoffhohlkugeln

In Abbildung 14 sind Kohlenstoffhohlkugeln (hollow carbon spheres) dargestellt. In diesen wird elementarer Schwefel in einen hohlen, sphärischen Kohlenstoff eingebracht. Dieser muss zuvor über einen aufwändigen Templat-Prozess hergestellt werden. Die Hohlkörper besitzen einen großen Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. $d = 80 - 500$ nm und einer mesoporösen Hülle mit einer Wandstärke von $D = 30 - 50$ nm.^[58-61]

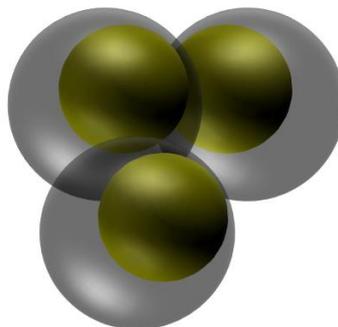


Abbildung 14: Schematische Darstellung von elementarem Schwefel in einem Kohlenstoffhohlkörper.

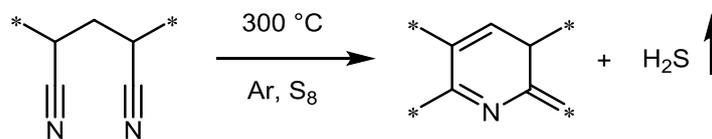
Der anfänglich elementare Schwefel kann in einer leitfähigen und geschlossenen Umgebung elektrochemisch reagieren. Die Poly(sulfide) bleiben innerhalb des Hohlkörpers in einer leitfähigen Umgebung. Der Kapazitätsverlust ist sehr gering und die Schwefelausbeute sehr hoch. Durch die mesoporöse Hülle können die Lithiumionen und der Elektrolyt in den Hohlraum gelangen um die

Reaktion zu ermöglichen. Je kleiner die Hohlkörper desto besser ist die elektrische Kontaktierung des elementaren Schwefels.^[60]

Neben den beispielhaft vorgestellten Aktivmaterialien, können alle möglichen leitfähigen und porösen Materialien als Matrix für eine schwefelhaltige Kathode dienen. Dabei kann die Porosität und Porenbeschaffenheit einen starken Einfluss auf das Verhalten der Kathode in der Zelle nehmen. Weitere Beispiele sind Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes (CNT))^[18,62,63], Karbonnanofasern (carbon nanofibers (CNF))^[64-66], Graphen-umwickelte Schwefelpartikel^[67-69], Silizium-Kohlenstoff-Hybridmaterialien^[19-21], Silizium-Thiophen-Hybridmaterialien^[17] oder stickstoffdotierte Kohlenstoffmaterialien^[28,70].

Poly(acrylnitril)-Schwefel-Komposit (SPAN)

Neben den Konzepten, in welchen elementarer Schwefel in eine leitfähige Matrix eingelagert wird, gibt es die Alternative des Poly(acrylnitril)-Schwefel-Kompositen (SPAN).^[71-96] Wang et al. synthetisierte 2002 das erste Mal einen Kompositen, bestehend aus Poly(acrylnitril) (PAN) und elementarem Schwefel, indem er das Polymer in Anwesenheit von Schwefel bei $T = 300\text{ °C}$ umsetzte. Er erhielt einen Kompositen mit 53 Gew.-% S.^[80] Der Schwefel wurde als Dehydrierungsreagenz vermutet, welcher analog zu Schema 1 zur Abspaltung von Schwefelwasserstoffen führte und die Nitrilgruppen des PAN *N*-heterozyklische kondensierte aromatische Strukturen bildeten, welche leitfähig waren. Der Schwefel wurde als in elementarer Form vorliegend angenommen, welcher in die graphitähnliche Struktur intercaliert ist.



Schema 1: Angenommene Dehydrogenierung des PAN in Anwesenheit von Schwefel.^[80]

Dieses entstandene schwefelhaltige Material ließ sich in eine Zelle verbauen und reversibel laden und entladen. Die Lade- und Entladecharakteristik zeigte ein relativ gutes und stabiles Zyklenverhalten. Yu et al. konnte erstmals eine Kohlenstoff-Schwefelbindung (C-S) in dem synthetisierten Komposit nachweisen.^[89] Später gelang es dann Fanous et al.^[93] die Struktur des SPANs vollständig aufzuklären. Diese ist in Abbildung 15 aufgeführt.

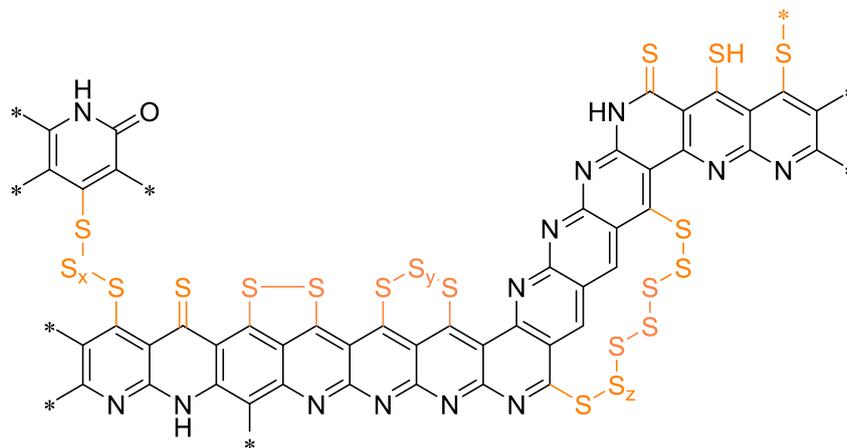
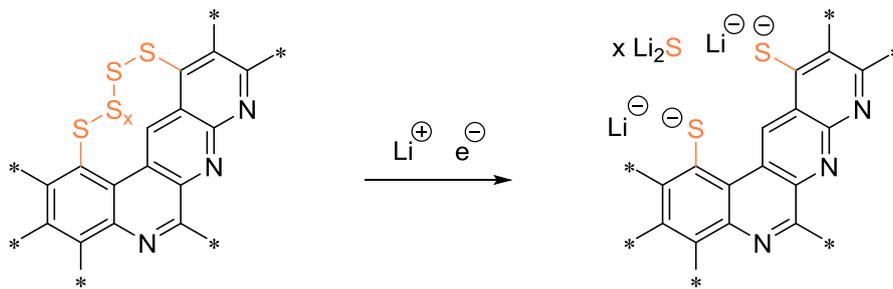


Abbildung 15: Vorgeschlagene Struktur des SPAN mit den verschiedenen kovalent gebundenen Schwefelgruppen.^[93]

Der im SPAN gebundene Schwefel ist vollständig kovalent an das konjugierte Polymergerüst gebunden. Verschiedene funktionelle Schwefelgruppen wie Thioether, organische Di- und Poly(sulfide), Thiole, Thioamide, Thioketone, und Pyridyl(poly)sulfide konnten nachgewiesen werden. Dadurch ist dieser fest in der Kathode verankert und kann schwer aus dieser herausgelöst werden. Jedoch kann dieser Schwefel weiterhin elektrochemische Reaktionen eingehen.^[96] Es ist kein elementarer Schwefel

anwesend. Die Schwefelketten werden wie in Schema 2 direkt zu Lithiumsulfid reduziert. Es entstehen keine oder nur begrenzt poly(sulfidische) Zwischenprodukte. Dies steigert die Zyklenbeständigkeit dieser Kathoden. Erkennlich wird dies an den Entladeverläufen. Im Gegensatz zu den Kathoden basierend auf elementarem Schwefel, wie in Abbildung 10 b) gezeigt, besitzen SPAN-Kathoden keine spezifischen Plateaus. Es wird über eine kontinuierliche Entladekennlinie entladen. Auch in einem CV kann entgegen einer Kathode basierend auf elementarem Schwefel, wie in Abbildung 10 a) darstellt, nur ein Signal bei 1.3 - 1.7 V erkannt werden.^[82,97] Dies deutete auf den Mechanismus in Schema 2 hin.



Schema 2: Möglicher Mechanismus des Entladens einer SPAN-basierten Kathode.^[97]

Ausgehend von der Morphologie des Poly(acrylnitrils) kann die elektrochemische Reaktion des SPANs stark variieren. Verschiedene Ausgangsformen des Aktivmaterials wurden untersucht. Der von Wang et al.^[80] untersuchte SPAN wurde ausgehend von Polymerpulver synthetisiert.^[80] Eine Entwicklung des SPAN-Systems wurde von Frey. et al.^[92] durchgeführt. Hierbei wurden Poly(acrylnitril)fasern als Ausgangsmaterial verwendet. Die Fasern bestanden aus einem Polymerblend bestehend mit 75 Gew.-% PAN und 25 Gew.-% PMMA und wurden mit einem Verhältnis von 1:5 verstreckt. Die Morphologie der Fasern konnte nach der Umsetzung mit Schwefel beibehalten werden. Diese Morphologie hatte einen großen Einfluss auf die Leistung des Aktivmaterials.^[92] Um den Einfluss der Morphologie auf die Elektrochemie zu untersuchen, wurden Monolithe aus Poly(acrylnitril) hergestellt und zu SPAN umgesetzt. In diesen kann die Oberfläche und die Porosität Φ der Materialien eingestellt werden.^[76,98]

3.2.3 Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Zellen

Wie zuvor beschrieben, verläuft die elektrochemische Reaktion des Schwefels hin zum finalen Entladeprodukt Lithiumsulfid über mehrere Zwischenstufen.^[8,16,31] Jedes dieser poly(sulfidischen) Zwischenprodukte besitzt eine eigene Löslichkeit und Stabilität in dem Lösemittel, in welchem es gebildet wird.^[99] Jedes gelöste Poly(sulfid) kann aus der Kathode herausgelöst werden, durch die Zelle migrieren, und dadurch einen Kapazitätsverlust verursachen.^[100] Daher ist ein wichtiges Ziel der Forschung das Herauslösen des Aktivmaterials zu verhindern um damit den Poly(sulfid)-Shuttle zu unterdrücken. Die Auswahl und Zusammensetzung von Elektrolytlösungen ist entscheidend, um die Migration von Elektrodenbestandteilen zu unterdrücken, um somit die elektrochemische Leistung von LiS-Zellen zu beeinflussen.

Elektrolytlösungen (Flüssigelektrolyte)

Die meisten Zellen besitzen eine Elektrolytlösung. Die Leitfähigkeit für Lithiumionen ($\kappa = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[40] wird durch die Zugabe eines lithiumhaltigen Leitsalzes erreicht, welches in einem Lösemittelgemisch gelöst wird. Häufig verwendete Leitsalze sind hierbei Li[TFSI] (Lithium[bis(trifluoromethylsulfonyl)imid]), Li[BOB] (Lithium[bis(oxalato)borat])^[101-103] Li[FBOB] (Lithium[difluoro(oxalato)borat])^[104,105] und LiPF₆. Aufgrund der guten Ionen-Leitfähigkeit und der geringen Spannung in Lithium-Schwefel-Zellen (2.1 V) im Vergleich zu Lithium-Ionen-Zellen (3.9 V), der höheren Zersetzungstemperatur von Li[TFSI] (> 200 °C) und der geringeren Hydrolyseempfindlichkeit, bei der kein Fluorwasserstoff gebildet wird, wird häufig Li[TFSI] verwendet.^[6] Lithium-basierte Zellen besitzen im Allgemeinen einen Elektrolyten, welcher aus einem organischen Carbonat wie zum Beispiel Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) und oder einem Ether wie zum Beispiel 1,3-Dioxolan (DOL), 1,2-Dimethoxyethan (DME) oder höheren Oligoethern wie Tetra(ethylenglykol)dimethylether (TEGDME), Tri(ethylenglykol)dimethylether (triglyme), Di(ethylenglykol)dimethylether (diglyme) bestehen. Über verschiedene Verhältnisse und Zusammensetzungen können viele Parameter wie zum Beispiel Flüchtigkeit, Viskosität und die Leitfähigkeit eingestellt werden.^[106-111] Um einen Elektrolyten für eine LiS-Zelle zu entwickeln, müssen folgende Anforderungen bedacht werden. Zum einen sind Sicherheitsaspekte wie geringe Entflammbarkeit, geringe Flüchtigkeit und geringe Toxizität ein wichtiges Kriterium. Des Weiteren müssen die Elektrolyte stabil gegenüber Poly(sulfiden) und auftretenden Radikalen sein und die Zellbestandteile wie Ableiter, Lithiumanode und Kathodenbeschichtung nicht angreifen. Schnell wurde erkannt, dass Carbonate in LiS-Zellen mit einer Kathode aus elementarem Schwefel als Lösemittel ungeeignet sind, da diese Reaktionen mit den reduzierten Schwefelspezies eingehen können.^[37,100] Eine Ausnahme bilden hierbei Kathoden, in welchen der Schwefel stark gebunden ist. Hierzu zählen in kleine Mikroporen eingelagerter Schwefel^[30,42,112-114] oder Schwefel-Polymer-Komposite wie SPAN^[72-76,92,93,96,115,116]. Diese Kathoden zeigen in der Regel in Kombination mit einem Carbonat-basiertem Elektrolyten im Gegensatz zu den typischen Schwefelentladekurven aus Abbildung 10 b) mit seinen

zwei Plateaus eine kontinuierliche Entladekurve. Dies deutet eine direkte Reduktion des aktiven Schwefels in seine unlöslichen finalen Entladeprodukte (Li_2S ; Li_2S_2) beziehungsweise eine zu geringe Stabilität der Poly(sulfide) im Elektrolyten an, um in einem Entladeplateau erkannt zu werden. Besonders bei SPAN weisen Carbonat-basierte Elektrolyte, mit einer geringen Löslichkeit für Poly(sulfide) eine bessere Zyklenbeständigkeit auf als Ether-basierte Elektrolyte.^[96] Die Ether-basierten Elektrolyte, welche aufgrund der Reaktion der Carbonate mit den Poly(sulfiden) in den meisten Lithium-Schwefel-Zellen eine Anwendung finden, sollten helfen den Poly(sulfid)-Shuttle zu unterdrücken. In dem Elektrolyten werden der Schwefel und/oder die gebildeten Poly(sulfide) aus der Kathode gelöst. Durch den Elektrolyten können diese durch den Separator zur Anode migrieren, um hier irreversibel mit dem Lithium der Anode zu reagieren und diese dadurch zu passivieren. Aktivmaterial geht hierbei irreversibel verloren.^[100] Um diese parasitäre Reaktion zu unterdrücken, werden zwei unterschiedliche Konzepte vorgeschlagen. Zuerst kann über die Bildung einer passivierenden Schutzschicht die Anode geschützt werden. Diese solid electrolyte interface ähnliche ionenleitende Schutzschicht (SEI like layer) wird vergleichbar der SEI in Lithium-Ionen-Zellen^[6,7] durch die Reaktion der Anode mit Elektrolytbestandteilen gebildet. Die Poly(sulfide) können im Elektrolyten gelöst werden, jedoch nicht mit der Anode reagieren. Dieser Vorgang findet vor allem bei DME/DOL Elektrolyten^[117-120] oder einem TEGDME/DOL-basierten Elektrolyten^[40,107,121-123] in welchem Lithiumnitrat hinzugegeben wird, statt. DME und andere Oligoglykolether als polare Lösemittel mit einer hohen Dielektrischen Konstante ϵ_r und einer geringen Viskosität η bieten eine gute Löslichkeit für Poly(sulfide) und eine geeignete Umgebung für die Redoxreaktion während des Ladens und Entladens.^[124,125] Jedoch ist die Viskosität mit reinen Ether-basierten Elektrolyten relativ hoch, deshalb wird DOL verwendet, um die Viskosität des Elektrolyten zu senken. Auch reagiert DOL mit der Lithiumanode und bildet eine passivierende Schutzschicht.^[40,117] Das andere Konzept zur Verhinderung des Poly(sulfid)-Shuttles sieht einen Elektrolyten vor, welcher keines der Kathodenmaterialien lösen kann. Dies ist jedoch sehr schwer zu realisieren, da der hydrophobe, elementare Schwefel in nichtpolaren Lösemitteln wie Benzol löslich ist, Lithiumsulfid jedoch in hochpolaren Lösemitteln wie Wasser. Die Poly(sulfide) besitzen eine Löslichkeit, welche zwischen den beiden Reinsubstanzen liegt. Die Löslichkeit hängt hierbei von der Kettenlänge der Poly(sulfide) ab. Somit ist es schwer ein Lösemittel zu finden, welches keines der redoxaktiven Spezies lösen kann und gleichzeitig die Ionenleitfähigkeit aufrechterhalten kann. Aus diesem Grund wird zum Einen versucht hochkonzentrierte Elektrolyten herzustellen, sogenannte Lösemittel in Salz (solvent in salt) Elektrolyte, welche keine weiteren Substanzen mehr aufnehmen können^[35,126] oder zum Anderen ionische Flüssigkeiten (ILs) als Lösemittel zu verwenden.^[127-129] Ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus Ionenpaaren. Diese Paare bestehen aus mindestens einem Molekül. Aufgrund der sterischen Hinderung des ionischen Zentrums des Moleküls kann kein stabiles Kristallgitter ausgebildet werden, womit ILs bei Raumtemperatur flüssig sind. ILs besitzen aufgrund des ionischen Charakters nahezu keinen Dampfdruck, sind deshalb schwer flüchtig, schwer entzündlich und ionisch leitend. Die meisten

Eigenschaften lassen sich durch die Molekülstruktur einstellen. Aus diesem Grund eignen sich ILs als Elektrolyte für elektrochemische Zellen.^[130,131]

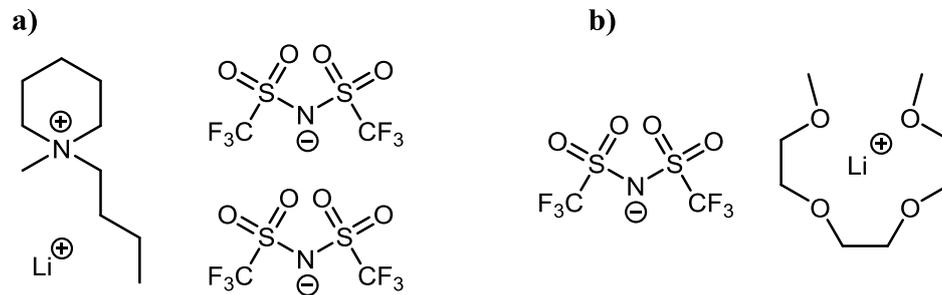


Abbildung 16: a) 1M Li[TFSI] gelöst in der ionischen Flüssigkeit [*N*-Methyl-*N*-butylpiperidinium][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] ([PP14][TFSI]) b) Li[TFSI] in Tri(ethylenglykol)dimethylether (G3) im Verhältnis 1:1 ([Li(G3)][TFSI]).

Es wurden ILs gefunden, welche die redoxaktiven Spezies (S_8 und PS) nicht lösen und gleichzeitig leitend für Li^+ -Ionen sind. Beispiele für einen Elektrolyten sind 1M Li[TFSI] gelöst in der ionischen Flüssigkeit bestehend aus [*N*-Methyl-*N*-butylpiperidinium][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] ([PP14][TFSI]) (Abbildung 16 a))^[127] oder 0.64M Li[TFSI] in [*N,N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] ([DEME][TFSI]).^[132] Aufgrund der Anwesenheit zweier Kationen (z.B. [PP14] und Li^+) und einer relativ hohen Viskosität η , ist die Leitfähigkeit κ und die Lithiumübertragungsrate relativ gering. Aus diesem Grund wurden gelöste ionische Flüssigkeiten verwendet, die nur ein Kation (Li^+) besitzen. Diese sind aus einem Oligoether (z. B. TEGDME, triglyme) und Li[TFSI] aufgebaut. Hierbei bildet das Lithiumkation mit dem Oligoether einen stabilen kationischen Komplex. In diesem ist ein abgeschirmtes Lithiumkation vorhanden, welches sich frei im Elektrolyten bewegen kann und nicht fest an das Anion gebunden ist (Abbildung 16 b)). Somit konnten in den solvatisierten ILs die positiven Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten erhalten bleiben und gleichzeitig konnte die Lithiumübertragungsrate deutlich gesteigert werden.^[133-135] Um die Viskosität weiter zu senken und die Diffusion der Lithiumionen zu verbessern, kann diese solvatisierte ionische Flüssigkeit in einem organischen Lösemittel wie DOL/DME^[136] oder auch in einem fluorierten Ether (z.B. 1,1,2,2-Tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propan (TTP))^[137] gelöst werden. Jedoch muss für jede Kathode ein passender Elektrolyt gefunden werden. Aus diesem Grund ist es wichtig Kathode und Elektrolyt zusammen zu entwickeln.

Polymerelektrolyte

Ein anderer Ansatz den Poly(sulfid)-Shuttle zu unterdrücken, sieht den Einsatz von Polymeren als Elektrolyte vor. Diese Elektrolyte können in zwei Klassen unterteilt werden: den festen Polymerelektrolyten (solid polymer electrolytes (SPE)) und den weichen bzw. Gel-Polymerelektrolyten (gel polymer electrolytes (GPE)). Bei SPEs handelt es sich um lösemittelfreie Polymere, in welche ein lithiumhaltiges Leitsalz eingebracht wurde. Der Ladungstransport wird durch eine lokale Segmentbewegung des Polymers ermöglicht.^[138] Häufig werden Polyether wie Poly(ethylenoxid) (PEO) als Polymermatrix für Leitsalze wie Li[TFSI], Li[CF₃SO₃] und Li[BF₄] verwendet.^[138-140] Zur besseren Ionenleitung können noch keramische Füller wie Al₂O₃^[141], LiAlO₂^[142], SiO₂^[143] oder ZrO₂^[144] zugegeben werden. Aufgrund der festen Polymerstruktur kann das Herauslösen des Aktivmaterials verhindert werden, und die Dendritenbildung an der Anode kann reduziert werden.^[139] Jedoch ist die Ionenleitfähigkeit ($\kappa = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[40] gering, da im Vergleich zu Flüssigelektrolyten ein Fest-Fest-Phasenübergang stattfindet. Um dies zu verbessern, sollte die Betriebstemperatur der Zelle über dem Schmelzpunkt des Polymers liegen. Um die Betriebstemperatur der Zelle zu senken, werden GPEs verwendet, bei denen das Polymer in einem Lösemittel gequollen ist ($\kappa > 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[40]. Verwendete Polymere sind hierbei Poly(vinylidendifluorid) (PVDF)^[54], Poly(vinylidendifluorid)-co-Poly(hexafluoropropylen) (PVdF-HFP)^[145], Poly(methyl-methacrylat) (PMMA)^[146] und PEO^[147] welche in Carbonat- und Ether-basierten Elektrolyten gelöst werden.

3.2.4 Poly(elektrolyte)

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind aufgrund ihrer positiven Eigenschaften wie einem geringen Dampfdruck, einer ionischen Leitfähigkeit und einer spezifischen Solvatisierung von großem Interesse.^[127] Typische Struktur motive häufig verwendeter ionischer Flüssigkeiten sind in Abbildung 17 dargestellt.

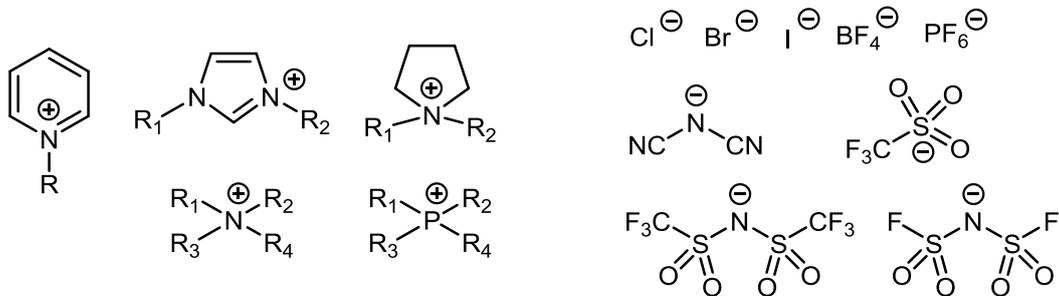
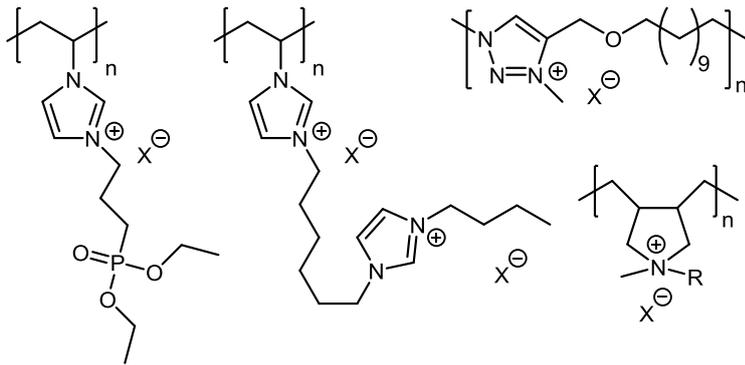
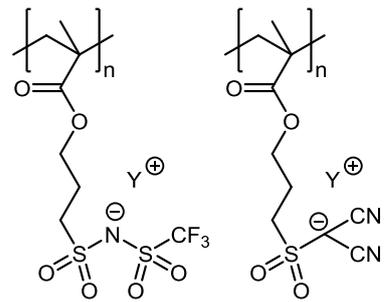
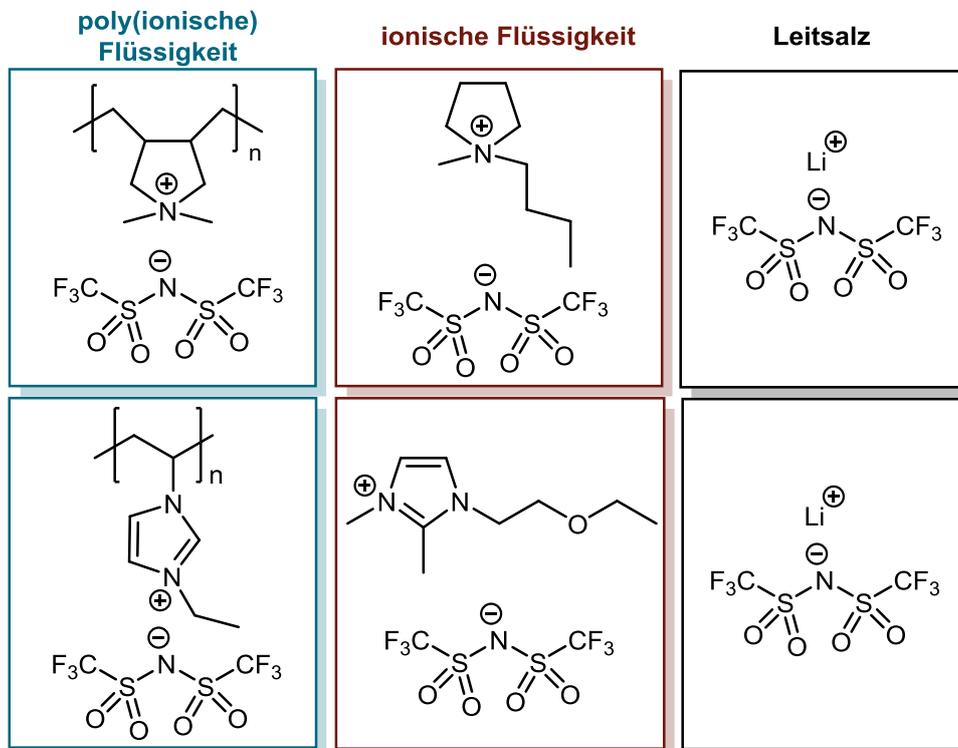


Abbildung 17: Struktur motive häufig verwendeter ionischer Flüssigkeiten.

Poly(ionische) Flüssigkeiten (PILs) sind Moleküle mit hoher Masse, welche Wiederholungs- (Monomer-) Einheiten beinhalten, die ein ähnliches ionisches Struktur motiv aufweisen wie ionische Flüssigkeiten (Abbildung 17). Diese besitzen ähnliche Eigenschaften wie ionische Flüssigkeiten mit dem Vorteil der Strukturvariationsmöglichkeiten von Polymeren.^[148-153] Diese PILs können über die Polymerisation von ionischen Monomeren mit polymerisationsfähigen Strukturen zum Beispiel über eine Ringschlusspolymerisation^[154-159], freie radikalische Polymerisation^[160] oder eine Polykondensation^[161-164] dargestellt werden. Hierzu werden hochreine Monomere benötigt. Allerdings können dabei hochreine PILs dargestellt werden, bei denen jede Wiederholungseinheit aus einem ionischen Zentrum besteht. Jedoch bereiten die elektrostatischen Abstoßungen der ionischen Zentren bei der Polymerisation Probleme.^[165] Eine weitere Möglichkeit, ähnlich der polymeranalogen Umsetzung, besteht in der chemischen Modifikation eines polymeren Eduktes, welches nach der Polymerisation in die ionische Form gebracht wird. Hierbei kann der Polymerisationsgrad P und die Polydispersität (PDI) des Ausgangspolymers erhalten bleiben. Auch eine Oberflächenmodifikation von polymeren Materialien kann hierbei erreicht werden. Jedoch sind quantitative Umsetzungen, welche bei dieser Art der Darstellung über eine Protonierung, Quarternisierung oder über einen Ionenaustausch erfolgt, nicht möglich.^[166-169] Wie aus Abbildung 18 ersichtlich, können sowohl anionische als auch kationische PILs dargestellt werden. Hierbei kann die ionische Einheit sowohl in das Polymergerüst als auch in die Seitenkette integriert werden.

kationische PILs**anionische PILs**Abbildung 18: Beispielhafte poly(kationische)^[158,170-172] und poly(anionische)^[173] Flüssigkeiten.

Aufgrund der spezifisch einstellbaren Eigenschaften (Leitfähigkeit, spezielle Löslichkeiten) und Variationsmöglichkeiten finden PILs eine breite Anwendungsmöglichkeit. So können vernetzte poröse poly(ionische) Flüssigkeiten in der Chromatographie verwendet werden.^[174-176] Eine weitere Anwendung findet sich in der Gastrennung, hierbei kann zum Beispiel eine Ethen-Ethylen-Mischung mit einer poly(kationischen) Membran getrennt werden^[177] oder PILs können zur CO₂-Adsorption^[178-180] verwendet werden. Besonders in elektrischen Bauteilen wie Transistoren^[181] oder organischen Leuchtdioden (LED)^[182] können PILs eine Anwendung finden. Auch Smart Windows, welche unter Stromfluss durchsichtig werden, können poly(ionische) Flüssigkeiten enthalten.^[183]

Abbildung 19: Als Elektrolyt verwendete poly(ionische) Flüssigkeiten in einem tertiären System aus PIL, IL und einem lithiumhaltigen Leitsalz wie Li[TFSI].^[184,185]

Einer der wichtigsten Anwendungen der PILs findet sich in Energieerzeugungsvorrichtungen wie neuen organischen Solarzellen (Grätzel-Zelle)^[186-189] oder Brennstoffzellen^[171,190-192] als auch im Besonderen in Energiespeichervorrichtungen wie elektrochemische Zellen. Aufgrund des ionenleitenden Charakters der poly(ionischen) Flüssigkeiten und der Eignung von ionischen Flüssigkeiten in elektrochemischen Zellen werden aus Gründen der Sicherheitserhöhung PILs als Elektrolyte eingesetzt. Hierzu müssen die verwendeten PILs gegenüber Lithium stabil sein. Um die Leitfähigkeit von Lithiumionen zu erhöhen, werden PILs häufig mit lithiumhaltigen Leitsalzen in einer ionischen Flüssigkeit gelöst. Einige Beispiele von in Elektrolyten verwendeten tertiären Mischungen aus einer poly(ionischen) Flüssigkeit, einer ionischen Flüssigkeit und einem Leitsalz sind in Abbildung 19 dargestellt. Bisherige Ergebnisse zeigen ein hohes Potential der PILs in der Verwendung als Elektrolyte in verschiedenen Lithium-basierten Zellsystemen.

3.2.4 Organosulfide

Organosulfide können elektrochemische Reaktionen bei der Spaltung der Schwefel-Schwefel Bindung eingehen. Hierbei werden ebenfalls zwei Elektronen pro Bindungsbruch frei. Verschiedene verwendete Organosulfide sind in Abbildung 20 dargestellt.^[193-197] Um die Zyklenbeständigkeit und die Kapazität einer Zelle zu erhöhen, wurde von *Chen et al.*^[197] Dimethyldisulfid (DMDS) als Elektrolytbestandteil verwendet. Es wurde ein Elektrolyt bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) in Kombination mit einer Kathode bestehend aus elementarem Schwefel in einer Kohlenstoffmatrix verwendet. Hierbei konnte durch die Zugabe von DMDS die Kapazität auf bis zu 2000 mA·h·g⁻¹ erhöht werden. Das DMDS wird durch gebildete Poly(sulfide) gespalten und kann aufgrund der besseren Löslichkeit der Zwischenprodukte an der elektrochemischen Reaktion in der Kathode teilnehmen.

Eine weitere Verwendung der Organosulfide wurde beispielhaft von *Wu et al.*^[196] gezeigt. Es wurde Dimethyltrisulfid (DMTS) mit der in Tabelle 4 aufgezeigten Kapazität als Aktivmaterial in einer Kathode verwendet. Ähnlich der Verwendung von Poly(sulfiden) als Aktivmaterial^[198-200] können auch die Organosulfide für die elektrochemische Reaktion^[196,194] verwendet werden. Das DMTS wurde hierbei auf eine aus Kohlenstoffnanoröhren bestehende Kathode getropft. Dieses Trägermaterial dient zur Elektrodenableitung der Reaktion und hält das flüssige Aktivmaterial (DMTS) im Kathodenraum. Dabei durchlaufen Organosulfide eine schrittweise Reaktion bis zum finalen Entladeprodukt Lithiumsulfid. Die Reaktion ist reversibel.

Tabelle 4: Kapazitäten und Eigenschaften verschiedener schwefelhaltiger Materialien. Dimethyltrisulfid (DMTS); Dimethyldisulfid (DMDS); Diphenyldisulfid (DPDS); Diphenyltrisulfid (DPTS) Diisopropyltrisulfid (DiPTS) und Dipropyltrisulfid (DnPTS).^[193-197]

Komponente	$C_{sp} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>cyclo-S8</i>	1675	2.07	32.07
DMTS	850	1.19	126.26
DMDS	570	1.06	94.19
DPTS	428		250.36
DPDS	245		218.36
DiPTS	589	1.04	182.36
DnPTS	589		182.36

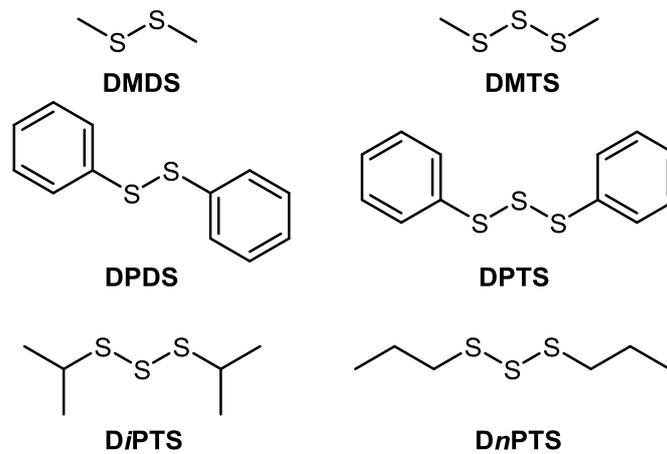


Abbildung 20: Verschiedene Organosulfide, welche in LiS-Zellen eingesetzt werden können.^[193-197]

3.3 Elektrochemische Messverfahren

Zyklentests

Die Ladung Q einer Zelle gibt an, wie viele Elektronen elektrochemisch verfügbar sind. Die Zusammenhänge zwischen molarer Ladung Q und verschiedenen Parametern sind in Gleichung 6 aufgeführt.

$$Q = n_e \cdot e = n \cdot N_A \cdot e = n \cdot F \quad (6)$$

In der Gleichung wird die Ladung über die Anzahl der Elektronen n_e , der Elementarladung e , der Stoffmenge n , der Avogadro-Konstante N_A und der Faraday-Konstante F definiert. Die Speicherfähigkeit einer Zelle wird als Kapazität C angegeben. Diese wird als Integral des geflossenen Stromes I über die Zeit t gemäß Gleichung 7 definiert.

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad (7)$$

Die häufig verwendete spezifische Kapazität C_{sp} gibt an, welche Kapazität pro Elektrodenaktivmasse gespeichert werden kann. Die Einheit ist $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Die spezifische Kapazität C_{sp} wird als Maß verwendet, um verschiedene Materialien miteinander vergleichen zu können. Diese berechnet sich nach Gleichung 8 mit der Elektronenanzahl n_e , der Faraday-Konstante F und der molaren Masse M .

$$C_{sp} = \frac{n_e \cdot F}{M} \quad (8)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die C-Rate, die oft auch nur als C abgekürzt wird. Diese gibt den Lade- und Entladestrom bezogen auf die Nennkapazität C_N an und ist nach Gleichung 9 definiert.

$$\text{C-Rate} = \frac{I}{C_N \cdot 1\text{h}} \quad (9)$$

Dies bedeutet, dass bei einer C-Rate von 1C die Zelle mit einem Strom geladen oder entladen wird, bei dem diese nach einer Stunde wieder vollgeladen oder voll entladen sein würde. Bei einer C-Rate von 0.5C würde die Batterie ihre Kapazität C nach zwei Stunden wieder erreichen oder abgeben.

Das häufig verwendete Ladeverfahren für Lithium-Ionen-Zellen ist das CCCV-Verfahren. Bei diesem wird die Zelle, mit einem konstanten Strom (Constant Current, CC) zuerst galvanostatisch geladen, bis die Ladeschlussspannung, die aus Sicherheitsgründen nicht überschritten werden darf, erreicht wurde. Jedoch kann aufgrund des Innenwiderstands, der für einen Spannungsabfall sorgt und mit steigendem Ladestrom größer wird, in diesem Ladeschritt die volle Kapazität nicht erreicht werden. Deshalb wird die Zelle in einem potentiostatischen Schritt unter einer konstanten Spannung (Constant Voltage, CV), der Ladeschlussspannung, weiter geladen. Der Strom I sinkt hierbei allmählich ab bis ein bestimmter Schwellenwert, z.B. $C/20$, oder eine festgelegte Zeitspanne, z.B. 1 h, erreicht wird. Der Zweck dieses Ladeverfahrens besteht darin, zunächst einen Großteil der Kapazität schnell

galvanostatisch zu laden. Die restliche Kapazität C wird daher in dem potentiostatischen Schritt bei konstanter Spannung U weitgehend nachgeladen.^[7]

Die Standardmessverfahren zur Charakterisierung einer Lithium-Ionen-Zelle beruhen auf dem vollständigen Laden und Entladen einer Zelle (im Normalbetrieb sollten Lithium-Ionen-Zellen jedoch aus Sicherheitsgründen nicht vollständig geladen oder entladen werden). Ein Zyklus besteht hierbei aus einem Lade- und Entladeschritt. Diese Tests werden als Belastungstests und/oder Dauerzyklisierungen durchgeführt. Im Belastungstest werden verschiedene C-Raten verwendet, anhand derer eine Aussage, die Kinetik und damit die Elektrodenstruktur und die Haftung des Aktivmaterials getroffen werden kann. In der Dauerzyklisierung werden viele Zyklen bei gleicher C-Rate wiederholt, um eine Aussage über die Langlebigkeit einer Zelle treffen zu können. Oft werden Belastungstests und Dauerzyklisierungen nacheinander oder auch gleichzeitig durchgeführt.

Impedanz-Spektroskopie

Alle elektrochemischen Prozesse, wie Stofftransport, chemische Teilprozesse wie Adsorptionsschritt und Elektronendurchtritt tragen zur Gesamtwidestand der Zelle bei. Sie werden, wie z. B. der Durchtrittswiderstand R_D , im Gleichstromkreis neben dem Elektrolytwiderstand R_E sichtbar. Liegt ein Wechselstrom an, kann zwischen einem ohmschen Widerstand und einem Wechselstromwiderstand unterschieden werden. Nur R_E und R_D sind frequenzunabhängig, alle anderen sind frequenzabhängige Wechselstromwiderstände (Impedanz Z). Hierzu tritt nun eine frequenzabhängige Doppelschichtkapazität. Durch eine Untersuchung der Frequenzabhängigkeit von Widerständen und Kapazitäten können diese einzeln bestimmt werden. Es können daraus Rückschlüsse über die Korrosion, und den Ladezustand von Batterien, als auch Informationen über die Beschichtung und Strukturen in den Elektroden einer Zelle gewonnen werden.

Durch das Anlegen einer Wechselspannung, bzw. eines Wechselstromes, wird den Vorgängen an den Elektroden der Rhythmus der Wechselstromfrequenzen aufgezwungen. Durch den schnellen Wechsel (Wechselstromfrequenz $\omega > 1$ Hz) der Spannungsamplituden kann hierbei ein quasistationärer Zustand erzwungen werden. Dadurch entstehen an den Elektroden Konzentrationsschwingungen. Sind die Reaktionen diffusionsbestimmt, pflanzen sich diese Schwingungen in Form einer gedämpften Welle in das Elektrolyttinnere fort und eilen dem fließenden Wechselstrom zeitlich nach. Sie sind phasenverschoben und geben das Verhältnis der Amplituden von sinusförmiger Wechselspannung zu sinusförmigem Wechselstrom als auch die Verschiebung der Phasenwinkel zwischen diesen beiden Größen an. Diese beiden Eigenschaften werden durch Darstellung der Impedanz als komplexe Größe zusammengefasst.

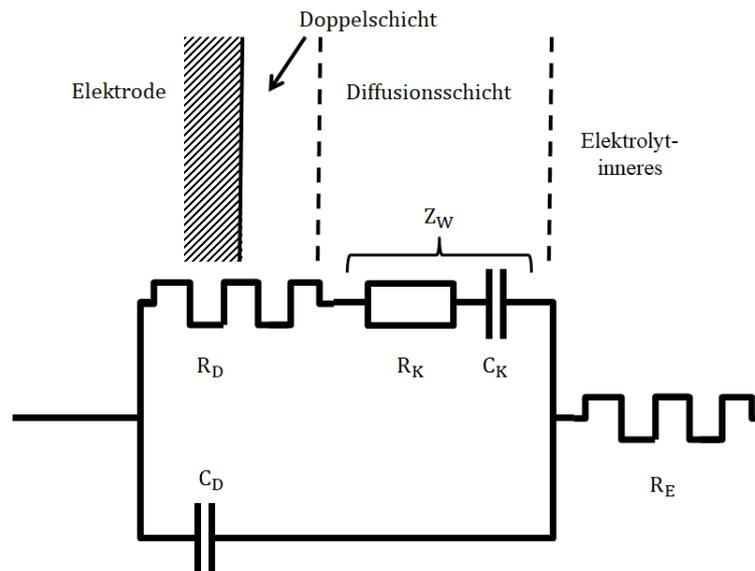


Abbildung 21: Ersatzschaltbild einer Halbzelle mit Durchtrittswiderstand R_D ; Konzentrationswiderstand R_K , Elektrolytwiderstand R_E , Konzentrationskapazität C_K , Doppelschichtkapazität C_D und der Warburg-Impedanz Z_W .

Um die Vorgänge einer Zelle zu beschreiben, kann wie in Abbildung 20 ein vereinfachtes Ersatzschaltbild aufgestellt werden. Hierbei ist R_E der frequenzunabhängige Widerstand im Elektrolyten. Dieser stellt in Abbildung 22 in einer Nyquist-Auftragung, bei welcher der Realteil Z_{Re} und der Imaginärteil $-Z_{Im}$ der Impedanz Z aufgetragen werden, die Verschiebung des Halbkreises entlang der Realen-Achse der Impedanz Z_{Re} dar. Die Diffusion in den Elektrolyten durch die Diffusionsschicht kann als eine Serienschaltung des ohmschen Konzentrationswiderstandes R_K mit der frequenzabhängigen Konzentrationskapazität C_K angesehen werden und wird als die Warburg-Impedanz Z_W beschrieben. In der Nyquist-Auftragung kann diese als eine Gerade mit einer Steigung von 45° erkannt werden. Die Aufteilung der Warburg-Impedanz Z_W in Real und Imaginärteil und die resultierende Gleichung ist in Gleichung 10 dargestellt.

$$Z_W = \text{Re} + \text{Im} = R_K + \frac{1}{i\omega C_K} \quad (10)$$

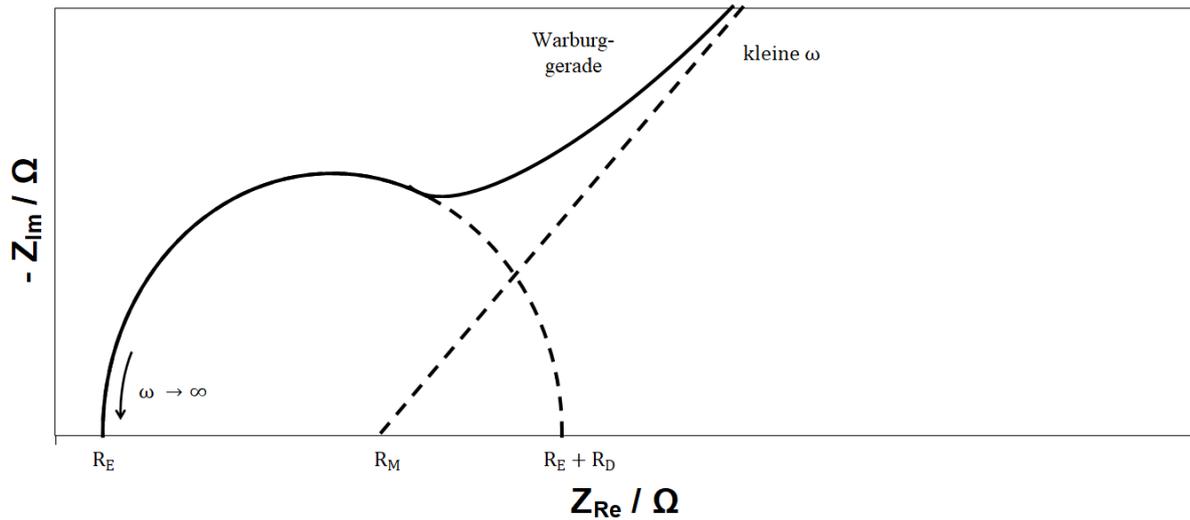


Abbildung 22: Nyquist-Auftragung für ein idealisiertes System nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 21.

Um den Halbkreis in der Nyquist-Auftragung erklären zu können, müssen Grenzfälle betrachtet werden. Wird die Warburg-Impedanz Z_W in einem durchtrittsbestimmten System minimiert, entfällt diese und das Ersatzschaltbild in Abbildung 21 vereinfacht sich. Die Gleichung für die Impedanz Z nach einem Ersatzschaltbild in Abbildung 21 sind in Gleichung 11 dargestellt und werden in den Realteil Z_{Re} (Gleichung 12) und Imaginärteil Z_{Im} (Gleichung 13) getrennt.

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (11)$$

$$Z_{Re} = R_E + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (12)$$

$$|Z_{Im}| = \frac{\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (13)$$

Nach Gleichung 14 bis 16 ergeben sich für kleine und große Frequenzen folgende Werte. Aus diesen Extremfällen kann eine Halbkreisform abgeleitet werden. Dies ist in Abbildung 23 dargestellt.

$$\omega \rightarrow 0; Z_{Re} = R_E + R_D; |Z_{Im}| = 0 \quad (14)$$

$$\omega \rightarrow \infty; Z_{Re} = R_E; |Z_{Im}| = 0 \quad (15)$$

$$\omega \rightarrow \frac{1}{R_D C_D}; Z_{Re} = R_E + \frac{R_D}{2}; |Z_{Im}| = \frac{R_D}{2} \quad (16)$$

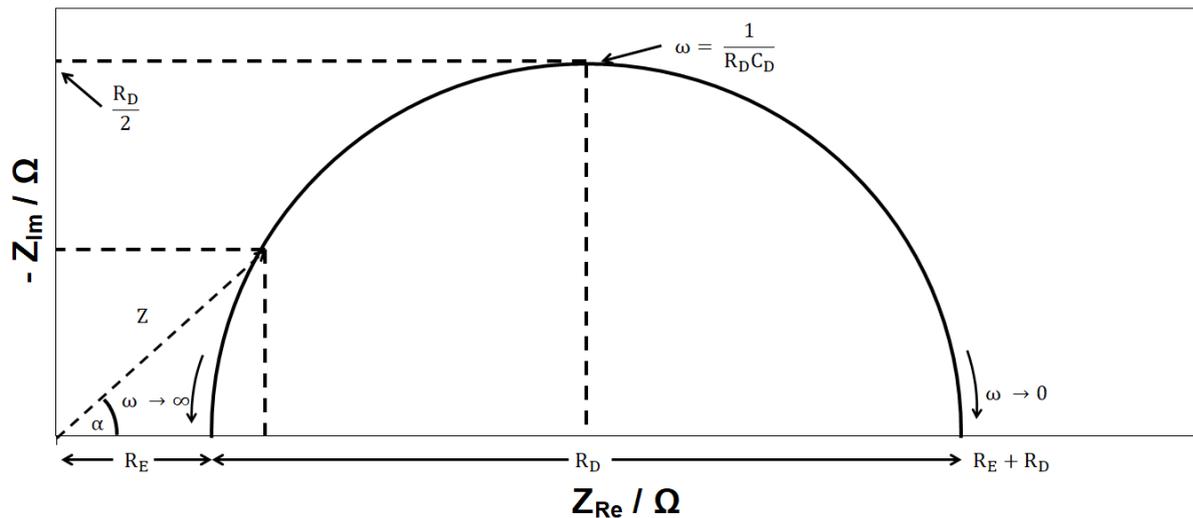


Abbildung 23: Nyquist-Auftragung einer durchtrittsbestimmten Reaktion. Mit einer willkürlichen Frequenz ω ist die Impedanz Z als Vektor mit dem Phasenwinkel α dargestellt.

Anhand der Impedanzspektren in einer Nyquist-Auftragung können Erkenntnisse über die Zelle gewonnen werden. Die Warburg-Impedanz gibt eine Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten an. Aus dem Abstand R_E des extrapolierten Schnittpunktes des Halbkreises auf der x-Achse, dem Realteil der Wechselstromspannung zum Nullpunkt kann eine frequenzunabhängige Aussage über den Widerstand der gesamten Zelle (Elektrolyt, Leitungen) getroffen werden. Jeder auftretende Halbkreis kann als ein Phasenübergang gedeutet werden. Je größer der Kreisdurchmesser (Durchtrittswiderstand R_D), desto größer der Widerstand welcher dieser Phasenübergang aufweist.^[1]

Zyklovoltammetrie

In der Zyklovoltammetrie oder der Dreieckspannungsmethode wird ein dreiecksförmiger Spannungs-Zeit-Verlauf vorgegeben. Das resultierende Strom-Spannungs-Diagramm wird aufgenommen, indem der resultierende Strom registriert wird. In diesem tritt ein Signal auf, wenn eine Spezies oxidiert oder reduziert wird. Der Stromfluss ändert sich und wird registriert. Ein beispielhaftes Zyklovoltogramm ist in Abbildung 10 a) in Abschnitt 3.2 dargestellt.

Literatur

- [1] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [2] Y. Song, Q. Huang, Z. Niu, J. Ma, B. Xin, S. Chen, J. Dai, R. Wang, *Hydrometallurgy*, **2015**, *153*, 66.
- [3] K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng, *MRS Bull.*, **2014**, *39*, 395.
- [4] T. Sadhasivam, K. Dhanabalan, S.-H. Roh, T.-H. Kim, K.-W. Park, S. Jung, M. D. Kurkuri, H.-Y. Jung, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 4415.
- [5] Sabrina Rauscher, *Dissertation*, Universität Ulm, Ulm, **2014**.
- [6] Reiner Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg.
- [7] W. A. Schalkwijk, B. Scrosati (Eds.) *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2002**.
- [8] X. Zhao, G. Cheruvally, C. Kim, K.-K. Cho, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **2016**, *7*, 97.
- [9] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2007**.
- [10] Stefan Schorn, „Mineralienatlas - Fossilienatlas“, <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Graphit>, **1999-2017**.
- [11] KUREHA CORPORATION, „KUREHA CORPORATION“, http://www.kureha.co.jp/en/business/material/carbotron_p.html, **2014**.
- [12] T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY, **2014**.
- [13] G.-A. Nazri (Ed.) *Lithium batteries. Science and technology*, Kluwer Acad. Boston, MA, **2004**.
- [14] L. Chen, L. L. Shaw, *J. Power Sources*, **2014**, *267*, 770.
- [15] E. J. Cairns, E. C. Gay, R. K. Steunenber, H. Shimotake, J. R. Selman, T. L. Wilson, D. S. Webster, *1972*, 1.
- [16] W. Kang, N. Deng, J. Ju, Q. Li, D. Wu, X. Ma, L. Li, M. Naebe, B. Cheng, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 16541.
- [17] F. Bottger-Hiller, A. Mehner, S. Anders, L. Kroll, G. Cox, F. Simon, S. Spange, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10568.
- [18] G. He, S. Evers, X. Liang, M. Cuisinier, A. Garsuch, L. F. Nazar, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 10920.
- [19] C. Hoffmann, S. Thieme, J. Bruckner, M. Oschatz, T. Biemelt, G. Mondin, H. Althues, S. Kaskel, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 12130.
- [20] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 500.
- [21] B. Li, S. Li, J. Xu, S. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 2025.
- [22] H. Liao, H. Ding, B. Li, X. Ai, C. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 8854.
- [23] X. Liu, Q. Zhang, J. Huang, S. Zhang, H. Peng, F. Wei, *J. Energy Chem.*, **2013**, *22*, 341.

- [24] M. Oschatz, S. Thieme, L. Borchardt, M. R. Lohe, T. Biemelt, J. Bruckner, H. Althues, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5832.
- [25] D. M. Piper, T. A. Yersak, S.-B. Son, S. C. Kim, C. S. Kang, K. H. Oh, C. Ban, A. C. Dillon, S.-H. Lee, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 697.
- [26] Y. Qu, Z. Zhang, X. Zhang, G. Ren, Y. Lai, Y. Liu, J. Li, *Carbon*, **2015**, *84*, 399.
- [27] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 3651-3655, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3591.
- [28] C. Tang, Q. Zhang, M.-Q. Zhao, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, G.-L. Tian, H.-J. Peng, F. Wei, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 6100.
- [29] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 6057.
- [30] H. B. Wu, S. Wei, L. Zhang, R. Xu, H. H. Hng, X. W. D. Lou, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 10804.
- [31] R. Xu, J. Lu, K. Amine, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1500408.
- [32] A. Kawase, S. Shirai, Y. Yamoto, R. Arakawa, T. Takata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 9344.
- [33] H.-S. Kim, C.-S. Jeong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, *32*, 3682.
- [34] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, *39*, 1761.
- [35] E. S. Shin, K. Kim, S. H. Oh, W. I. Cho, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2004.
- [36] M. Vijayakumar, N. Govind, E. Walter, S. D. Burton, A. Shukla, A. Devaraj, J. Xiao, J. Liu, C. Wang, A. Karim et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 10923.
- [37] T. Yim, M.-S. Park, J.-S. Yu, K. J. Kim, K. Y. Im, J.-H. Kim, G. Jeong, Y. N. Jo, S.-G. Woo, K. S. Kang et al., *Electrochim. Acta*, **2013**, *107*, 454.
- [38] S. S. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2013**, *97*, 226.
- [39] S. S. Zhang, *Front. Energy Res.*, **2013**, *1*, 10.
- [40] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1500117.
- [41] D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, *36*, 1629.
- [42] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1531.
- [43] H. Ye, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 6602.
- [44] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 5641.
- [45] J. T. Lee, K. Eom, F. Wu, H. Kim, D. C. Lee, B. Zdyrko, G. Yushin, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 373.
- [46] Y. Xu, Y. Wen, Y. Zhu, K. Gaskell, K. A. Cychoz, B. Eichhorn, K. Xu, C. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 4312.
- [47] D. Li, F. Han, S. Wang, F. Cheng, Q. Sun, W.-C. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 2208.
- [48] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J.-G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 16603.
- [49] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 9549.
- [50] G. He, X. Ji, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2878.

- [51] S. Wei, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, Y. Xia, Z. Yu, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 736.
- [52] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, X. Zhang, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1013.
- [53] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R. V. Kumar, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2192.
- [54] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 499.
- [55] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan, C. Jiang, *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*, 1861.
- [56] B. Zhang, C. Lai, Z. Zhou, X. P. Gao, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 3708.
- [57] C. Wang, J.-j. Chen, Y.-n. Shi, M.-s. Zheng, Q.-f. Dong, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 7010.
- [58] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 6026, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5904.
- [59] C. Zhang, H. B. Wu, C. Yuan, Z. Guo, X. W. Lou, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 9730, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9592.
- [60] N. Brun, K. Sakaushi, L. Yu, L. Giebeler, J. Eckert, M. M. Titirici, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 6080.
- [61] S. Xin, Y.-X. Yin, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Part. Part. Syst. Char.*, **2013**, *30*, 392.
- [62] Y.-S. Su, Y. Fu, A. Manthiram, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14495.
- [63] J. Guo, Y. Xu, C. Wang, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 4288.
- [64] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 4462.
- [65] L. Ji, M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 5053.
- [66] Y.-J. Choi, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, J.-H. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **2008**, *449*, 313.
- [67] C. Zu, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 1008.
- [68] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18522.
- [69] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 183.
- [70] Y.-L. Ding, P. Kopold, K. Hahn, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, 1112.
- [71] H. Chen, C. Wang, C. Hu, J. Zhang, S. Gao, W. Lu, L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 1392.
- [72] J. Fanous, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [73] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, Spera, M. B. M., M. Tenzer, M. R. Buchmeiser, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 23240.
- [74] J. Fanous, M. Wegner, Spera, M. B. M., M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1169-A1170.
- [75] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102014012468.1, Daimler AG; DITF Denkendorf, **2014**.
- [76] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102014012470.3, Daimler AG; DITF Denkendorf, **2014**.
- [77] I. Kim, C. H. Kim, S. h. Choi, J.-P. Ahn, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, E. J. Cairns, H.-J. Ahn, *J. Power Sources*, **2016**, *307*, 31.
- [78] J. S. Lee, W. Kim, J. Jang, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 1601943.

- [79] J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie, N. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 487.
- [80] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 963.
- [81] J. Wang, Y.-S. He, J. Yang, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 569.
- [82] J. Wang, F. Lin, H. Jia, J. Yang, C. W. Monroe, Y. NuLi, *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 10263, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10099.
- [83] J. Wang, L. Yin, H. Jia, H. Yu, Y. He, J. Yang, C. W. Monroe, *ChemSusChem*, **2014**, *7*, 563.
- [84] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang, C. Wan, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 22077.
- [85] W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. NuLi, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 399.
- [86] B. Wu, Q. Liu, D. Mu, Y. Ren, Y. Li, L. Wang, H. Xu, F. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 28369.
- [87] Z. Xu, J. Wang, J. Yang, X. Miao, R. Chen, J. Qian, R. Miao, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 10528, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10372.
- [88] L. Yin, J. Wang, J. Yang, Y. NuLi, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 6807.
- [89] X.-g. Yu, J.-y. Xie, J. Yang, H.-j. Huang, K. Wang, Z.-s. Wen, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *573*, 121.
- [90] S. Zhang, *Energies*, **2014**, *7*, 4588.
- [91] Y. Z. Zhang, S. Liu, G. C. Li, G. R. Li, X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 4652.
- [92] M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 595.
- [93] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Ä. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 5024.
- [94] J. Wang, Z. Yao, C. W. Monroe, J. Yang, Y. NuLi, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1194.
- [95] S. Wei, L. Ma, K. E. Hendrickson, Z. Tu, L. A. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12143.
- [96] L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao, C. Jiang, *Electrochim. Acta*, **2012**, *72*, 114.
- [97] S. Warneke, M. Eusterholz, R. K. Zenn, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, A6017-A6020.
- [98] Tim Lebherz, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2016**.
- [99] M. Barghamadi, A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, M. Musameh, R. J. Rees, T. Rütger, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 3902.
- [100] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 25132.
- [101] S. Xiong, X. Kai, X. Hong, Y. Diao, *Ionics*, **2012**, *18*, 249.
- [102] A. Swiderska-Mocek, D. Naparstek, *Electrochim. Acta*, **2016**, *204*, 69.
- [103] A. M. I. E. Gunathilaka, L. R. A. K. Bandara, A. K. Arof, M. A. Careem, V. A. Seneviratne, *Ionics*, **2016**;
- [104] L. Wang, H. R. Byon, *J. Power Sources*, **2013**, *236*, 207.
- [105] S. Li, D. Zhao, P. Wang, X. Cui, F. Tang, *Electrochim. Acta*, **2016**;
- [106] B. Jin, J.-U. Kim, H.-B. Gu, *J. Power Sources*, **2003**, *117*, 148.
- [107] J.-W. Choi, J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 2075.

- [108] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 3973.
- [109] H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, K. K. Cho, T. H. Nam, *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 1563.
- [110] H. S. Kim, C.-S. Jeong, Y.-T. Kim, *J. Appl. Electrochem.*, **2012**, *42*, 75.
- [111] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Electrochim. Acta*, **2013**, *89*, 737.
- [112] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18510.
- [113] Z. Zhang, Z. Li, F. Hao, X. Wang, Q. Li, Y. Qi, R. Fan, L. Yin, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 2500.
- [114] S. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, F. Yi, Y. Zhu, Y. Liu, J. Yang, C. Wang, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 10995.
- [115] A. Konarov, D. Gosselink, T. N. L. Doan, Y. Zhang, Y. Zhao, P. Chen, *J. Power Sources*, **2014**, *259*, 183.
- [116] L. Yin, J. Wang, F. Lin, J. Yang, Y. NuLi, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6966.
- [117] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A694.
- [118] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A1969.
- [119] W. Wang, Y. Wang, Y. Huang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, A. Wang, K. Yuan, *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, *40*, 321.
- [120] S. S. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2012**, *70*, 344.
- [121] S. Tang, H. Zhao, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 11251.
- [122] C. Barchasz, J.-C. Lepretre, S. Patoux, F. Alloin, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A430-A436.
- [123] D.-R. Chang, S.-H. Lee, S.-W. Kim, H.-T. Kim, *J. Power Sources*, **2002**, *112*, 452.
- [124] S. Kim, Y. Jung, H. S. Lim, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 889.
- [125] J.-W. Choi, G. Cheruvally, D.-S. Kim, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, *J. Power Sources*, **2008**, *183*, 441.
- [126] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1481.
- [127] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 610.
- [128] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8157.
- [129] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20531.
- [130] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnik, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5567.
- [131] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sources*, **2009**, *194*, 601.
- [132] J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 4431.
- [133] H. Shobukawa, H. Tokuda, S.-I. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 305.

- [134] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13121.
- [135] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A209.
- [136] M.-K. Song, Y. Zhang, E. J. Cairns, *Nano Lett.*, **2013**, *13*, 5891.
- [137] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1304-A1310.
- [138] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Appl. Energy*, **2011**, *88*, 981.
- [139] D. Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources*, **2000**, *89*, 219.
- [140] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*, 223001.
- [141] S. S. Jeong, Y. T. Lim, Y. J. Choi, G. B. Cho, K. W. Kim, H. J. Ahn, K. K. Cho, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 745.
- [142] X. Zhu, Z. Wen, Z. Gu, Z. Lin, *J. Power Sources*, **2005**, *139*, 269.
- [143] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, L. Huang, J. Jin, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 3655.
- [144] J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 5198.
- [145] J. H. Shin, S. S. Jung, K. W. Kim, H. J. Ahn, J. H. Ahn, *J. Mater. Sci. Mater.*, **2002**, *13*, 727.
- [146] K. Jeddi, Y. Zhao, Y. Zhang, A. Konarov, P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1052-A1060.
- [147] J. Hassoun, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 343.
- [148] A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B*, **2016**, *58*, 73.
- [149] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 1009.
- [150] C. Petra, B.-B. Katalin (Eds.) *Application of Ionic Liquids in Membrane Separation Processes*, INTECH Open Access Publisher, **2011**.
- [151] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polym. Rev.*, **2009**, *49*, 339.
- [152] M. D. Green, T. E. Long, *Polym. Rev.*, **2009**, *49*, 291.
- [153] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer*, **2011**, *52*, 1469.
- [154] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. de Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Power Sources*, **2009**, *188*, 558.
- [155] Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, P. S. Vlasov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, P. Santhosh Kumar, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1919.
- [156] L. C. Hardy, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3823.
- [157] I. Capek, *Radical polymerisation, polyelectrolytes*, Springer, Berlin u.a., **1999**.
- [158] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1583.
- [159] Y.-s. Gal, S.-k. Choi, *Eur. Polym. J.*, **1995**, *31*, 941.

- [160] A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, L. I. Komarova, I. A. Malyshkina, F. Vidal, G. T. M. Nguyen, M. Armand, C. Wandrey, Ya. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B*, **2013**, *55*, 122.
- [161] P. B. Balanda, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3970.
- [162] M. Kijima, K. Setoh, H. Shirakawa, *Chem. Lett.*, **2000**, *29*, 936.
- [163] X. Zhao, M. R. Pinto, L. M. Hardison, J. Mwaura, J. Müller, H. Jiang, D. Witker, V. D. Kleiman, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 6355.
- [164] B. Orel, A. Šurca Vuk, V. Jovanovski, R. Ješe, L. S. Perše, S. B. Hočevar, E. A. Hutton, B. Ogorevc, A. Jesih, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 692.
- [165] R. Losada, C. Wandrey, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, *29*, 252.
- [166] H. P. Gregor, D. H. Gold, *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 1347.
- [167] L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 245.
- [168] T. Kanbara, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1975.
- [169] L. Dominquez, W. H. Meyer, *Solid State Ion.*, **1988**, *28-30*, 941.
- [170] O. A. Mel'nik, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, N. A. Popova, M. V. Makarov, I. L. Odinets, K. A. Lysenko, G. I. Timofeeva, I. A. Malyshkina, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B*, **2010**, *52*, 316.
- [171] B. Qiu, B. Lin, Z. Si, L. Qiu, F. Chu, J. Zhao, F. Yan, *J. Power Sources*, **2012**, *217*, 329.
- [172] P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 34.
- [173] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey et al., *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2609.
- [174] Y. Wang, Q.-L. Deng, G.-Z. Fang, M.-F. Pan, Y. Yu, S. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **2012**, *712*, 1.
- [175] H. Qiu, A. K. Mallik, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1299.
- [176] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 6453.
- [177] L. C. Tomé, D. Mecerreyes, C. S. R. Freire, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 5631.
- [178] T. K. Carlisle, E. F. Wiesenauer, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 1023.
- [179] L. C. Tomé, D. Mecerreyes, C. S.R. Freire, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, *J. Membr. Sci.*, **2013**, *428*, 260.
- [180] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 5477.
- [181] N. Ogata, K. Sanui, M. Rikukawa, S. Yamada, M. Watanabe, *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 521.
- [182] M. Watanabe, S.-I. Yamada, K. Sanui, N. Ogata, *Chem. Commun.*, **1993**, 929.
- [183] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 482.
- [184] A. S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta*, **2015**, *175*, 18.

-
- [185] K. Yin, Z. Zhang, L. Yang, S.-I. Hirano, *J. Power Sources*, **2014**, *258*, 150.
- [186] R. Kawano, T. Katakabe, H. Shimosawa, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. Matsui, T. Kitamura, N. Tanabe, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 1916.
- [187] B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 2699.
- [188] E. Azaceta, R. Marcilla, A. Sanchez-Diaz, E. Palomares, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta*, **2010**, *56*, 42.
- [189] W. S. Chi, J. K. Koh, S. H. Ahn, J.-S. Shin, H. Ahn, Y. Du Ryu, J. H. Kim, *Electrochem. Commun.*, **2011**;
- [190] O. I. Deavin, S. Murphy, A. L. Ong, S. D. Poynton, R. Zeng, H. Herman, J. R. Varcoe, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 8584.
- [191] B. Lin, L. Qiu, J. Lu, F. Yan, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 6718.
- [192] W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang, Y. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 11340.
- [193] S. Chen, Y. Gao, Z. Yu, M. L. Gordin, J. Song, D. Wang, *Nano Energy*, **2017**, *31*, 418.
- [194] M. Wu, A. Bhargav, Y. Cui, A. Siegel, M. Agarwal, Y. Ma, Y. Fu, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 1221.
- [195] S. J. Visco, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1191.
- [196] M. Wu, Y. Cui, A. Bhargav, Y. Losovyj, A. Siegel, M. Agarwal, Y. Ma, Y. Fu, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 10181, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10027.
- [197] S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin, Z. Yu, Y. Gao, J. Song, D. Wang, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 4303, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 4231.
- [198] S. S. Zhang, J. A. Read, *J. Power Sources*, **2012**, *200*, 77.
- [199] C. Barchasz, F. Mesguich, J. Dijon, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *J. Power Sources*, **2012**, *211*, 19.
- [200] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, Gangulibabu, A. Guéguen, R. Dedryvère, J.-M. Tarascon, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *6*, 176.
- [201] Martin Frey, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [202] Sven Warneke, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.

4 Experimenteller Teil

4.1 Aktivmaterialherstellung

Das Aktivmaterial SPAN wurde ausgehend von Poly(acrylnitril) (PAN) hergestellt. Dafür wurde bulk (pulverförmiges) PAN ($\bar{M}_w = 150\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[1-4] oder eine Poly(acrylnitril)/Poly(methylmethacrylat) (PAN/PMMA)-Faser (PAN/PMMA: 75:25; Verstreckung: 1:5)^[5,6] verwendet. Das Polymer wurde in einem Quarzglasrohr mit elementarem Schwefel gemischt. Der Schwefel wurde im Überschuss eingesetzt. Der Schwefel wurde aufgeschmolzen und der Schwefel wurde unter Vakuum in das Polymer imprägniert. Diese Mischung wurde in einem Ofen (Nabertherm P330) mit dem in Abbildung 24 dargestellten Temperaturprogramm unter Stickstoff umgesetzt. Die entstehenden Gase (H_2S ; CO_2) wurden durch eine konzentrierte Natronlauge geleitet.

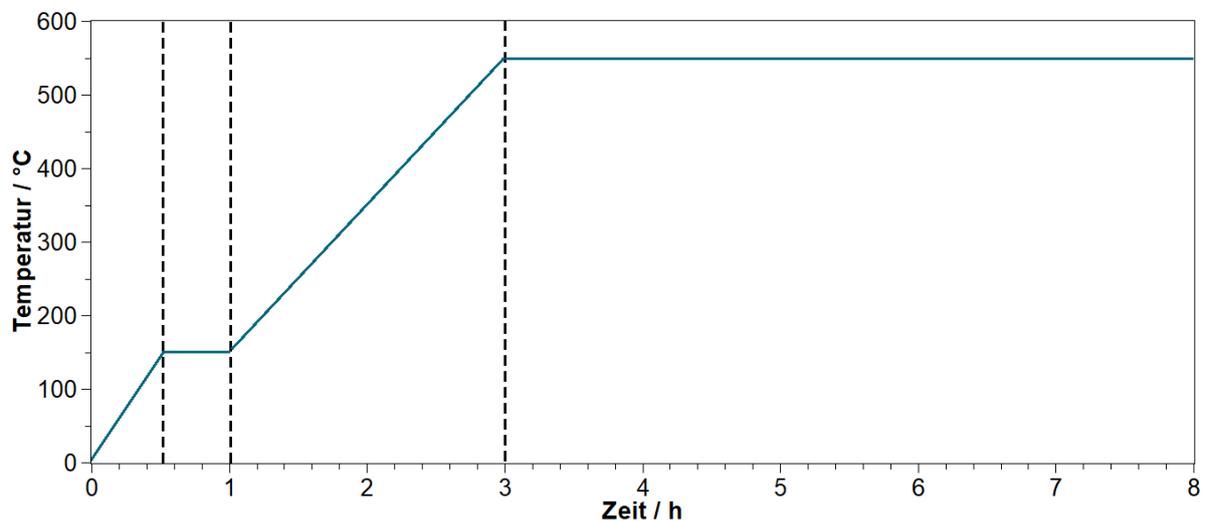


Abbildung 24: Temperaturprogramm für die SPAN-Synthese. 30 min bis 150 °C; 30 min bei 150 °C; 2 h bis 550 °C; 5 h bei 550 °C.

Nach Beendigung der Synthese wurde das Schwefel-SPAN-Gemisch aus dem Quarzglasrohr entfernt. Überschüssiger nicht kovalent gebundener Schwefel wurde mit Toluol mittels einer Soxhlet-Extraktion entfernt. Der SPAN wurde im Vakuum getrocknet und zur weiteren Verwendung gemörsert.

4.2 Elektrodenherstellung

Im Folgenden ist die beispielhafte Herstellung einer Beschichtungsmasse (Slurry) beschrieben. Das Vorgehen ist für alle später hergestellten Slurries gleich, nur die Einwaagen und Massenverhältnisse variieren.

Es wurde der Binder (Poly(vinylidendifluorid) (PVDF); Carbonyl- β -cyclodextrin (C- β -CD) oder Carboxymethylcellulose (CMC)) bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Dispersionsmittel (*N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Wasser) gelöst. Danach wurde das Leitadditiv (Ruß (Carbon Black Super C65 oder Ketjenblack EC600JD) hinzugegeben. Es wurde für $t = 0.5 \text{ h}$ bei $n = 11\,000 \text{ rpm}$ dispergiert (Stabdispergierer *IKA*, Typ *Ultra-Turrax T.25 digital*). Anschließend wurde das Aktivmaterial hinzugegeben. Es wurde für $t = 0.5 \text{ h}$ bei $n = 11\,000 \text{ rpm}$ dispergiert. Der so hergestellte Slurry wurde mittels eines Filmziehgerätes der Firma Erichsen durch eine Rakelbeschichtung auf eine $d_s = 20 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie aufgetragen. Dabei wurde die Folie mittels eines beheizbaren Vakuumschisches auf einem Beschichter (Erichson *Coatmaster 510*) fixiert. Die Spaltbreite und somit die Nassfilmdicke d_n der Beschichtung konnte an einem Rakel der Firma Elcometer eingestellt werden. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von $v = 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ beschichtet. Die frisch beschichteten Aluminiumfolie wurden auf dem Vakuumschisch bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, bis die Oberfläche nicht mehr glänzte und angetrocknet war. Anschließend wurden die Folien über Nacht in einen Trockenschrank bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben, um die letzten Lösemittelreste zu entfernen. Zur Charakterisierung der Elektroden wurden Proben mit einem Durchmesser $d = 12 \text{ mm}$ aus den Elektroden ausgestanzt. Diese wurden auf $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und über Nacht in eine Argon Schutzgas-Box eingeschleust.^[7]

4.3 Elektrochemische Messungen

Zur elektronischen Charakterisierung wurden Lithium-Schwefel-Zellen gebaut. Diese wurden in einer Schutzgas-Box unter Argonatmosphäre zusammengebaut. Der Aufbau der wiederverwendbaren Swagelok®-Zellkörper ist in Abbildung 25 dargestellt.

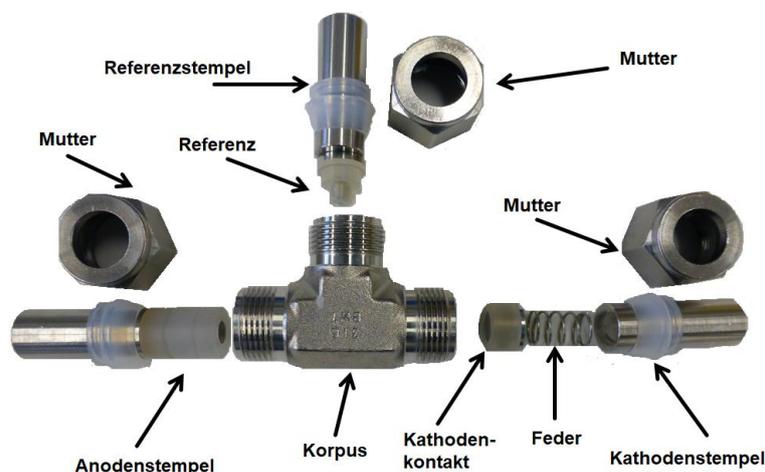


Abbildung 25: Aufbau einer Swagelok®-T-Zelle mit Kathodenstempel, Anodenstempel und Referenz.

Der Durchmesser betrug $d = 12.5$ mm. Der Korpus des Zellkörpers wurde mit einer Mylar®-Folie isoliert. Die Anode bestand aus einer runden frisch polierten Scheibe aus elementarem Lithium ($d = 12$ mm). Die Lithiumscheibe wurde durch einen oder mehrere Separatoren ($d = 12.5$ mm) von der Kathode getrennt. Diese Separatoren wurden mit frisch dargestelltem Elektrolyten getränkt. Je nach zu untersuchendem Elektrolyt wurden die in angegebenen Elektrolytmengen und Separatoren verwendet (Tabelle 5). Dabei hatten die Freudenberg FS2190 eine Dicke von $125 \mu\text{m}$, die Celgard 2325 eine Dicke von $25 \mu\text{m}$. Anschließend wurde die Kathode eingesetzt. Die Zelle wurde mit einer Feder zwischen dem Kathodenkontaktstempel und dem Kathodenstempel verschlossen. Im Anschluss wurde der gleiche Separator im Referenzraum des Korpus eingesetzt und mit Elektrolyt getränkt. Die Referenz wurde mit elementarem Lithium bestückt und in die Zelle eingebracht. Diese wurde mit dem Referenzstempel verschlossen.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Separatoren und der Elektrolytmenge je nach verwendetem Elektrolyten.

Elektrolyt	Celgard	Freudenberg	Celgard	Elektrolytvolumen V / μL
	2325	FS2190	2325	
Poly(kationisch)-basiert	1	1	1	510
Carbonat-basiert		2		400
Organosulfid-basiert		1		75

Diese Zellen wurden nun nach mittels eines Zellmesssystems *CTS LAB* der Firma BaSyTec, (Batterietestsoftware *V 5.6.5.24*) auf die elektrochemischen Eigenschaften vermessen. Dabei wurden die Versuche durch einen Prüfplan gesteuert, in dem die C-Rate, Abschaltkriterien und Spannungsvariationen vorgegeben wurden. Die verwendeten Prüfpläne sind in Abschnitt 8 aufgeführt. Die C-Rate und die resultierende Kapazität wurden über den Schwefelanteil (Gleichung 17) in der Kathode nach Gleichung 18 berechnet.

$$m_S = [(m_{\text{Kathode}} - m_{\text{Aluminium}}) \cdot \text{SPAN-Anteil}] \cdot \text{S-Gehalt} \quad (17)$$

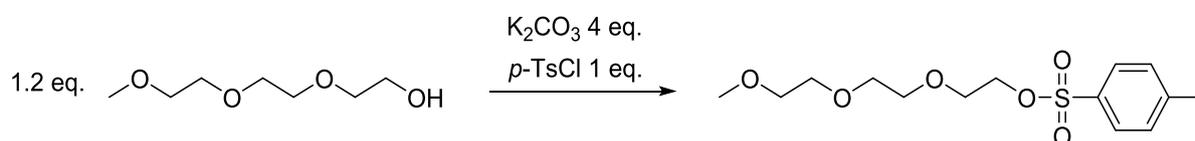
$$C_{\text{sp}} = 1675 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1} \cdot m_S \quad (18)$$

Die Zellen wurden mit den vorgegebenen Schwefelmassen und den berechneten theoretischen Kapazitäten der Kathode bei Raumtemperatur gemäß dem Prüfplan vermessen. Es wurden Zyklentests, Zyklovoltammetriemessungen und impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für die Impedanzspektroskopie wurde ein in das BaSyTec integriertes Impedanzmodul *1000* der Firma Gamry verwendet.

4.4 Synthesen

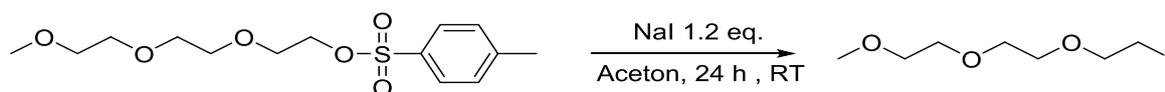
Seitenketten

S3Ts

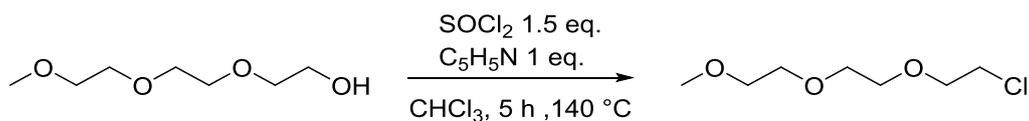


Es wurden 1.2 eq. Triethylglykolmonomethylether mit 1 eq. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 4 eq. Kaliumcarbonat in einen Mörser gegeben verrieben. Die entstandene weiße Paste wurde stehen gelassen. Die Abnahme an *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde mittels DC verfolgt. Das entstandene Produkt wurde mit Diethylether extrahiert und mehrmals mit Wasser und einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Eine farblose ölige Flüssigkeit (62 %) wurde erhalten.

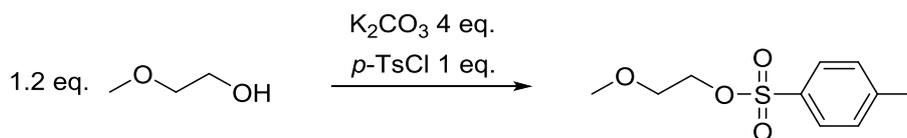
S3I



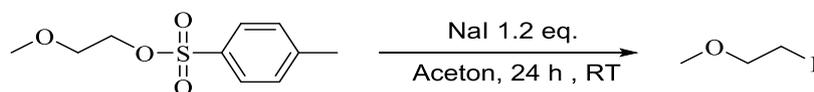
Es wurden 1 eq. 1-*p*-Ts-Triethylglykolmonomethylether in Aceton gelöst. Es wurden 1.2 eq. Natriumiodid hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Dunkeln gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde zweimal filtriert um das weiße Nebenprodukt zu entfernen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether und Wasser gelöst und im Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung gewaschen und mittels MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand eine gelbe Flüssigkeit (96 %). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 3.80 (t, 2H, $J = 5.8$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 3.70 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.60 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 3.29 (t, 2H, $J = 7$ Hz CH_2I); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ 72.0 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 70.6 (2C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 59.1 (CH_3O), 2.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$); **IR** ν 2856, 1714, 1455, 1353, 1224, 1089, 1020, 847 cm^{-1} ; **GC-MS** $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{IO}_3$: $m/z = 274.01$; gefunden: 274.0 (M^+).

S3Cl

Es wurden 1 eq. 1- Triethylenglykolmonomethylether und 1 eq. Pyridin in Chloroform gelöst. Es wurde langsam eine Lösung aus 1.5 eq. Thionylchlorid in Chloroform unter Stickstoff hinzuge tropft. Die Lösung wurde bei $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff refluxiert. Die entstandene gelbe Lösung wurde viermal mit Wasser gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es entstand eine gelbe Flüssigkeit. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 3.77 (t, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.72 - 3.63 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.57 (t, 2H, CH_2Cl), 3.40 (s, 3H, OCH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ 71.9 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.6 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 58.9 (CH_3O), 42.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); **IR** ν 3013, 2871, 1451, 1365, 1294, 1247, 1204, 1114, 851, 753, 647 cm^{-1} ; **GC-MS** $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ClO}_3$: $m/z = 182.07$; gefunden: 183.0 (M^+).

S1Ts

Es wurden 1.2 eq. 2-Methoxyethanol mit 1 eq. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 4 eq. Kaliumcarbonat in einen Mörser gegeben und verrieben. Die entstandene weiße Paste wurde stehen gelassen. Die Abnahme an *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurde mittels DC verfolgt. Das entstandene Produkt wurde mit Diethylether extrahiert und mehrmals mit Wasser und einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Eine farblose ölige Flüssigkeit (71 %) wurde erhalten.

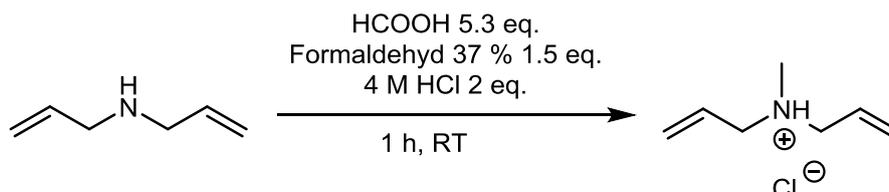
S1I

Es wurde 1 eq. 2-Methoxyethyl-*p*-toluolsulfonat in Aceton gelöst. Es wurden 1.2 eq. Natriumiodid hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Dunkeln gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde zweimal filtriert um das weiße Nebenprodukt zu entfernen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether und Wasser gelöst und im Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung gewaschen und mittels MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand eine gelbliche Flüssigkeit. Diese wurde im Vakuum destillativ getrennt. Das Produkt wurde bei $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 3.66 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, OCH₂), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 3.26 (t, 2H, *J* = 6.1 Hz CH₂); **¹³C-NMR**(101 MHz, CDCl₃): δ 73.2 (OCH₂CH₂l), 59.6 (OCH₃), 3.3 (OCH₂CH₂l); **IR** ν 2997, 2942, 2863, 2828, 1447, 1353, 1259, 1184, 1110, 1023, 925, 808, 788, 659, 549 cm⁻¹; **GC-MS** C₃H₇IO: *m/z* = 185.96; gefunden: 185.9 (M⁺).

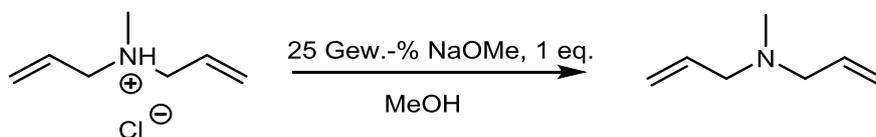
Monomere

Diallylmethylammoniumhydrochlorid (M)



Es wurden 5.3 eq. Ameisensäure in einen Rundkolben gegeben. Es wurden 1 eq. Diallylamin bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam unter Rühren zugetropft. Im Anschluss wurden 1.5 eq. einer 37 %-igen Formaldehydlösung zugetropft. Es wurde bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung über Nacht bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluss gerührt. Am nächsten Tag wurde der Lösung unter Kühlen 2 eq. einer 4M wässrigen Salzsäurelösung zugetropft. Die Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockenheit eingedampft. Es entstanden farblose Kristalle. (90 %) **¹H-NMR**(400 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (s, 1H, NH), 6.14 (m, 2H, NCH₂CHCH₂), 5.60 (m, 4H, NCH₂CHCH₂), 3.73 (m, 4H, NCH₂CHCH₂), 2.86 (s, 3H, NCH₃); **¹³C-NMR**(101 MHz, CDCl₃): δ 126.3 (2C, NCH₂CHCH₂), 126.0 (2C, NCH₂CHCH₂), 57.5 (2C, NCH₂CHCH₂), 38.7 (NCH₃); **IR** ν 2964, 2601, 2495, 1482, 1431, 1404, 1310, 1082, 953, 886, 682, 619, 474 cm⁻¹; **EA**: C: 54.55 % (56.94 %); H: 9.545 % (9.56 %); N: 9.08 % (9.49 %); C:H: 5.72 (5.96); C:N: 6.03 (6.01).

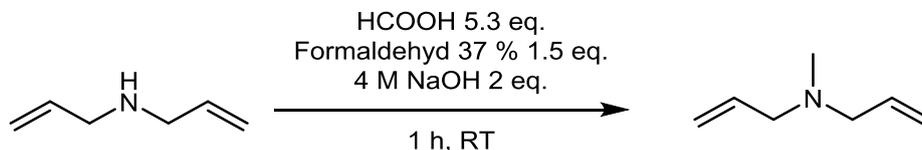
Diallylmethylamin (Mn)(I)



Es wurden 1 eq. des Diallylammoniumhydrochlorid in Methanol gelöst und die Lösung mittels Eis gekühlt. Es wurde eine Lösung aus 1 eq. Natriummethanolat in Methanol gelöst langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für bei RT gerührt. Das entstandene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde fraktioniert destilliert. Das Produkt wurde bei $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. **¹H-NMR**(400 MHz, CDCl₃): δ 6.10 (m, 2H, NCH₂CHCH₂), 5.47 (m, 4H, NCH₂CHCH₂), 3.52 (m, 4H, NCH₂CHCH₂), 2.62 (s, 3H, NCH₃); **¹³C-NMR**(101 MHz, CDCl₃): δ 133.1 (2C, NCH₂CHCH₂), 119.8 (2C, NCH₂CHCH₂), 59.6 (2C, NCH₂CHCH₂), 50.7 (1C, NCH₃); **IR** ν

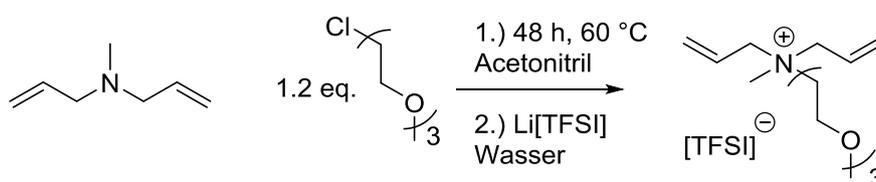
3079, 2997, 7781, 1639, 1451, 1404, 1345, 1259, 1208, 1153, 1039, 984, 918, 855, 753, 678 cm^{-1} ;
GC-MS $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$: $m/z = 111.10$; gefunden: 110.0 (M^+).

Diallylmethylamin (Mn)(II)



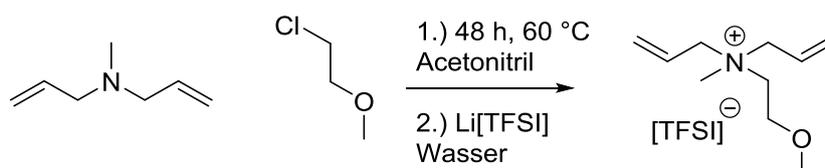
Es wurden 5.3 eq. Ameisensäure in einen Rundkolben gegeben. Es wurden 1 eq. Diallylamin bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam unter Rühren zugetropft. Im Anschluss wurden 1.5 eq. Formaldehydlösung 37 % zugetropft. Es wurde bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung über Nacht bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gerührt. Am nächsten Tag wurde der Lösung unter Kühlen 2 eq. NaOH hinzugefügt. Es erfolgte eine Phasentrennung. Die beiden Phasen wurden mit Chloroform und Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand eine leicht gelbliche Flüssigkeit. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): 5.87 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.15 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.99 (d, 4H, $J = 6.6\text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 2.20 (s, 3H, NCH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ 133.1 (2C, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 119.8 (2C, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 59.6 (2C, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 50.7 (1C, NCH_3); **IR** ν 3079, 2997, 7781, 1639, 1451, 1404, 1345, 1259, 1208, 1153, 1039, 984, 918, 855, 753, 678 cm^{-1} ;
GC-MS $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$: $m/z = 111.10$; gefunden: 110.0 (M^+).

M3Cl



Es wurden 1 eq. Diallylmethylamin in wasserfreiem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurden 1.2 eq. 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethylchlorid hinzugegeben. Die entstandene Lösung wurde bei $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Das entstandene Produkt wurde in Wasser gelöst und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in Isopropanol gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde zum Ionentausch in Wasser gelöst und unter Rühren mit 1.2 eq. Lithium[bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] versetzt. Das entstandene Produkt war nicht in Wasser löslich und konnte durch Dekantieren gewonnen werden. Das Produkt wurde mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ 6.00 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.79 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 4.32 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 4.05 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.95 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.70 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.64 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.54 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.37 (s, 3H, NCH_3), 3.34 (s, 3H, OCH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ 129.8

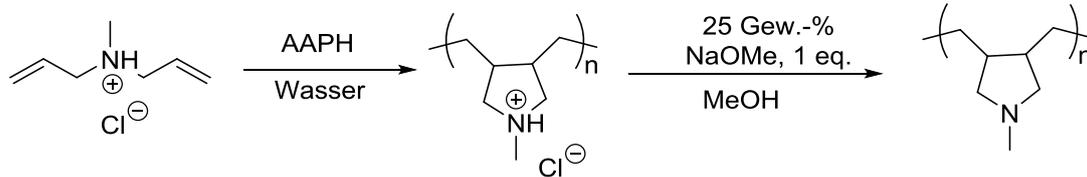
(2C, NCH₂CHCH₂), 124.7 (2C, NCH₂CHCH₂), 71.8 (1C, CH₃OCH₂CH₂O), 70.3 (1C, OCH₂CH₂O), 70.2 (1C, OCH₂CH₂O), 70.2 (1C, CH₃OCH₂CH₂O), 65.0 (1 C, NCH₂CH₂O), 64.5 (2C, NCH₂CHCH₂), 60.4 (1 C, NCH₂CH₂O), 58.9 (1C, OCH₃), 47.9 (1C, NCH₃); **IR** ν 2926, 2761, 1665, 1443, 1353, 1294, 1247, 1196, 1086, 1023, 961, 882, 847, 655 cm⁻¹; **EA**: C: 35.93 % (35.69 %); H: 5.294 % (5.240 %); N: 5.107 % (5.20 %); C:H: 6.75 (6.81; C:N: 6.99 (6.86).

M1Cl

Es wurden 1 eq. Diallylmethylamin in wasserfreiem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurden 1.2 eq. 2-Methoxyethylchlorid hinzugegeben. Die entstandene Lösung wurde bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Das entstandene Produkt wurde in Wasser gelöst und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in Isopropanol gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde zum Ionentausch in Wasser gelöst und unter Rühren mit 1.2 eq. Lithium [bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] versetzt. Das entstandene Produkt war nicht in Wasser löslich und konnte durch Dekantieren gewonnen werden. Das Produkt wurde mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. **¹H-NMR**(400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 6.23 (m, 2H, NCH₂CHCH₂), 5.77 (m, 4H, NCH₂CHCH₂), 4.42 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz, NCH₂CHCH₂), 3.99 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.86 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.43 (s, 3H, NCH₃), 3.33 (s, 3H, OCH₃); **¹³C-NMR**(101 MHz, (CD₃)₂CO): δ 128.9 (2C, NCH₂CHCH₂), 126.7 (2C, NCH₂CHCH₂), 66.8 (1C, NCH₂CH₂OCH₃), 66.4 (2C, NCH₂CHCH₂), 61.6 (1C, NCH₂CH₂O), 59.1 (1C, OCH₃), 58.8 (1C, NCH₃); **IR** ν 2969, 1647, 1471, 1412, 1259, 1110, 1023, 957, 800 cm⁻¹; **EA**: C: 32.27 % (32.00 %); H: 4.626 % (4.48 %); N: 6.20 % (6.22 %); C:H: 6.976 (6.976); C:N: 5.201 (5.205).

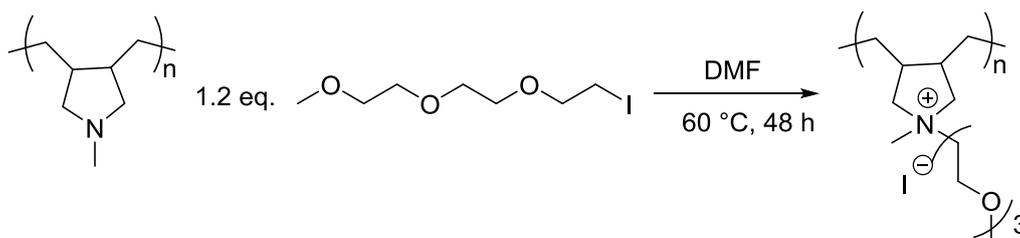
Polymere

PoAn

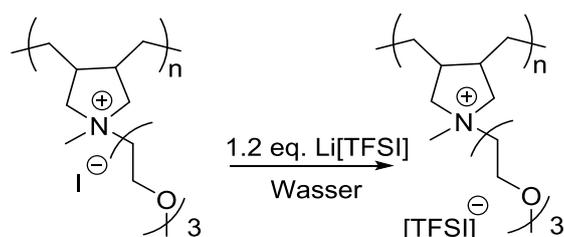


Es wurden 1 eq. Diallylammoniumhydrochlorid in Wasser gelöst und mit Stickstoff gespült. Zu dieser Lösung wurden 0.003 eq. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AAPH) gegeben. Es wurde bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Das entstandene Gemisch wurde in Methanol gelöst. Es wurden 1 eq. einer 25 Gew.-%-igen Natriummethanolatlösung in Methanol unter Kühlen zugetropft. Die Reaktion wurde anschließend bei RT gerührt. Das entstandene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Ethanol gelöst und mittels Dialyse (Pur-A-Lyzer, Sigma-Aldrich, 3.5 kDa) gegen demineralisiertes Wasser gereinigt. Das Lösemittel wurde entfernt. Es entstand ein weißer, leicht gelber Feststoff (81 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ 3.79 - 3.63(m, 4H, CH_2), 2.20 (s, 3H, CH_3), 1.98 - 1.43(s, 4H, CH_2), 1.27(m, 2H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, D_2O): δ 60.5 (2C, *trans* CH_2), δ 59.7 (2C, *cis* CH_2), 43.8 (1C, *trans* CH_3), 41.8 (1C, *cis* CH_3), 41.3 (2C, *trans* CH), 40.2 (2C, *cis* CH), 31.1 (2C, *trans* CH_2), 26.0 (2C, *cis* CH_2); IR ν 2946, 2856, 2773, 1655, 1451, 1235, 1157, 1122, 1023, 686, 678 cm^{-1} .

Po3

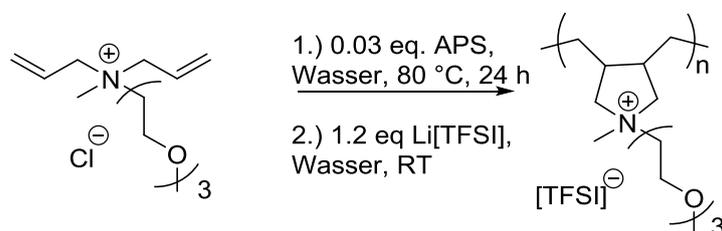


Es wurden 1 eq. Poly(diallylmethylamin) bei $T = 70\text{ °C}$ in Dimethylformamid (DMF) gegeben. Es wurden 1.2 eq. des 1-Iod-triethylenglykolmonomethylether zugegeben, woraufhin sich das Polymer langsam löste. Die Lösung wurde bei $T = 70\text{ °C}$ gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde bei $T = 60\text{ °C}$ gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff (61 %).



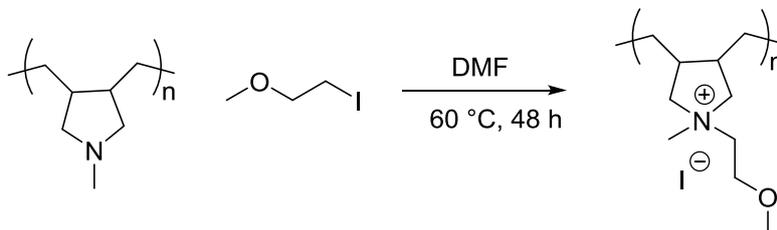
Es wurden 1 eq. des Poly([triethylenglykolmonomethyletherdiallylmethylammonium]iodid) in Wasser gelöst. Es wurden 1.2 eq. Lithium[bis(trifluoromethylsulfon)imid] (Li[TFSI]) in Wasser gelöst und langsam bei RT in die Polymerlösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingengt und das Polymer wurde in Methanol gelöst und mittels Dialyse (Pur-A-Lyzer, Sigma-Aldrich, 3.5 kDa) gegen demineralisiertes Wasser gereinigt. Das Methanol wurde entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 31\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.02. **¹H-NMR**(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 4.10 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (m, 2H, CH_2), 3.81 - 3.50 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.50 - 3.40 (m, 3H, OCH_3 , 3H, NCH_3 , 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.76 (m, 2H, CH), 1.7 - 1.4 (m, 4H, CH_2); **¹³C-NMR**(101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 72.4 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 71.3 (2C, CH_2), 71.0 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.8 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.6 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.3 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 62.8 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 60.2 (1C, OCH_3), 58.1 (1C, NCH_3), 48.6 (2C, CH), 40.2 (2C, CH_2); **IR** ν 2938, 1687, 1467, 1361, 1173, 1122, 1051, 804, 741, 655, 615, 564, 517 cm^{-1} .

Po3CI

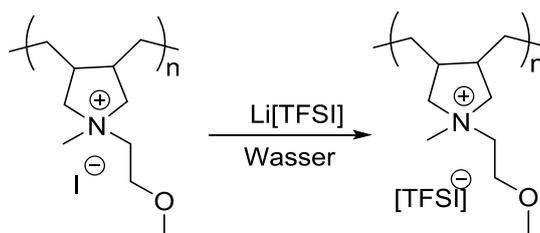


Es wurde *N*-Diallyl-*N*-(triethylenglykol)-*N*-methylammoniumchlorid in Wasser gelöst. Es wurden 0.03 eq. Ammoniumpersulfat hinzugegeben. Die Lösung wurde bei $T = 80\text{ °C}$ gerührt. Es wurden 1 eq. des Poly([triethylenglykolmonomethyletherdiallylmethylammonium]chlorid) in Wasser gelöst. Es wurden 1.2 eq. Lithium[bis(trifluoromethylsulfon)imid] (Li[TFSI]) in Wasser gelöst und langsam bei RT in die Polymerlösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingengt und das Polymer wurde in Methanol gelöst und mittels Dialyse (Pur-A-Lyzer, Sigma-Aldrich, 3.5 kDa) gegen demineralisiertes Wasser gereinigt. Das Methanol wurde entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 14\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.06. **¹H-NMR**(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 4.42 - 3.96 (m, 4H, CH_2), (m, 18 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, NCH_3), 2.93 - 2.69 (m, 2H, CH), 1.99 - 0.99 (m, 4H, CH_2); **¹³C-NMR**(101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 72.7 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 70.8 (2C, CH_2), 66.9 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 65.9 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 58.8 (1C, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 53.0 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 50.5 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 44.0 (1C, OCH_3), 39.6 (1C, NCH_3), 31.6 (2C, CH), 27.9

(2C, CH₂); **IR** ν 2938, 2887, 1667, 1459, 1345, 1173, 1125, 1039, 780, 729, 663, 608, 568, 517 cm⁻¹.

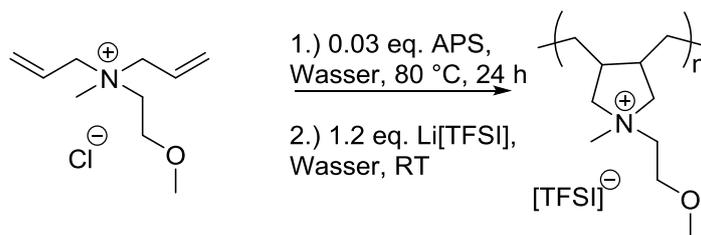
Po1

Es wurden 1 eq. Poly(diallylmethylamin) bei $T = 70$ °C in Dimethylformamid (DMF) gegeben. Es wurden 1.2 eq. 2-Methoxyethaniodids zugegeben, woraufhin sich das Polymer langsam löste. Die Lösung wurde bei $T = 70$ °C gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde bei $T = 60$ °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff (61 %).



Es wurden 1 eq. des Poly([ethylenglykolmonomethyletherdiallylmethylammonium]iodid) in Wasser gelöst. Es wurden 1.2 eq. Li[TFSI] in Wasser gelöst und langsam bei RT in die Polymerlösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und Das Polymer wurde in Methanol gelöst und mittels Dialyse (Pur-A-Lyzer, Sigma-Aldrich, 3.5 kDa) gegen demineralisiertes Wasser gereinigt. Das Methanol wurde entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 17\,000$ g·mol⁻¹, PDI = 1.05 (99 %). **¹H-NMR**(400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 4.27 - 3.84 (m, 4H, CH₂), 3.74 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.63 - 3.21 (m, 3H, NCH₃, 5H, NCH₂CH₂OCH₃), 2.99 - 2.62 (m, 2H, CH), 1.21 - 1.18 (m, 4H, CH₂); **¹³C-NMR**(101 MHz, (CD₃)₂CO): δ 70.9 (2C, CH₂), 67.3 (1C, NCH₂CH₂O, 1 C NCH₂CH₂O), 59.1 (1C, OCH₃), 52.5 (1C, NCH₃), 39.8 (2C CH), 27.6 (1CH₂); **IR** ν 2887, 1475, 1353, 1192, 1180, 1141, 1133, 1063, 792, 745, 615, 572, 517 cm⁻¹.

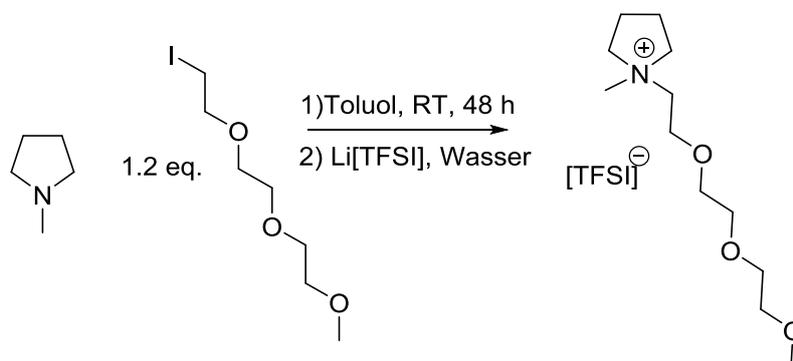
Po1Cl



Es wurde *N*-Diallyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylammoniumchlorid in Wasser gelöst. Es wurden 0.03 eq. Ammoniumpersulfat hinzugegeben. Die Lösung wurde bei $T = 80\text{ °C}$ gerührt. Im Anschluss wurden 1.2 eq. Li[TFSI] zugegeben und bei RT gerührt. Das Polymer löste sich nichtmehr in Wasser und konnte abdekantiert werden. Das Produkt wurde mehrmals mit demin. Wasser gewaschen und restliches Lösemittel im Vakuum entfernt. Es entstand ein orangener Feststoff. Es wurden 1 eq. des Poly([ethylenglykolmonomethyletherdiallylmethylammonium]chlorid) in Wasser gelöst. Es wurden 1.2 eq. Li[TFSI] in Wasser gelöst und langsam bei RT in die Polymerlösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und das Polymer wurde in Methanol gelöst und mittels Dialyse (Pur-A-Lyzer, Sigma-Aldrich, 3.5 kDa) gegen demineralisiertes Wasser gereinigt. Das Methanol wurde entfernt. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 2\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1.6. **¹H-NMR**(400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 4.3 - 3.47 (m, 7H, CH_2 , CH_3), 3.47 - 3.04 (m, 7H, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.82 - 2.56 (m, 2H, CH), 1.80 - 0.76 (m, 4H, CH_2); **¹³C-NMR**(101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 71.1 (2C, CH_2), 67.3 (1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.7 (1 C $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 58.9 (1C, OCH_3), 50.2 (1C, NCH_3), 44.5 (2C CH), 27.9 (1 CH_2); **IR** ν 2879, 1745, 1471, 1349, 1192, 1137, 1055, 792, 749, 615, 572, 513 cm^{-1} .

Ionische Flüssigkeit

IL3



Es wurden 1 eq. 1-Methylpyrrolidin in Toluol gelöst. Es wurden 1.2 eq. (2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyljodid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT gerührt. Die ionische Flüssigkeit setzte sich ab und das Toluol wurde abdekantiert. Das Produkt wurde zweimal mit Diethylether gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in Isopropanol gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Es wurden 1.2 eq. Li[TFSI] in eine wässrige Lösung der ionischen Flüssigkeit gegeben und für bei RT gerührt. Es konnte eine Phasentrennung beobachtet werden. Das Lösemittel wurde abdekantiert und die ionische Flüssigkeit mehrmals mit Wasser gewaschen. **¹H-NMR**(400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 4.07 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.97 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.89 (m, 4H, CH₂N), 3.74 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.65 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 3.51 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 3.32 (s, 3H, NCH₃), 2.31 (m, 4H, CH₂CH₂); **¹³C-NMR**(101 MHz, (CD₃)₂CO): δ 72.7 (CH₃OCH₂CH₂O), 72.7 (CH₃OCH₂CH₂O), 70.9 (OCH₂CH₂O), 70.9 (2C, OCH₂CH₂O), 66.2 (NCH₂CH₂O), 65.9 (2C, NCH₂CH₂), 64.3 (NCH₂CH₂O), 58.2 (OCH₃), 49.5 (NCH₃), 22.4 (2C, CH₂CH₂); **IR** ν 2091, 1066, 1351, 1174, 1128, 1044, 948, 790, 733, 737, 656, 610, 568, 506 cm⁻¹; **EA**: C: 32.23 % (32.81 %); H: 5.085 % (5.11 %); N: 5.84 % (5.47 %); C:H: 6.338 (6.421); C:N: 5.624 (5.998).

4.5 Analytik

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

^1H -, ^{13}C -Spektren wurden mit einem *Avance III HD* NMR-Spektrometer der Firma Bruker bei 400 MHz (^1H) und 101 MHz (^{13}C) bei RT aufgenommen. Es wurde die *TopSpin* Software der Firma Bruker verwendet um den Spektrometer zu steuern und um die Spektren auszuwerten. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben.

Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie (GC-MS)

GC-MS Messungen wurden mithilfe eines *GCMS 7890 A* der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Die Proben wurden in Aceton (Aceton, Chromasolv plus für HPLC) gelöst und filtriert. Es wurde eine *SPB-5* Silika Säule (34.13 m x 0.25 mm; Filmdicke $d = 0.25 \mu\text{m}$) verwendet. Injektionstemperatur 150 °C, Durchflussrate 1.05 mL/min.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden mittels eines *Alpha FTIR-Spektrometer IFS 128* mit einem Diamant-ATR-Modul der Firma Bruker aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Software *OPUS* ausgewertet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden mit einem Waters HPLC System mit Waters Autosampler *2707 PolyPore-Säule (GRAM Linear 10 μm ; 300 x 8 mm, Agilent Technologies)* und einem Waters *2414* Brechungsindex-Detektor durchgeführt. Die Proben wurden zuvor in trockenem Dimethylsulfoxid gelöst und filtriert.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden an einem *DSC 4000* der Firma PerkinElmer durchgeführt. Die Messmethode wurde mittels *Pyris* Software der Firma PerkinElmer gesteuert und die Messungen mit dieser Software ausgewertet. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre in Aluminiumtiegel eingewogen und mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Die Probenkammer wurde mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom von 20 mL \cdot min $^{-1}$ umspült.

Literatur

- [1] J. Fanous, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [2] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Ä. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 5024.
- [3] J. Fanous, M. Wegner, Spera, M. B. M., M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1169-A1170.
- [4] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, Spera, M. B. M., M. Tenzer, M. R. Buchmeiser, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 23240.
- [5] M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 595.
- [6] Martin Frey, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [7] Sven Warneke, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Binder und Elektrodenparameter in Kathoden für Lithium-Schwefel-Zellen

5.1.1 Variation der Elektrodenparameter

Die verwendeten SPAN-Kathoden besitzen eine sehr hohe Zyklenbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Belastbarkeit während des Ladens und Entladens.^[1] Die Energiedichte der Kathoden ist jedoch relativ gering. Da in diesen Kathoden das Aktivmaterial Schwefel in einem Komposit gebunden ist, liegt der maximale Schwefelanteil im Aktivmaterial bei 45 - 50 Gew.-%. Durch die Beschichtung (70/15/15; SPAN/Leitadditiv Super C65/Binder PVDF) werden von diesem SPAN-Komposit nur 70 Gew.-% in die Kathode eingebracht. Dies führt zu einem Schwefelanteil von 32 Gew.-% Schwefel in der Kathodenbeschichtung. Um den Schwefelgehalt und die Energiedichte zu erhöhen, wurde versucht, die Kathodenbeschichtung zu optimieren. Dies konnte zum einen über die Schichtdicke der Kathode geschehen. Je höher die Nassfilmdicke d_n während des Beschichtungsvorganges gewählt wurde, desto mehr Aktivmaterial konnte bei gleicher Dichte der getrockneten Beschichtungsmasse auf die Trägerfolie aufgebracht werden.^[2] Dies wurde mit einer SPAN-Kathode untersucht. Hierzu wurden die Nassfilmdicken $d_n = 200$; 400 und 600 μm gewählt und ein Slurry mit PVDF als Binder wurde mit einem Verhältnis von 70/15/15 beschichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt. Es wurde der als für Faser-SPAN geeignete Elektrolyt 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) verwendet.^[3,4]

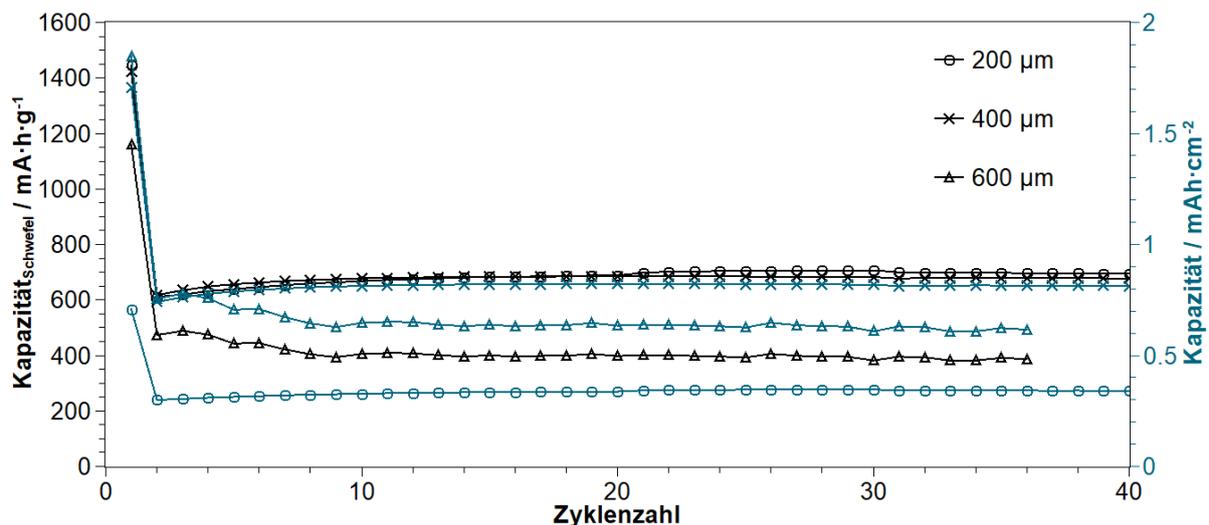


Abbildung 26: Zyklusstabilität einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200$ μm ; 400; 600 μm); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1C; 3 - 1 V.

Aus Abbildung 26 konnte erkannt werden, dass die Entladekapazität bezogen auf den Schwefel bei einer Kathode mit $d_n = 200$ μm und einer Kathode mit $d_n = 400$ μm nahezu identisch war. Das bedeutet, dass der Schwefel in beiden Kathoden gleich gut erreicht wurde und der gleiche Anteil an Schwefel in der Reaktion reversibel umgesetzt wurde. Bei gleicher Schwefelerreichbarkeit verdoppelte

sich somit, wie in Abbildung 26 ersichtlich, die Kapazität bezogen auf die Oberfläche (Scheiben mit einem Durchmesser $d = 12$ mm; Oberfläche; $A = 1.13$ cm²). Der Schwefel in der Kathode war elektrochemisch gleich erreichbar, es war jedoch doppelt so viel vorhanden. Dieser Effekt konnte jedoch nicht mit allen Nassfilmdicken erreicht werden. Wie gezeigt, sank die Schwefelerreichbarkeit bei einer höheren Kathodenbeladung. Bei einer Nassfilmdicke von $d_n = 600$ μ m konnte nicht mehr der ganze Schwefel erreicht werden. Sowohl die auf den Schwefel bezogene Kapazität als auch die Oberflächenkapazität der Kathode sank ab. Ein Grund hierfür war die Zunahme des Widerstandes in der Beschichtung, als auch eine veränderte Trocknung der Kathode mit der höheren Nassfilmdicke d_n , da sich die Aktivmaterialpartikel beim Trocknen anders anlagerten. Somit konnte sich die Porosität Φ und die Kathodenbeschaffenheit ändern.^[2]

5.1.2 Bindervariationen

Eine weitere Möglichkeit der Kathodenoptimierung bei gleichem Aktivmaterial stellt das Ändern der Slurryrezeptur dar. Hierfür wurde der Binder variiert, um dessen Anteil von bisher 15 Gew.-% senken zu können, was gleichzeitig den Aktivmaterialanteil erhöht. Auch die Schwefelerreichbarkeit und die Haftung könnte durch neue Binder verbessert werden. Für die bisherigen Beschichtungen von SPAN-basierten Kathoden für LiS-Zellen wurden 15 Gew.-% Poly(vinylidendifluorid) (PVDF) als Binder verwendet.^[1,5] Dieser Binder wurde ausgehend von bisherigen Untersuchungen mit einem relativ hohen Feststoffanteil von 15 Gew.-% verwendet. Ausgehend von der Literatur^[6-11] konnte ein deutlicher Einfluss des Binders auf die Zyklenstabilität, die Erreichbarkeit des Schwefels und die Belastbarkeit der Kathoden mit unterschiedlichen Bindern beobachtet werden. Die REM-Bilder der mit PVDF beschichteten Kathoden zeigten deutliche Risse (Abbildung 27), welche auch in Publikationen bei mit PVDF beschichteten Kathoden gefunden werden konnten.^[8]

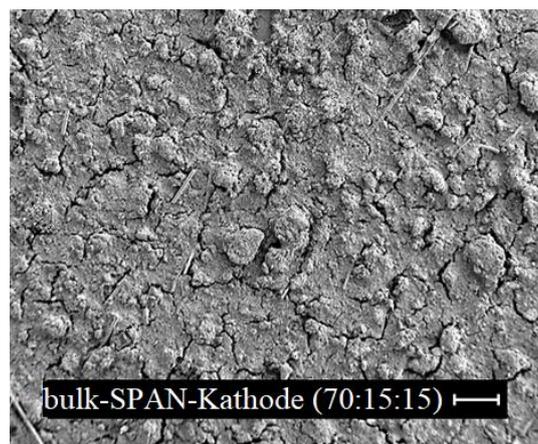
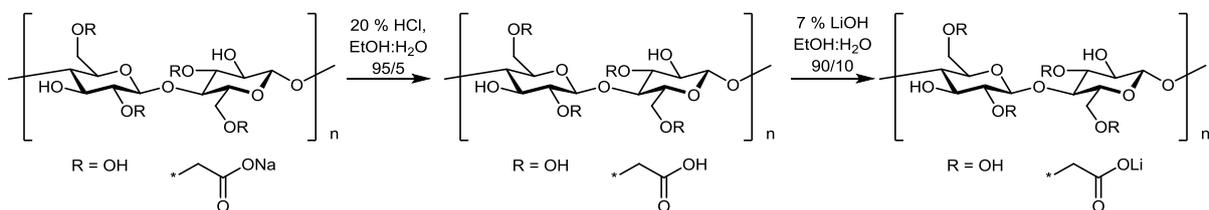


Abbildung 27: REM Aufnahme einer bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200$ μ m).

Um den Einfluss des Binders auf das System zu untersuchen, wurden zwei neue Bindersysteme gewählt. Bei dem ersten zu untersuchenden Bindersystem handelte es sich um die häufig verwendete Carboxymethylcellulose (CMC).^[9,10,12,13] Die Vorteile dieses Systems liegen in der Verwendung von Wasser als Lösemittel. Dieses ist toxisch unbedenklich, billig und kann leichter abgedampft werden. Ein weiterer Vorteil liegt in der guten Haftbarkeit des Bindergemisches. Es ist weniger Binderanteil nötig um den gleichen Effekt des PVDF/NMP-Gemisches zu erzielen, somit steigt der Aktivmaterialanteil und damit die Energiedichte der Kathode. Bei der kommerziellen Carboxymethylcellulose handelt es sich, wie in Schema 3 gezeigt, um die Natriumform. Um das Vorhandensein von Fremdionen (Natrium) in der Kathode zu verhindern und um den Anteil an Lithiumionen zu erhöhen, kann das kommerzielle CMC-Na zu einem lithiumhaltigen CMC-Li umgesetzt werden. Dabei sollte die Struktur von CMC erhalten bleiben.^[13-15]



Schema 3: Syntheseroute des CMC-Li ausgehend von CMC-Na über CMC-H.

Es wurde zuerst das kommerzielle CMC-Na ($\bar{M}_{nW} = 250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Substitutionsgrad 1.2) mittels verdünnter Salzsäure in die Säureform überführt (CMC-H). Dieses wurde im Anschluss mit einer LiOH-Lösung in die Lithiumform (CMC-Li) überführt. Alle drei Carboxymethylcellulosen wurden mittels FTIR analysiert und verglichen. Abbildung 28 zeigt die FTIR-Spektren des Rohprodukts CMC-Na, des Endproduktes CMC-Li und des Übergangproduktes CMC-H. Alle Spektren zeigten die Anwesenheit von OH-Streckschwingungen bei $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum von CMC-H wich bemerkenswert von denen der Anderen ab, was andeutet, dass sich die Struktur geändert haben musste. Besonders bei 1750 , 1600 und 1400 cm^{-1} unterschieden sich die Strukturen. Nachdem die carboxylischen Säureprotonen durch Li-Ionen ersetzt wurden, wurden die Kupplungen der $-C=O$ und $-C-O$ Bindungen mit dem gleichen Kohlenstoffatom homogenisiert. Die Kraftkonstante der homogenisierten Kohlenstoff Sauerstoffbindung lag zwischen der $-C=O$ Doppelbindung und der $-C-O$ Einfachbindung. Eine ähnliche Struktur wies auch das CMC-Na auf. CMC-H besaß hingegen zwei Absorptionsbanden bei 1600 und 1400 cm^{-1} . Ein weiterer Beweis für die Bildung von CMC-Li war die Nichtlöslichkeit von CMC-H in Wasser. CMC-Na und CMC-Li ließen sich hingegen in Wasser lösen. Mittels einer optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) konnte in CMC-Li die Anwesenheit von Lithium nachgewiesen werden.

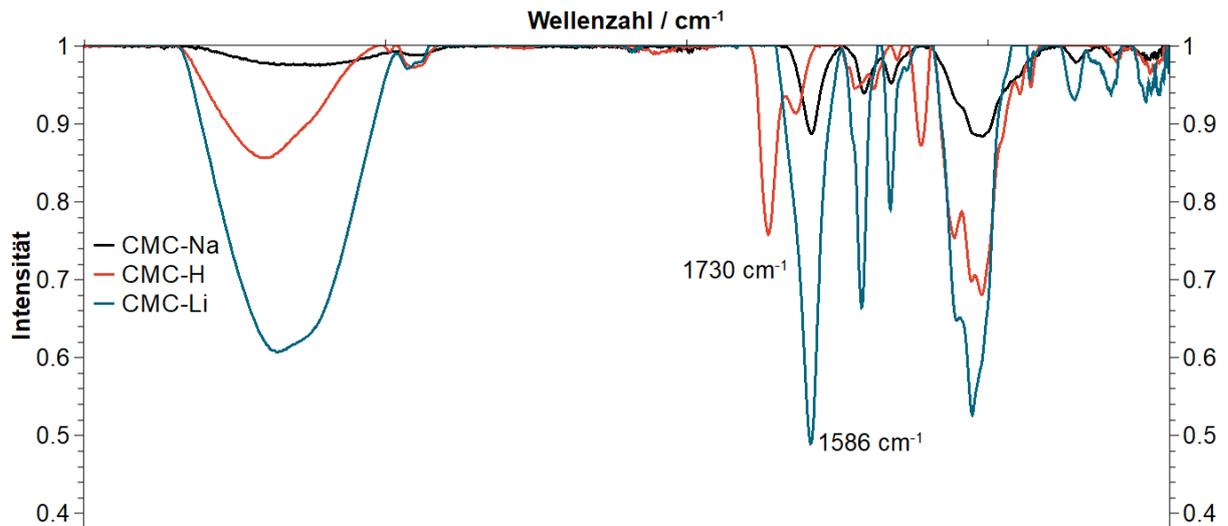
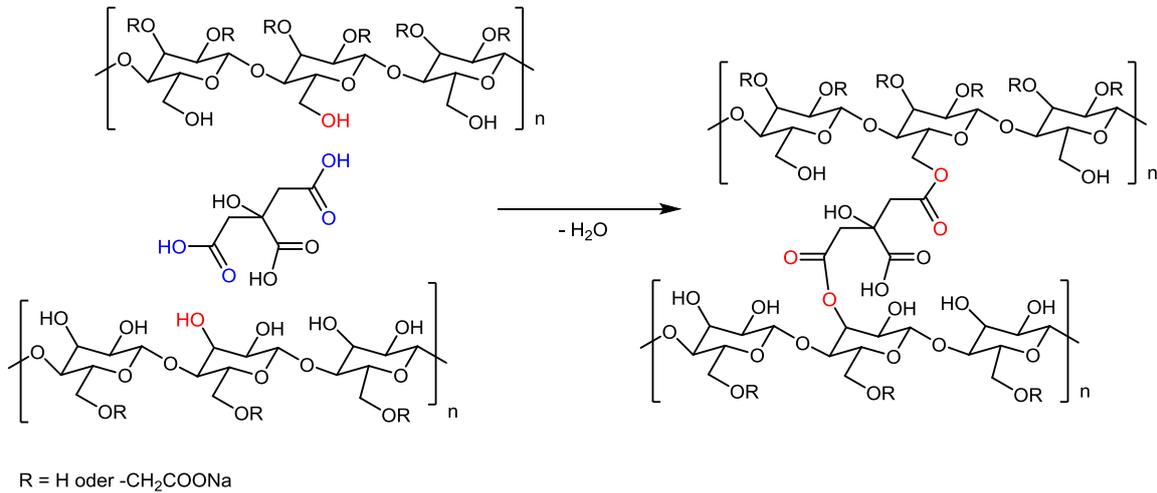


Abbildung 28: FTIR Messungen des CMC-Na; CMC-H und CMC-Li.

Beide Binder wurden für eine Kathodenbeschichtung mit Faser-SPAN im Verhältnis 86/10/2/2 SPAN/ CB Super C65/CMC-M (M = Li; Na)/SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk, Zeon BM451B) mit Wasser als Lösemittel (1:10 SPAN:Wasser) verwendet.^[16] Dabei war darauf zu achten, dass die Trocknung und Beschichtung der Kathode bei niedrigeren Temperaturen als bei PVDF-basierten Kathoden welche NMP als Dispersionsmittel benötigen, durchgeführt werden musste (RT → 60 °C). Dieser Binder wurde mit Wasser als Lösemittel für Beschichtungen mit SPAN verwendet. Es konnte jedoch bisher kein Erfolg damit erzielt werden, da das Aktivmaterial SPAN sich nicht gut in die Binderlösung eindispersieren ließ und somit eine Beschichtung mit einer schlechten Kontaktierung entstand.

Das Verwenden von Zitronensäure als Vernetzungsreagenz sollte diesem Problem Abhilfe schaffen.^[8,17] Die Zitronensäure vernetzt die Natriumform der Carboxymethylcellulose (CMC-Na) in situ und sorgte damit für eine bessere Haftung des Aktivmaterials in der Beschichtung und auf der Aluminiumfolie (Schema 4). Als Dispersions-/Lösemittel wurde ein Gemisch aus Wasser und Dimethylformamid verwendet.



Schema 4: Vernetzung der Carboxymethylcellulose mit Zitronensäure.

Der Vorgang der Vernetzung konnte mittels IR verfolgt werden. Hierzu wurde eine 5 Gew.-%ige Lösung von CMC-Na und Zitronensäure (CA) im Verhältnis von 9:1 in einem Lösemittelgemisch bestehend aus Wasser und Dimethylformamid (DMF) 3:2 angerührt. Die Probe wurde getrocknet und zur Vernetzung für $t = 1$ h auf $T = 150$ °C erhitzt. Dieser Binder wurde mittels FTIR in Abbildung 29 mit unvernetzter Carboxymethylcellulose und reiner Zitronensäure verglichen. Das Vernetzen konnte deutlich beobachtet werden. Es entstanden in der vernetzten Probe Banden bei 1663 und 1721 cm^{-1} , welche den neu entstandenen Estergruppen (O-C=O und C=O) zugeordnet werden konnten.^[8,18] Die Carbonsäuregruppen der Zitronensäure (1745 und 1690 cm^{-1}) verschwanden nach dem Vernetzen. Die Struktur der Carboxymethylcellulose blieb erhalten.

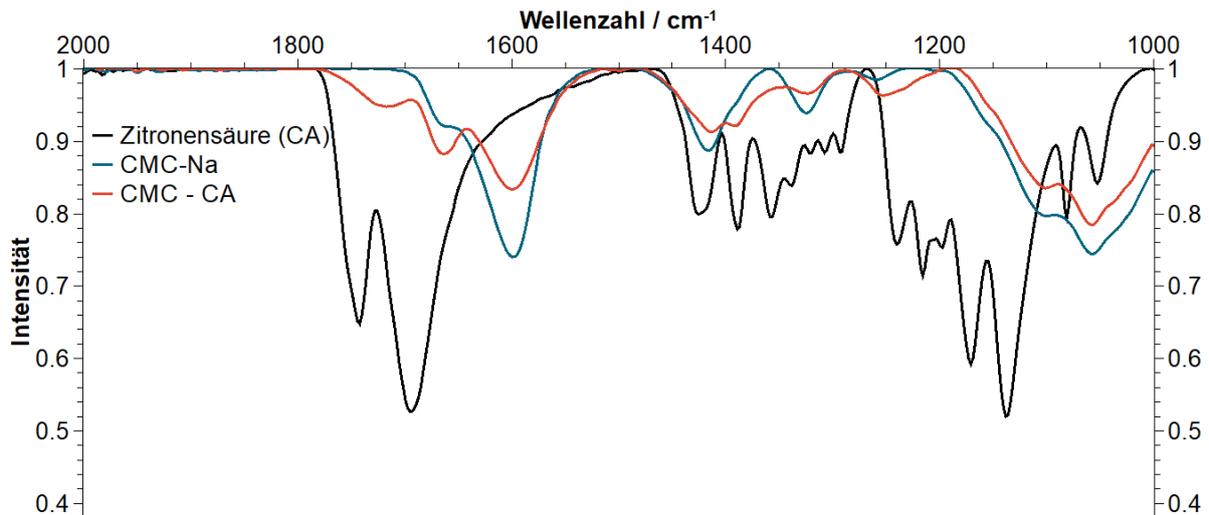
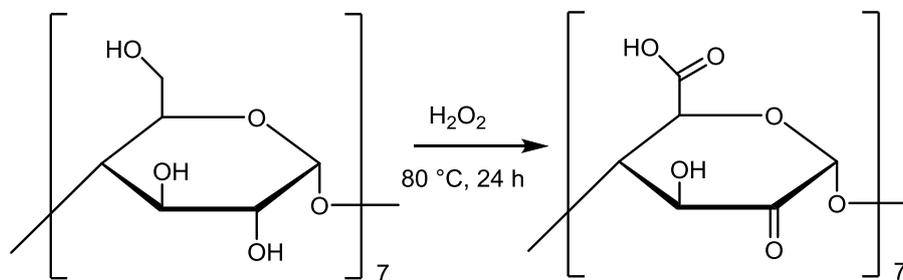


Abbildung 29: FTIR der Ausgangsprodukte Zitronensäure (CA) (schwarz) und Carboxymethylcellulose (CMC-Na) (blau) und der vernetzten Carboxymethylcellulose (rot).

Das zweite Bindersystem wurde von *Y. Nuli et al.*^[7] beschrieben. Bei diesem Binder handelt es sich um Carbonyl- β -cyclodextrin (C- β -CD). Dieser Binder wurde in einer einfachen Synthese ausgehend von kommerziellem β -Cyclodextrin (β -CD) hergestellt.^[7,19] Die Synthese ist in Schema 5 gezeigt. Dabei wurden die Hydroxylgruppen zum Teil zu Carboxylgruppen oxidiert. Daraus folgte eine bessere Löslichkeit im zu verwendeten Lösemittel (Wasser) und eine bessere Haftung des Binders am Aktivmaterial und auf der Aluminiumfolie. Die zu verwendende Aluminiumfolie musste allerdings mit Kohlenstoff beschichtet sein, um die gewünschte Haftung zu ermöglichen.



Schema 5: Synthese des Carbonyl- β -cyclodextrin ausgehend von β -Cyclodextrin.

Das erhaltene Produkt war ein weißer Feststoff, welcher sich sehr gut in Wasser löste und die Viskosität der Lösung erhöhte. Ein FTIR-Spektrum (Abbildung 30) konnte deutlich die gebildeten Carboxylgruppen nachweisen. Die Struktur des β -Cyclodextrin blieb dabei erhalten.

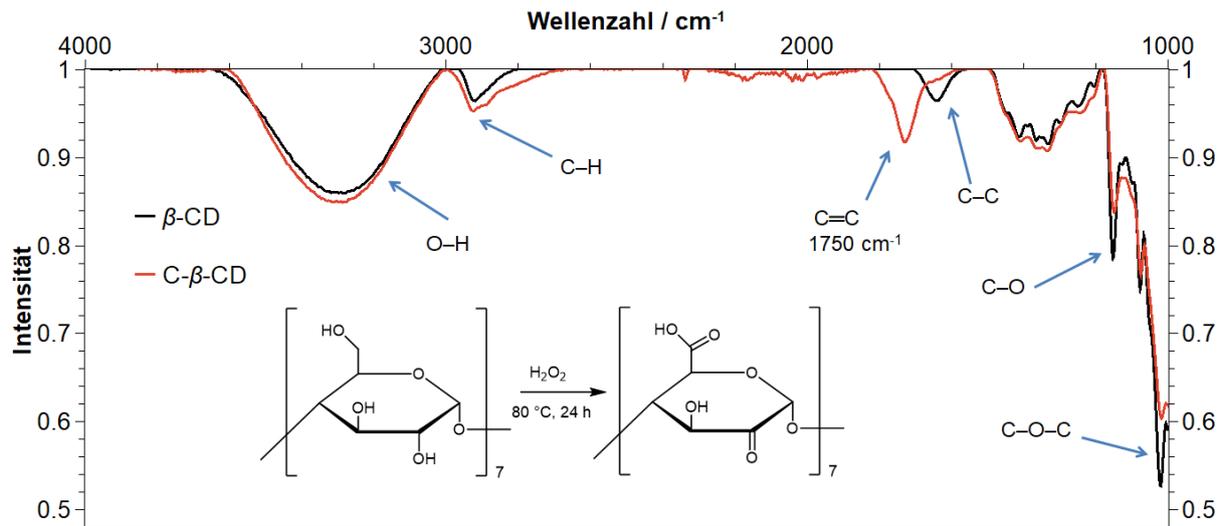


Abbildung 30: FTIR des Ausgangsproduktes β -Cyclodextrin (schwarz) und des gebildeten Carbonyl- β -cyclodextrin (rot).

In dem IR-Spektrum in Abbildung 30 kann deutlich der Erhalt der Struktur von β -Cyclodextrin erkannt werden. Beide Dextrine unterschieden sich nur im Vorhandensein einer Bande bei ca. 1750 cm^{-1} . Dieses Signal konnte den entstandenen Carboxylgruppen zugeordnet werden.^[18] Hydroxylgruppen blieben erhalten. Die partielle Oxidation von Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen konnte erfolgreich nachgewiesen werden.

Die vorgestellten Binder (CMC; CMC-CA; C- β -CD; PVDF) wurden im Verhältnis 70/15/15 auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Aluminiumfolie beschichtet. Aufgrund der besseren Verarbeitung wurde Carbonyl- β -cyclodextrin auch im Verhältnis 80/10/10 beschichtet. Im Vergleich wurde eine Kathode mit PVDF als Binder verwendet. In Abbildung 31 ist die Schwefelerreichbarkeit dargestellt. Hierbei wurde die Entladekapazität auf den Schwefelgehalt in der Kathode bezogen.

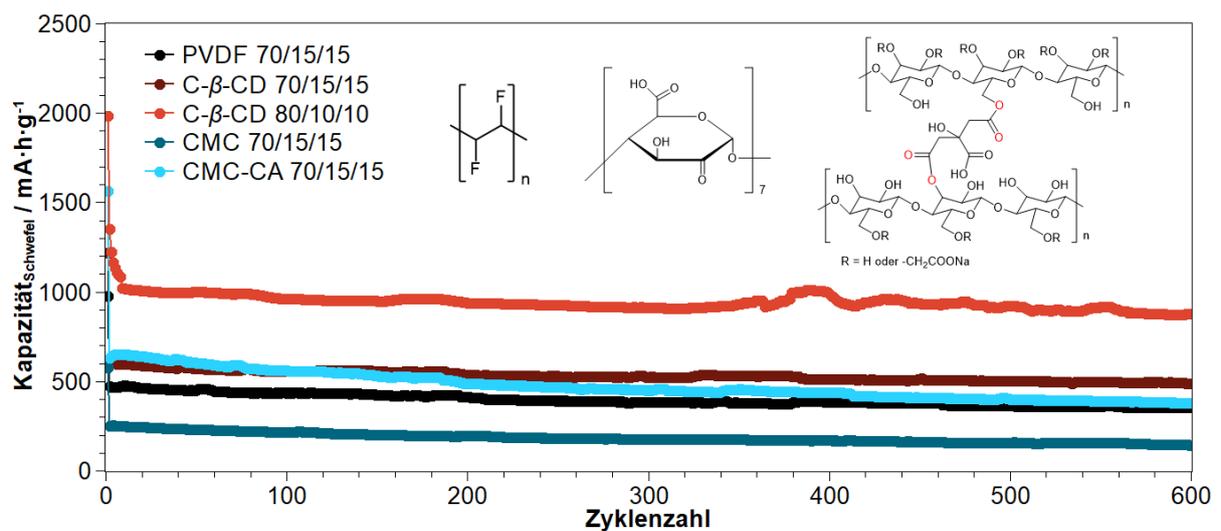


Abbildung 31: Zyklenstabilität von SPAN-Kathoden (SPAN (39 % S)) mit verschiedenen Bindern; Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1C; 3 - 1 V.

In Abbildung 32 ist die Kapazität auf die Oberfläche der Kathode (Scheiben mit Durchmesser $d = 12$ mm; Oberfläche $A = 1.13$ cm²) bezogen. Darüber konnte neben der Schwefelerreichbarkeit auch eine Aussage über die Menge des Aktivmaterials in der Kathode getroffen werden. Die Dicke und Dichte der Beschichtung hatte hierbei einen großen Einfluss.^[2]

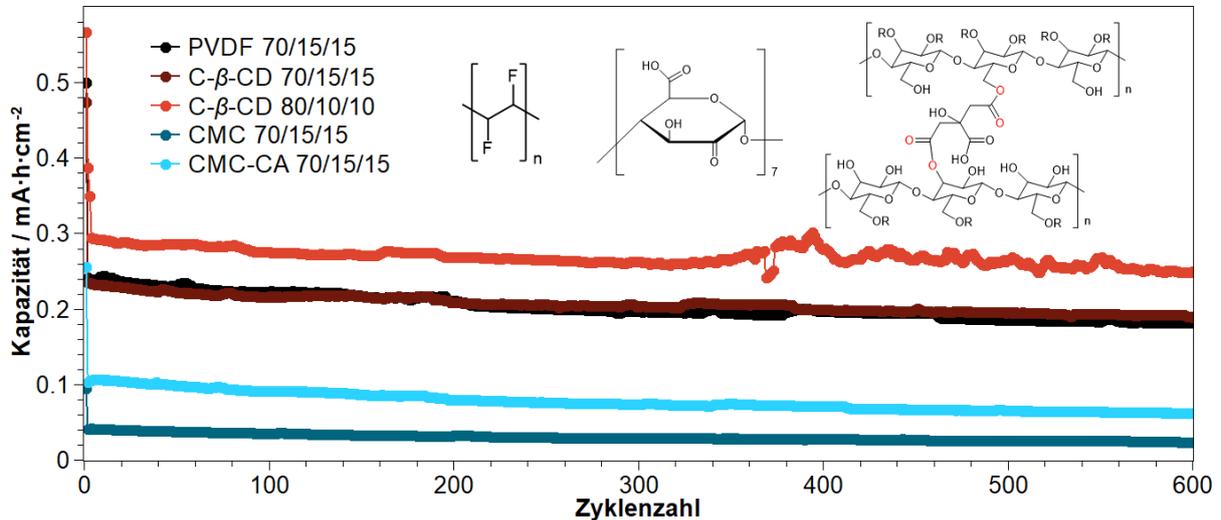


Abbildung 32: Zyklusstabilität von SPAN-Kathoden (SPAN (39 %S)) mit verschiedenen Bindern; Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1C; 3 - 1 V.

Anhand der Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die CMC-basierten Binder in Kombination mit SPAN am schlechtesten abschneiden. Dies konnte schon anhand der Beschichtung erkannt werden. Die CMC-basierten Kathoden hatten Risse und ließen sich nur sehr schwer auf die Kathodengröße stanzen, da die Haftung relativ schlecht war. Aus diesem Grund war auch die Kapazität bezogen auf die Oberfläche in Abbildung 32 sehr gering, da Teile der Beschichtung abgeplatzt waren. Die besten Ergebnisse liefert die Kathode mit Carbonyl- β -cyclodextrin. Die Oberflächenkapazität und Schwefelerreichbarkeit war bei dieser Kathode deutlich besser als die der PVDF-basierten Kathoden.

Die Belastungsfähigkeit der C- β -CD Kathode wurde untersucht. Für eine Belastungsuntersuchung wurden die Kathoden wie in Abbildung 33 dargestellt, mit einer immer weiter steigenden C-Rate belastet. Pro C-Rate wurden 5 Zyklen gefahren. Es wurde zuerst die C-Rate ausgehend von 0.5C über 1C; 2C; 3C, 4C und 6C auf 8C erhöht und im darauffolgenden zurück auf 0.5C gebracht. Jeder Messpunkt steht hierbei für den Mittelwert aus 5 Zyklen.

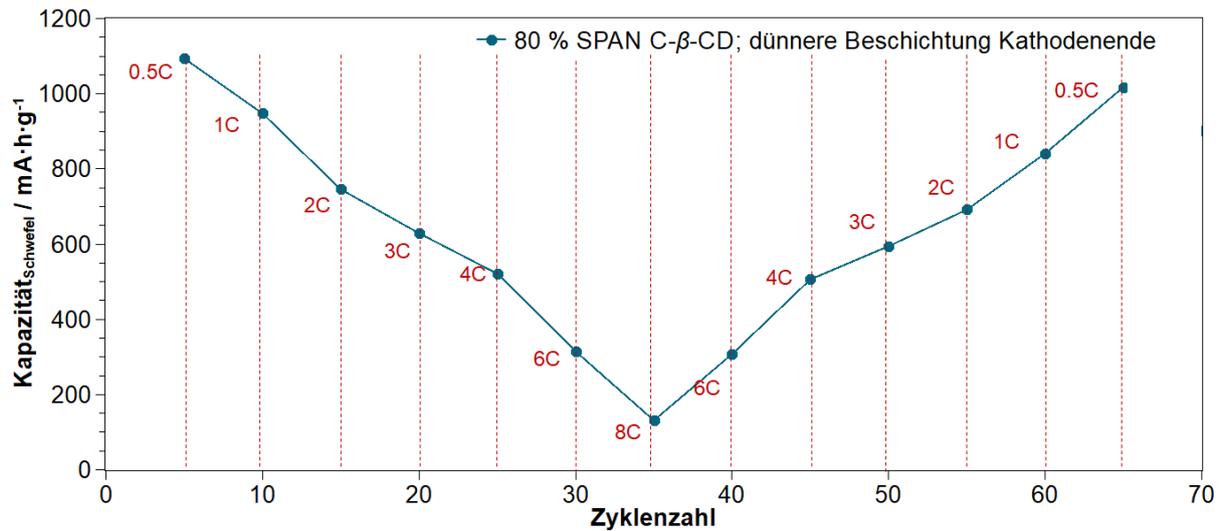


Abbildung 33: Belastungstest einer Kathode (80 % SPAN (39 % S), 10 % CB Super C65 und 10 % C-β-CD (Wasser:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 0.5 - 8C; 3 - 1 V.

Für diesen Belastungstest der C-β-CD Kathode wurde eine Kathode aus dem vorderen Teil der Beschichtung und aus dem hinteren Teil des Beschichtungsbogens ausgestanzt. Es konnten deutliche Unterschiede der Entladekapazität und der Belastbarkeit der Kathode erkannt werden. Schon eine geringe Schichtdickenzunahme (Anfang der Kathodenbeschichtung war etwas dicker als das Ende der Kathodenbeschichtung, da die Slurrymenge nicht mehr ausreichte um die am Rakel eingestellte Dicke am Ende der Beschichtungsstrecke vollständig zu erreichen) ergab deutlich schlechtere Ergebnisse. Ausgehend davon gestaltete es sich schwierig die Schichtdicke einer C-β-CD-Kathode zu erhöhen.

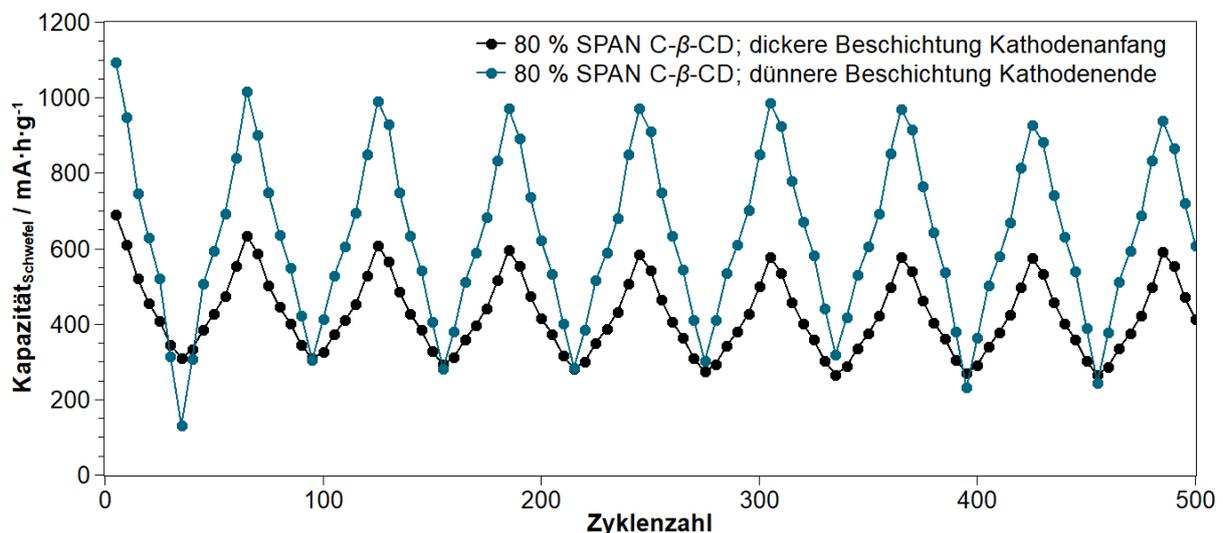


Abbildung 34: Belastungstest einer Kathode (80 % SPAN (39 % S), 10 % CB Super C65 und 10 % C-β-CD (Wasser:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 0.5 - 8C; 3 - 1 V.

In weiteren Beschichtungen wurde versucht die Schichtdicke zu erhöhen. Zunächst konnte die Schichtdicke, wie zuvor gezeigt, nicht erhöht werden. Wurde der Slurry jedoch statt in Wasser in einer Lösemittelmischung Wasser:DMF 3:2 bei einem pH von 7 hergestellt, konnte die Schichtdicke wie in Abbildung 35 gezeigt, erhöht werden. Die Oberflächenkapazität verdoppelte sich mit einer verdoppelten Nassfilmdicke.

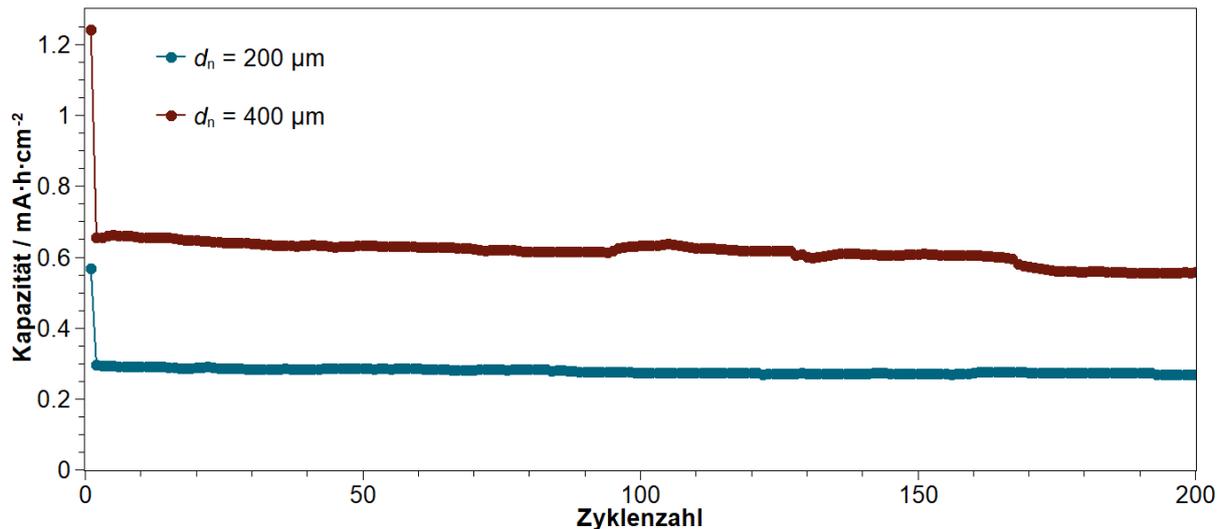


Abbildung 35: Zyklentest von Kathoden (80 % SPAN (39 % S), 10 % CB Super C65 und 10 % C- β -CD (Wasser/DMF:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1C; 3 - 1 V.

Im Anschluss wurde, wie in Abbildung 36 gezeigt, die Belastbarkeit der mit $d_s = 400 \mu\text{m}$ beschichteten Kathode mit C- β -CD als Binder getestet. Bei höheren C-Raten ($> 1\text{C}$) war jedoch der Widerstand innerhalb der dicken Kathode zu groß und es konnte nur eine geringe Entladekapazität erhalten werden.

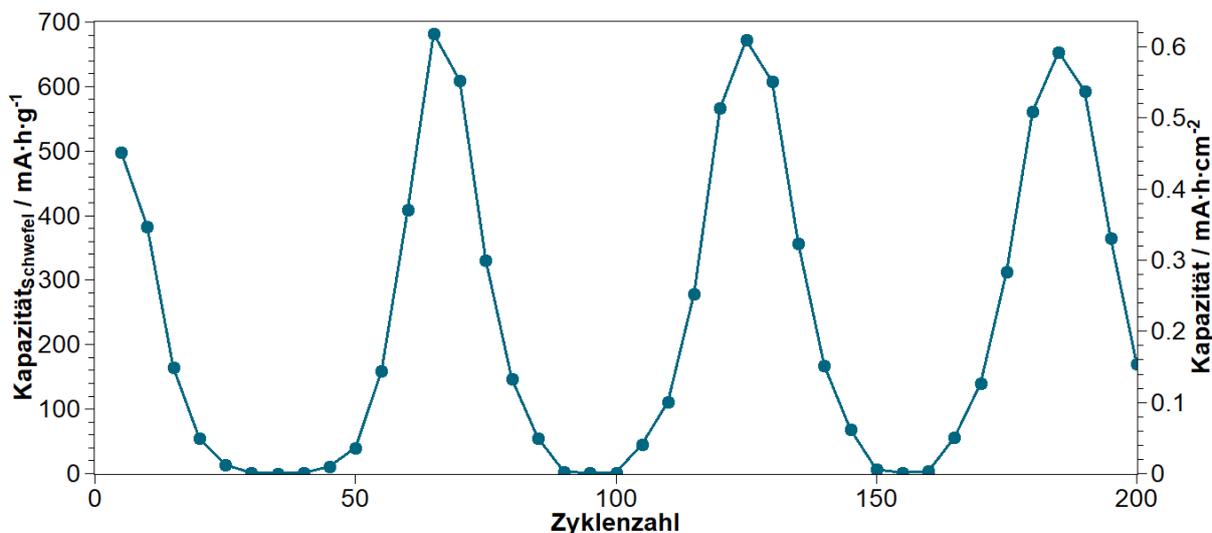
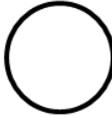
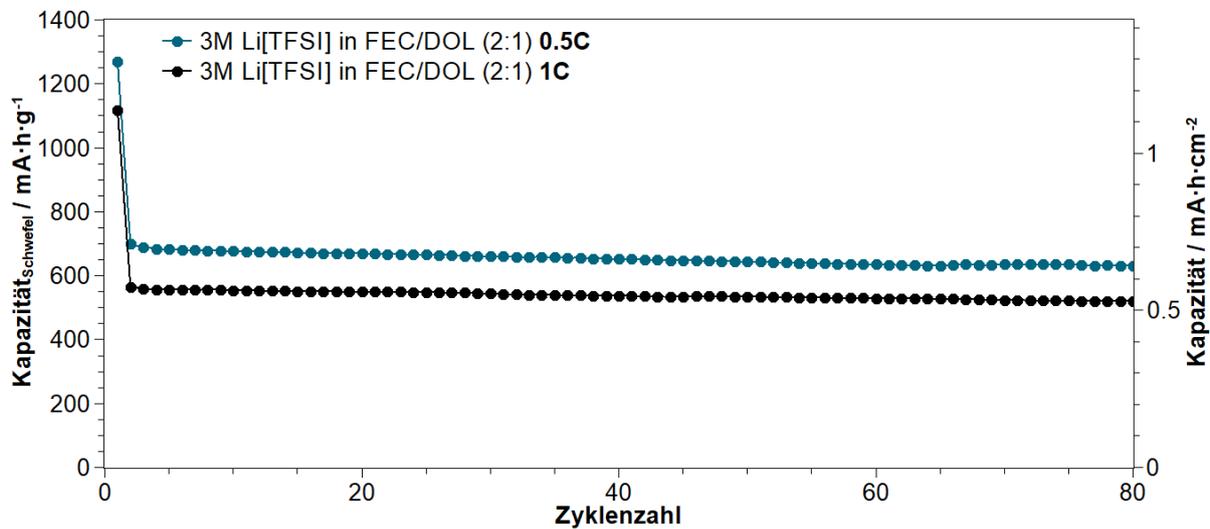


Abbildung 36: Belastungstest einer Kathode (80 % SPAN (39 % S), 10 % Super C65, 10 % C- β -CD Wasser/DMF:SPAN 10:1); $d_s = 400 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 0,5 - 8C; 3 - 1 V.

Um die Leitfähigkeit zu verbessern, wurde ein neues Leitruß (Ketjenblack EC600JD) verwendet.^[20,21] Dieses ist, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, im Vergleich zum bisher verwendeten Super C65 innen hohl. Die Eigenschaften der verschiedenen verwendeten Leitadditive wie Ketjenblack (KB) und Super C65 (CB) sind in Tabelle 6 aufgeführt. Durch die Struktur des Ketjenblack konnte mit einem geringeren Masseanteil eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden. Eine Kathode bestehend aus 85 Gew.-% SPAN, 10 Gew.-% des Binders C- β -CD und 5 Gew.-% des Leitadditives Ketjenblack EC600JD wurde in Abbildung 37 untersucht.

Tabelle 6: Physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Leitadditive Ketjenblack EC600JD und Super C65.^[20-22]

	Super C65	EC600JD
Struktur		
BET-Oberfläche $S_m / \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	62	1270
Porenvolumen (DBP) $V_p / \text{ml} \cdot 100 \cdot \text{g}^{-1}$	640	480 - 510
Dichte $\rho / \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$	160	100 - 120
Partikelgröße $d / \mu\text{m}$	20 - 45	34
Leitfähigkeit $\sigma / \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (10 Gew.-% in PC)	$> 1 \cdot 10^8$	3.9
pH	9	9 - 10.5

Abbildung 37: Zyklentest einer Kathode (85 % SPAN (39 % S), 5 % KB EC600JD, 10 % C- β -CD (Wasser/DMF:SPAN 10:1); $d_n = 400 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 3 - 1 V.

Obwohl nur noch 5 Gew.-% Leitruß (im Vergleich zu bisher 15 Gew.-%) verwendet wurden, konnte eine relativ hohe Kapazität bezogen auf den Schwefel erreicht werden. Auch eine vergleichsweise hohe Oberflächenkapazität ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$) war möglich. Auch die Belastbarkeit der dickeren optimierten Kathode nahm wie in Abbildung 38 ersichtlich zu. Dadurch konnten Kathoden mit einem höheren Aktivmaterialanteil bei einer gleichzeitig höheren Kathodenbeladung mit gleichbleibender Elektrochemie dargestellt werden.

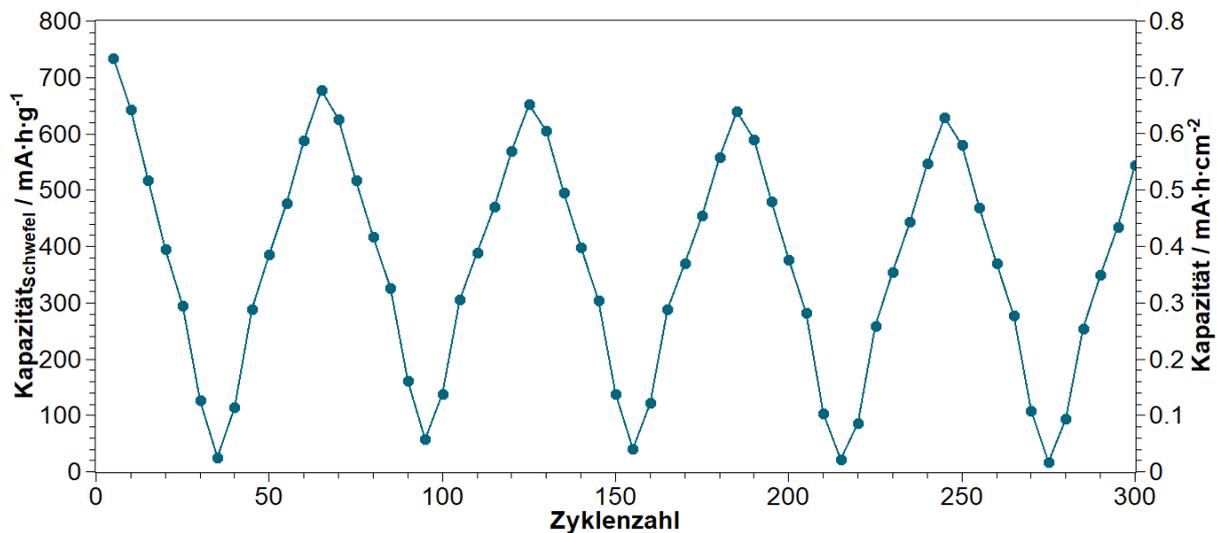


Abbildung 38: Belastungstest einer Kathode (85 % SPAN (39 % S), 5 % KB EC600JD, 10 % C- β -CD Wasser/DMF:SPAN 10:1); $d_n = 400 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 0.5 - 8C; 3 - 1 V.

Eine Variation der Kathodenzusammensetzung kann den Aktivmaterialanteil in der Kathodenbeschichtung erhöhen. Mit mehr elektrochemischem Aktivmaterial in der Kathode steigt die Energiedichte der Zelle. Um den Aktivmaterialanteil ausgehend von 70 Gew.-% zu erhöhen, müssen die passiven Bestandteile der Kathodenbeschichtung, Binder und Leitruß, reduziert werden. Um den Binderanteil ausgehend von 15 Gew.-% zu reduzieren, wurde der Binder geändert. Verschiedene Binder wie Poly(vinylidendifluorid) (PVDF), Carboxymethylcellulose (CMC) oder Carbonyl- β -cyclodextrin (C- β -CD) wurden in Kombination mit SPAN als Aktivmaterial verwendet. CMC-basierte Kathoden hatten eine deutlich schlechtere Haftung auf der Aluminiumträgerfolie als das Referenzsystem PVDF, welches mit 15 Gew.-% Binderanteil auskommt. Durch das Verwenden von 10 Gew.-% C- β -CD konnte der Aktivmaterialanteil auf 75 Gew.-% erhöht werden. Durch die Variation des Leitrußes, welcher die elektrische Ableitung in der Kathode erleichtert, konnte der Anteil von 15 auf 5 Gew.-% durch das Verwenden des neuen Leitrußes Ketjenblack gesenkt werden. Der Anteil an elektrochemisch aktivem Aktivmaterial konnte von 70 Gew.-% in der Kathode auf 85 Gew.-% erhöht werden. Dies konnte durch die Verwendung eines neuen Binders und eines besseren Leitadditives erreicht werden.

5.2 Alternative Lösemittel für Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Zellen

5.2.1 Carbonate als Lösemittel für Lithium-Schwefel-Zellen

Ausgehend von den Arbeiten von Frey et al.^[1,4] über ein Elektrolytsystem bestehend aus 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) wurden weitere auf FEC-basierte Lösemittelsysteme untersucht. Carbonate (z.B. FEC, EC, PC, DMC, DEC) besitzen im Vergleich zu den in Zellen verwendeten Ethern (DME, DOL, TEGDME) eine deutlich geringere Löslichkeit für kurzkettenige Poly(sulfide) (PS).^[6,23,24] Dadurch könnte der Poly(sulfid)-Shuttle weiter unterdrückt werden. Sich bereits in Lösung befindliche langkettige PS können jedoch mit Carbonaten über einen nukleophilen Angriff reagieren. Daher ist deren Einsatz in klassischen LiS-Zellen mit elementarem Schwefel nicht möglich.^[25,26] In welchen während der Kaskadenreaktion von α -S₈ zum finalen Entladeprodukt Li₂S werden langkettige, lösliche PS gebildet werden. Anders verhält es sich mit SPAN-Materialien. Neue Erkenntnisse lassen vermuten, dass kein elementarer Schwefel vorliegt und die kurzkettenigen, kovalent gebundenen Di- und Poly(sulfid)einheiten direkt zu kurzkettenigen Li₂S_x (x ≤ 4) umgesetzt werden.^[27] Diese kurzkettenigen PS sind in Ethern löslich, in Carbonaten jedoch unlöslich. Die unlöslichen PS können mit Carbonaten in Lösung kaum oder überhaupt nicht reagieren. Damit ermöglicht eine SPAN-Kathode den Einsatz von Carbonaten im Elektrolyten.^[23,24] Um den Poly(sulfid)-Shuttle noch effektiver zu unterdrücken und ein Abbau von Schwefel und Elektrolytmolekülen besser verhindern zu könnten, sollte DOL im aktuell verwendeten Elektrolytgemisch FEC/DOL z.B. gegen DEC oder andere Carbonate getauscht werden.^[28,24] Zur weiteren Untersuchung wurden lineare Carbonate mit unterschiedlich langen Seitenketten verwendet. Es wurden Elektrolyte basierend auf 3M Li[TFSI] in FEC/X (2:1) verwendet. Als Cosolvens für FEC wurde Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Dipropylcarbonat (DPC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 39 zu erkennen. Zusätzlich wurde das FEC durch Ethylencarbonat (EC) ersetzt um den Einfluss des Fluorierens zu untersuchen.

Alle Zellen mit den verwendeten Elektrolyten waren zyklenstabil für 400 Zyklen. Die Elektrolyte mit einem linearen Carbonat ließen sich besser zyklen als die Zellen mit 1,3-Dioxolan als Cosolvens. Aus den Zyklentests konnte eine klare Tendenz der verschiedenen langen Carbonate erkannt werden. Je kürzer die Seitenkette, desto besser war die Zelle, in welcher das Carbonat als Elektrolyt verwendet wurde. Das Verwenden von Ethylencarbonat konnte die Leistung des Elektrolyten weiter steigern. Aufgrund der geringen Löslichkeit für Poly(sulfide) konnten die Carbonat-basierten Elektrolyte den Poly(sulfid)-Shuttle deutlich unterdrücken und damit die Zyklenstabilität und die Entladekapazität der Zelle steigern.

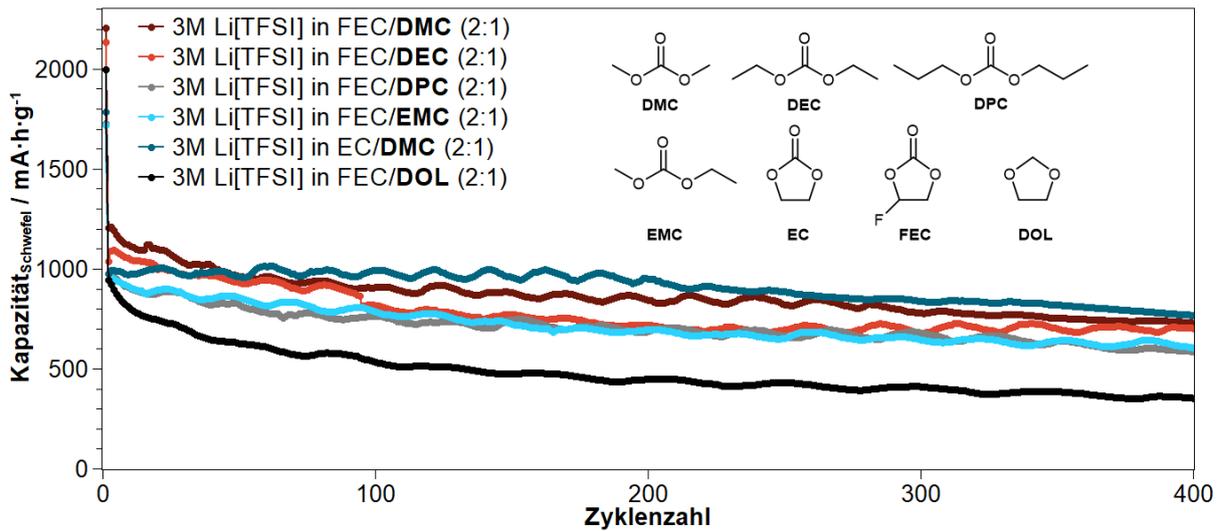


Abbildung 39: Zyklusbeständigkeit Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 1C; 3 - 1 V.

Im Folgenden sollte die Belastbarkeit des Elektrolyten mit hohen C-Raten getestet werden. Hierzu wurden die Zellen zuerst für 5 Zyklen mit 0.5C über 1C; 2C; 3C; 4C; 6C zu 8C und wieder zurück zu 0.5C belastet. Dieser Vorgang wurde 14 Mal wiederholt, bis 1000 Zyklen erreicht wurden. Es wurden die Mittelwerte der erreichten Kapazitäten über die 5 Zyklen bei gleicher C-Rate gebildet und gegen die Zyklen aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 40 aufgeführt. Hierbei wurden die verschiedenen Carbonat-basierten Colösemittel wie DMC, DEC, DPC und EMC verglichen.

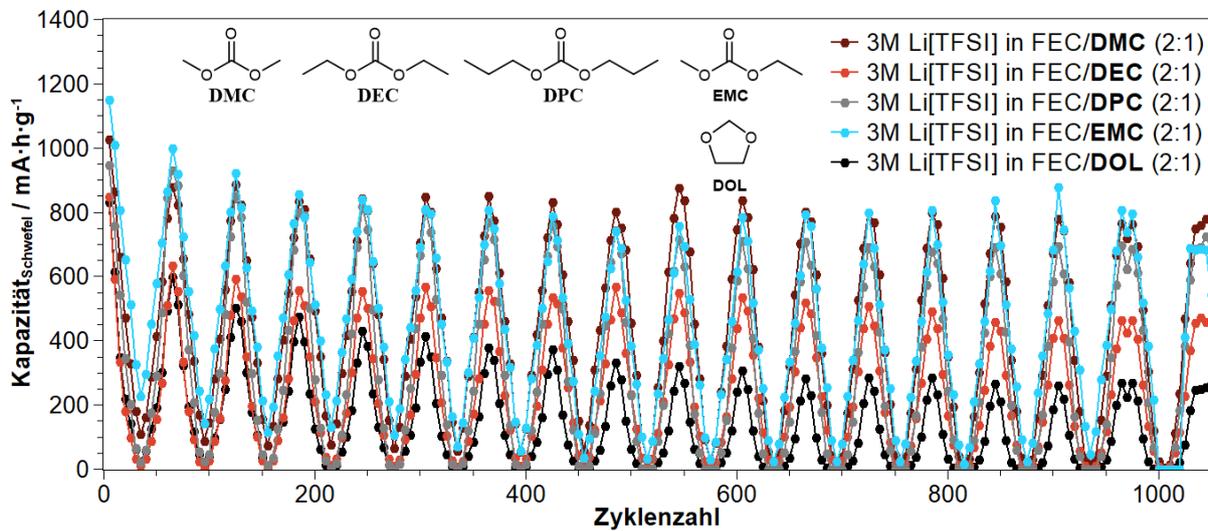


Abbildung 40: Belastungstest Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5C - 8C; 3 - 1 V.

Aus den Belastungstests konnte ebenfalls eine klare Tendenz der verschiedenen langen Carbonate erkannt werden. Je kürzer die Seitenkette, desto besser war die Zelle, in welcher der Elektrolyt verwendet wurde. Das Lösemittel DMC war hierbei am besten. EMC gab nahezu vergleichbare Werte.

Der Einfluss von FEC und EC wurde in Abbildung 41 untersucht. Es wurden Elektrolyten mit EC/DOL und EC/DMC mit den FEC-basierten Elektrolyten verglichen. Hierbei wurde auch ein Belastungstest zwischen 0.5C und 8C durchgeführt.

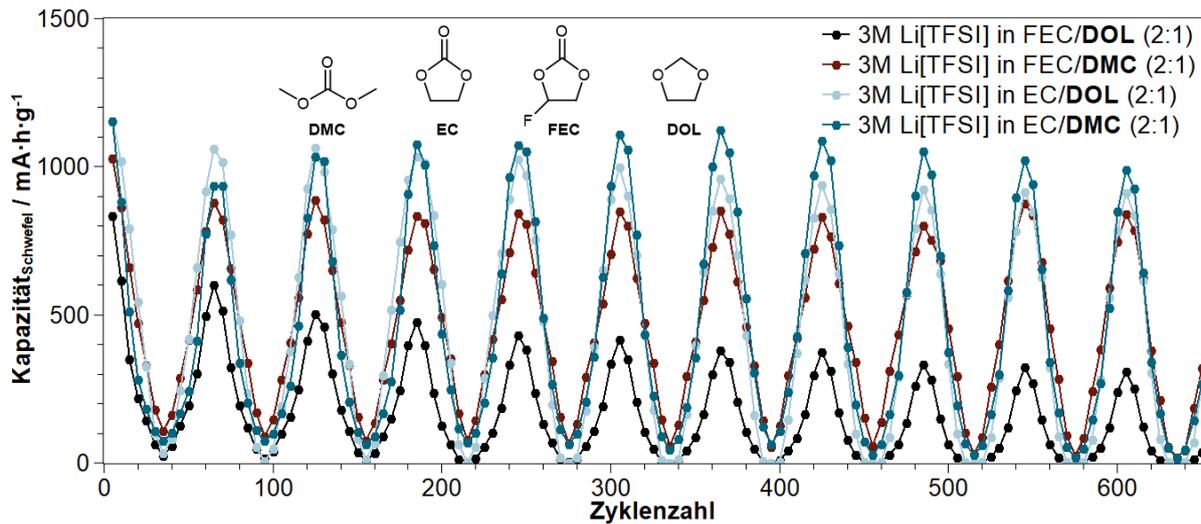


Abbildung 41: Belastungstest Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1)); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5 - 8C; 3 - 1 V.

Es konnte auch hier erkannt werden, dass sich die Zellen mit Carbonat-basierten Elektrolyten, besonders im Bereich 0.5C - 4C stark belasten ließen und dabei zyklenstabil bleiben. Dabei liefen die Zellen mit kurzkettigen Carbonaten (DME, EMC) besser als die Langkettigeren. Insgesamt funktionierte die Zelle mit 3M Li[TFSI] in EC/DMC (2:1) am besten. Die kurzkettigeren Carbonate könnten eine bessere Solvathülle um das Lithiumion bilden. Des Weiteren besitzen Carbonate eine geringere Viskosität als Dioxolan (Tabelle 7). Somit konnte der Ionentransport besser stattfinden und die Leistung der Zelle stieg.

Verschiedene Carbonate (DMC; DEC; DPC; EMC) wurden als Ersatz für DOL verwendet. Die spezifische Kapazität der Zelle konnte durch das Verwenden von DMC als kleinstes Carbonatmolekül im Vergleich zu DOL als Lösemittel ($540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DOL; $910 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DMC bei 1C nach 100 Zyklen) erhöht werden. Das Verwenden von Ethylencarbonat als Ersatz von fluoriertem Ethylencarbonat konnte die spezifische Kapazität ebenfalls erhöhen. Eine Kombination aus EC/DMC (2:1) lieferte die höchsten spezifischen Kapazitäten ($1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C nach 100 Zyklen).

5.2.2 Sulfite als Lösemittel für Lithium-Schwefel-Zellen

Eine Theorie ist, dass für Elektrolyte in Lithium-Ionen-Zellen Lösemittel mit einer geringen Viskosität η und einer hohen Permittivität ϵ benötigt werden.^[29,30] Zyklische Carbonate besitzen eine hohe Viskosität und eine hohe Permittivität (Tabelle 7).^[29,30] Lineare Carbonate besitzen hingegen eine geringe Viskosität und eine geringe Permittivität (Tabelle 7).^[29]

Tabelle 7: Physikalische Eigenschaften von Carbonaten, Ethern und Sulfiten: 1,3- Dioxolan (DOL), Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylensulfid (ES), Dimethylsulfid (DMS), Diethylsulfid (DES) bei 25 °C.^[29,30]

Lösemittel	Schmelzpunkt $T / ^\circ\text{C}$	Siedepunkt $T / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\epsilon / \text{F}\cdot\text{m}^{-1}$
DOL	-95	78	0.5886	6.79
EC (30 °C)	36.5	238	1.9	90.36
DMC	4.6	90	0.5902	3.18
DEC	-43	126.8	0.748	2.82
EMC	-55	107	0.65	2.9
ES	-17	159.1	2.056	39.6
DMS	-141	126	0.8732	22.5
DES		159	0.839	15.6

Um ein neues Cosolvens für einen FEC-basierten Elektrolyten zu finden, wurde ein Lösemittel mit einer geringen Viskosität und einer hohen Permittivität benötigt. Die Wahl fiel auf verschiedene Sulfite mit einer geringen Viskosität η und einer hohen Permittivität ϵ .^[29] Dimethylsulfid (DMS) und Diethylsulfid (DES) wurden als Lösemittel für Elektrolyte in Abbildung 42 in Kombination mit Faser-basiertem SPAN verwendet.^[31]

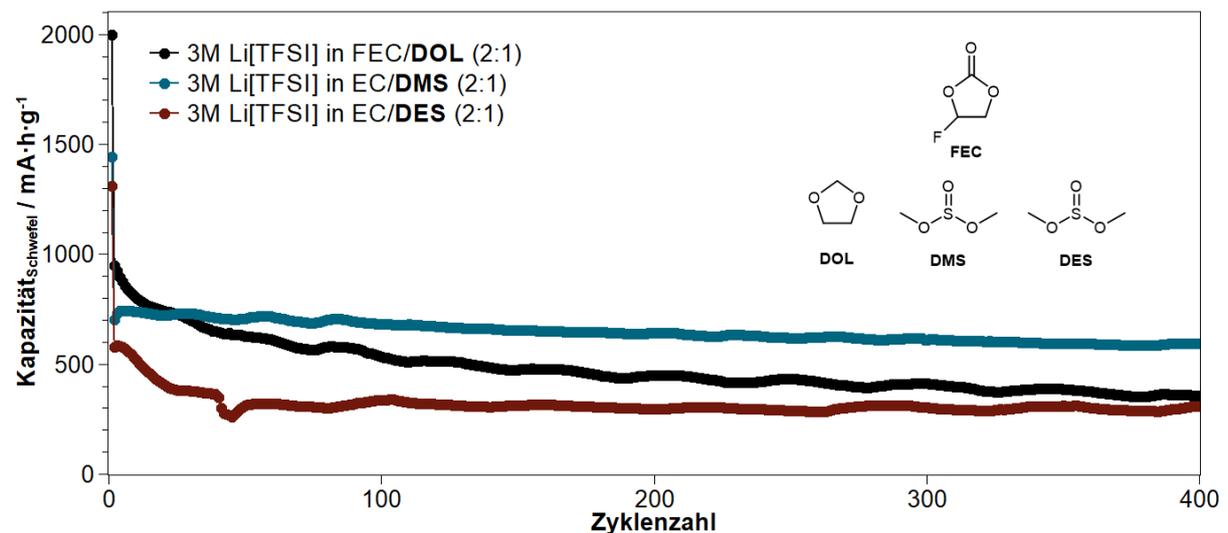


Abbildung 42: Zyklusbeständigkeit Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 1C; 3 - 1 V.

Wie aus Abbildung 42 erkennbar ist, stieg die Zyklenfestigkeit und damit die Entladekapazität nach 400 Zyklen ($540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DOL und $690 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DMS bei 1C nach 400 Zyklen) einer Zelle durch das Verwenden von DMS als Cosolvens gegenüber einer Referenzzelle mit FEC/DOL (2:1) als Elektrolytlösemittelsystem merklich. Wie bei Carbonaten-basierten Elektrolyten beobachtet, sank die Kapazität mit längerer Seitenkette (z. B. Methyl oder Ethyl) ab. Auch die Belastbarkeit des Elektrolyten konnte (Abbildung 43) mit einem DMS-Elektrolyten gesteigert werden. Aus diesem Grund sollten weitere Untersuchungen mit Sulfit-basierten Lösemitteln durchgeführt werden um diese Ergebnisse zu bestätigen. Hierzu wurde in einem Belastungstest in Abbildung 43 ein DOL-haltiger Elektrolyt mit einem DMS-haltigen Elektrolyten verglichen.

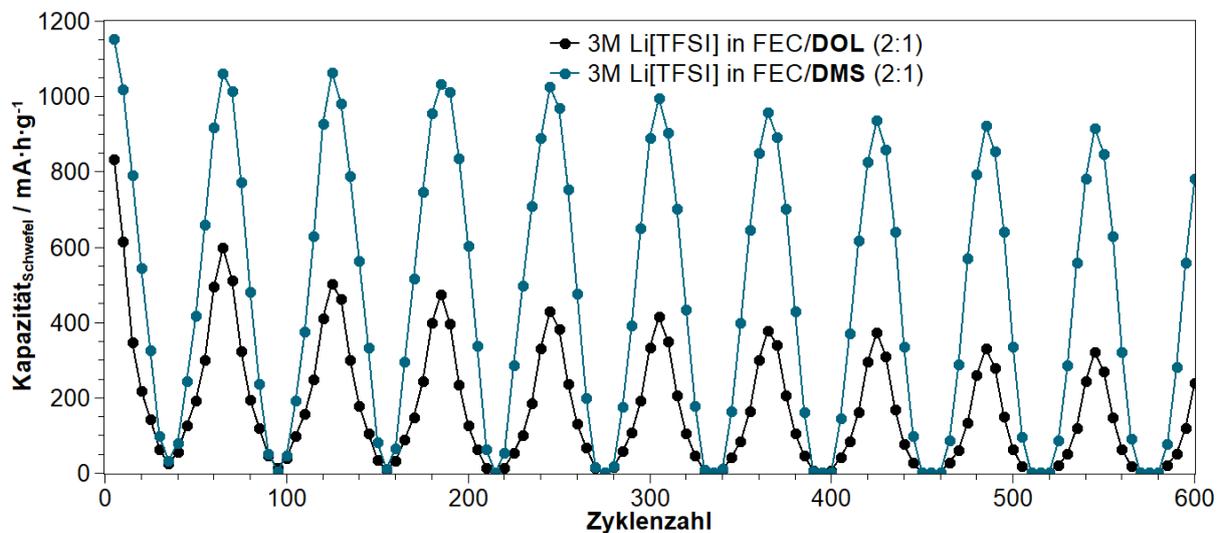


Abbildung 43: Belastungstest Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5 - 8C; 3 - 1 V.

Die Zyklenbeständigkeit und die Belastbarkeit konnten mit der Zugabe von DMS in den Elektrolyten verbessert werden. Ein gutes Verhältnis von Viskosität η und Permittivität ϵ hatte einen starken Einfluss auf die Zyklenbeständigkeit einer Zelle. Es konnten reversibel Entladekapazitäten von $990 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 0.5C nach einer hohen Belastung mit bis zu 8C und 600 Zyklen erreicht werden.

Ein rein Sulfit-basierter Elektrolyt mit Ethylensulfit (ES) anstelle von FEC, bestehend aus 3M Li[TFSI] in ES/DMS wurde in Abbildung 44 untersucht.^[31] Des Weiteren wurde ES in Kombination mit DOL mit DEC/DOL (2:1) verglichen.

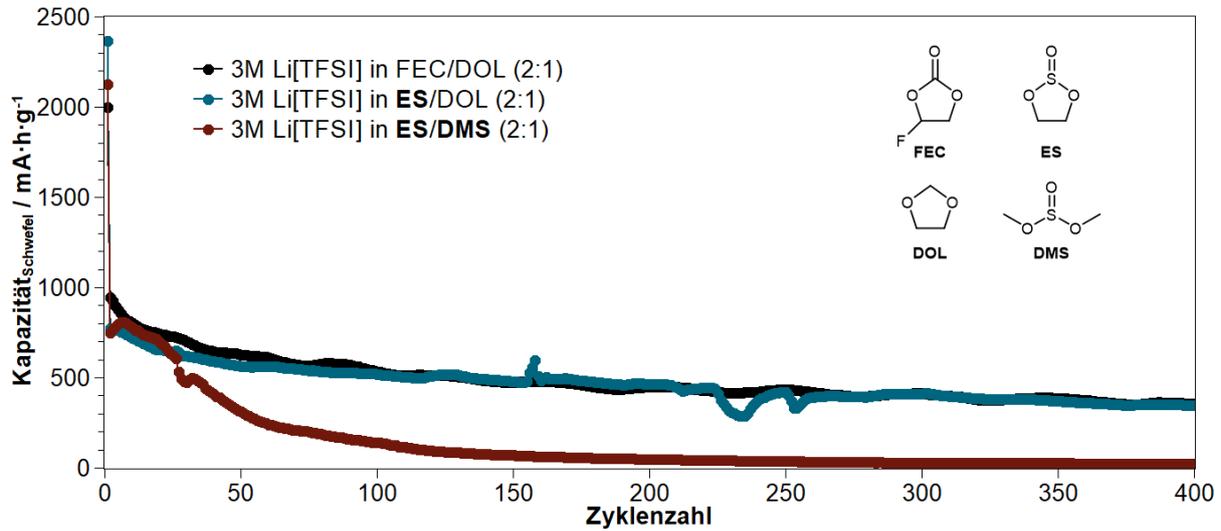


Abbildung 44: Zyklusbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 1C; 3 - 1 V.

Ethylensulfit ergab nahezu identische Entladekapazitäten wie FEC oder EC. Der Vorteil lag hierbei im Aggregatzustand von ES. Dieses ist, wie aus Tabelle 7 ersichtlich, bei Raumtemperatur und im Betriebsfenster der Zelle flüssig. Eine Zugabe von DMS verbesserte die Leistung der Zelle jedoch nicht. Ein rein Sulfit-basierter Elektrolyt ließ die Entladekapazität schnell sinken und die Zyklusbeständigkeit nahm ab.

Bei den Sulfiten konnte dieselbe Tendenz wie mit den Carbonaten beobachtet werden. Je kleiner das Molekül (DMS) im Vergleich zu größeren Lösemittelmolekülen (DES), desto höher die spezifische Kapazität ($690 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei DMS; $340 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei DES). Die zyklischen Carbonate EC und FEC wurden durch ein zyklisches Sulfit ersetzt ES. Dieses ist bei Raumtemperatur flüssig und sollte somit von Vorteil sein. ES verhielt sich nahezu gleich wie EC und FEC. Ein rein Sulfit-basierter Elektrolyt war nicht zyklusstabil. Die Entladekapazität sank sehr schnell ab.

5.3 Poly(elektrolyte) für Lithium-Schwefel-Zellen

Als alternative Elektrolyten werden, neben den in einem Lösemittelsystem gelösten lithiumhaltigen Leitsalzen, Polymere als Elektrolyte diskutiert.^[32-39] Diese sollen analog zu den Leitsalzen leitend für Lithiumionen sein. Durch die polymere Struktur könnte die Löslichkeit der Poly(sulfide) im Elektrolyten gesteuert werden. Je konzentrierter das Polymer gelöst wird, desto weniger können andere Substanzen im Elektrolyten gelöst werden. Des Weiteren wurde bereits erkannt, dass Poly(sulfide) eine geringe Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten besitzen und könnten aufgrund der geringen Entflammbarkeit und der hohen Leitfähigkeit als Elektrolyt in Frage kommen.^[40,41] Werden diese ionischen Flüssigkeiten polymerisiert, könnte die Eignung als Elektrolyte verbessert werden. Polymere, welche für die Verwendung als Elektrolyt aus ionischen Wiederholungseinheiten bestehen, können Poly(sulfide) abfangen und im Kathodenraum zurückhalten. Um die Eignung eines Polymers in einer LiS-Zelle zu untersuchen, wurde ein von *Döbbelin* et al.^[42] vorgeschlagenes Polymer verwendet. Dessen Struktur ist in Abbildung 45 dargestellt. Dieses Polymer besteht aus einer Kette von kationischen Pyrrolidineinheiten. Über die Länge der Polymerkette n könnte die Löslichkeit L des Polymers und die Viskosität η der entstehenden Elektrolytlösung eingestellt werden. Die kationischen Stickstoffzentren wurden mit Oligoglykol-Seitenketten quarternisiert. Diese Glykolketten könnten analog zu *Watanabe* et al. das Lithiumion komplexieren und somit ein „freies“ Lithiumion erzeugen.^[43,44] Die Leitfähigkeit könnte somit deutlich erhöht werden. Durch die Variation der Länge der Seitenkette x könnte die Komplexierung des Lithiumions gesteuert werden.

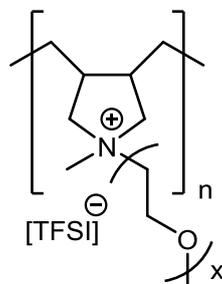
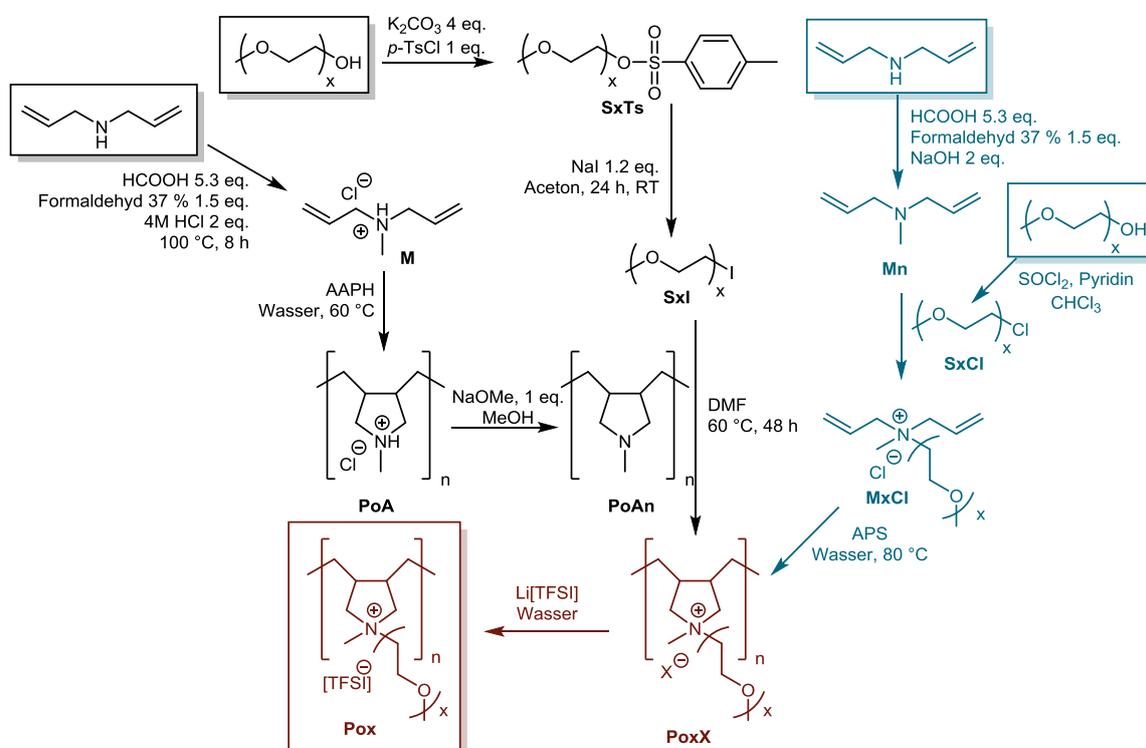


Abbildung 45: Struktur des als Elektrolyt vorgeschlagenen kationischen Polymers, dargestellt von *Döbbelin* et al.^[42] mit [TFSI] als Anion. $x = 1 - 3$; $n =$ Polymerisationsgrad.

Dieses Polymer sollte zur besseren Leitfähigkeit, analog zu Leitsalzen, in einem Lösemittel gelöst werden. Je nach der Wahl des Lösemittels, könnte hierbei die Leitfähigkeit σ , die Löslichkeit L des Polymers und der Poly(sulfide) als auch die Viskosität η des Elektrolyten angepasst werden. Das Polymer **PoX** konnte wie von *Döbbelin* et al.^[42] beschrieben (Schema 6 schwarzer Syntheseweg), ausgehend von Diallylamin dargestellt werden. Hierzu wurde dieses über eine modifizierte Eschweiler-Clark-Reaktion in das Diallylmethylammoniumhydrochlorid überführt.^[45-47] Das kationische Monomer **M** wurde mittels 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAPH) in einer freien radikalischen Polymerisation in das Polymer **PoA** überführt. Dieses wurde mit Natriummethanolat neutralisiert (**PoAn**) bevor dieses mit den iodterminierten Oligoglykolketten (**SxI**) ($x = 1 - 3$) in einer

polymeranalogen Umsetzung quarternisiert wurde. Ein Ionenaustausch des Iodids gegen das [TFSI]-Anion beendete die Synthese zum Polymer **Pox** ($x = 1 - 3$). Die bisherige Darstellung des Polymers analog zu *Döbbelin et al.*^[42] erforderte eine polymeranaloge Umsetzung des Grundpolymers **PoA** mit der Seitenkette **SxI** ($x = 1 - 3$). Dies kann aus Schema 6 entnommen werden (schwarzer Syntheseweg). Dadurch konnte nicht sichergestellt werden, dass alle Stickstoffatome des Polymers quarternisiert wurden und kein Proton mehr vorhanden ist. Um dies zu verbessern wurde eine neue Syntheseroute über ein quarternisiertes Monomer entwickelt (Schema 6 blauer Syntheseweg). Hierzu wurde das neutrale Monomer Diallylmethylamin **Mn** ähnlich *Döbbelin et al.*^[42] dargestellt. Um die neutrale Form zu erhalten, wurde nach der Eschweiler-Clark-Reaktion die Reaktionslösung anstatt mit Salzsäure mit Natronlauge versetzt. Dieses wurde nun mit der iodierten Seitenkette **SxI** umgesetzt um das quarternisierte Polymer zu erhalten. Jedoch zeigte keine der Polymerisationen des quarternisierten Monomers, weder mit I^- noch mit einem anschließenden Ionenaustausch zu [TFSI] als Anion den gewünschten Erfolg. Laut *Ali, Sk.A et al.*^[48] konnten ähnliche Monomere mittels Ammoniumpersulfat (APS) als Radikalstarter in Wasser polymerisiert werden. Dies gelang jedoch nur mit einem Monomer mit Chlorid als Gegenion. Um dieses darzustellen musste zuerst die Seitenkette mit Chlorid dargestellt werden. Hierzu wurde die Alkoholform der Seitenkette mit Thionylchlorid und Pyridin als Base in Chloroform umgesetzt.^[39] Das neutrale Monomer **Mn** konnte mit der dargestellten chlorierten Seitenkette in Acetonitril quarternisiert werden. Das Monomer ließ sich mittels APS polymerisieren.^[49]



Schema 6: Zwei Syntheserouten für das Polymer **Po2** ausgehend von Diallylamin. Schwarze Syntheseroute: Synthese über polymeranaloge Umsetzung nach *Döbbelin et al.*^[42]; Blaue Syntheseroute: Neuer Syntheseweg über funktionalisierte Monomere.

5.3.1 Synthese der Polymere

Das quarternisierte Monomer **Mx** konnte über eine freie radikalische Polymerisation mit Ammoniumpersulfat als Radikalstarter in Wasser dargestellt werden. Über das Verhältnis zwischen Monomer und Radikalstarter konnte die Kettenlänge des Polymers gesteuert werden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Einfluss des Katalysatorverhältnisses des Radikalstarters APS auf die Kettenlänge des Polymers **Po3**, bestimmt über DMSO-GPC; RI-Detektor; $T = 40\text{ °C}$; $q = 0.4\text{ mL/min}$; kalibriert gegen PMMA.

#	eq. Kat.	$M_{n, \text{theo}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_{n, \text{gef.}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	P	PDI
1	0.003	41 000	14 000	31	1.06
2	0.05	10 770	7 200	14	1.03
3	0.10	5 385	8 600	16	1.05
4	0.15	3 590	4 300	8	1.04

Anschließend wird das Polymer in Wasser mit Li[TFSI] umgesetzt. Aufgrund des hydrophoben Charakters des [TFSI]-Anions fällt das ionengetauschte Polymer aus und kann somit mit dem gewünschten Anion gewonnen werden. Das Polymer wird mehrmals mit Wasser gewaschen, um Fremdsalze zu entfernen. Lösemittelreste wurden im Vakuum entfernt. Anschließend wird das getrocknete Polymer in wasserfreiem Acetonitril gelöst und über Molekularsieb 3 \AA statisch für 3 Tage getrocknet. Das Lösemittel wurde entfernt und das Polymer über Nacht bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, kann das Polymer auf diesem Syntheseweg mit unterschiedlich langen Oligoglykol-Seitenketten dargestellt werden. Hierbei funktioniert die Syntheseroute für das Polymer mit der längeren Seitenkette besser.

Tabelle 9: Molare Massen der Polymere mit unterschiedlichen Seitenketten des Polymers **Po1** und **Po3**, bestimmt über DMSO-GPC; RI-Detektor; $T = 40\text{ °C}$; $q = 0.4\text{ mL/min}$; kalibriert gegen PMMA.

	eq. Kat.	$\bar{M}_{n, \text{theo}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_{n, \text{gef.}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	P	PDI
Po3	0.003	41 000	14 000	31	1.06
Po1	0.003	49 000	2 900	5	1.6

5.3.2 Elektrochemie

Es wurde eine Zelle mit einem Elektrolyten, bestehend aus 1M **Po3** in DOL gebaut. Diese wurde mit einer C-Rate von 0.5C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Dabei ist der Initialzyklus des Elektrolyten in Abbildung 46 aufgeführt.

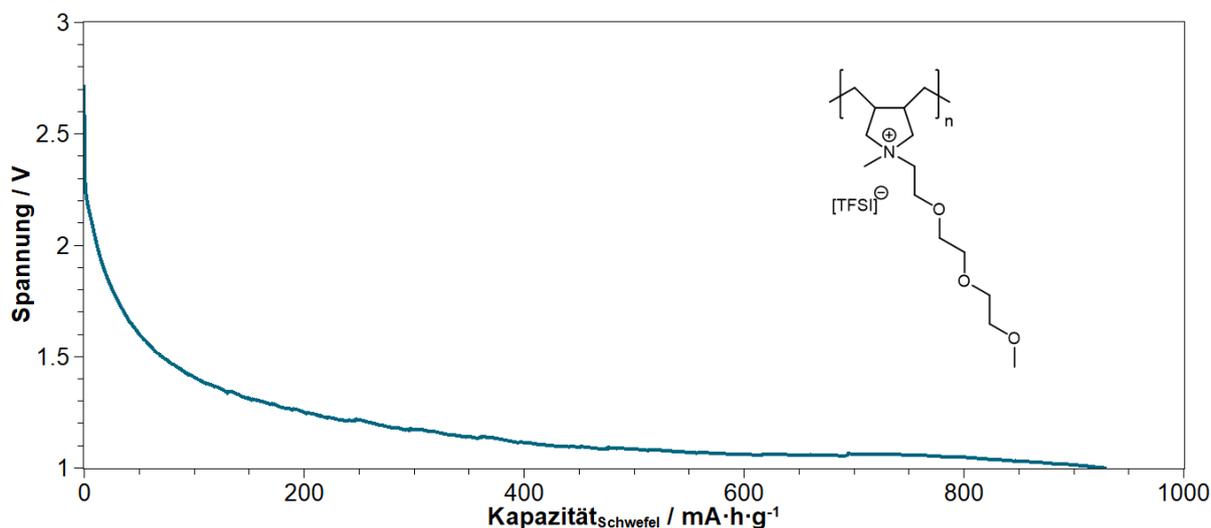


Abbildung 46: Initiale Entladekapazität einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Der Initialzyklus zeigte den typischen Verlauf einer Schwefel-Komposit-Kathode. Ein Plateau für den elementaren Schwefel bei 2.4 V^[27,50] konnte nicht erkannt werden. Die Initialentladung lag bei einer Zelle mit einem 1M Elektrolyten welche bei 0.5C zwischen 3 V und 1 V gezykelt wurde bei 940 mA·h·g⁻¹. Die Spannung sank sehr schnell ab, bis ein Plateau bei ca. 1.2 V erreicht wird. Erst bei einer großen Spannungsdifferenz wurde der Elektrolyt leitfähig. Nach der für einen Elektrolyten ohne lithiumhaltigen Leitsalz hohen Initialentladung sank die Entladekapazität der Zelle stark ab (Abbildung 47). Nach circa 20 Zyklen konnte nur noch eine Entladekapazität von etwa 200 mA·h·g⁻¹ gemessen werden.

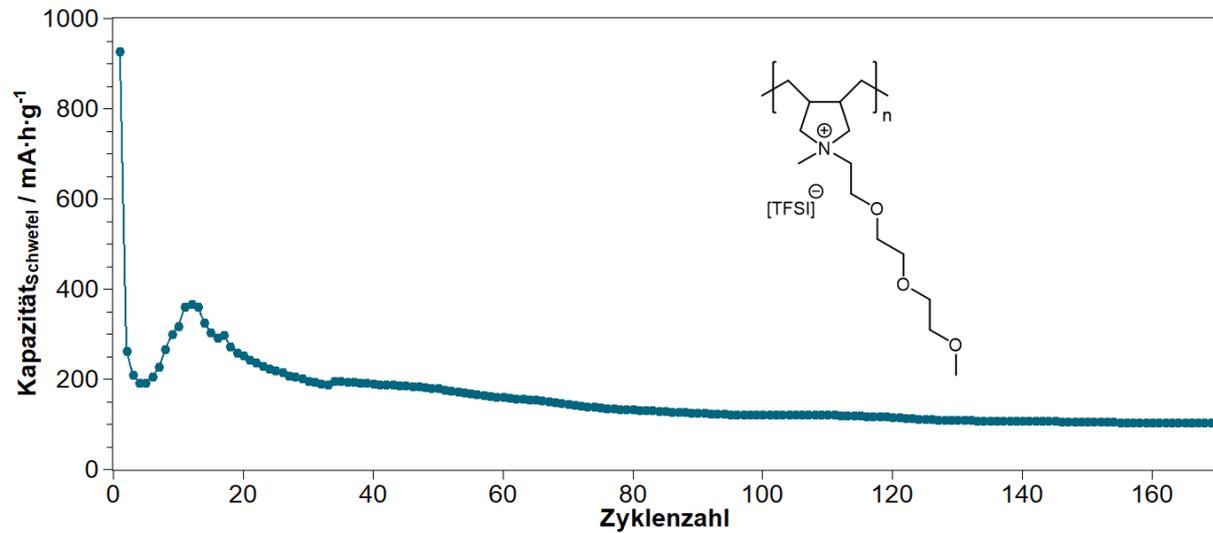


Abbildung 47: Zyklusbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Beim Betrachten der Ladekapazitäten konnte erkannt werden, dass während des Ladevorganges nur noch ein Bruchteil (24 %) der zuvor entladenen Kapazität in die Zelle geladen werden konnte. Die in die Zelle geladene Kapazität konnte hingegen nahezu vollständig wieder entladen werden (99 % nach 10 Zyklen). Das Einbrechen der Kapazität und die Erholung in den ersten 10 Zyklen konnte über eine schlechte Benetzung des hochviskosen Poly(elektrolyten) erklärt werden. Die Ladereaktion schien massiv gehemmt zu sein.

Um den Einfluss der Oligoglykoseitenkette auf die Elektrochemie zu untersuchen, wurden die Seitenketten variiert. Es wurde das Polymer mit der kürzesten ($x = 1$) und mit der längsten ($x = 3$) Seitenkette gewählt. Diese Poly(elektrolyten) wurden als Elektrolyt (1M **Po1** und 1M **Po3** in DOL) in einer Zelle verbaut. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt.

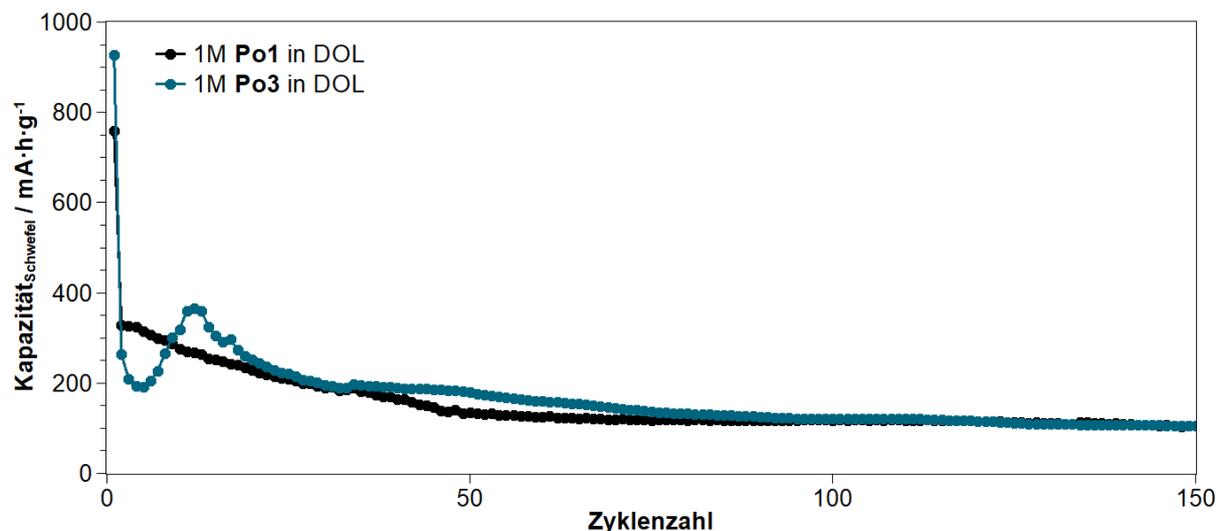


Abbildung 48: Zyklusbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po1** in DOL und 1M **Po3** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Aus den Messungen konnte erkannt werden, dass die Entladekapazität des Polymers mit der längeren Seitenkette **Po3** etwas besser ist (**Po1** = 275 mA·h·g⁻¹; **Po3** = 318 mA·h·g⁻¹ bei 0.5C nach 10 Zyklen). Auch konnte das Polymer mit der längeren Seitenkette besser in DOL gelöst werden, was die Leistung des Elektrolyten positiv zu beeinflussen schien. Eine DSC-Messung des Elektrolyten, dargestellt in Abbildung 49 zeigt, dass das Polymer mit der kurzen Seitenkette einen Glasübergang bei $T_g = 20\text{ °C}$ aufwies. Das Polymer **Po3** wies keinen Glasübergang im gemessenen Temperaturbereich (-50 - 80 °C) auf, und war von der Morphologie nicht so spröde wie das Polymer **Po1**. Aufgrund der kürzeren Seitenkette bildete das Polymer **Po1** mehr kristalline Anteile und ließ sich somit schlechter lösen.^[51]

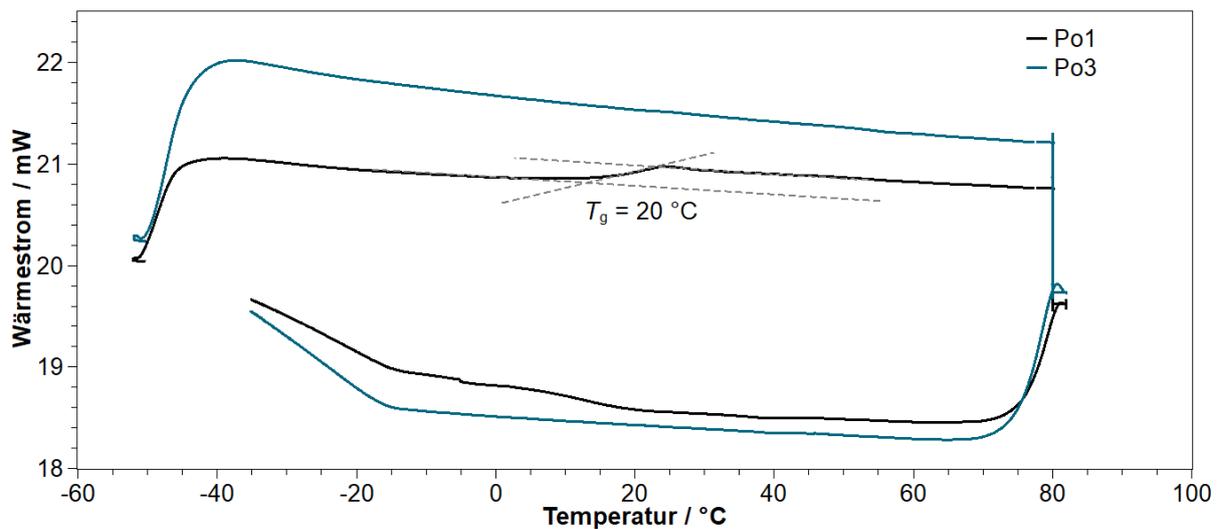


Abbildung 49: DSC Messungen des Polymers **Po1** und **Po3**. 2. Zyklus; $T = -50 - 80\text{ °C}$; $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Das nächste Strukturelement, welches im Poly(kation) variiert werden konnte, war der Polymerisationsgrad P des Polymers. Das Polymer konnte, wie in Tabelle 8 gezeigt, mit unterschiedlichen Kettenlängen dargestellt werden. Der Einfluss der Polymerkettenlänge wurde in Abbildung 50 untersucht. Hierzu wurde das Polymer **Po3** mit einer kurzen Kettenlänge **Po3.4** ($\bar{M}_n = 4\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), mit einer mittleren Polymerkette **Po3.2** ($\bar{M}_n = 7\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der langen Polymerkette **Po3.1** ($\bar{M}_n = 14\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als Elektrolyt verwendet.

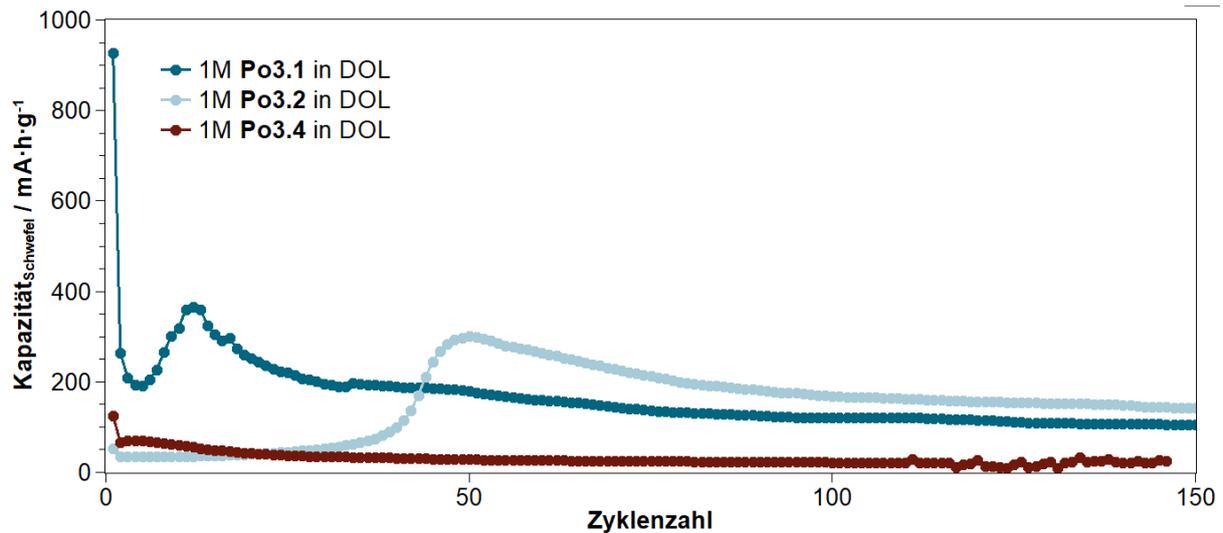


Abbildung 50: Zyklusbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3.1** ($\bar{M}_n = 14\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in DOL, 1M **Po3.2** ($\bar{M}_n = 7\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in DOL und 1M **Po3.4** ($\bar{M}_n = 4\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Aus dieser Messung konnte erkannt werden, dass eine kürzere Kettenlänge des Polymers von Vorteil war. Je kürzer die Kette, desto besser konnte das Polymer durch die Zelle migrieren. Die Messungen haben gezeigt, dass eine längere Seitenkette von Vorteil war. Dabei sollte jedoch der Polymerisationsgrad gering sein. Aus diesem Grund, wurde im Folgenden ein Polymer mit der langen Seitenkette und einem höheren Polymerisationsgrad (**Po3**) verwendet.

Das schnelle Einbrechen der Entladekapazität sollte im Folgenden weiter untersucht werden. Beim Betrachten der Ladereaktionen lag der Schluss nahe, dass die gebildeten Entladeprodukte nicht mehr vollständig adressierbar waren. Aus diesem Grund wurde vermutet, dass gebildete Poly(sulfide) mit dem Elektrolyten reagieren und somit für eine weitere Ladereaktion nicht mehr zur Verfügung standen. Die Kapazität sank aufgrund des Verlustes des Aktivmaterials stark ab. Dieser Vorgang wurde nun genauer betrachtet. Zuerst musste jedoch ausgeschlossen werden, dass sich der Elektrolyt nicht im Spannungsbereich der Zelle (1 - 3 V) zersetzt. Hierzu wurde ein Zyclovoltogramm (Abbildung 51) aufgenommen. Dieses zeigte an, dass alle Schwefelspezies elektrochemisch erreichbar waren.^[50]

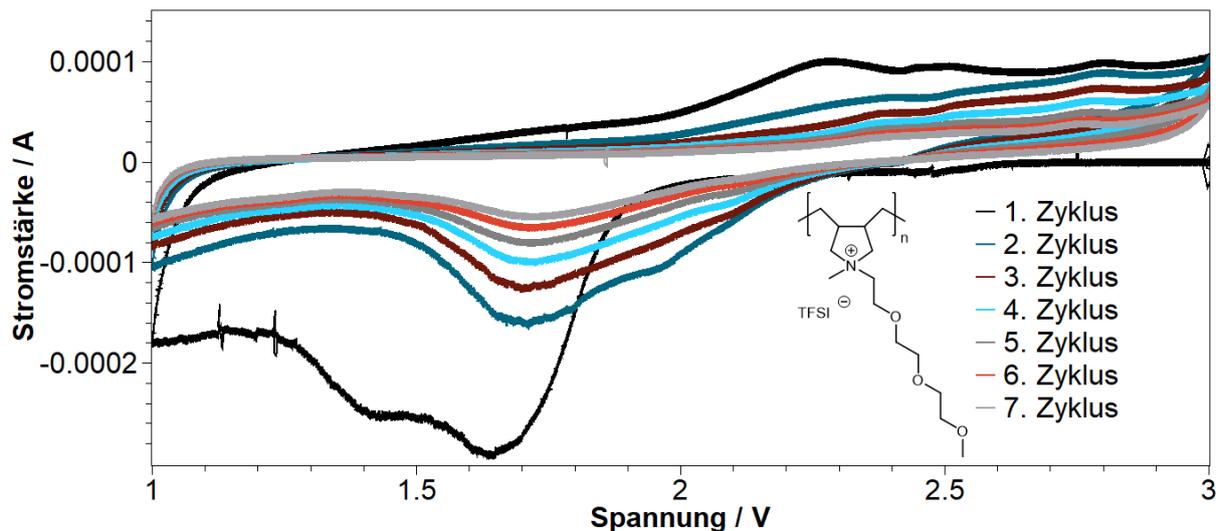


Abbildung 51: Zyclovoltogramm einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL mit $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen 3 - 1 V.

So konnten, besonders in späteren Zyklen, die langkettigen Poly(sulfide) bei ungefähr 2.4 V erkannt werden.^[27] Die Kurzketten konnten bei 2.1 V in der Reduktion erkannt werden. Wie die Kapazität, sank die Stromstärke mit jedem Zyklus ab. Die Signale bei 1.3 V, welche der direkten Reduktion der Schwefelketten im SPAN zu Lithiumsulfid zugeordnet wurden,^[27,52] verschwinden nach dem ersten Zyklus, was darauf hindeutete, dass die gebildeten Schwefelspezies der Reduktion in den Elektrolyten gelöst wurden und nicht mehr erreichbar waren. Es konnte keine Zersetzung des Elektrolyten im CV beobachtet werden. Die Lade- und Entladevorgänge konnten verfolgt werden. Auffällig war die rasche Abnahme der Stromstärke mit fortschreitenden Zyklen. Dies zeigte an, dass immer weniger Schwefel für die Reaktion zur Verfügung stand. Dies korrelierte auch mit den Ergebnissen des Zyklientests aus Abbildung 47.

Der Poly(kation)-basierte Elektrolyt wurde mit einer deutlich geringeren C-Rate gezykelt, um Diffusionseffekte zu minimieren und dem System genügend Zeit zu geben die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. Eine Entladekurve einer Zelle mit einer C-Rate von C/30 mit einem FEC-basierten und einem Poly(kation)-basierten Elektrolyten ist in Abbildung 52 dargestellt. Hierbei wich die Kurve des Poly(elektrolyten) stark von der des FEC-basierten Referenzelektrolyten ab.

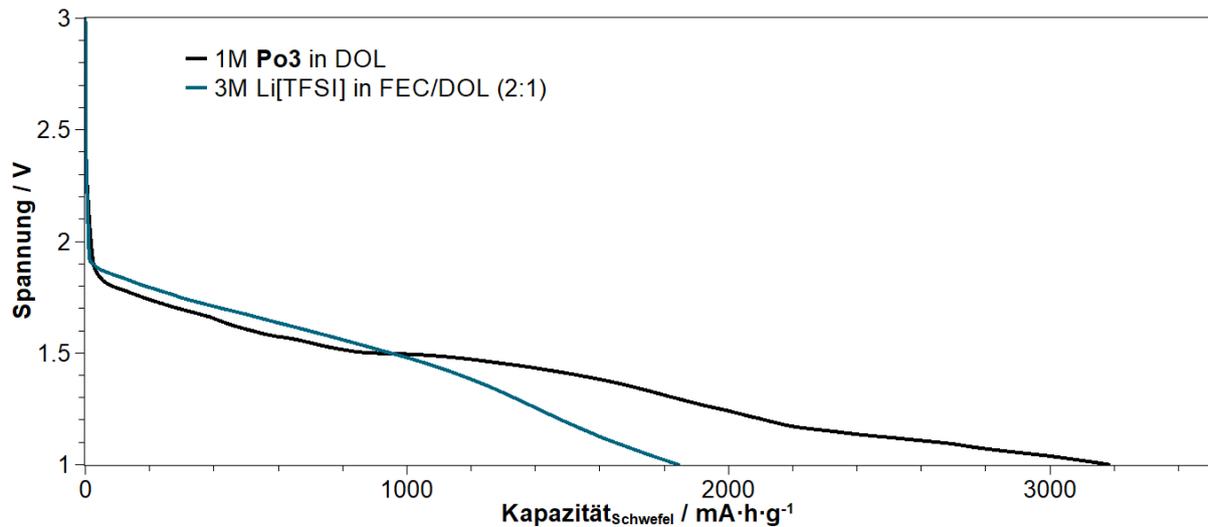


Abbildung 52: Initiale Entladekapazität einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL und 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); C/30; 3 - 1 V.

Besonders auffällig war die deutliche Kapazitätzunahme im Initialzyklus des Poly(kation)-basierten Elektrolyten bei C/30. Es konnten im Initialzyklus bis zu $3180 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden, was für eine Reaktion des Poly(elektrolyten) sprach. Es kann nicht mehr als die theoretische Kapazität des Schwefels von $C_{\text{sp}} = 1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden, da kein zusätzlicher Schwefel in die Zelle eingebracht wurde. Die Referenzzelle ($1840 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) überstieg zwar auch die theoretische Kapazität von $C_{\text{sp}} = 1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ konnte aber in dieser Größenordnung über eine irreversible Reduktion des Polymergerüsts erklärt werden.^[1,53,54] Der Spannungsverlauf der Poly(kation)-basierten Zelle deutete auf einen abweichenden Reaktionsverlauf hin. Es konnte im Gegensatz zum Referenzsystem nicht der SPAN-typische kontinuierliche Verlauf der Entladekurve beobachtet werden, bei dem keine Plateaus beobachtet werden könnten (direkte Reduktion der SPAN-gebundenen Schwefelketten zu Lithiumsulfid^[27,52]). Es traten im Verlauf mehrere Plateaus auf, welche analog zum Zyklovoltogramm in Abbildung 51 auf die Bildung von langkettigen Poly(sulfiden) hinwiesen. Wie vermutet, konnten diese mit dem Poly(kation) reagieren und im initialen Entladeschritt bei der geringen C-Rate über diese Reaktion mehrmals zur Kapazität beitragen.

Die Zyklenbeständigkeit wurde in Abbildung 53 untersucht. Die Referenzzelle blieb konstant reversibel bei einer Entladekapazität von über $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Kapazität der Poly(kation)-basierten Zelle sank im Gegensatz dazu schnell ab. Der vermutete reversible Ionenaustausch zwischen den Poly(kationen) und den Poly(sulfiden) ließ die Kapazität schnell absinken. Auch die aufgrund der geringen C-Rate lange Reaktionszeit konnte diese Reaktion nicht unterbinden und reversibel ansprechen.

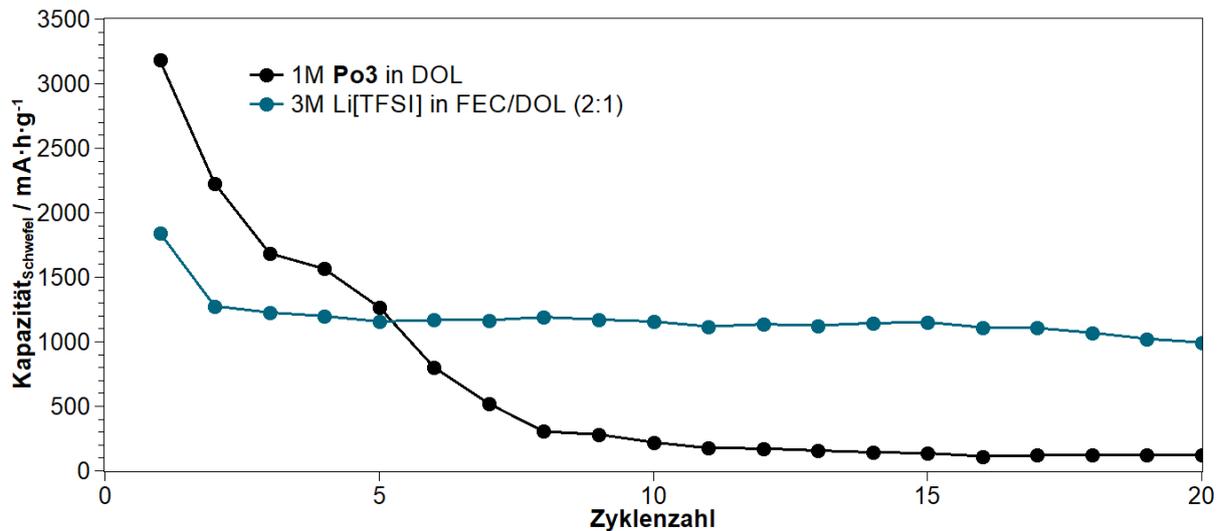


Abbildung 53: Zyklenbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po₃** in DOL und 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); C/30; 3 – 1 V.

Beim Neutralisieren der Zellen konnte jedes Mal eine rötliche Substanz in der Zelle und auf dem Separator beobachtet werden (Abbildung 54). Dieser wurde mittels NMR untersucht und entsprach dem zuvor eingesetzten Elektrolyten. Eine Zersetzung des Polymers konnte somit ausgeschlossen werden. Die Abnahme der Kapazität während des Entladens, die Abnahme der Stromstärke im CV und das Bilden einer rötlichen Substanz ließen vermuten, dass die gebildeten Poly(sulfide) in den Elektrolyten migrieren und eventuell mit diesem reagierten (Abbildung 55).

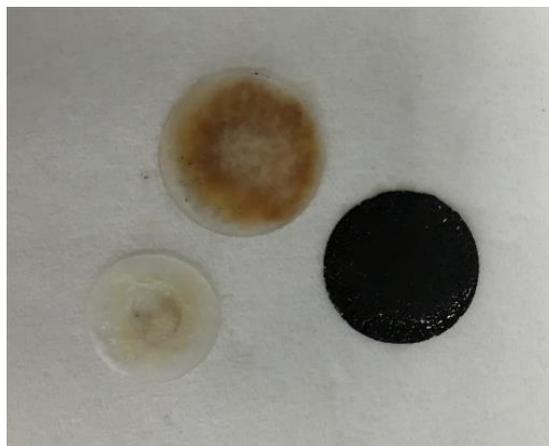


Abbildung 54: Entnommene Separatoren und entnommene Kathode aus einer mit 1M **Po₃** in DOL gezykleten Bulk-SPAN-Kathode. Oben: Freudenberg-Fließ (Separator) mit orangenem Niederschlag, rechts: Kathode, links: Separator der Referenz.

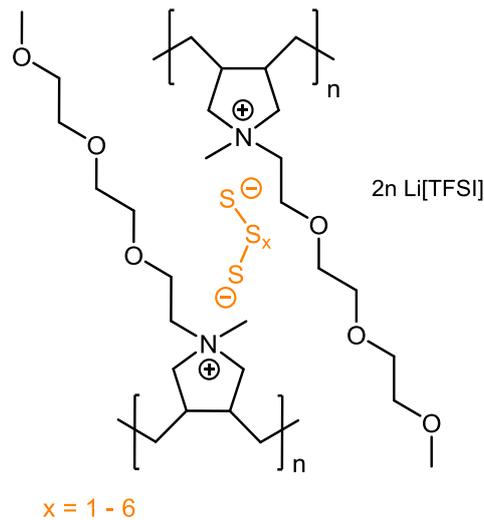


Abbildung 55: Mögliche Quervernetzung des poly(sulfidischen) Dianions mit dem Poly(elektrolyten) **Po3**.

Um die Reaktion in Abbildung 55 zu bestätigen, wurden zunächst Lithium-Poly(sulfide) dargestellt, um diese außerhalb der Zelle mit dem Poly(elektrolyt) untersuchen zu können. Eine mögliche Reaktion des Poly(elektrolyten) mit verschiedenen Poly(sulfiden) sollte untersucht werden. Hierzu wurde Lithiumsulfid (Li_2S) mit elementarem Schwefel stöchiometrisch in THF als Lösemittel bei Raumtemperatur umgesetzt. Es wurden verschiedene stöchiometrische Verhältnisse gewählt, um verschieden lange Poly(sulfide) (Li_2S_8 ; Li_2S_4) zu erhalten. Diese konnten aufgrund des einsetzenden Gleichgewichtes nicht bestimmt werden. Es wurde jedoch vermutet, dass die gewünschten Poly(sulfide) über die Einwaage entstanden. Das Lösemittel wurde nach Beendigung der Reaktion im Vakuum entfernt. Die fertigen Poly(sulfide) und das Lithiumsulfid wurden jeweils mit einer 1M Lösung des Poly(elektrolyten) **Po3** in DOL umgesetzt.^[50] Dabei konnte, wie Abbildung 56 ersichtlich, nach einem Tag ein entstandener Feststoff bei der Umsetzung mit Li_2S_8 und etwas Feststoff bei der Umsetzung mit Li_2S_4 beobachtet werden. Dieser Feststoff, welcher nicht mehr im Lösemittel gelöst werden konnte, hatte eine gelartige Konsistenz und ist in Abbildung 56 dargestellt. Bei den Umsetzungen mit Li_2S konnte dieser Vorgang nicht beobachtet werden. Je kürzer die Kette, desto geringer war die Vergelung im Elektrolyten.

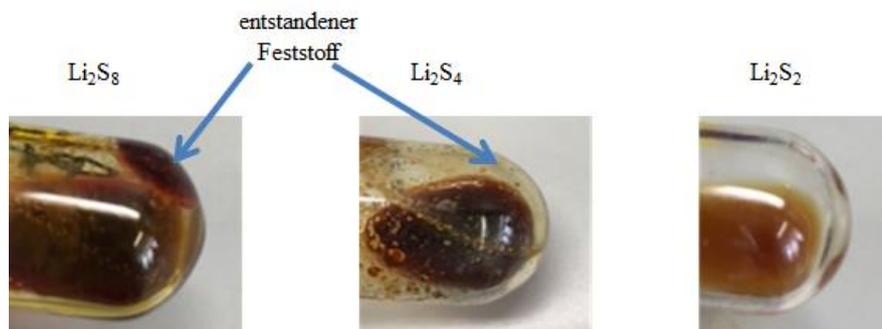


Abbildung 56: Reaktion unterschiedlich langer Poly(sulfide) mit dem Elektrolyten 1M **Po3** in DOL. Rechts: kein Niederschlag mit Li_2S ; Mitte keine Vergelung mit Li_2S_4 ; Links: Entstehen einer gelartigen Masse bei der Umsetzung mit Li_2S_8 .

Der entstandene Feststoff konnte nicht mehr im Lösemittel des Elektrolyten gelöst werden. Deshalb wurde von einer Vernetzung des Elektrolyten ausgegangen. Dabei wurden die anionischen Poly(sulfide) gegen das [TFSI]-Anion ausgetauscht (Abbildung 55). Die Poly(sulfide) besitzen zwei anionische Enden. Dadurch konnte ein Netzwerk gebildet werden, welches nicht mehr löslich war. Das Polymer fiel mit fortschreitendem Ionenaustausch aus. Somit sank die Kapazität ab, da Aktivmaterial reversibel aus der Kathode gelöst wurde. Durch das Ausfallen wurde auch die Menge an Leitsalz reduziert und die Kapazität der Zelle sank ab. Poly(sulfide), welche im Entladeschritt gebildet wurden, wurden in dieser Reaktion verbraucht. Die Zelle konnte nicht mehr vollständig geladen werden. Die Hypothese, dass ein Anionenaustausch das Polymer vergelt, passte zu den bisherigen Messergebnissen.

Mittels Impedanzspektroskopie (EIS) sollte dieser Vorgang genauer untersucht werden. In der EIS kann der Übergangswiderstand zwischen verschiedenen Phasen gemessen werden. Ein Vergelen des Elektrolyten sollte deshalb gut zu beobachten sein. Der Innenwiderstand der Zelle sollte zunehmen, denn die Leitfähigkeit der Zelle sollte absinken. Durch das Entstehen einer neuen Phase könnte ein weiterer Halbkreis in der Nyquist-Auftragung für ein neues RC-Element entstehen.^[55-57] Zum Untersuchen dieses Phänomens wurde eine Zelle mit einem Elektrolyten bestehend aus 1M **Po3** in DOL bei 0.5C gezykelt. Nach jedem Entladezyklus wurde ein galvanostatisches Impedanzspektrum zwischen 100 kHz und 0.01 Hz aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 in einer Nyquist-Auftragung zusammengefasst. In den Messungen wurde eine Zunahme des Zellwiderstandes erkannt. Mit zunehmender Zyklenzahl nahm der Widerstand deutlich zu. Ab dem 5. Zyklus konnte des Weiteren das Entstehen eines neuen Halbkreises beobachtet werden. Dieser deutete das Entstehen einer neuen Phase an und unterstützte somit die Theorie, dass das Polymer durch den Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) vergelt und ausfällt.

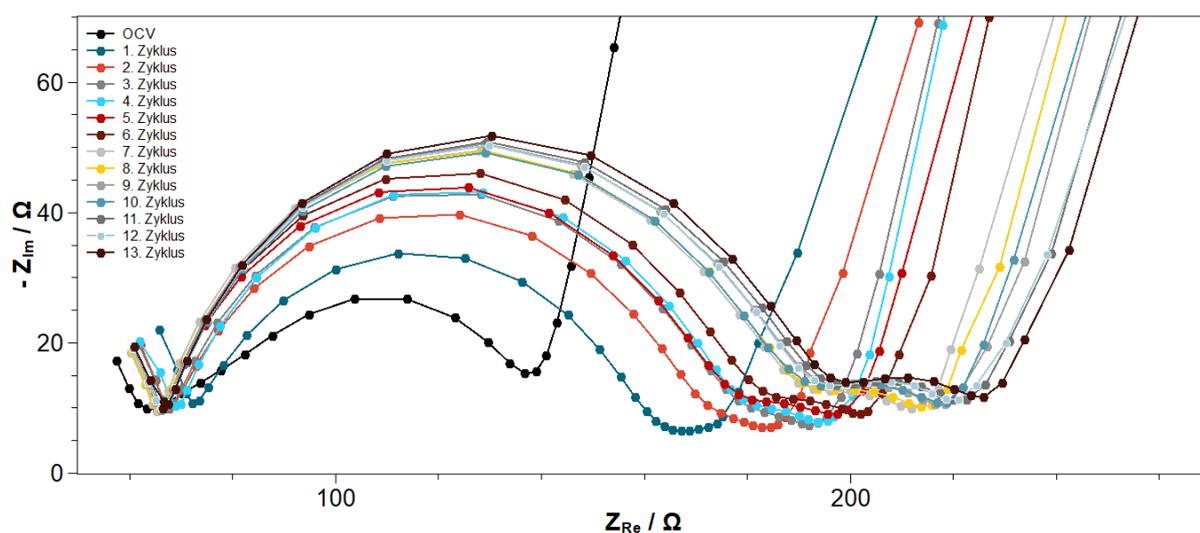


Abbildung 57: Nyquist-Auftragung einer Impedanzmessungen nach jeder Entladung einer gezykelten Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL bei 0.5C; 3 - 1 V; Impedanz galvanostatisch 100 kHz - 0.01 Hz.

Wird, wie in Abbildung 58, die Kapazitätsabnahme pro Zyklus gegen den Widerstand Z_{Re} bei 1000 Hz aufgetragen, konnte ein linearer Zusammenhang erkannt werden. Dies zeigte an, dass der fortschreitende Ionenaustausch und die damit einhergehende Vergelung des Polymers für die schnelle Abnahme der Kapazität verantwortlich waren.

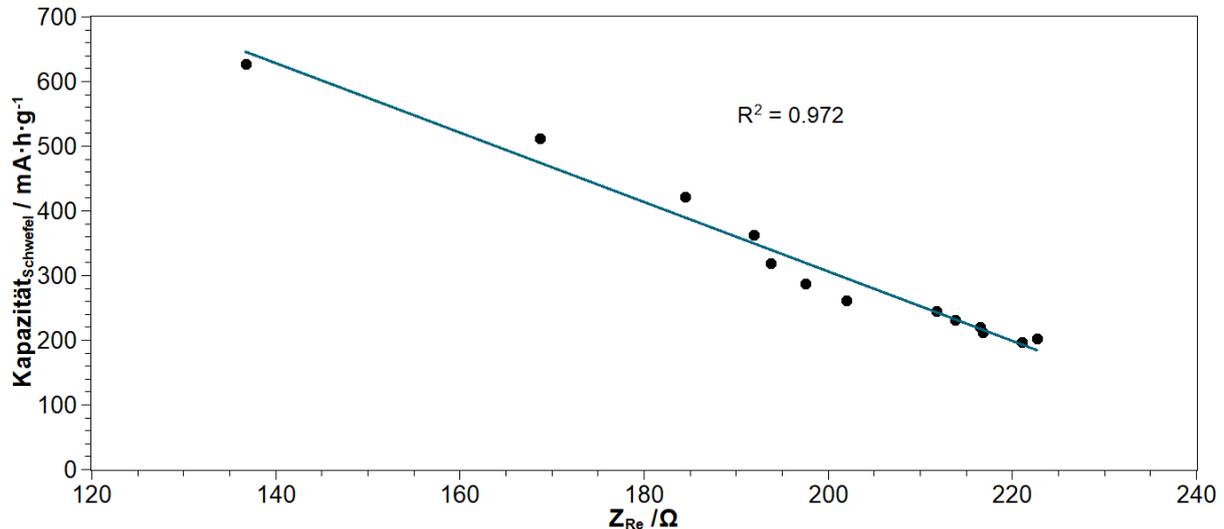


Abbildung 58: Auftragung der Entladekapazität gegen den Realteil Z_{Re} des entsprechenden Entladezykluses einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL; 0.5C, 3 - 1 V; Impedanz galvanostatisch 100 kHz - 0.01 Hz.

Dieser Prozess sollte im Weiteren besser verstanden und verhindert werden, um die Zyklenbeständigkeit einer Zelle mit einem Polymerelektrolyten zu verbessern. Das Polymer vergelte bei einem Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden). Es wurde versucht dieses in Lösung zu halten. Ein Ansatz war das Senken des Molekulargewichts, da somit das Polymer besser in Lösung gehalten werden kann. Auch könnte bei kürzeren Molekülen die Vernetzung nicht einen so großen Einfluss haben, da weniger reaktive ionische Zentren zur Verfügung stehen. Um das kleinste Molekulargewicht zu erhalten, wurde die ionische Flüssigkeit [1-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1-methylpyrrolidinium][bis(trifluoromethan)sulfonimid] **IL3** synthetisiert.^[42,58] Diese entspricht dem Polymer **Po3** mit dem Polymerisationsgrad $P = 1$. Es wurde 1M **IL3** in DOL als Elektrolyten in einer Zelle gezykelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 dargestellt.

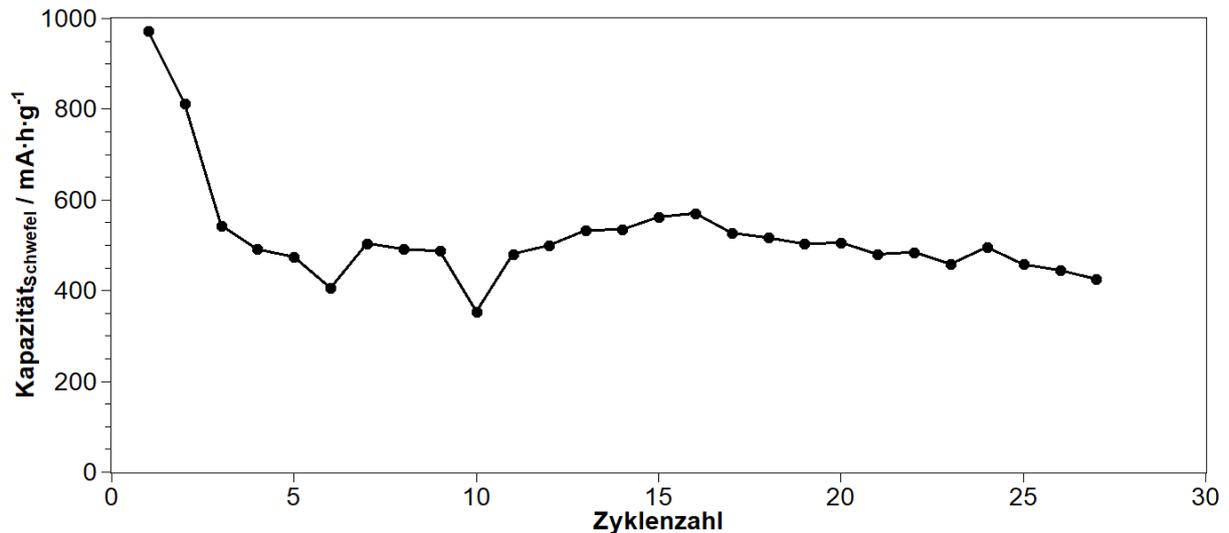


Abbildung 59: Zyklenbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **IL3** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Anhand der Messungen konnte gezeigt werden, dass die Kapazität der ionischen Flüssigkeit weniger stark absank als die der Zellen mit einem Poly(elektrolyten). Allerdings konnte auch hier ein Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) beobachtet werden. Werden die Spannungs-Zeit-Verläufe in Abbildung 60 betrachtet, konnte erkannt werden, dass die Ladeendspannung von 3 V nicht mehr erreicht werden konnte. Beim Öffnen der Zelle konnte eine Orangefärbung des Elektrolyten beobachtet werden. Ein NMR des gezykelten Elektrolyten konnte keine Zersetzung nachweisen. Beides deutete auf einen Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) hin. Jedoch fiel dieser aufgrund der monomeren Struktur nicht aus. Im Gegensatz zu den Poly(kationen) wurden keine stabilen und unlöslichen Netzwerke gebildet.

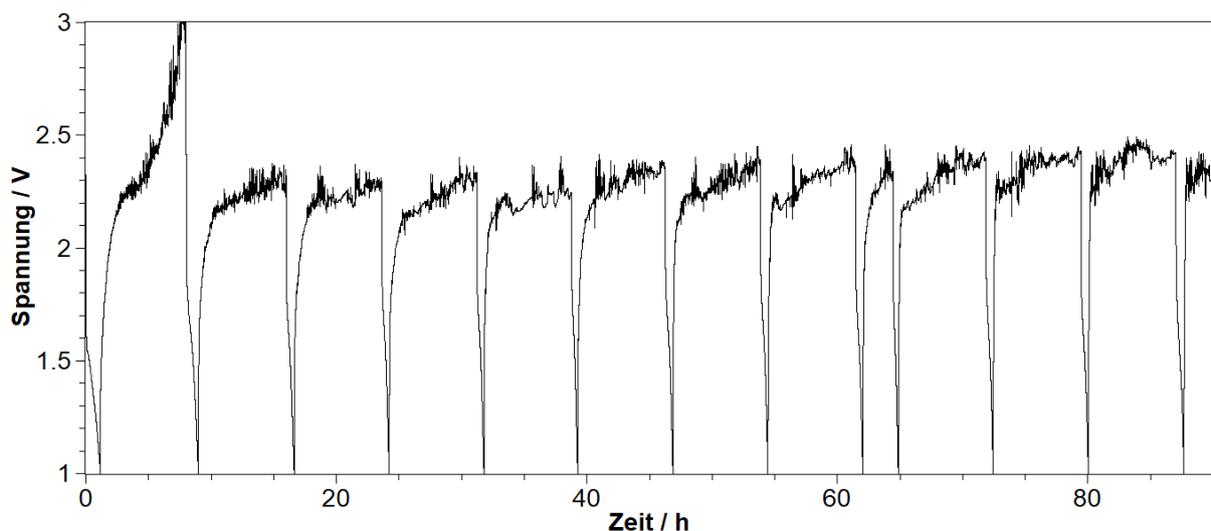


Abbildung 60: Spannungs-Zeit-Verlauf einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **IL3** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Der in Abbildung 55 postulierte Ionenaustausch des Polymers mit den Poly(sulfiden) bildete in situ das Leitsalz Li[TFSI] und könnte somit für die elektrochemische Restaktivität in der Zelle verantwortlich sein. Das Lithiumion aus der Anode reagiert mit dem Aktivmaterial Schwefel und bildet die lithiumhaltigen Poly(sulfide). Diese ionischen Spezies durchliefen einen Ionenaustausch mit dem ionischen Elektrolyten. Diese Reaktion mit dem Polymer könnte als Lieferant für das Leitsalz Li[TFSI] dienen. Das Polymer könnte nach dem Ionentausch die Zelle verunreinigen ohne weiteren Nutzen zu haben. Wenn nur der Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) eine elektrochemische Reaktion des Elektrolyten hervorrufen würde, müsste dieser mit einer schwefelfreien Kathode keine Aktivität zeigen. Zum Überprüfen dieser Hypothese wurde eine Li-Ionen Halbzelle bestehend aus einer NMC (Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid)-basierten Kathode aus einer Zelle des Smart e-drive gebaut. Diese wurde zuerst mit einem kommerziellen Li-Ionen Elektrolyt (Selectilyte: 1M LiPF₆ in EC/DMC (3:7) + 1 % VC) anschließend mit 1M **Po3** in DOL gegen Lithium mit 0.5C zwischen 3.3 V und 4.2 V gezykelt. Der gekaufte Elektrolyt zeigte eine elektromotorische Kraft. Der Poly(elektrolyt) konnte hingegen keine Aktivität aufweisen. Um auszuschließen, dass dies an der Größe des Polymermoleküls lag, welches nicht in die stark kalandrierte Probe eindringen konnte, wurde die ionische Flüssigkeit **IL3** verwendet. Mit dieser konnte die Li-Ionen Kathode geladen und entladen werden. Damit konnte das Wirkprinzip des Poly(kations) bewiesen werden. Dieses ist auch in der Abwesenheit von Schwefel für Lithiumionen leitend.

Um diesen Ionenaustausch zwischen den Poly(sulfiden) und den Poly(elektrolyten), zu unterdrücken, könnte zum einen die Reaktion am kationischen Zentrum unterbunden werden. Ein anderer Ansatz wäre das Herauslösen der Poly(sulfide) aus der Kathode durch das Ausbilden einer ionenleitenden Schutzschicht oder durch die Wahl eines Lösemittels welches keine Poly(sulfide) löst zu unterdrücken. Diese Ansätze wurden im Folgenden genauer betrachtet.

Die Reaktion zwischen Poly(elektrolyt) und den Poly(sulfiden) könnte durch das Bilden einer Schutzschicht, welche die Poly(sulfide) zurückhält unterbunden werden. Versuche mit Fluorethylencarbonat (FEC) als Lösemittelkomponente zeigten mit Li[TFSI] als Leitsalz das Bilden einer SEI-ähnlichen Schutzschicht auf der Kathode, welche das Herauslösen weiterer Poly(sulfide) verhindern könnte.^[1,4] Jedoch konnte mit FEC/DOL 1:1 als Lösemittel dieser gewünschte Effekt mit dem Poly(elektrolyten) **Po3** nicht nachgewiesen werden. Wurde FEC in den Elektrolyten gegeben, konnte das Polymer nicht mehr gelöst werden, und somit auch nicht in einer Zelle vermessen werden. Es wurden, wie in Abbildung 6 1 beschrieben 10 vol.-% FEC verwendet. Dieser geringere Anteil an FEC ermöglichte es beide Komponenten (FEC und das Polymer **Po3**) in DOL zu lösen. Die gebaute Zelle konnte mit einer guten Initialkapazität entladen werden. Jedoch konnte im Anschluss die Zelle nicht mehr geladen und somit auch nicht entladen werden. Dies wurde ebenfalls für die ionische Flüssigkeit versucht, um Probleme mit der Löslichkeit des Polymers auszuschließen.

Wurde wie in Abbildung 61 FEC als Co-Lösemittel für die ionische Flüssigkeit **IL3** verwendet, konnte diese Zelle ebenfalls nicht mehr geladen werden.

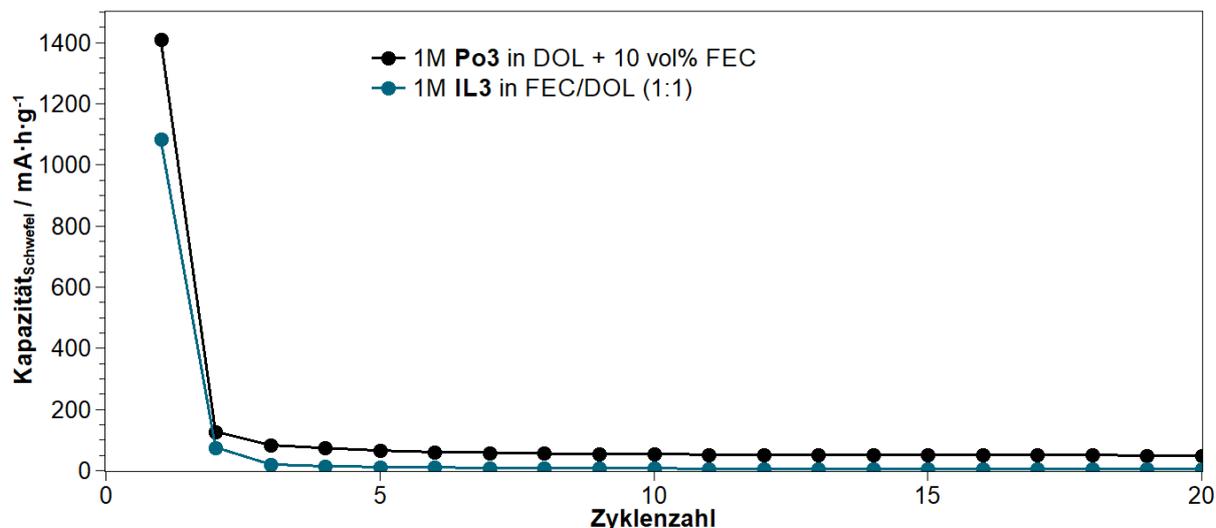


Abbildung 61: Zyklenbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **Po3** in DOL + 10 vol.-% FEC und 1M **IL3** in FEC/DOL (1:1); 0.5C; 3 - 1 V.

Eventuell wurde eine durch die Zugabe von FEC eine Schutzschicht auf der Kathode aufgebaut. Diese war vermutlich für die großen Kationen nicht mehr durchlässig. Dies wäre eine Erklärung, weshalb die Zelle nicht mehr geladen werden konnte. Diese vermutete Schutzschicht, bestehend aus den fluorinierten Abbauprodukten des FEC war jedoch durchlässig für Lithiumionen.^[1] Wurde nun der Poly(elektrolyt) mit etwas FEC zum Schutzschichtaufbau und Li[TFSI] zum Transport der Ladung durch die Schutzschicht versetzt, könnte dies die Leistung der Zelle steigern. Das kleinere Lithiumion des Li[TFSI] könnte durch die Schutzschicht migrieren und somit die Entladereaktion reversibel machen. Hierzu wurde ein Elektrolyt bestehend aus 1M **Po3** in DOL mit 10 vol.-% des Elektrolyten 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (1:1) versetzt. Dieser wurde mit einem reinen Polymerelektrolyten und einem Polymerelektrolyten mit zusätzlich 10 mol-% Li[TFSI] in Abbildung 62 verglichen.

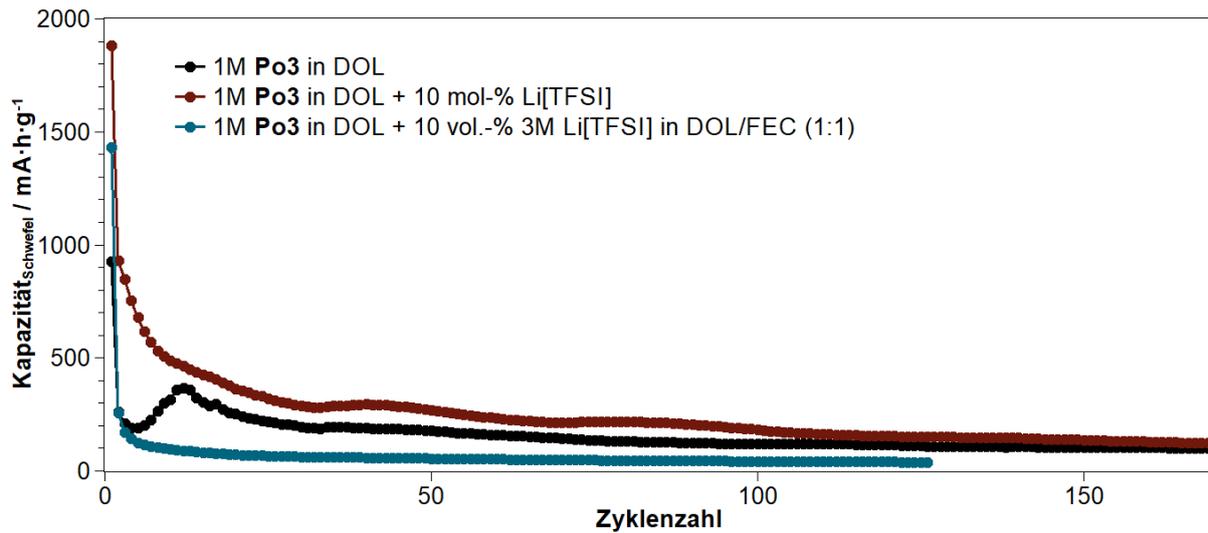


Abbildung 62: Zyklusbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5C; 3 - 1 V.

Der Versuch eine Schutzschicht aufzubauen, um die Poly(sulfide) an der Reaktion mit dem Poly(elektrolyten) zu hindern, erbrachte keinen Erfolg. Die durch das FEC erhoffte Schutzschicht blockierte die Reaktion. Auch die Zugabe von Li[TFSI] erbrachte nicht den gewünschten Effekt. Die Entladekapazität einer Zelle mit **Po3** und einem kleinen Anteil Li[TFSI] konnte gesteigert werden (Abbildung 62). Durch eine Kombination des Poly(elektrolyten) mit FEC konnte den gewünschte Effekt nicht erzielt werden.

Die nächste Möglichkeit des Verhinderns des Ionenaustausches bestand in der Wahl eines geeigneten Lösemittels. Zum einen könnte die Löslichkeit der Poly(sulfide) unterdrückt werden. Eine weitere Möglichkeit bestand in der Wahl des Lösemittels, welche das ionengetauschte Polymer weiter in Lösung hält. Häufig wurden ionische Flüssigkeiten mit fluorierten Ethern wie 1,1,2,2-Tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propan (TTP) verwendet, um die Viskosität der ionischen Flüssigkeit zu senken und um die Diffusion der Ionen durch den Elektrolyten zu erhöhen. Gleichzeitig wurde ein Lösen der Poly(sulfide) unterdrückt.^[59-61] Auch die Brennbarkeit des Elektrolyten wurde durch die Zugabe des fluorierten Ethers unterdrückt. Aus diesem Grund wurden verschiedene Versuche mit der ionischen Flüssigkeit **IL3** und dem Polymer **Po3** in Kombination mit TTP durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 aufgeführt. Es wurde die ionische Flüssigkeit in DOL und TTP mit dem Polymer gelöst in DOL, **IL3** und TTP verglichen.

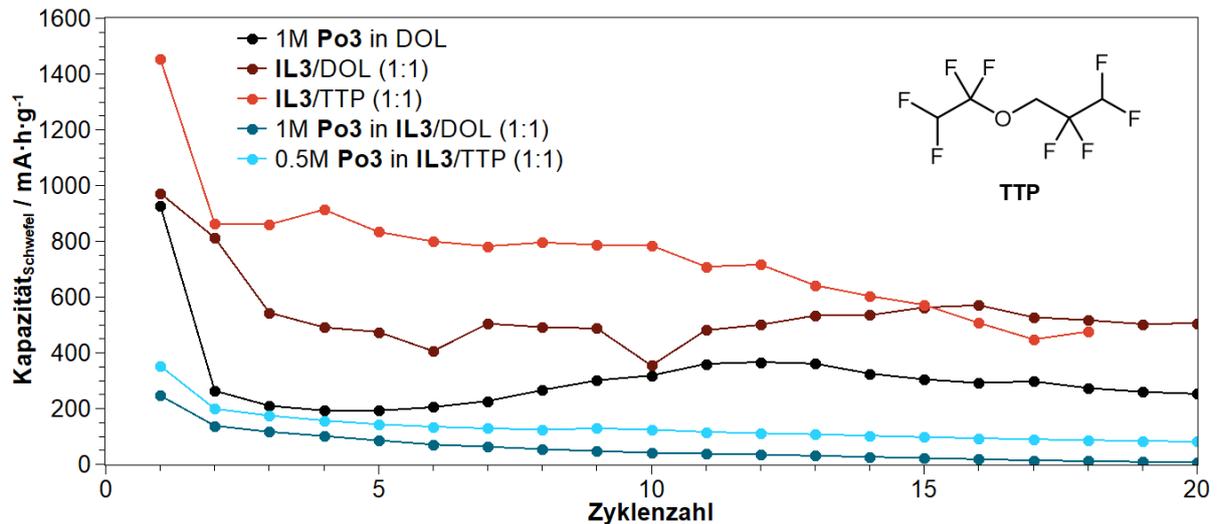


Abbildung 63: Zyklenbeständigkeit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5C; 3 - 1 V.

Aus den Messungen wurde erkennbar, dass eine Zelle mit **IL3** in TTP besser lief als eine Zelle mit der ionischen Flüssigkeit **IL3** in DOL. Leider konnte dieser Effekt nicht auf das Poly(kation) **Po3** angewandt werden. Die Löslichkeit des Polymers in dem Lösemittelgemisch aus **IL3** und TTP war zu gering, weshalb auch nur 0.5M gelöst werden konnten. Die Zugabe von TTP zu dem Poly(kation)-basierten Elektrolyten hatte nur einen geringen positiven Effekt. Die Löslichkeit in DOL war wesentlich besser. Deshalb war auch die Entladekapazität im DOL-basierten Elektrolyten höher. War ein Polymer vorhanden, bildete dieses sofort ein ionisches Netzwerk, fiel aus und blockiert die Zelle. Der Elektrolyt bestehend aus **IL3** und TTP wies eine gute Entladekapazität ($820 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 10 Zyklen) auf. Diese sank jedoch schnell ab. Durch die Zugabe von **Po3** in diesen Elektrolyten sank die Kapazität stark ab.

Um eine möglichst gute Löslichkeit zu erzielen, wurden verschiedene ionische Flüssigkeiten, welche im Spannungsbereich (1 - 3 V) der Zelle stabil war und das Polymer gut lösen können, bei der Firma IoLiTec GmbH bezogen. Die Strukturen sind in Abbildung 64 dargestellt.

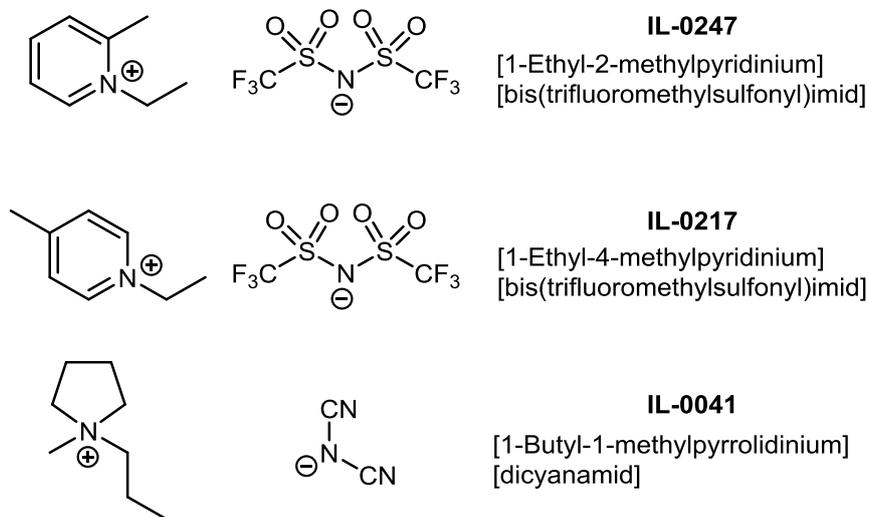


Abbildung 64: Strukturformeln der von IoLiTec GmbH gelieferten ionischen Flüssigkeiten, welche in einem Spannungsfenster $-0.5 - 3.5$ V stabil sind.

Diese ionischen Flüssigkeiten waren alle für das Polymer **Po3** löslich. Zum Testen der einzelnen ionischen Flüssigkeiten, wurden diese im Verhältnis 1:1 mit DOL gemischt und gegen eine Bulk-SPAN-Kathode bei 0.5C gezykelt. Die Kapazitätsverläufe der Initialentladungen sind aus Abbildung 65 ersichtlich.

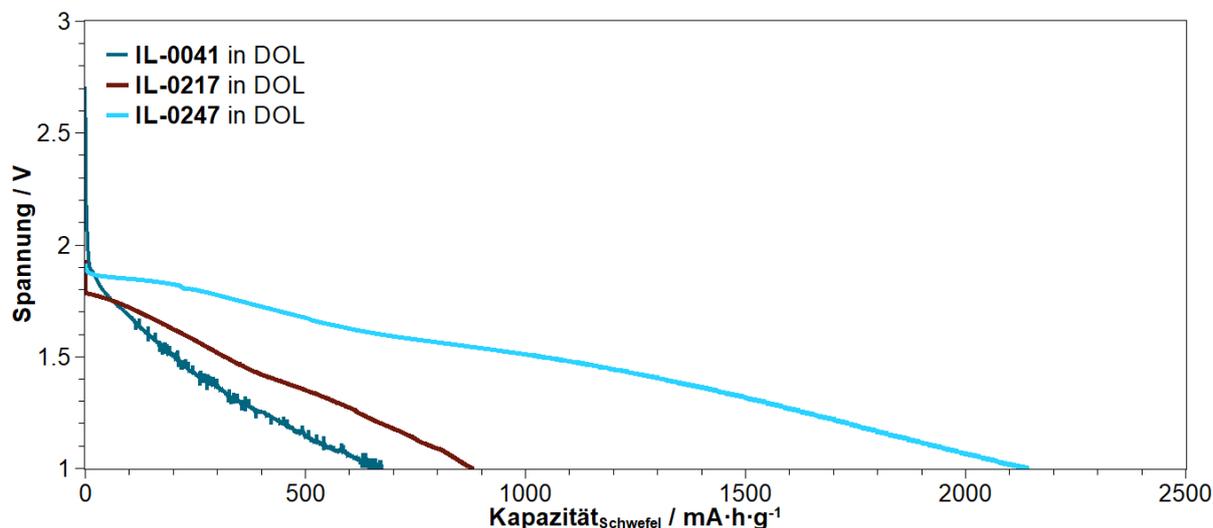


Abbildung 65: Entladekurven der Zellen mit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **IL-0041**; **IL-0217** und **IL-0247** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Alle ionischen Flüssigkeiten zeigten eine elektrochemische Aktivität. Die Schwefelkathoden konnten über den Elektrolyten, bestehend aus ionischen Flüssigkeiten und DOL entladen werden. Die Initialkapazitäten der ionischen Flüssigkeit **IL-0247** war sehr hoch ($2141 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Auch in den

folgenden Zyklen konnte ein sekundäres Verhalten der Zellen beobachtet werden (Abbildung 66). Die hohe Initialkapazität der ionischen Flüssigkeit **IL-0247** sank jedoch wie in den anderen ionischen Flüssigkeiten sehr schnell ab. Anhand der Kapazitätsverläufe konnte jedoch schon erkannt werden, dass die ionische Flüssigkeit **IL-0041** am stabilsten gezykelt werden konnte.

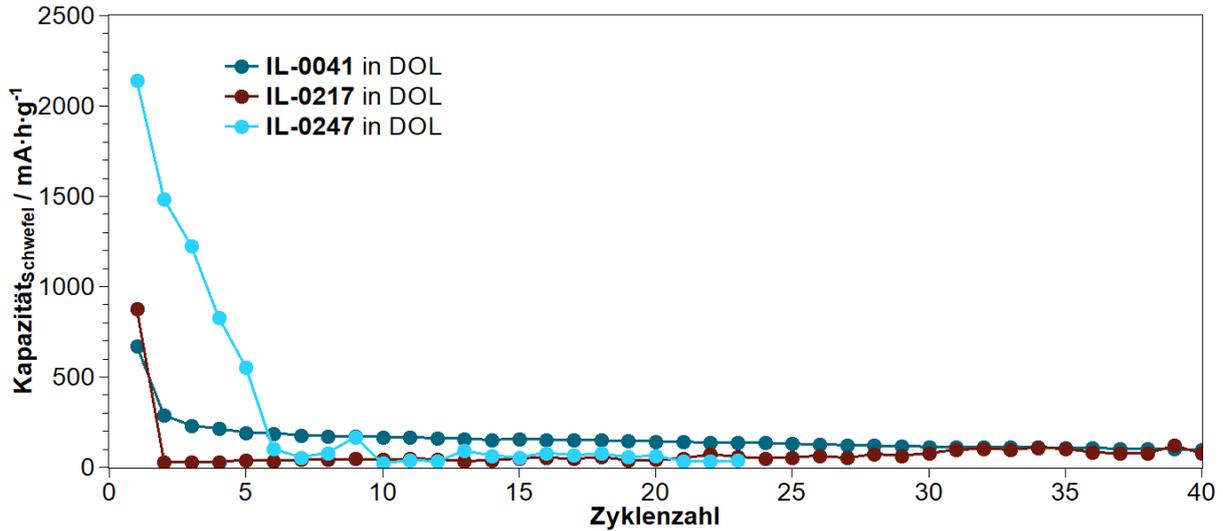


Abbildung 66: Zyklusbeständigkeit der Zellen mit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **IL-0041**; **IL-0217** und **IL-0247** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Betrachtet man, wie in Abbildung 67, die Spannungsverläufe der Ladereaktion, kann erkannt werden, dass ausschließlich **IL-0041** ein gutes Ladeverhalten zeigt. Mit den beiden anderen ILs können die Ladeentspannung nicht mehr erreichen. Die Zyklierbarkeit dieser Elektrolyte sinkt stark ab.

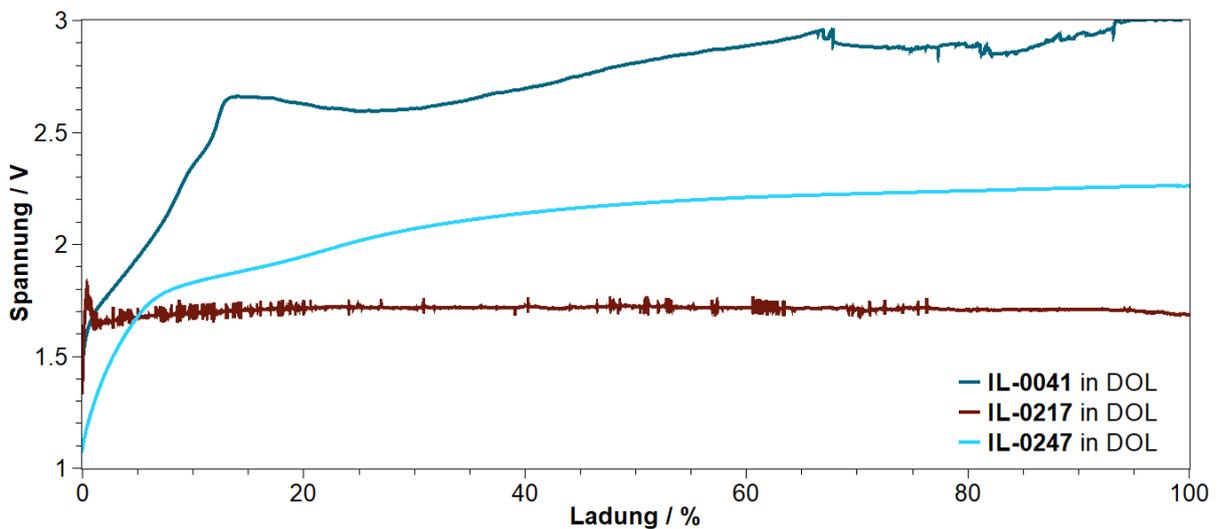
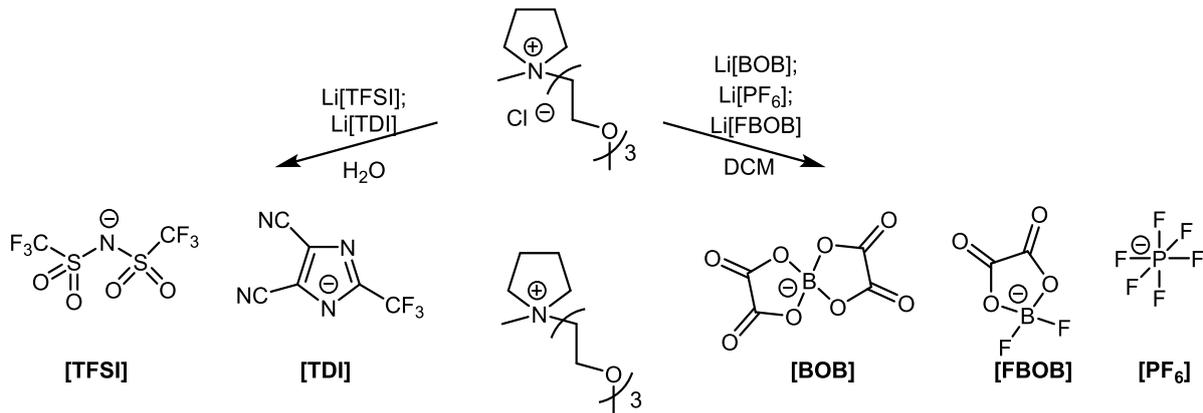


Abbildung 67: Ladekurven der Zellen mit einer Bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M **IL-0041**; **IL-0217** und **IL-0247** in DOL; 0.5C; 3 - 1 V.

Auch in den weiteren Zyklen konnte nur die ionische Flüssigkeit **IL-0041** die Ladeentspannung erreichen. Beim Öffnen der Zellen wurde festgestellt, dass sich bei **IL-0217** und **IL-0247** der Elektrolyt gelblich bis orange verfärbt hatte. Nur **IL-0041** zeigte keine Farbveränderung. Das NMR konnte keine Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten feststellen. Aus diesem Grund wurde auch hier von einem Ionentausch des Anions der ionischen Flüssigkeiten mit den Poly(sulfiden) ausgegangen.

Da bisher alle auf ionischen Flüssigkeiten und poly(ionischen) Flüssigkeiten basierten Elektrolyte mit [TFSI]⁻ als Anion einen vermutlich irreversiblen Ionentausch mit den Poly(sulfid)anionen zeigten und die einzige ionische Flüssigkeit (**IL-0041**) mit einem anderen Gegenanion (Dicyanamid) vermutlich keinen Poly(sulfid)austausch aufwies, wurde davon ausgegangen, dass ein stärkeres Anion diese ungewünschte Reaktion verhindern könnte. Die ionische Flüssigkeit wies jedoch eine geringe Kapazität auf. Deshalb konnte Dicyanamid als mögliches Gegenion ausgeschlossen werden. Die ionische Bindung an das Kation war zu stark, um eine gute Ionenleitfähigkeit in der Zelle zu gewährleisten.

Im Folgenden sollte ein Anion gefunden werden, welches nicht zu stark an das Kation bindet aber gleichzeitig eine stärkere ionische Bindung als das [TFSI]-Anion aufweist, um einen Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) zu verhindern. Ein Kandidat hierfür wäre Lithium[4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazol] (Li[TDI]).^[62-64] Dieses sollte eine stärkere Ionenbindung zum Kation aufweisen als das [TFSI]-Anion. Als mögliche weitere Anionen wurden bekannte Leitsalze aus Lithium-Ionen und Lithium-Schwefel Zellen verwendet. Es wurde [BOB] ([Bis(oxalato)borat])^[65-67] [FBOB] ([Difluoro(oxalato)borat])^[68,69] und [PF₆] ([Hexafluorophosphat])^[70,71] verwendet um gegen das [TFSI]-Anion ausgetauscht zu werden. Es wurde ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von $P = 1$ verwendet (**IL3**), um Löslichkeitseffekte ausschließen zu können.^[63,72,73] Diese wurden nach dem in Schema 7 dargestellten Reaktionen dargestellt. Die ionische Flüssigkeit mit [TFSI] als Gegenion wurde als Referenz hinzugezogen. Der Ionenaustausch des Chlorids gegen das [TFSI]-Anion und das [TDI]-Anion erfolgte durch mittels des Lithiumsalzes des Anions in Wasser. Die restlichen Ionenaustauschreaktionen wurden über das Lithiumsalz in Dichlormethan als Lösemittel durchgeführt.



Schema 7: Darstellung der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenaustausch.

Die fertigen ionischen Flüssigkeiten wurden getrocknet und als Elektrolyte in LiS-Zellen mit einer bulk-SPAN-Kathode^[23,74] verwendet. Hierzu wurden die ionischen Flüssigkeiten mit den verschiedenen Anionen zu 1M in DOL gelöst und in der Zelle als Elektrolyt verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 zu sehen.

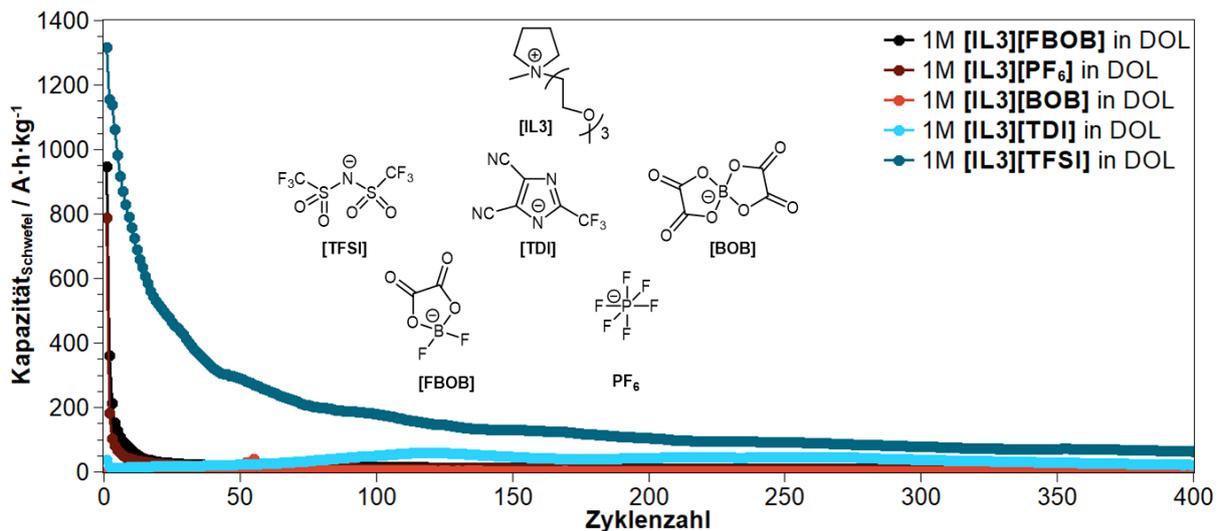


Abbildung 68: Zyklusbeständigkeit bulk-SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 0.5C; 3 - 1 V.

Die erreichbaren Entladekapazitäten waren sehr gering. Der erhoffte Effekt des neuen Anions konnte nicht beobachtet werden. Die Ionenbindung des Anions an das Kation war stark genug, um den Ionenaustausch mit den Poly(sulfiden) zu verhindern. Leider war die Ionenbindung jedoch zu stark um eine ausreichende Lithiumionendiffusion zu erreichen. Wie aus Abbildung 68 ersichtlich, konnte keine elektrochemische Aktivität mit den verschiedenen Ionen festgestellt werden. Es konnten zumindest hohe Initialzyklen erreicht werden, jedoch verloren die Zellen sehr schnell an Kapazität. Nur die Zelle mit [TFSI]⁻ als Anion konnte höhere Kapazitäten für eine längere Zeit aufrechterhalten. Die anderen untersuchten Gegenionen banden zu stark. Somit konnte kein Ionentransport durch den Elektrolyten gewährleistet werden.

Das Poly(kation) konnte bisher aufgrund des schnellen und stabilen Ionenaustausches mit den poly(sulfidischen) Anionen als Hauptbestandteil im Elektrolyten nicht eingesetzt werden. Die starke Bindung zu den Poly(sulfiden) könnte jedoch in geringem Umfang von Nutzen sein. So wurde wie in Abbildung 69 ein FEC-basierter Elektrolyt^[1,4] mit 20 mol-% des Polymers **Po3** versetzt, um noch zusätzlich zu dem Poly(sulfid)-Shuttle unterdrückendem Elektrolyten frei werdende Poly(sulfide) abzufangen. Dadurch könnte die Zyklenstabilität verbessert werden.

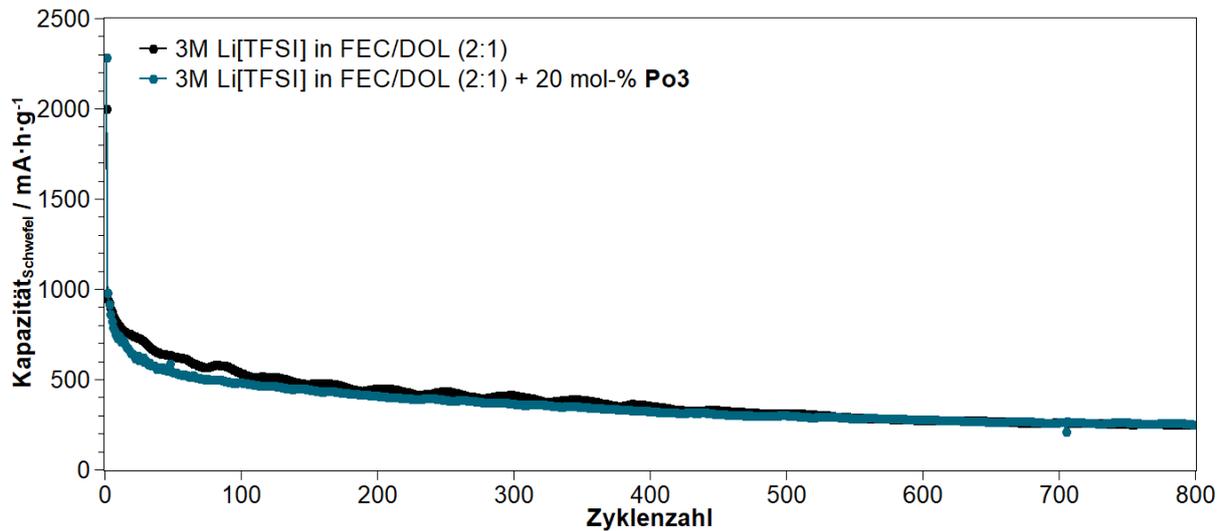


Abbildung 69: Zyklenbeständigkeit von Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65, 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 1C; 3 - 1 V.

Wie aus Abbildung 69 ersichtlich, konnte die Zugabe des Polymers **Po3** keinen Effekt auf die Zyklenstabilität der Zelle nehmen. Weder konnte die Zyklenstabilität erhöht werden, noch sank die Entladekapazität der Zelle ab. Die Anwesenheit einer kleinen Menge des Polymers schien die Leistung einer FEC-basierten Zelle nicht zu beeinflussen.

Aufgrund der starken Bindung des Poly(sulfides) und der Unlöslichkeit im Elektrolyten wurde versucht das Poly(kation) als ionischen Binder einzusetzen. Dieser sollte sich bildende Poly(sulfide) an der Kathode einfangen und binden, um diese eventuell wieder in die Kathode integrieren zu können.^[75,76] Die polymere Struktur eignet sich sehr gut als Binder. Die ionenleitende Eigenschaft könnte die Schwefelerreichbarkeit verbessern, da die Lithiumionen besser an das Aktivmaterial gelangen könnten. Aufgrund des hydrophilen Charakters wurde das Polymer Poly(diallylmethylammoniumhydrochlorid) (**PoA**) als Binder für einen wässrigen Slurry gewählt. Das Polymer Poly([diallylmethylammonium][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid]) wurde als Binder in einem NMP-basierten Slurry verwendet. Die Beschichtung der Kathode mit einem poly(kationischen) Binder haftete sehr gut auf der Aluminiumfolie. Das Ergebnisse beider Kathoden sind in Abbildung 70 aufgeführt.

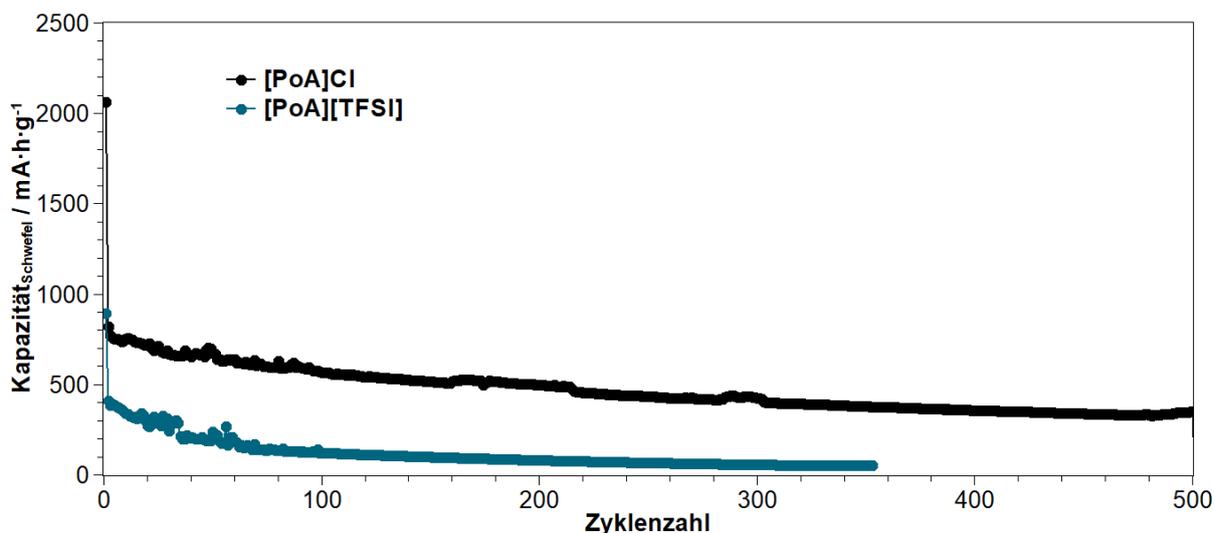


Abbildung 70: Zyklusbeständigkeit von Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65, 15 % Binder (Lösemittel:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1C; 3 - 1 V.

Das Polymer mit dem Chlorid als Gegenion konnte über viele Zyklen stabil geladen und entladen werden. Trotz der hohen Initialkapazität ($2150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) sank die Kapazität nach dem ersten Zyklus stark ab. Jedoch konnten im Anschluss immerhin noch $570 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 100 Zyklen erreicht werden. Wird das Chloridion gegen ein [TFSI]-Anion ausgetauscht, sank die Kapazität sehr schnell ab (Abbildung 70). Nach Öffnen der Zelle, konnte erkannt werden, dass der Elektrolyt den Binder (Poly(kation) mit dem [TFSI]-Anion) löste und die Bestandteile der Kathode (Aktivmaterial, Leitruß) im Kathodenraum verteilt wurden. Das [TFSI]-Anion sorgte dafür, dass das Poly(kation) im organischen Lösemittel des Elektrolyten gelöst wurde. Das Polymer mit dem Chloridion hingegen ist hydrophil und wurde nicht im Elektrolyten gelöst. Nach dem Öffnen der Zelle konnte hierbei keine Gelbfärbung des Separators erkannt werden.

Es wurde ein Pyrrolidinium-basiertes Poly(kation) ausgehend von Diallylamin über eine freie radikalische Polymerisation synthetisiert. In der Struktur dieser poly(ionischen) Flüssigkeit konnte eine eingeführte Oligoetherseitenkette in der Länge variiert werden. Überdies konnte die Polymerkettenlänge und das Anion des Polymers variiert werden. Ziel war es einen Polymerelektrolyten darzustellen, welcher leitend für Lithiumionen ist und gleichzeitig gebildete Polysulfide im Kathodenraum zurückhalten kann. Das Polymer wurde als lithiumfreies Leitsalz mit [TFSI] als Anion in einer SPAN-basierten Zelle eingesetzt. Erste Messungen zeigten hohe Initialkapazitäten ($930 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) mit dem in DOL gelösten Polymer als Elektrolyten. Die Entladekapazität nahm sehr schnell ab. Über verschiedene Messungen (NMR; Zyklovoltammetrie; Impedanz Spektroskopie und Parallelreaktionen des Polymers mit dargestellten Poly(sulfiden)) wurde ein Ionenaustausch des Polymers mit den anionischen Poly(sulfiden) vermutet. Dieser irreversible Ionenaustausch konnte aufgrund des dianionischen Charakters der Poly(sulfide) das Polymer vernetzen. Der Elektrolyt fiel aus und verlor die ionenleitende Eigenschaft. Die Poly(sulfide) bleiben im Elektrolyten gebunden und konnten nicht mehr elektrochemisch erreicht werden. Es wurden

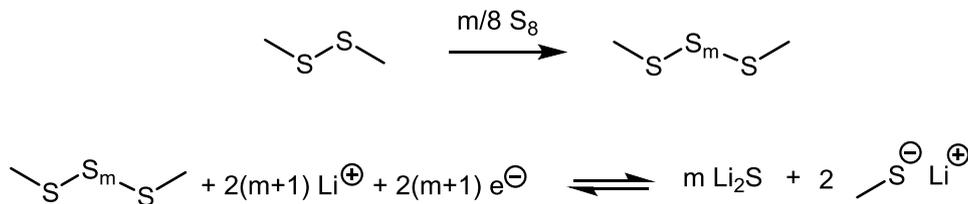
verschiedene Versuche unternommen den Ionenaustausch zu unterdrücken. Hierzu wurden die Anionen ausgetauscht, was die Ionenleitung des Elektrolyten unterdrückte. Eine Variation des Lösemittels ergab keine Verbesserung des Elektrolyten. Da das Poly(kation) die Poly(sulfide) band und nicht im Elektrolyten löslich war, wurde das ionische Polymer als Binder verwendet, um die Poly(sulfide) in der Kathode zu binden. Eine bessere Ionenleitung in der Kathode könnte durch das verwenden der ionenleitenden Spezies ermöglicht werden. Es konnten reversible Kapazitäten mit dem Poly(kation) als Binder von $570 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 100 Zyklen erreicht werden. Das Poly(kation) eignete sich aufgrund des Ionenaustausch und der Reaktion mit den Poly(sulfiden) nicht als Elektrolyt in Lithium-Schwefel-Zellen. Als Binder könnte ein Poly(kation) Verwendung finden.

5.4 Elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen

5.4.1 Dimethyldisulfid als elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen

Aufgrund der Kompositstruktur des Aktivmaterials SPAN ist die Schwefelmenge in diesem begrenzt. Dadurch ist die Energiedichte in der Zelle durch die Kathode limitiert, da die Beschichtungsdicke, Dichte und der Aktivmaterialanteil nicht beliebig vergrößert werden kann. Organosulfide (Tabelle 4 Abschnitt 3.2.4) weisen elektrochemische Kapazitäten auf und können als Aktivmaterial in Zellen eingesetzt werden.^[77-87] Eine Kombination aus einer festen Kathode und eines flüssigen Aktivmaterials könnte die Kapazität und Energiedichte in der Zelle signifikant erhöhen. Die flüssige Komponente könnte hierbei über den ansonsten elektrochemisch inaktiven Elektrolyten eingebracht werden. Ein Organosulfid, dargestellt in Schema 8, könnte an der Schwefelbindung gebrochen werden, mit den freiwerdenden Poly(sulfiden) reagieren, und diese wieder elektrochemisch erreichbar machen. Gleichzeitig wird der Schwefelgehalt in der Zelle deutlich erhöht. Dieser zusätzliche Schwefel könne eventuell in die Kathode integriert werden und somit die Energiedichte drastisch steigern.

Als erstes wurde Dimethyldisulfid (DMDS) in einer LiS-Zelle mit einer SPAN-Kathode als Lösemittelkomponente im Elektrolyten eingesetzt. DMDS konnte bereits von *Chen* et al. als Lösemittel in LiS-Zellen eingesetzt werden. Dabei zeigte dieses eine elektrochemische Aktivität (spezifische theoretische Kapazität $C_{sp} = 570 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Damit das DMDS elektrochemisch erreichbar wird, musste dieses, wie in Schema 8, zuvor mit Schwefel reagieren.^[87]



Schema 8: Mögliche Aktivierung von DMDS durch Schwefel und die anschließende elektrochemische Reaktion.^[87]

Diese Reaktion kann auch mit Poly(sulfiden) gestartet werden. Das DMDS könnte hierbei die gebildeten und gelösten Poly(sulfide) aufbrechen und wieder elektrochemisch erreichbar machen. Dies hätte den Vorteil, dass der Kapazitätsverlust zwischen dem Initialzyklus und den weiteren Zyklen verkleinert werden könnte. Zusätzlich könnten weitere elektrochemisch aktive Komponenten in die Zelle eingebracht werden und somit die Energiedichte der Zelle gesteigert werden. Zum Überprüfen des Konzeptes wurden Zellen mit Faser-basiertem SPAN und einem Elektrolyten bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) gebaut und mit 1C, 2C, 3C und 4C geladen und entladen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt.^[88]

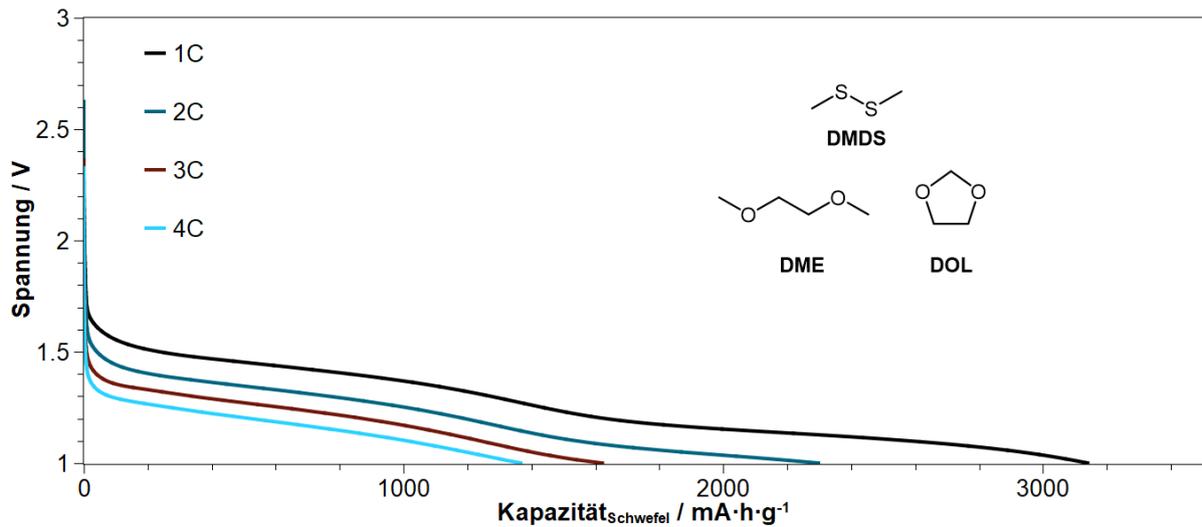


Abbildung 71: Entladekurven einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2); 1C, 2C, 3C und 4C; 3 - 1 V.

In den Initialzyklen konnte eine sehr hohe Kapazität ($3140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C) beobachtet werden, dabei wurde die Kapazität ausschließlich auf den Schwefel in der Kathode bezogen. Bei hohen C-Raten konnten immer noch hohe Kapazitäten in den Initialzyklen erreicht werden. Diese befanden sich bei bis zu 3C über dem theoretischen Maximum von $C_{\text{sp}} = 1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Zellen brachen jedoch nach wenigen Zyklen zusammen und konnten nicht mehr geladen oder entladen werden. Entweder wurde, wie beschrieben, die Lithiumanode angegriffen^[59] oder das Aktivmaterial aus der Kathode gelöst. Diese Vorgänge wurden im Weiteren untersucht.

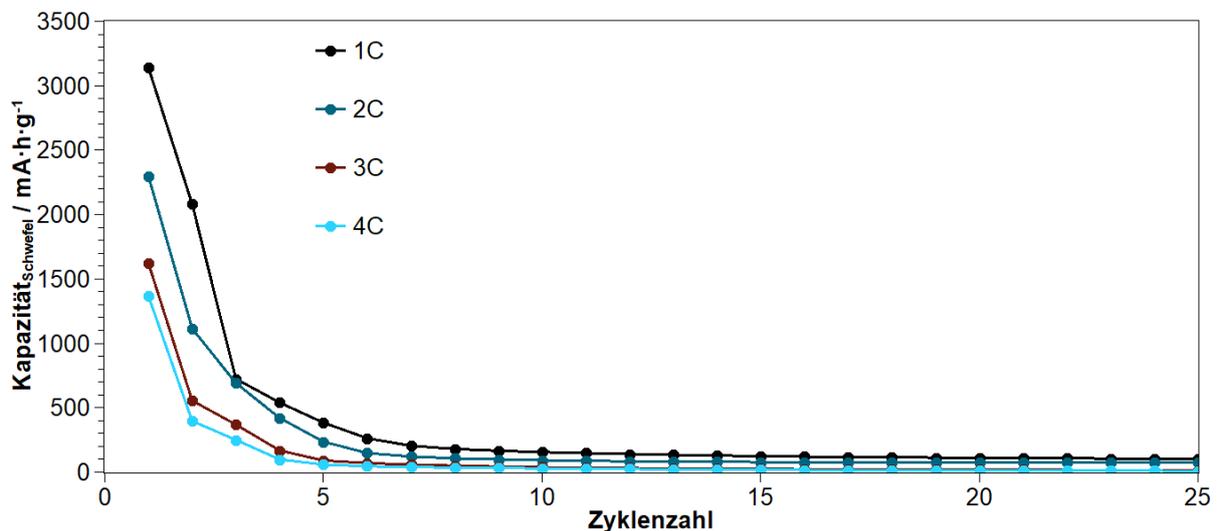


Abbildung 72: Zyklenbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2); 1C, 2C, 3C und 4C; 3 - 1 V.

Zum Schutz der Anode kann Lithiumnitrat verwendet werden, welches eine SEI-ähnliche Schutzschicht auf der Anode ausbilden kann. Hierzu wurden 0.1M LiNO_3 zu einem Elektrolyten aus 1M $\text{Li}[\text{TFSI}]$ Elektrolyt in DME/DOL/DMDS (1:1:2) gegeben.^[89-91] Durch die Zugabe von Lithiumnitrat musste die Entladeschlussspannung auf 1.6 V angehoben werden. Dadurch konnte jedoch nicht der gewünschte Effekt erzielt werden, da der größte Kapazitätsgewinn einer SPAN-Kathode unterhalb von 1.6 V erzielt wird (Abbildung 71).

Zum Schutz der Kathode und für eine bessere Zyklenbeständigkeit wurde FEC als Zusatz verwendet. Um den Einfluss von FEC auf die Zyklenbeständigkeit einer DMDS-basierten Zelle untersuchen zu können, wurde ein Elektrolyt bestehend aus 1M $\text{Li}[\text{TFSI}]$ in FEC/DOL/DMDS (1:1:2) verwendet. Dieser wurde mit einer Faser-SPAN Kathode gezykelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 und Abbildung 74 dargestellt.

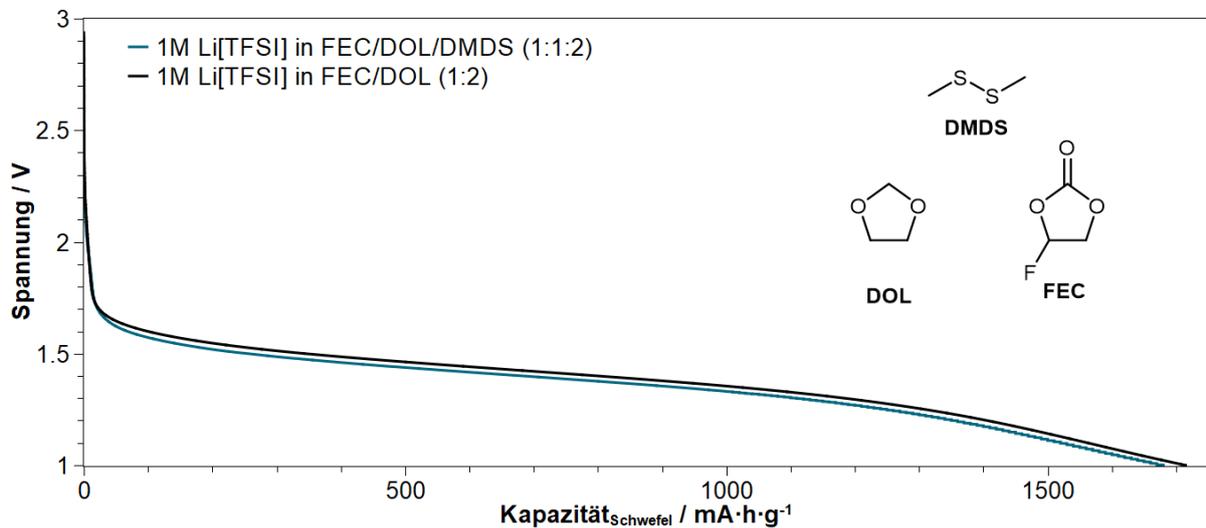


Abbildung 73: Initiale Entladekurven einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M $\text{Li}[\text{TFSI}]$ in FEC/DOL/DMDS (1:1:2) und 1M $\text{Li}[\text{TFSI}]$ in FEC/DOL (2:1); 0.5C; 3 - 1 V.

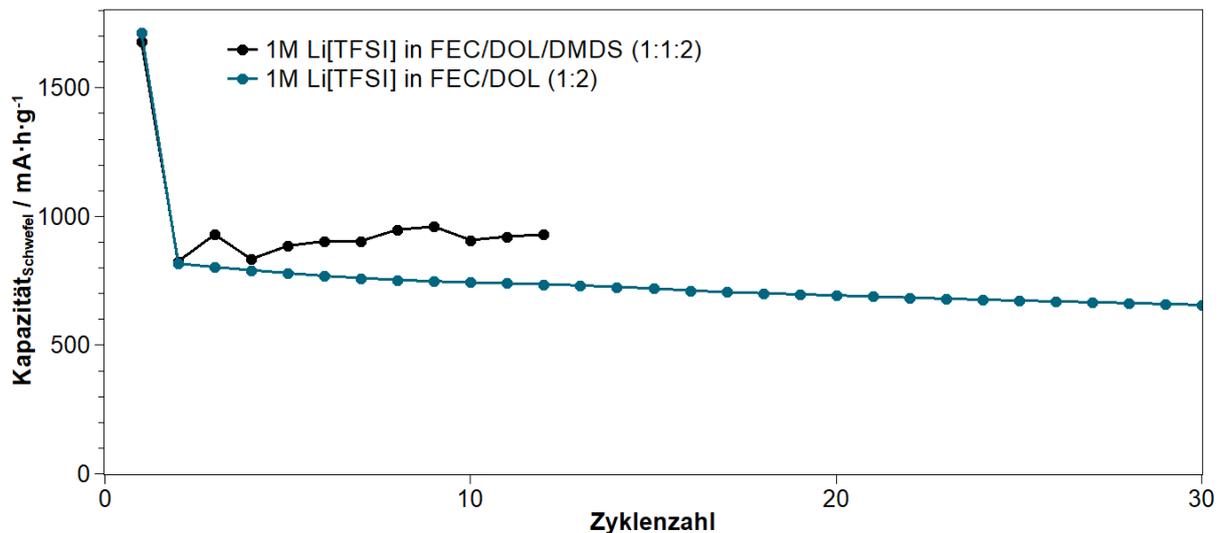


Abbildung 74: Zyklusstabilität einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in FEC/DOL/DMDS (1:1:2) und 1M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 0.5C; 3 - 1 V.

Wie aus den Messungen erkenntlich war, besaß DMDS in Kombination mit einem hohen FEC-Anteil fast keinen Einfluss auf eine SPAN-Zelle. Die Verläufe der Initialentladungen waren in beiden Fällen nahezu deckungsgleich. In den weiteren Zyklen konnte nur ein kleiner Kapazitätsgewinn festgestellt werden. Im Initialzyklus wurden langkettige Poly(sulfide) herausgelöst und gingen irreversibel verloren. Im gleichen Schritt wurde mithilfe des FEC eine Schutzschicht auf der Anode gebildet, welche die kurzkettingen Poly(sulfide) in den weiteren Zyklen zurückhielt und somit für eine gute Zyklenbeständigkeit sorgt.^[1] Zum Aktivieren des DMDS müssten Schwefelspezies in Lösung vorliegen. Nur die Poly(sulfide), welche im Initialschritt in Lösung gebracht wurden, konnten durch das DMDS elektrochemisch erreicht werden. Weitere Poly(sulfide) gingen nicht in Lösung. Somit konnten diese Versuche als ein weiterer Beweis angesehen werden, dass der Poly(sulfid)-Shuttle durch Zugabe von FEC in den Elektrolyten verhindert werden konnte. Da FEC in Anwesenheit von DMDS weiterhin eine SEI-ähnliche Schutzschicht bildete, wurde der Anteil von DMDS im Elektrolyten variiert. Beim Entladen einer SPAN-Kathode sank die Entladekapazität des Initialzyklus von zuvor ca. $1500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ auf im zweiten Zyklus ca. $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Diese Differenz wurde auf das irreversible Herauslösen langkettiger Poly(sulfide) zurückgeführt. Um diese wieder elektrochemisch erreichbar zu machen, wurde eine geringe Menge DMDS zugesetzt. Diese wurde auf die Schwefelmenge in der Kathode abgestimmt. In einer SPAN-Kathode mit 12 mm Durchmesser und einer Nassfilmdicke von $200 \mu\text{m}$ befanden sich maximal 0.7 mg Schwefel. Der Kapazitätsverlust betrug demnach 34 %. Somit wurde von 0.26 mg Schwefel in Form langkettiger Poly(sulfide) ausgegangen. Dies entsprach 0.008 mmol an langkettigen Poly(sulfiden). Um diese reversibel erreichbar zu machen, reichte eine geringe Menge an DMDS in einem guten Elektrolyten, um die langkettigen Poly(sulfide) eventuell wieder in die Kathode integrieren zu können. Dies würde 0.08 mg DMDS pro Kathode mit 42 % Schwefel im Aktivmaterial und einem Durchmesser von 12 mm bedeuten.

Um diese Theorie zu untersuchen, wurde ein Elektrolyte mit 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) mit 10 vol-% DMDS mit einer Faser-SPAN-Kathode bei 1C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 und Abbildung 76 aufgeführt.

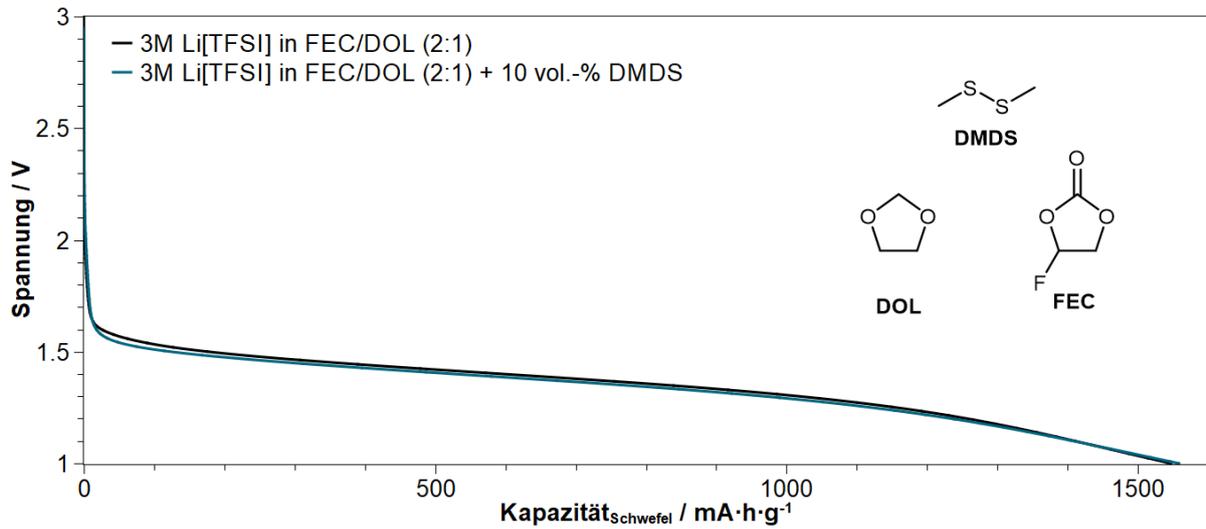


Abbildung 75: Initialentladung einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL/ (2:1) und 1M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) + 10 vol.-% DMDS; 1C; 3 - 1 V.

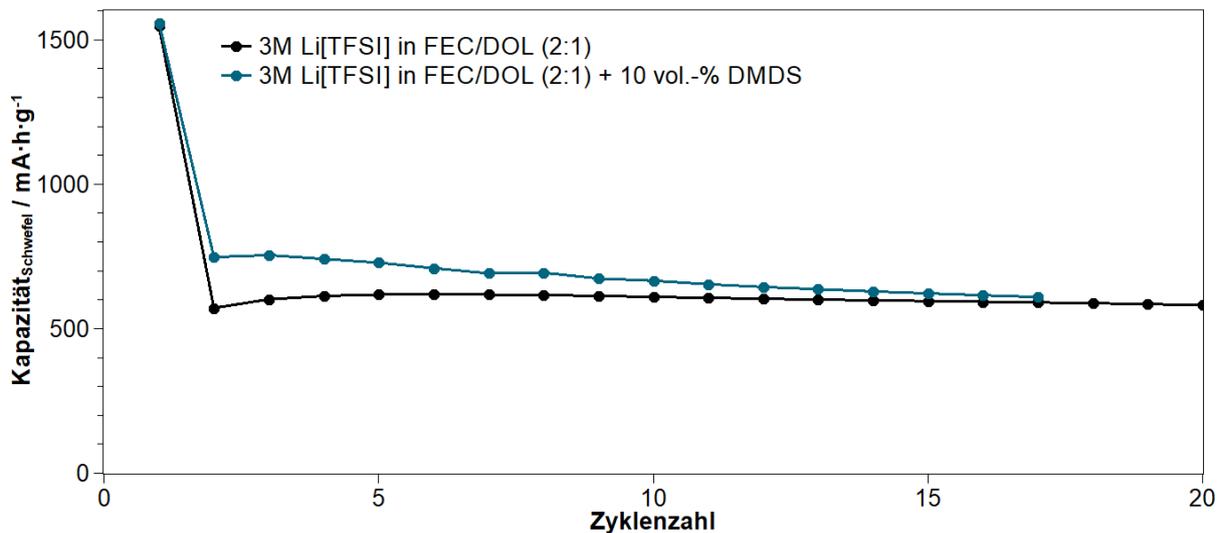


Abbildung 76: Zyklusbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 3M Li[TFSI] in FEC/DOL/ (1:1) und 1M Li[TFSI] in FEC/DOL (1:1) + 10 vol.-% DMDS; 1C; 3 - 1 V.

Das Verwenden von FEC konnte die Zyklusbeständigkeit deutlich steigern. Der geringe Anteil an DMDS in Kombination mit FEC/DOL (2:1) konnte jedoch noch nicht den gewünschten Effekt erzielen. Es konnten keine höheren Kapazitäten erreicht werden als mit einem reinen FEC-basierten Elektrolyten erreicht wurden.

5.4.2 Dimethyltrisulfid als elektrochemisch aktives Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen

Dimethyltrisulfid (DMTS) ist eine elektrochemisch aktive Flüssigkeit mit einer spezifischen theoretischen Kapazität von $C_{sp} = 850 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.^[86] Ähnlich dem Dimethyldisulfid (DMDS) kann dieses als Bestandteil des Elektrolyten verwendet werden, um die Energiedichte einer Zelle zu steigern.^[87] Aus vorausgegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Kapazität einer Zelle bezogen auf den Schwefel in der Kathode durch die Zugabe von DMDS deutlich gesteigert werden konnte. Dieser Vorgang war jedoch nicht zyklenstabil. Aufgrund der geringeren Dissoziationsenergie von DMTS ($45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) gegenüber DMDS ($70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[86] wurde dieses mit einem Volumenanteil von 50 % mit einem Standardelektrolyten bestehend aus DME/DOL (1:1) in einer Zelle verwendet.^[79,81,84,86] In Abbildung 77 wird ein Organotrissulfid-haltiger Elektrolyt bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) mit einem Referenzelektrolyten^[1] bestehend aus 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) im initialen Entladeschritt bei 1 - 4C in Kombination mit einer Faser-SPAN-Kathode^[1,23,74,92] verglichen. Die Kapazität bezogen auf den Schwefel in der Kathode konnte durch das Verwenden des DMTS-haltigen Elektrolyten vervierfacht werden.^[88,93]

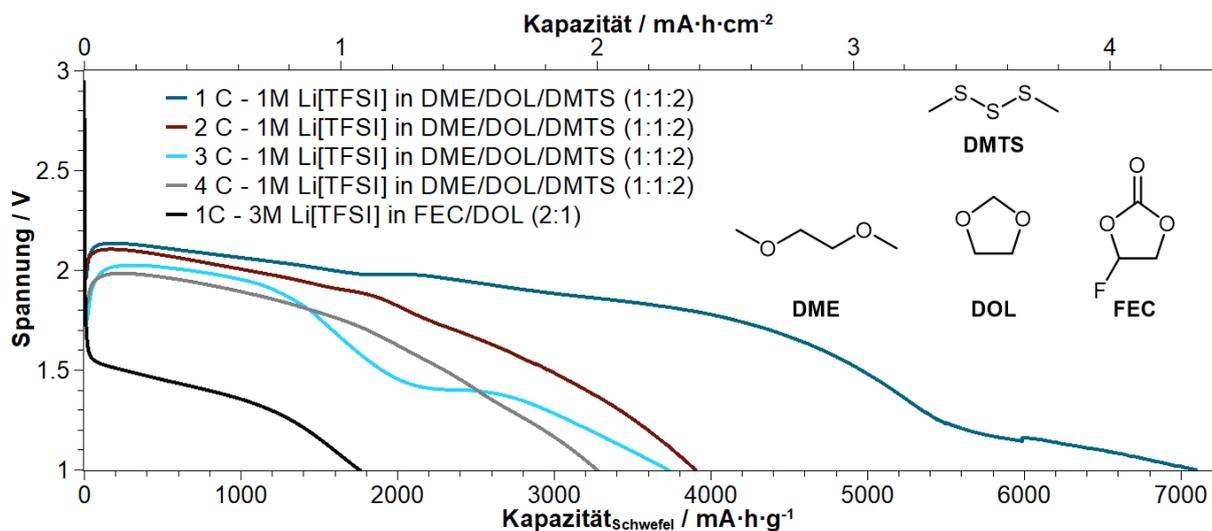


Abbildung 77: Initialentladung einer Kathode Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); 1 - 4C; 3 - 1 V.

Es konnten zunächst hohe Initialkapazitäten beobachtet werden. Auch die Zyklenbeständigkeit, besonders bei hohen Strömen war mit DMTS gegeben. Dies kann in Abbildung 78 erkannt werden.

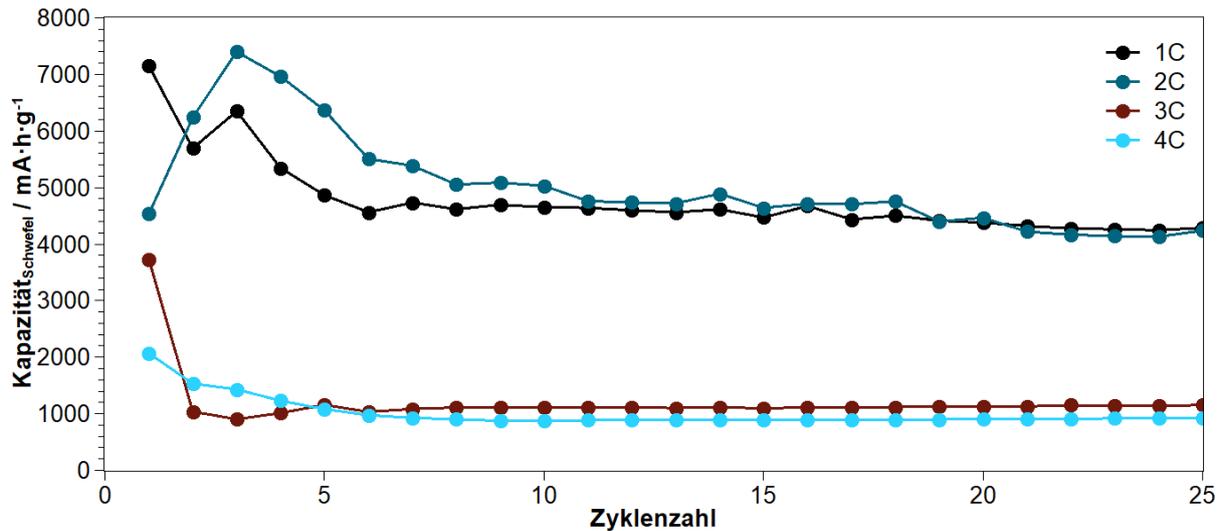


Abbildung 78: Zyklenbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 3 - 1 V.

Im Gegensatz zu DMDS war der deutliche Kapazitätsgewinn bezogen auf den Schwefel in der Kathode auch über mehrere Zyklen deutlich erkennbar. Bei den Messungen mit 1C konnten reversible Kapazitäten von über $4500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden. Selbst bei 3C oder 4C konnte eine reversible Entladekapazität von $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ beobachtet werden. Wurden wie in Abbildung 79 der Spannungsverlauf während der Ladung beobachtet, konnte erkannt werden, dass die Ladeentspannung von $U = 3 \text{ V}$ nicht erreicht wurde. Deshalb beendete der Prüfplan erst nach $t = 10 \text{ h}$ das Laden. In dieser Zeit konnten parasitäre Ströme, welche einen Zersetzungsprozess des Elektrolyten darstellen, beobachtet werden. Weil der Prüfplan nur über ein Zeitkriterium abschaltete und aufgrund der auftretenden Zersetzungsspannungen, wurden nur schlechte Coulomb-Effizienzen (ca. 30 %), das heißt eine schlechte Stromausbeute zwischen Laden und Entladen, erreicht.

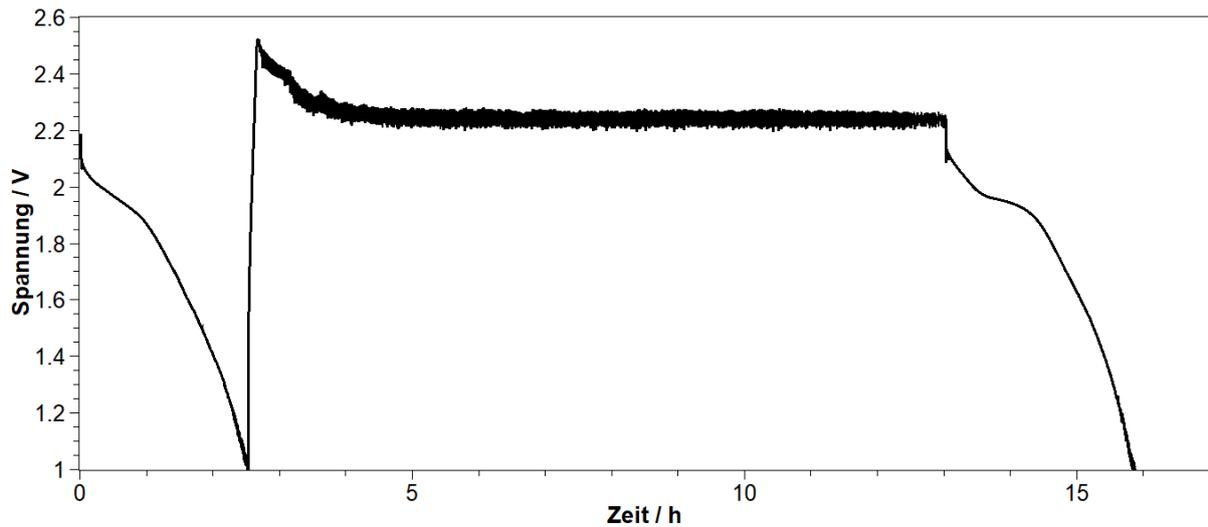


Abbildung 79: Lade-Entladeprofil einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 3 - 1 V.

Um den Einfluss von DMTS weiter zu untersuchen und um die Zusammensetzung des Elektrolyten weiter zu optimieren, wurde zuerst der Anteil von DMTS im Elektrolyten variiert. Durch diese Variation am DMTS-Anteil, sollte die Coulomb-Effizienz verbessert werden. Es wurden Elektrolyten bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:0.5), 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:1) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 80 dargestellt.

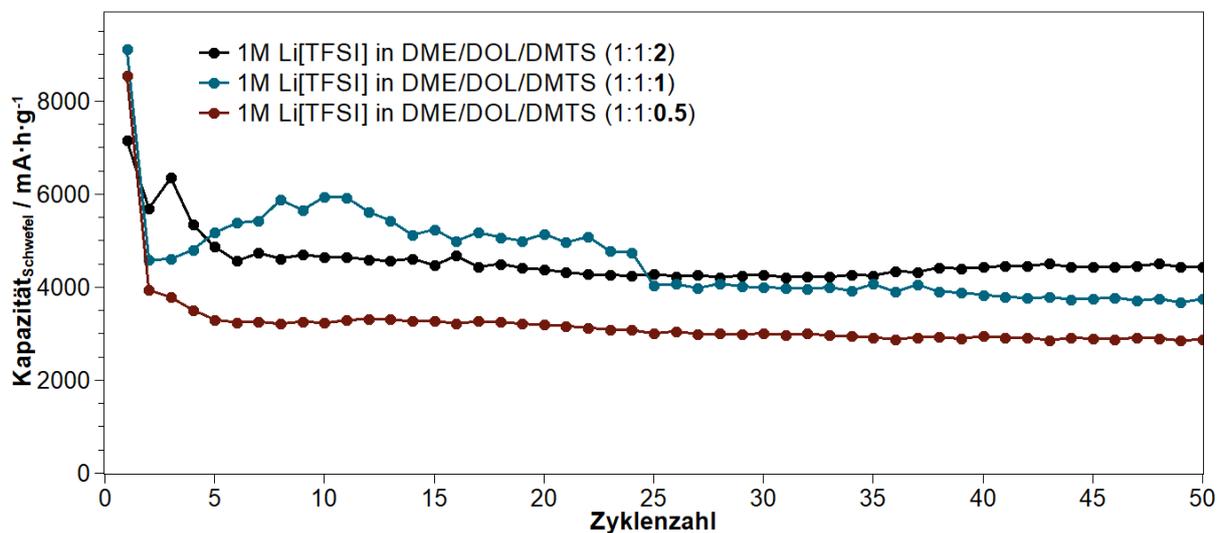


Abbildung 80: Zyklenbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:0.5), 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:1) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 3 - 1 V.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil an DMTS im Elektrolyten einen starken Einfluss auf die gewonnene Kapazität hatte. Je höher der Anteil an DMTS, desto größer war die erreichte Kapazität. Das im Elektrolyten enthaltene DMTS konnte vermutlich nur an der Oberfläche der Kathode reagieren und somit die Kapazität erhöhen. Je höher der DMTS-Anteil im Elektrolyten, desto größer war die Konzentration und die Wahrscheinlichkeit, dass DMTS an der Kathode reagiert. Im Anschluss wurde die Leitsalzkonzentration variiert. Vorausgegangene Untersuchungen zeigten eine Erhöhung der Zyklenbeständigkeit durch das Verwenden eines höheren Leitsalzanteils.^[1,4,5] Es wurden 1M Li[TFSI] und 3M Li[TFSI] verwendet. Dabei konnte in Abbildung 81 festgestellt werden, dass eine höhere Leitsalzkonzentration die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten herabsetzt. Die hohe Leitsalzkonzentration konnte nur schwer in den verwendeten Flüssigkeiten gelöst werden, da Li[TFSI] nicht in DMTS gelöst werden konnte. Somit musste der hohe DMTS-Anteil und die hohe Li[TFSI]-Konzentration in DME und DOL gelöst werden. Dies gelang mit dem hohen Leitsalzanteil nicht und setzte somit die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit hohem Li[TFSI]-Anteil herab.

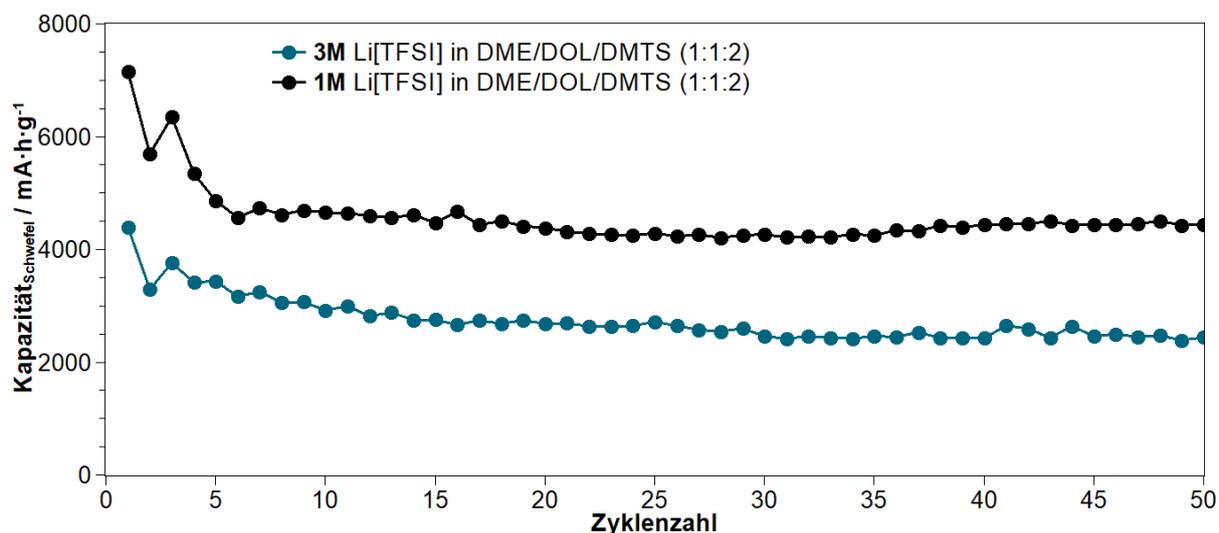


Abbildung 81: Zyklusbeständigkeit einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (39 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) und 3M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 3 - 1 V.

Ein Zyklovoltogramm wurde in Abbildung 82 aufgenommen, um die in einer DMTS/SPAN-Zelle ablaufenden Reaktionen weiter untersuchen zu können. Hierbei konnte eine Zersetzung des Elektrolyten ab einer Spannung von $U = 2.4 \text{ V}$ analog zu Abbildung 79 erkannt werden. Unterhalb von $U = 2.4 \text{ V}$ können zwei Signale bei $U = 2.1 \text{ V}$ und $U = 1.3 \text{ V}$ erkannt werden. Diese deuteten auf eine Aktivität der Schwefelspezies im SPAN ($U = 1.3 \text{ V}$)^[6,52,27] und auf eine Aktivität von kurzkettigen (LiS_xLi ; $1 \leq x \leq 4$) ($U = 2.1 \text{ V}$)^[50,27,52] Poly(sulfiden) hin.

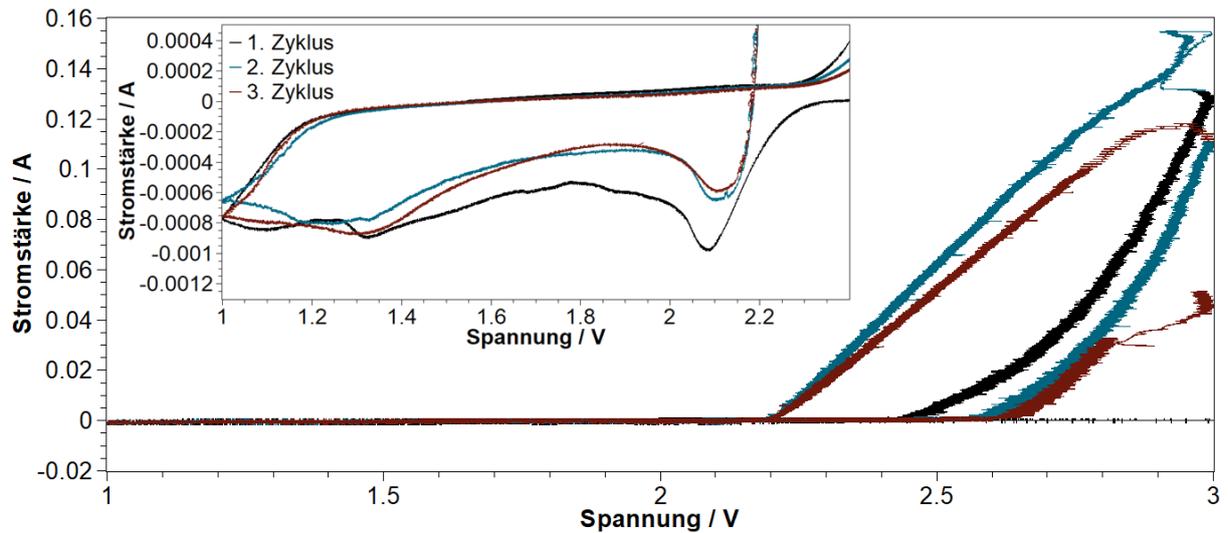


Abbildung 82: Zychovoltogramm einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 3 - 1 V.

Aus diesem Grund wurde in allen weiteren Messungen die Ladeendspannung von zuvor $U = 3 \text{ V}$ auf $U = 2,4 \text{ V}$ gesenkt, um den Elektrolyten nicht zu zersetzen.^[93] Dies schien die Zyklenstabilität der Zellen zu erhöhen. In Abbildung 83 kann erkannt werden, dass nun die elektrochemische Reaktion auch für hohe Ströme reversibel war. So konnten bei 2C Nach 600 Zyklen noch $1800 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $0,8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Bei 0,5C wurden nach 200 Zyklen noch $3500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $2,1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$.

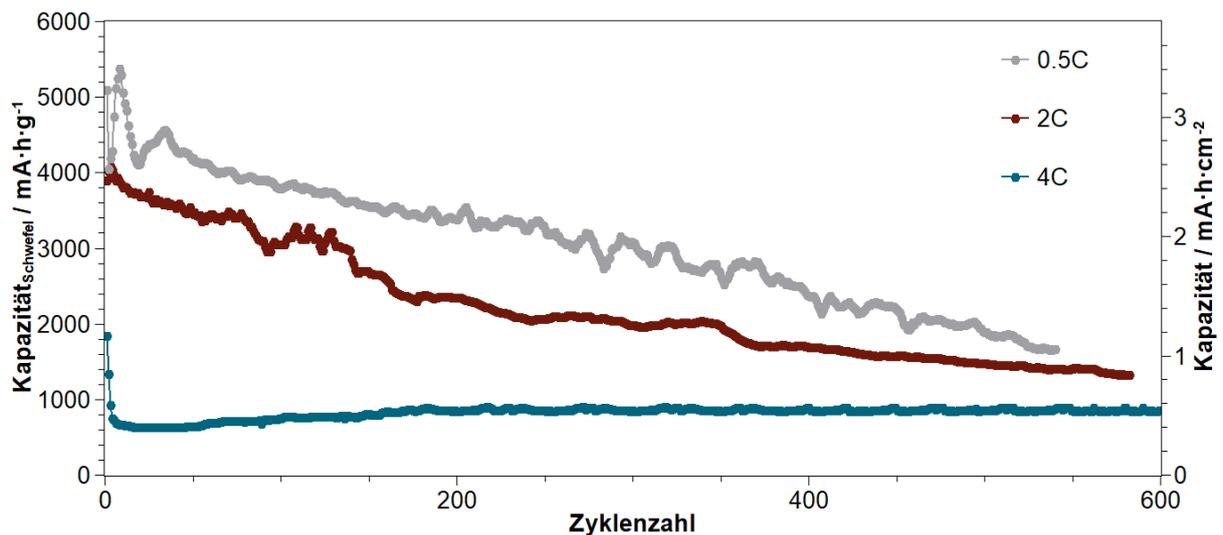


Abbildung 83: Zyklusstabilität einer Kathode Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 2,4 - 1 V.

Um die Energiedichte der Zelle weiter zu erhöhen, wurde die Elektrolytmenge angepasst. Es wurden bisher $V = 510 \mu\text{L}$ des Elektrolyten verwendet. Die Elektrolytmenge wurde auf bis zu $V = 100 \mu\text{L}$ reduziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 84 dargestellt. Die Zelle konnte mit der geringeren Elektrolytmenge geladen und entladen werden. Jedoch waren die erreichten Kapazitäten etwas geringer. Durch den geringeren Elektrolyt Anteil konnte jedoch insgesamt die Energiedichte einer großen Zelle aufgrund des geringeren Gewichtes (weniger Elektrolyt) erhöht werden. Im Folgenden wurden nur noch $75 \mu\text{L}$ Elektrolyt pro Zelle verwendet.

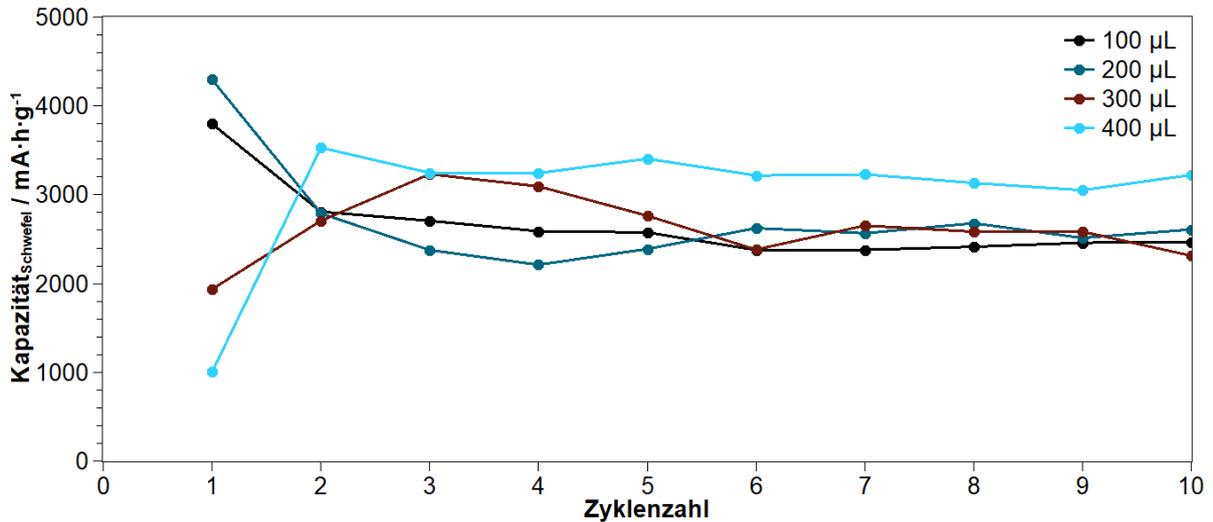


Abbildung 84: Zyklenstabilität einer Kathode bei unterschiedlicher Elektrolytmenge Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

Zusätzlich konnte wie in Abbildung 26 in Abschnitt 5.1 die Schichtdicke der Kathode erhöht werden. Mit dem dort verwendeten FEC-basierten Elektrolyten konnte die Kapazität bezogen auf die Oberfläche mit doppelter Schichtdicke auch verdoppelt werden. Dies wurde zur Kapazitätserhöhung einer DMTS/SPAN Hybridzelle ebenfalls mit einem DMTS-basierten Elektrolyten bei 0.2 C und 0.5 C in Abbildung 85 untersucht. Hierbei konnte erkannt werden, dass sich die Kapazität bei der Verwendung eines DMTS-basierten Elektrolyten mit doppelter Schichtdicke ebenfalls verdoppelte.^[93]

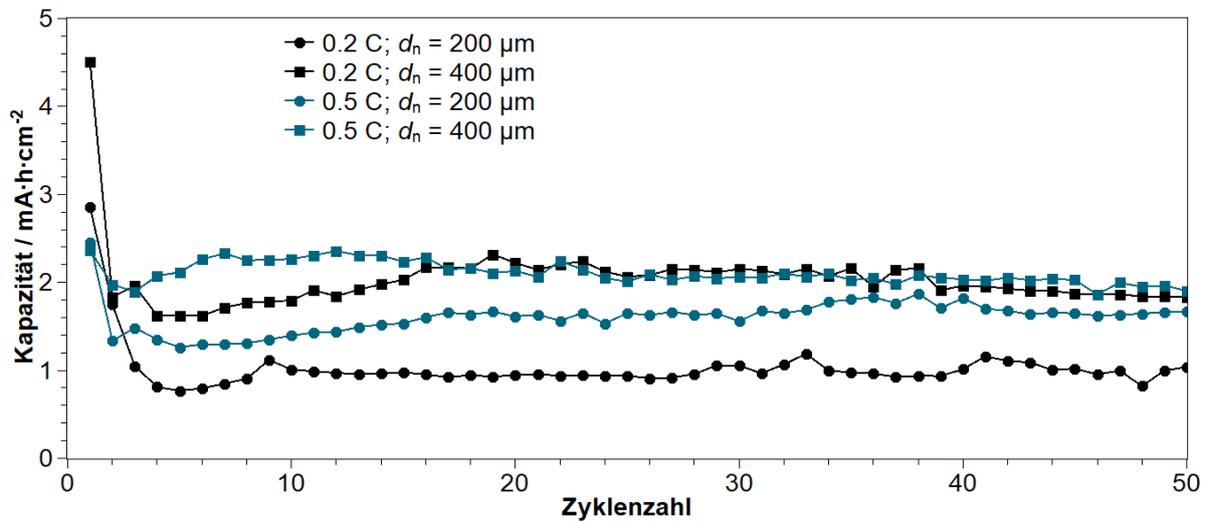


Abbildung 85: Zyklusstabilität einer Kathode mit unterschiedlicher Nassfilmdicke $d_n = 200 \mu\text{m}$ und $400 \mu\text{m}$; Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); Elektrolyt; 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 0.2C und 0.5C; 2.4 - 1 V.

Um die Zyklenbeständigkeit und Belastbarkeit einer SPAN/DMTS-Hybridzelle untersuchen zu können, wurde ein Belastungstest durchgeführt. Bei diesem Belastungstest ausgehend von 1C bis zu 8C mit jeweils 5 Zyklen pro C-Rate, dargestellt in Abbildung 87, konnte bei jeder C-Rate eine höhere Kapazität erreicht werden als mit einer Referenzzelle mit einem FEC-basierten Elektrolyten (3M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2)).

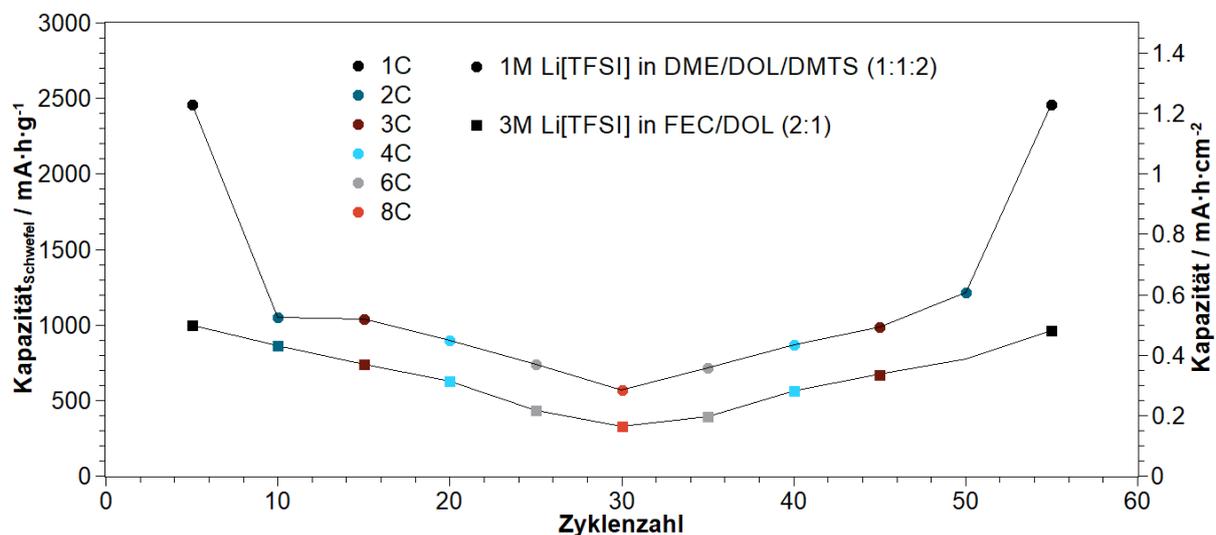


Abbildung 86: Belastungstest einer Kathode Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) und 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1); 1 - 8C; 2.4 - 1 V.

Wie in Abbildung 87 erkennbar, konnte die volle Kapazität nach 700 Zyklen bei 1C wieder erreicht werden. Auch bei 8 C konnte nach 700 Zyklen noch eine Kapazität von $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $0.15 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ und bei 1C noch $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $1.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Die DMTS-basierte Zelle konnte den Kapazitäts- und Energiedichtengewinn auch bei hoher Belastung über viele Zyklen aufrechterhalten.

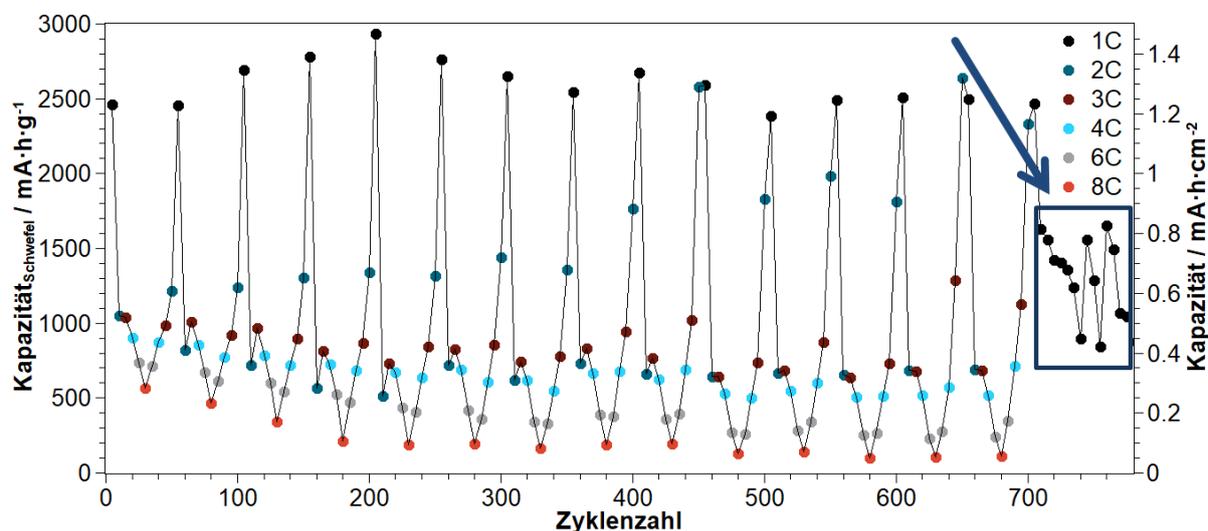


Abbildung 87: Belastungstest einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1 - 8C; 2.4 - 1 V.

Wurde der Belastungstest wie in Abbildung 87 nach 700 Zyklen weiter mit 1C gezykelt, konnte zunächst weiterhin eine relativ hohe Kapazität ($1500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) beobachtet werden. Jedoch gab es einen schnellen Abfall der Kapazität und eine im Folgenden sprunghafte Zu- bzw. Abnahmen der Entladekapazitäten bei aufeinanderfolgenden Zyklen. Wurden wie in Abbildung 88 verschiedene Entladekurven des Belastungstestes aufgetragen, konnte anhand des Verlaufes erkannt werden, dass sich diese stark unterschieden. So war in jeder der drei beispielhaften Kurven ein Plateau zu erkennen, dessen Ausprägung sich stark unterschieden. Die Spannung sank vor dem Plateau stark ab. Sank dabei die Spannung unter $U = 1 \text{ V}$, welche die Entladeentspannung darstellt, wurde der Zyklus beendet. Dies erklärte die unterschiedlichen Kapazitäten. Wurde das Entladen abgebrochen, konnte im nächsten Schritt wieder besser/anders entladen werden. Dies ist in Abbildung 88 gut erkennbar. Eine Erklärung für den schnellen Spannungsabfall könnte das Entstehen einer isolierenden oder teilisolierenden Schicht aus Abbauprodukten/Zwischenprodukten auf der Elektrodenoberfläche sein.

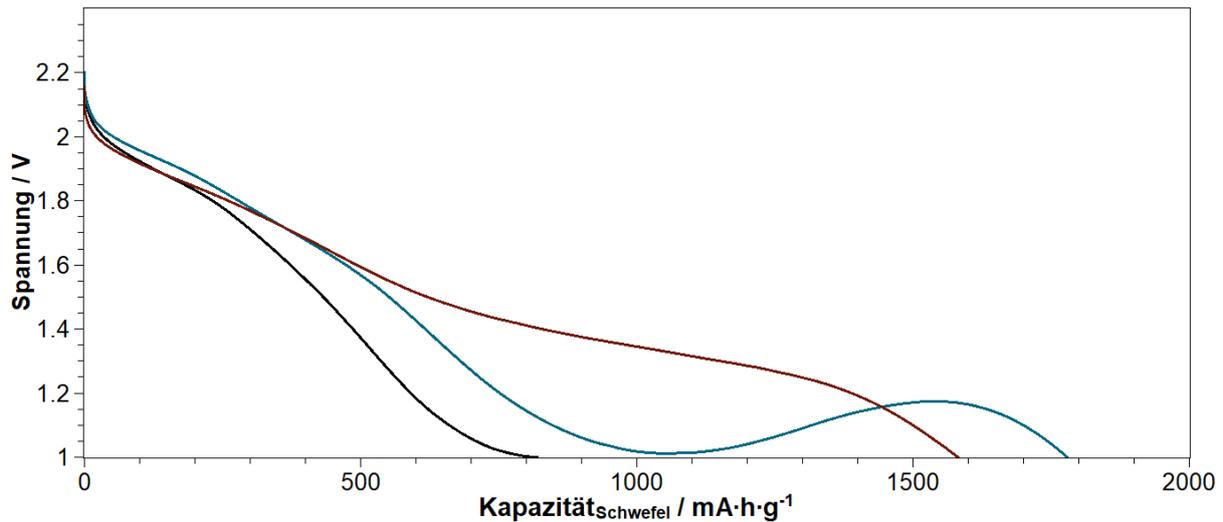


Abbildung 88: Verschiedene Entladekurven nach 700 Zyklen bei 1C; Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 2.4 - 1 V.

In Abbildung 89 kann anhand der Nyquist-Auftragung einer nach jedem Entladezyklus aufgenommenen Impedanzmessung einer DMTS-basierten Zelle erkannt werden, dass sich sehr schnell eine neue Phasengrenze in der Zelle bildete. Dies konnte durch einen neuen Halbkreis in der Nyquist-Auftragung mit einem sehr hohen Widerstand ($Z_{\text{Re}} = 800 \Omega$) erkannt werden. Die Phase wurde immer dichter und könnte für den schnellen Potentialabfall bei einer fortschreitenden isolierenden Eigenschaft verantwortlich sein.

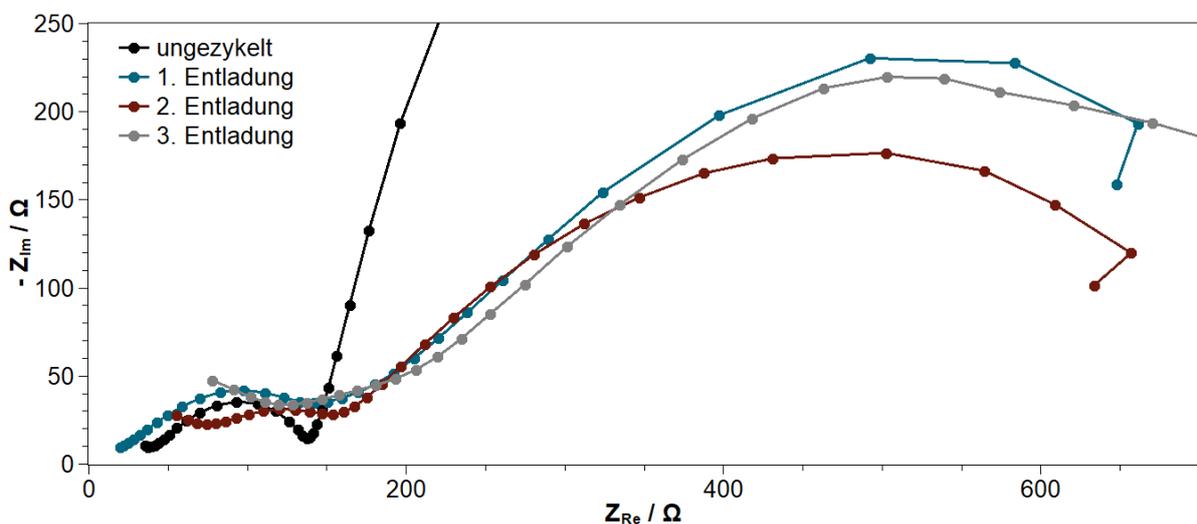
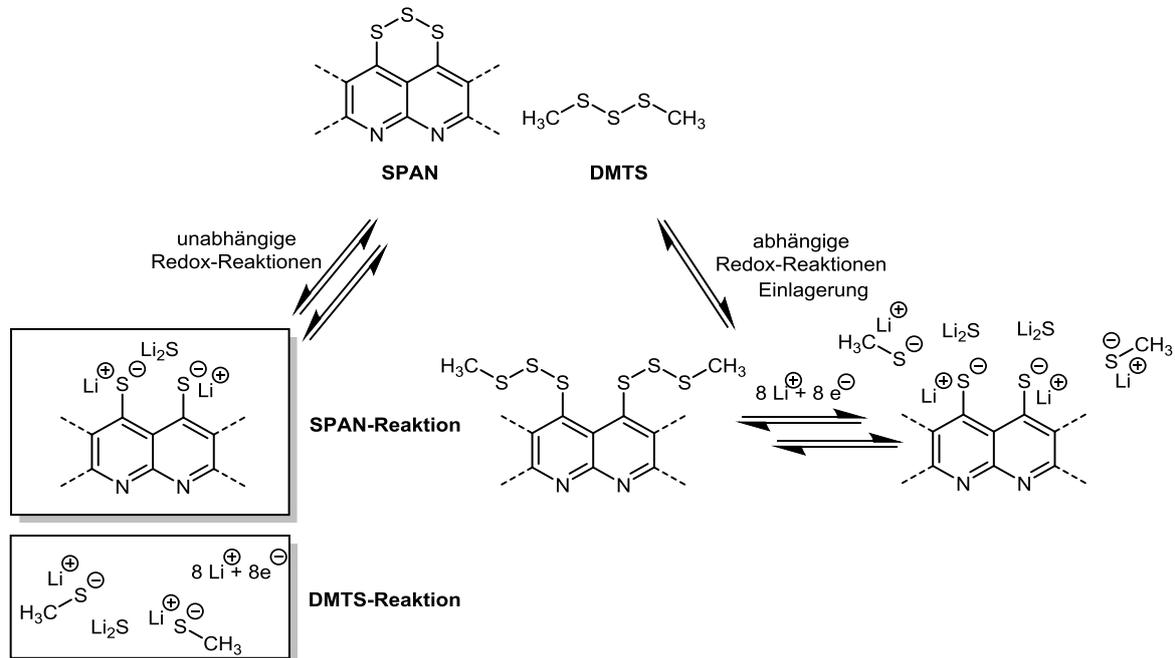


Abbildung 89: Nyquist-Auftragung von Impedanzmessungen nach jeder Entladung einer gezykelten Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 0.5C; 2.4 - 1 V; Impedanz galvanostatisch 100 kHz - 0.01 Hz.^[93]

Um die ablaufenden Prozesse in einer DMTS-basierten Zelle besser verstehen zu können, sollte der Mechanismus der ablaufenden Reaktionen verstanden werden. Die Erhöhung der Kapazität durch DMTS könnte über zwei verschiedene Mechanismen ablaufen. Diese sind in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Mögliche ablaufende Mechanismen in einer DMTS-basierten Zelle.^[93]

Zum Ersten wäre ein unabhängiger Mechanismus denkbar. Bei diesem laufen die elektrochemisch aktiven Reaktionen des DMTS^[86] und die der SPAN-Kathode^[27] parallel und unabhängig voneinander ab. Durch beide Reaktionen könnte die Kapazität in der Zelle deutlich erhöht werden, da eine flüssige Kathode und eine feste Kathode parallel zur Kapazität der Zelle beitragen. Denkbar wäre jedoch auch ein kombinierter Mechanismus, bei dem während der Reaktion die Schwefelketten des DMTS in die Schwefelketten des SPAN eingebunden werden und somit der Schwefelgehalt in der Kathode erhöht wird. Beim Entladen entstehen Andockstellen für den Schwefel, welche im Ladeschritt wieder angesprochen werden können. Hierbei könnte das DMTS in die SPAN-Struktur integriert werden. Die Schwefelbeladung in der Kathode würde hierbei steigen. Auch eine Kombination aus beiden Mechanismen wäre denkbar, bei dem ein Teil des DMTS in die Kathode eingebaut wird und ein anderer Teil unabhängig an der leitenden Oberfläche der Kathode reagiert.

Einen Hinweis auf den ablaufenden Mechanismus lieferte das Verhalten der Zyklen des DMTS-basierten Elektrolyten mit einer SPAN-Kathode und einer Kathode basierend auf eingelagertem elementarem Schwefel in eine poröse, auf aktiviertem Kohlenstoff-basierte Faser (ACF).^[27,52] Der Vergleich in Abbildung 90 zeigte deutlich, dass der DMTS-basierter Elektrolyt in Kombination mit SPAN eine deutlich höhere Kapazität aufwies. Dies deutete auf eine Wechselwirkung zwischen DMTS und SPAN hin.^[27,52] In Kombination mit SPAN konnte ein DMTS-basierter Elektrolyt mit 1C im 20. Zyklus eine Oberflächenkapazität von $2.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einer Kapazität bezogen auf den Schwefel in der Kathode von $4100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreichen, wohingegen in Kombination mit ACF-Fasern nur $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ oder $700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht werden konnten.

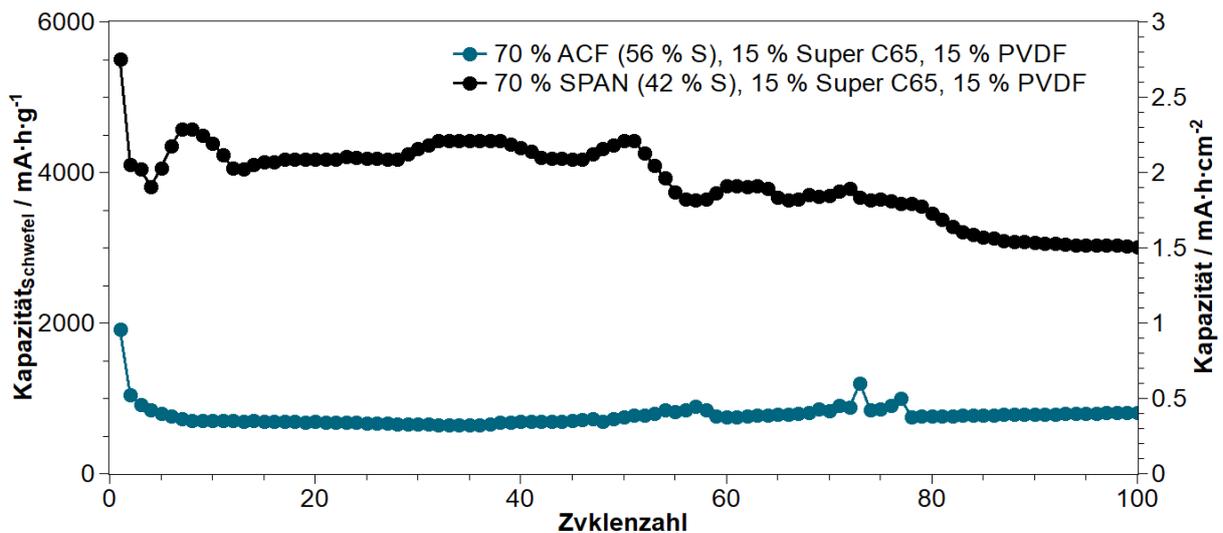


Abbildung 90: Zyklusstabilität einer Kathode mit unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$ (70 % ACF (56 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.^[27,52,93]

Zum Klären der ablaufenden Reaktionen wurden SPAN/DMTS-Zellen mit einer Nassfilmdicke $d_n = 400 \mu\text{m}$ gebaut. Diese wurden über 10 Zyklen zyklisch gealtert (ZA). Am Schluss wurde die Zelle entweder wieder geladen (gel) oder im entladenen (el) Zustand belassen. Eine gleiche Zelle wurde für die gleiche Zeit des Zyklus (10 Tage) kalendarisch gealtert (KA). Die Zellen wurden nach der Alterung unter Argonatmosphäre geöffnet. Die Elektroden wurden jeweils zweimal mit DOL gespült um Elektrolytreste zu entfernen. Die Separatoren wurden wie gefunden weiter verwendet. Ein Separator ist beispielhaft in Abbildung 91 gezeigt. Die gelbe Färbung ließ auf eine Bildung von Poly(sulfiden) und/oder elementarem Schwefel schließen.



Abbildung 91: Ein gezykletter Separator einer DMTS/SPAN-basierten Zelle. Die Gelbfärbung weist auf die Bildung von Schwefel oder Poly(sulfiden) hin.^[93]

Um die Gelbfärbung des Separators erklären zu können, wurden Ramanmessungen von Roland Krisp Zenn^[93,94] an diesem vorgenommen. Es konnte, wie aus Abbildung 92 ersichtlich, elementarer Schwefel als auch Lithiumsulfid und kurzkettige Organosulfide (DMDS; DMTS) auf einem kalendarisch gealterten und einer zyklisch gealterten Separator gefunden werden. Dies deutete auf eine Disproportionierung des DMTS in Anwesenheit von Lithium hin. Es schien kein Stromfluss benötigt zu werden, um die Reaktion zu initialisieren.

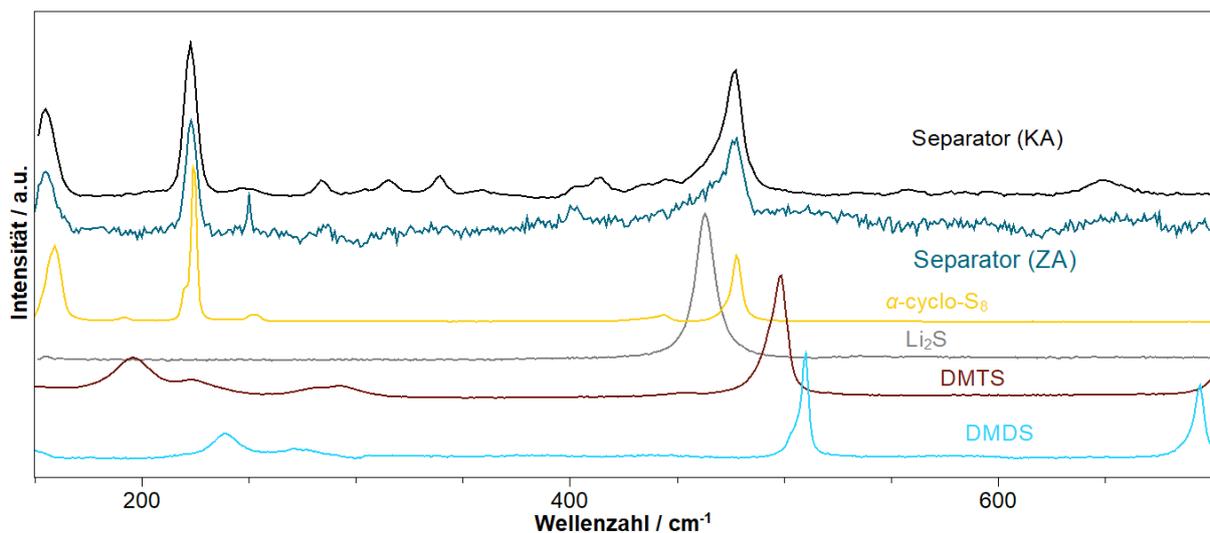


Abbildung 92: Raman (633 nm) eines zyklisch gealterten (ZA) Separators und eines kalendarisch gealterten (KA) Separators verglichen mit den berechneten Spektren von Lithiumsulfid, DMTS, DMDS und α -cyclo-Schwefel.^[93,94]

Raman Messungen einer frischen und einer gezykelten Kathode (Abbildung 93) zeigten, dass die gefundene Struktur des SPANs^[1] nach dem Zyklus erhalten blieb. Elementarer Schwefel konnte nicht auf der Kathodenoberfläche gefunden werden. Jedoch könnte sich Lithiumsulfid (480 cm^{-1}) auf der Kathodenoberfläche angelagert haben.

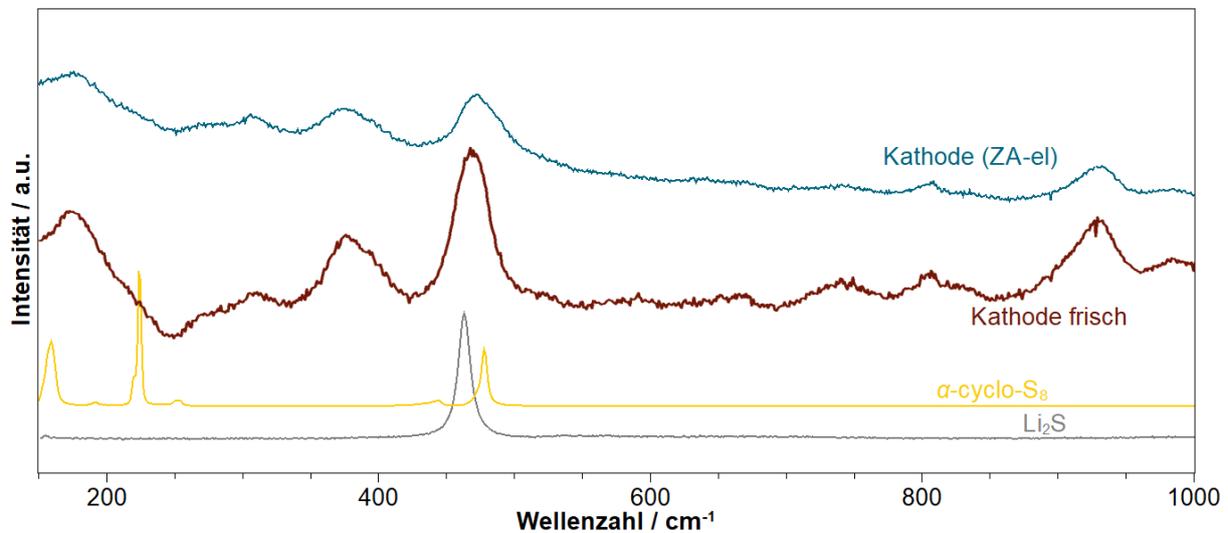


Abbildung 93: Raman (633 nm) einer frischen und einer gezykelten Kathode verglichen mit den berechneten Spektren von Lithiumsulfid und α -cyclo-Schwefel.^[93,94]

Zum Überprüfen dieser Vermutung wurden Röntgenpulverdiffraktionsmessungen (XRPD) von Roland Zenn^[93,94] an den gealterten Kathoden aufgenommen. Eine Kathode war nach dem Zyklen geladen, eine ander entladen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 94 dargestellt. Auf beiden Kathoden konnte deutlich die Bildung von kristallinem Lithiumsulfid erkannt werden. Elementarer Schwefel in kristaliner Form konnte nicht auf der Kathodenoberfläche gefunden werden.

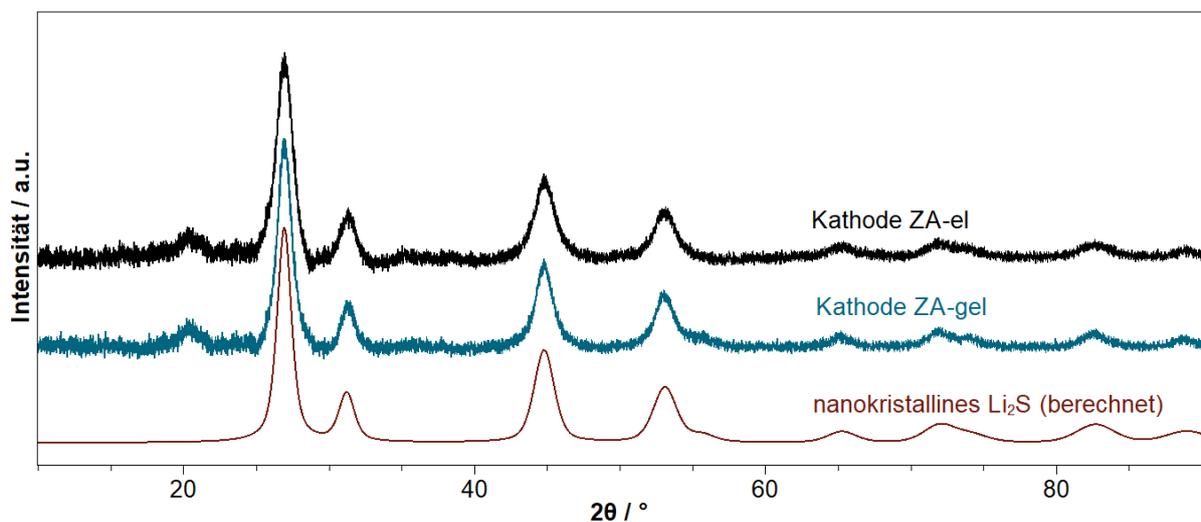


Abbildung 94: XRPD (Cu-K α 1, 20 h) einer zyklisch gealterten und entladenen und einer zyklisch gealterten und geladenen Kathode.^[93,94]

Des Weiteren wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen (XPS) von Roland Zenn^[93,94] (F 1s; C 1s und S 2p) der Kathode, Anode und des Separators, zyklisch gealtert geladen (ZA-gel), zyklisch gealtert entladen (ZA-el) und kalendarisch gealtert (KA) durchgeführt. Die Ergebnisse der XPS-Messungen sind in Abbildung 95 aufgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt und miteinander verglichen.

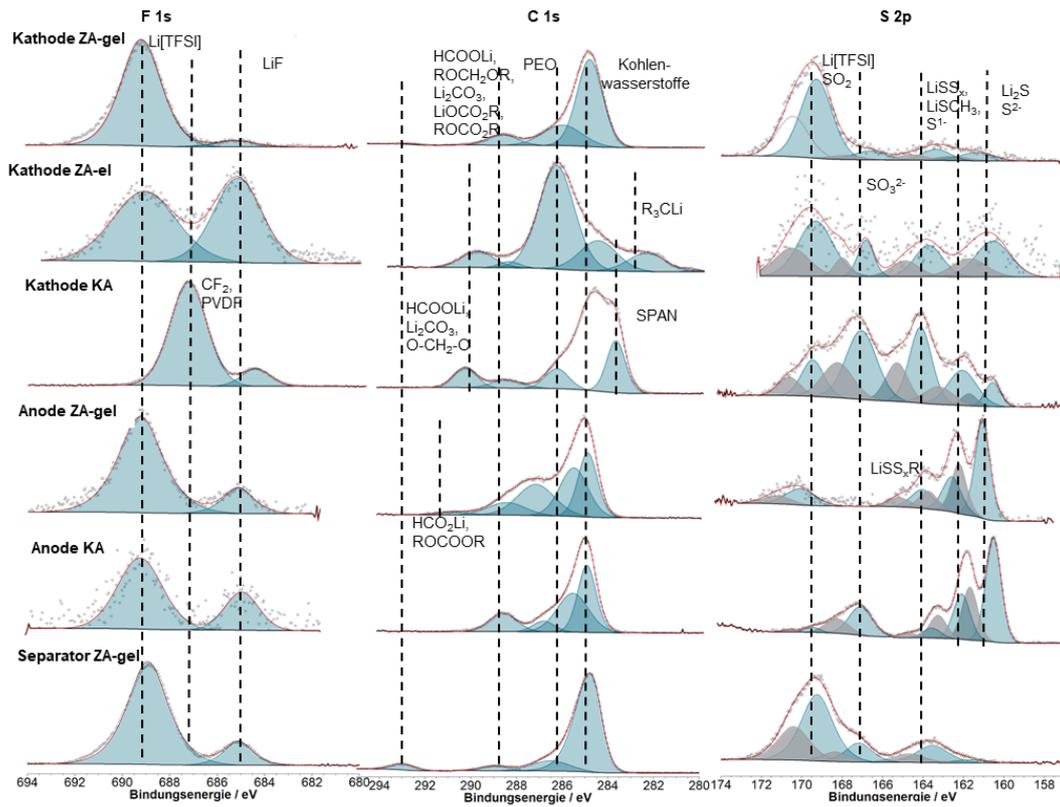


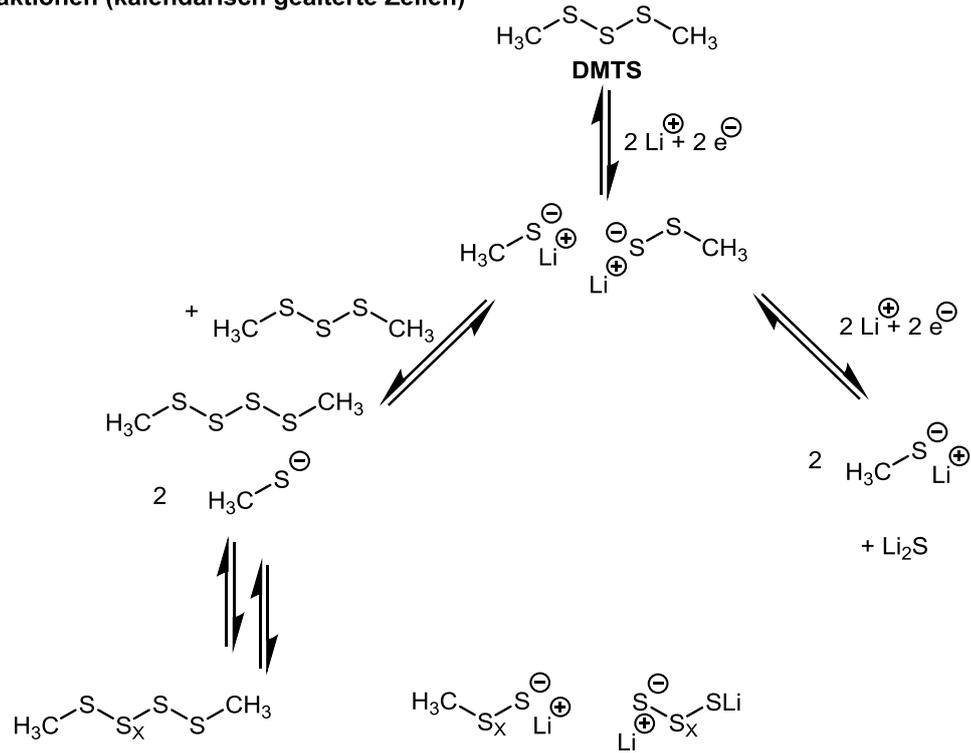
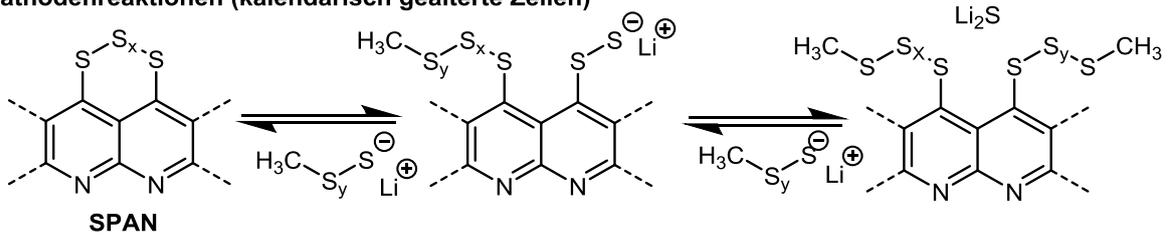
Abbildung 95: XPS-Messungen F 1s; C 1s, S 2p der Kathode, Anode und des Separators, zyklisch geladert geladen (ZA-gel), zyklisch geladert entladen (ZA-el) und kalendarisch geladert (KA).^[93,94]

Tabelle 10: Über XPS gefundene Komponenten auf den Zellbestandteilen zyklisch geladert geladen (ZA-gel), zyklisch geladert entladen (ZA-el) und kalendarisch geladert (KA).^[93,94]

Komponente	KA		ZA			
	Anode	Kathode	Anode (gel)	Kathode (gel)	Kathode (el)	Separator (gel)
LiF	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Li[TFSI] & Abbauprodukte	(✓)	✗	✓	✓	✓	✓
Kohlenwasserstoffe	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Poly(ether) (PEO-ähnlich)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HCOOLi, ROCH ₂ OR, Li ₂ CO ₃ , LiOCO ₂ R, ROCO ₂ R	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Li ₂ S / S ⁻²	✓	✓	✓	✓	✓	✗
Li ₂ S ₂ , LiSCH ₃ , LiSS _x SLi, Li-S-SPAN / S ⁻¹	✓	✓	✓	✓	✗	✓
LiSS _x CH ₃ , LiSS _x SLi, RSS _x SR / S ^{0/-1}	✓	✗	✓	✓	✓	✓
S ₈ / S ⁰	✗	✗	✗	✗	✗	?
-SO _x / S ^{+3/+4}	✗	✓	✗	✓	(✓)	✓
Li ₂ SO ₄ ⁻² / S ⁺⁶	✓	✓	✗	✗	✓	✗

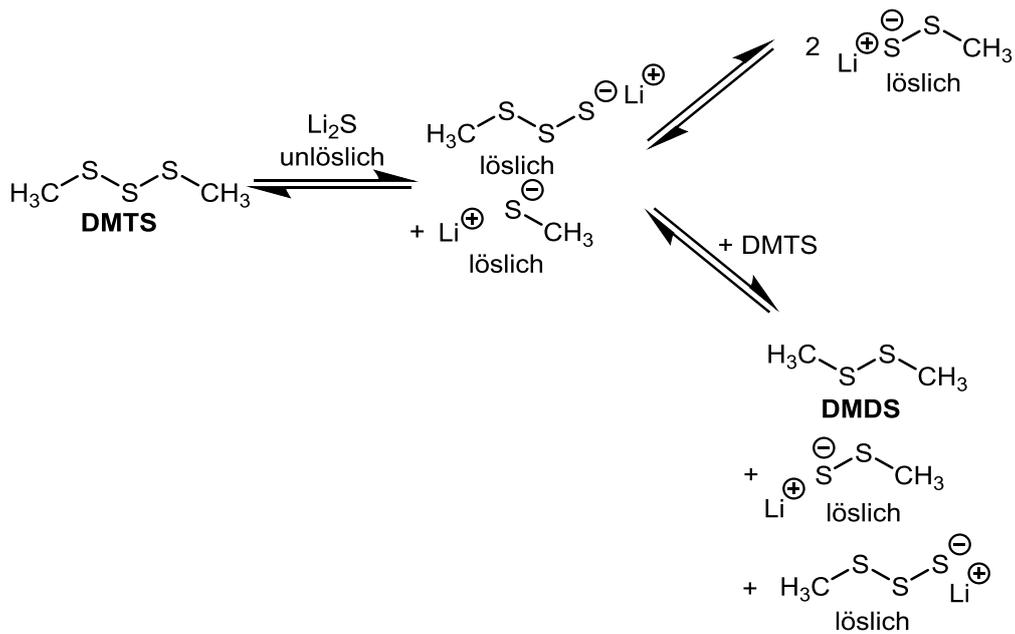
Es konnte LiF als Abbauprodukt des Leitsalzes Li[TFSI] und des Binder PVDF auf allen Zellbestandteilen nachgewiesen werden.^[95-97] Li[TFSI] und dessen Abbauprodukte wurde auf allen Zellbestandteilen mit Ausnahme der kalendarisch gealterten Kathode detektiert. Die Abbauprodukte der Lösemittel DOL und DME (Kohlenwasserstoffe, Oligo- und Poly(ether), Lithiumalkoxid, Lithiumformiat und verschiedene Carbonate) wurden auf allen Oberflächen gefunden.^[95,98-100] Auf allen Komponenten konnten schwefelhaltige Komponenten nachgewiesen werden. Diese stellten sich als Abbauprodukte des DMTS heraus. Um zu verstehen, wie diese gebildet werden, wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Wurde DMTS-basierter Elektrolyt mit lithiumhaltigen Komponenten wie Lithium, Lithiumsulfid und Lithiummethylsulfid, in Kontakt gebracht, bildete sich wie aus den NMR-Messungen in Abbildung 109 und Abbildung 110 ersichtlich DMDS (Dimethyldisulfid), DMtS (Dimethyltetrasulfid) und längerkettige Organopoly(sulfide). Die Reaktionslösung färbte sich orange. Dasselbe passierte, wie aus den NMR-Messungen in Abbildung 111 und Abbildung 112 ersichtlich, während der Reaktion in der Zelle. Sowohl in der geladenen als auch in der entladenen Zelle konnten diese Schwefelspezies nachgewiesen werden. Des Weiteren entstanden, wie die Aufnahme des Separators (Abbildung 91) und die Raman und XRPD-Messungen bestätigten, während der durch die Anwesenheit von Lithium ausgelösten Disproportionierung Schwefel und Lithiumsulfid.

Ausgehend von den bisherigen Funden konnte davon ausgegangen werden, dass der in Schema 10 vorgeschlagener Mechanismus in der Zelle abläuft. Hierbei wird das DMTS durch die Anwesenheit einer Lithiumspezies, beginnend an der Anode, disproportioniert. Es entstehen Lithiumsulfid, längerkettige Organosulfide und Methylithiumsulfide. Diese können durch den Elektrolyten an die Kathode migrieren, dort mit den Schwefelketten des SPAN reagieren und ebenfalls Lithiumsulfid bilden, welches im XPS auf der Kathode gefunden wurde. Dieses Lithiumsulfid kann nun weiteres DMTS disproportionieren.

Anodenreaktionen (kalendarisch gealterte Zellen)**Kathodenreaktionen (kalendarisch gealterte Zellen)**

Schema 10: Vorgeschlagener Mechanismus der an der Anode und Kathode ablaufenden Reaktionen während der kalendarischen Alterung.^[93]

In den vorrausgegangenen Messungen an gealterten Elektrodenbestandteilen konnte sehr viel Lithiumsulfid gefunden werden. Dieses finale Entladeprodukt kann aufgrund seiner isolierenden Eigenschaften oft nicht vollständig oxidiert werden. Das Li_2S könnte für die neu entstandene Phase, welche in Abbildung 89 in der Impedanzmessung gefunden wurde, verantwortlich sein. Das Auftreten des Lithiumsulfides auf der Anode und im Separator deutete auf eine schnelle Alterung hin. Jedoch konnte dies aufgrund der guten Zyklenbeständigkeit in Abbildung 87 nicht der Fall sein. Wie aus den NMR-Messungen erkennbar, reagierte das gebildete Lithiumsulfid mit DMTS und es entstanden lösliche Spezies. Dadurch konnte wie in Schema 11 erkennbar das gebildete Lithiumsulfid wieder elektrochemisch erreichbar werden und an der Reaktion teilnehmen.



Schema 11: Möglicher Reaktionsmechanismus der Reaktionen von DMTS mit unlöslichen Sulfidspezies.^[93]

Aufgrund der gefundenen Spezies auf den Zellbestandteilen und einem Reaktionsmechanismus wie in Schema 10 gezeigt, konnte davon ausgegangen werden, dass das DMTS in Kombination mit SPAN einen abhängigen Mechanismus analog zu Schema 9 durchlief, in welchem das DMTS mit den Schwefelketten des SPAN reagiert. Während des Entladens werden die Schwefelketten der SPAN-Struktur schrittweise direkt zu Lithiumsulfid reduziert.^[27] Dabei werden keine langkettigen Poly(sulfide) als Zwischenprodukte gebildet. Eine geladene Schwefel-Kohlenstoffbindung bleibt hierbei am SPAN-Gerüst zurück. Diese dient als Anknüpfungspunkt für die Rückreaktion des Ladens. Dabei können die gespaltenen DMTS Moleküle ebenfalls in die SPAN-Struktur eingebaut werden. Daraus resultiert die hohe Zyklenbeständigkeit der DMTS/SPAN-Hybridzelle. Messungen von DMTS mit Kathoden basierend auf elementarem Schwefel konnten diese Kapazitätserhöhung nicht erreichen (Abbildung 90). Dies unterstützt die These des vorgeschlagenen Mechanismus.

In einer DMTS/SPAN-Hybridzelle entstand in Gegenwart von verschiedenen Lithiumspezies DMDS als Nebenprodukt der Disproportionierung von DMTS (Schema 11). Wie aus vorausgegangenen Messungen mit Dimethyldisulfid (DMDS) ersichtlich, war dieses elektrochemisch nicht aktiv. Es entstand aus einer elektrochemisch aktiven Elektrolytkomponente (DMTS) nicht reaktives DMDS. DMDS entstand zu einem sehr hohen Anteil während der Reaktion. Wird einem DMTS-basierten Elektrolyten DMDS zugegeben, müsste nach dem Prinzip von Le Chatelier weniger DMDS in dieser Gleichgewichtsreaktion gebildet werden. Dies könnte die Zyklenbeständigkeit einer Zelle mit einem DMDS/DMTS-basierten Elektrolyten verbessern. In Abbildung 96 wurde eine Zelle mit einem Elektrolyten bestehend aus DME/DOL/DMDS/DMTS mit gleichen Anteilen mit einem DMDS-basierten und einem DMTS-basierten Elektrolyten verglichen.

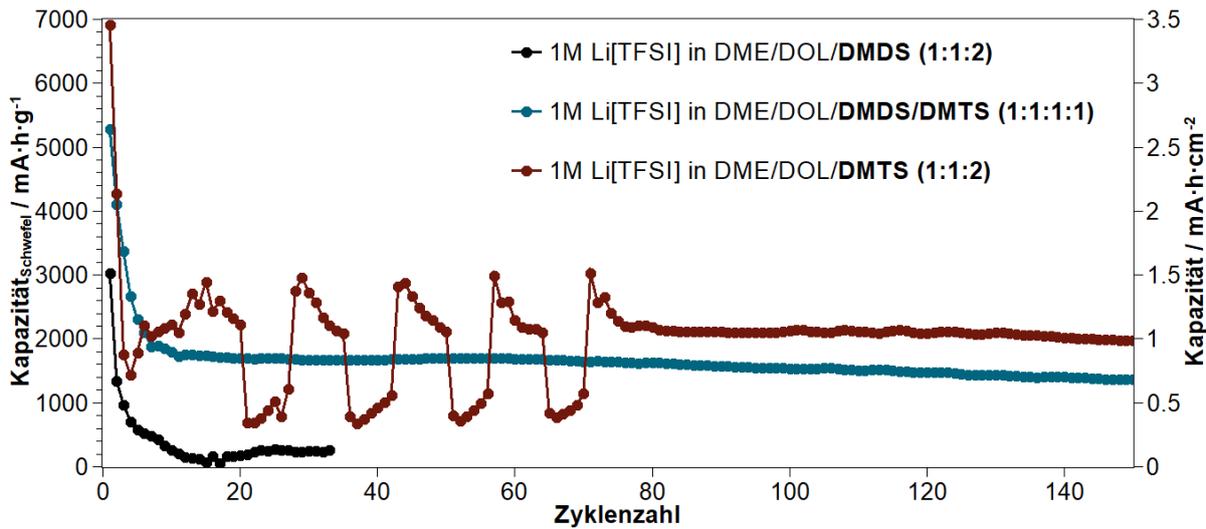


Abbildung 96: Zyklentest einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2), 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS/DMTS (1:1:1:1) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2,4 - 1 V.

Aus den Messungen konnte bestätigt werden, dass DMDS elektrochemisch inaktiv ist. Der rein DMTS-basierte Elektrolyt zeigte die höchsten Entladekapazitäten. Der Elektrolyt mit einer DMDS/DMTS-Mischung erreichte Kapazitäten ($1740 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C nach 10 Zyklen) welche höher waren als die spezifische theoretische Kapazität von Schwefel ($C_{\text{sp}} = 1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Diese Kapazitäten waren geringer als die erreichten Entladekapazitäten einer reinen DMTS-basierten Zelle ($2200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C nach 10 Zyklen). Die Zyklenbeständigkeit und die Coulomb-Effizienz (92 % nach 100 Zyklen) einer gemischten Zelle waren, wie in Abbildung 97 erkennbar, höher als bei der rein DMTS-basierten Zelle (70 % nach 100 Zyklen). Auch konnte in der DMTS-basierten Zelle zwischen Zyklus 20 und 80 eine sprunghafte Zu- und Abnahme der Entladekapazität beobachtet werden. Es könnte das Lösen und Bilden einer isolierenden Schicht auf den Elektroden für die Sprünge verantwortlich sein. Dies konnte zuvor in Abbildung 88 beobachtet werden.

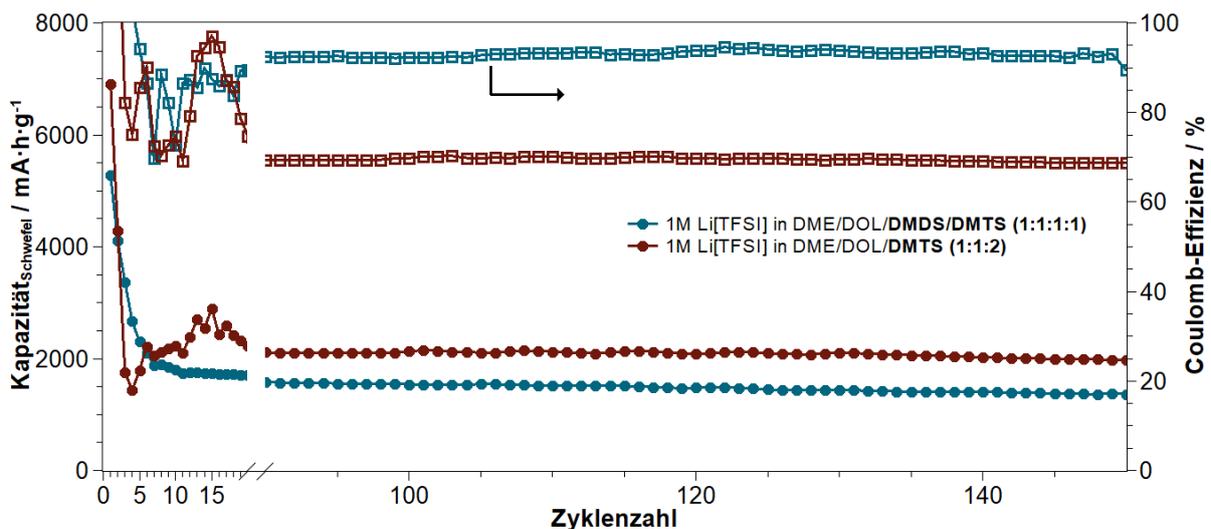


Abbildung 97: Zyklenbeständigkeit und Coulomb-Effizienz einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS/DMTS (1:1:1:1) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2,4 - 1 V.

Für eine Erklärung der einheitlicheren Entladekapazitäten der DMTS/DMDS Mischzelle, wurden in Abbildung 98 die Spannungsverläufe der Entladekurven der Initialzyklen und der 10. Zyklen der drei verschiedenen Elektrolyte verglichen.

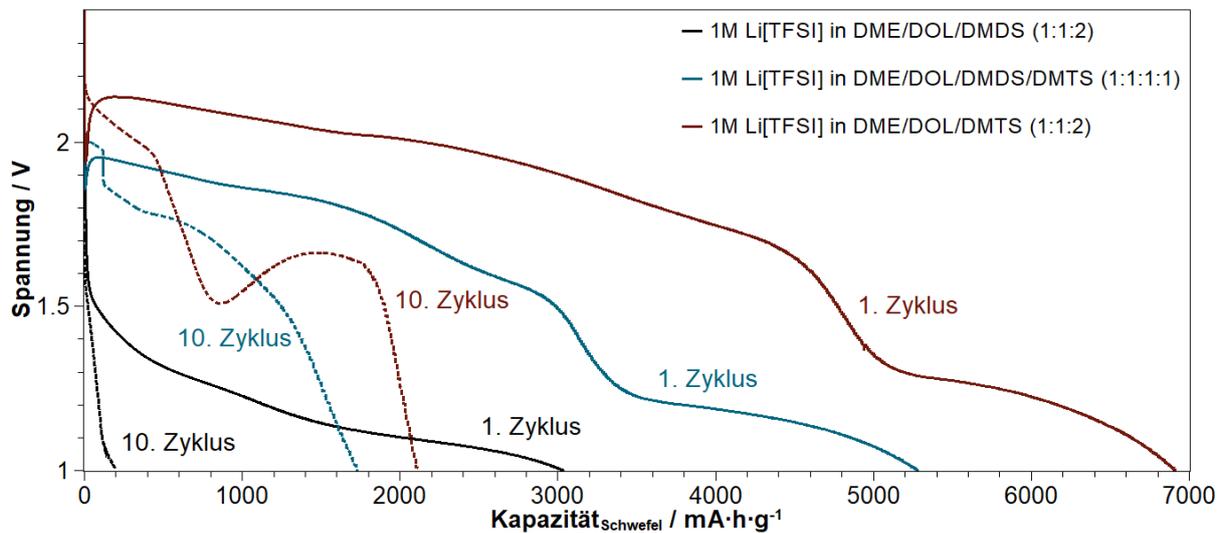


Abbildung 98: Entladekurven der 1. und 10. Zyklen einer Faser-SPAN-Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2), 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS/DMTS (1:1:1:1) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

Die Spannungsverläufe der Initialentladungen der Zellen mit DMTS beinhaltenden Elektrolyten gleichen sich sehr (Abbildung 98). Es war nicht der typische kontinuierliche Verlauf einer reinen SPAN-Kathode zu beobachten. Zusätzlich traten Plateaus zwischen 2.2 und 1.3 V auf.^[27] Hierbei wurden kurzkettige Polysulfide gespalten. DMTS mit seiner kurzen Schwefelkette könnte hierfür verantwortlich sein.^[86,93] Bei dem DMDS-basierten Elektrolyten konnte dieses Plateau nicht beobachtet werden. DMDS schien nicht in diesem Ausmaße gespalten zu werden, wie DMTS. Auf jeden Fall war dieser Vorgang nicht reversibel. Im 10. Zyklus unterscheiden sich die Spannungsverläufe der Entladung stark. Die Spannung des DMDS-basierten Elektrolyten sank schnell ab. Es konnte fast keine Entladekapazität beobachtet werden. Der Verlauf der DMTS-basierten Zelle wies ein deutliches Plateau bei 1.7 V auf. Dies deutete auf starke Aktivitäten von kurzkettigen Poly(sulfiden) hin. Durch den Zusatz von DMDS, einem Produkt dieser Reaktion, konnte das Gleichgewicht hin zu aktiven Spezies geschoben werden. Das Plateau verschwand und die Zyklenbeständigkeit der Zellreaktion stieg. Der Kurvenverlauf ähnelte dem einer SPAN-Kathode. Für weitere Untersuchungen, wurden die Elektrolyte mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte in Abbildung 113 in Abschnitt 8 erkannt werden, dass sich das DMDS in einem DMDS-basierten Elektrolyt (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2)) unter Anwesenheit von Lithium nicht disproportionieren lässt. Die Organosulfidspezies eines DMTS-basierten Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS/DMDS (1:1:1:1)) wurde hingegen in der Anwesenheit von Lithium disproportioniert. Die Disproportionierung konnte mittels ^{13}C -NMR in Abbildung 114 und Abbildung 115 in Abschnitt 8 verfolgt werden. Ausgehend von den mittels NMR beobachteten Disproportionierungen des DMTS konnte die Kapazitätserhöhung der DMTS-basierten

Zellen erklärt werden. DMDS wurde nicht gespalten. Diese Zelle zeigte nur eine schlechte elektrochemische Leistung. Wird wie in Abbildung 96 gezeigt DMDS zu einem DMTS Elektrolyten hinzugegeben, stieg die Zyklenbeständigkeit an. Im NMR-Spektrum in Abbildung 115 konnte erkannt werden, dass sich die Zusammensetzung eines DMTS/DMDS (1:1) Elektrolyten zunächst in Richtung DMDS verschob. Es entstanden des Weiteren weniger längerkettige Organosulfide (DMTtS) als bei einem rein DMTS-basierten Elektrolyten. Der Anteil an DMTS war im Vergleich zu einem DMDS/DMTS-Elektrolyten im Elektrolyten geringer. Deshalb war auch die Entladekapazität (Abbildung 96) geringer. Wurde jedoch nur ausgehend vom eingesetzten Anteil DMTS der Anteil an Reaktionsprodukten betrachtet, konnte erkannt werden, dass sich weniger DMTS in das elektrochemisch inaktive DMDS zersetzte. Es entstanden gleichzeitig weniger Nebenprodukte. Dies steigerte die Reversibilität und Effizienz der Zelle.

Tabelle 11: Prozentuale Anteile der Organosulfide der im ^{13}C -NMR vermessenen Elektrolyten 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS/DMDS (1:1:1:1) und Änderung der Zusammensetzung nach dem Versetzen mit Lithium.

	DMTS	DMTS + Li	DMDS	DMDS + Li	DMDS/DMTS	DMDS/DMTS + Li	Anteil DMTS
DMDS		36 %	100 %	100 %	55 %	64 %	34 %
DMTS	100 %	38 %			45 %	31 %	56 %
DMTtS		18 %				5 %	9 %
DMPS		8 %					

Durch Zugabe von DMDS in einen DMTS-basierten Elektrolyten konnte das Gleichgewicht in der Zelle bezogen auf den DMTS-Anteil hin zu DMDS hin verschoben werden. Somit konnte die Zyklenbeständigkeit und die Coulomb-Effizienz erhöht werden.

Das DMTS/SPAN-System birgt aufgrund der hohen Energiedichte und der einfachen, billigen und skalierbaren Synthese ein großes Potential als zukünftiger Energiespeicher. Jedoch ist die Coulomb-Effizienz des DMTS-basierten Elektrolyten noch relativ gering (55 % bei 0.2 C). Wie in Abbildung 99 erkennbar, sind gelegentlich Kapazitätsabfälle zu beobachten. Um dies zu verbessern, wurden verschieden lange Oligoether als Lösemittel verwendet.^[43] Anhand von Abbildung 99 konnte gezeigt werden, dass der Austausch von DME gegen Triethylenglykoldimethylether (triglyme) eine wesentlich bessere Coulomb-Effizienz aufwies. Gleichwohl war die erreichte Entladekapazität geringer.

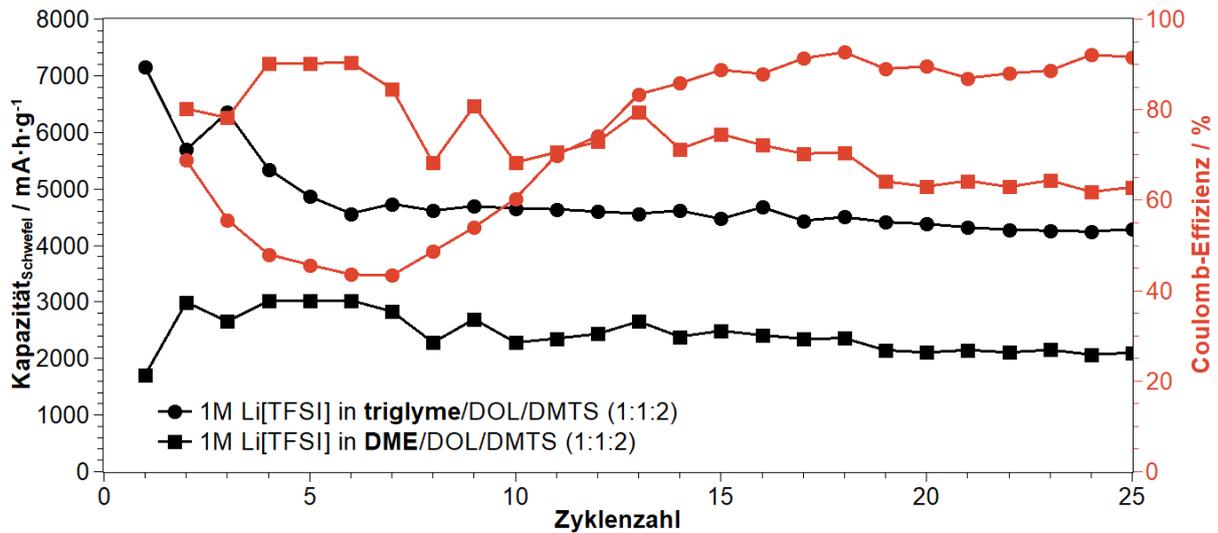


Abbildung 99: Zyklusstabilität und Coulomb-Effizienz einer (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2) und 1M Li[TFSI] in triglyme/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

Um die Abhängigkeit der Glykolkettenlänge besser verstehen zu können, wurde in Abbildung 100 DME, triglyme und Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME) als Lösemittel verwendet. DME ergab hierbei die höchsten Kapazitäten. Es war ein starker Abfall der Kapazität mit steigender Kettenlänge zu beobachten. Jedoch stieg die Coulomb-Effizienz mit steigender Glykolkette an.

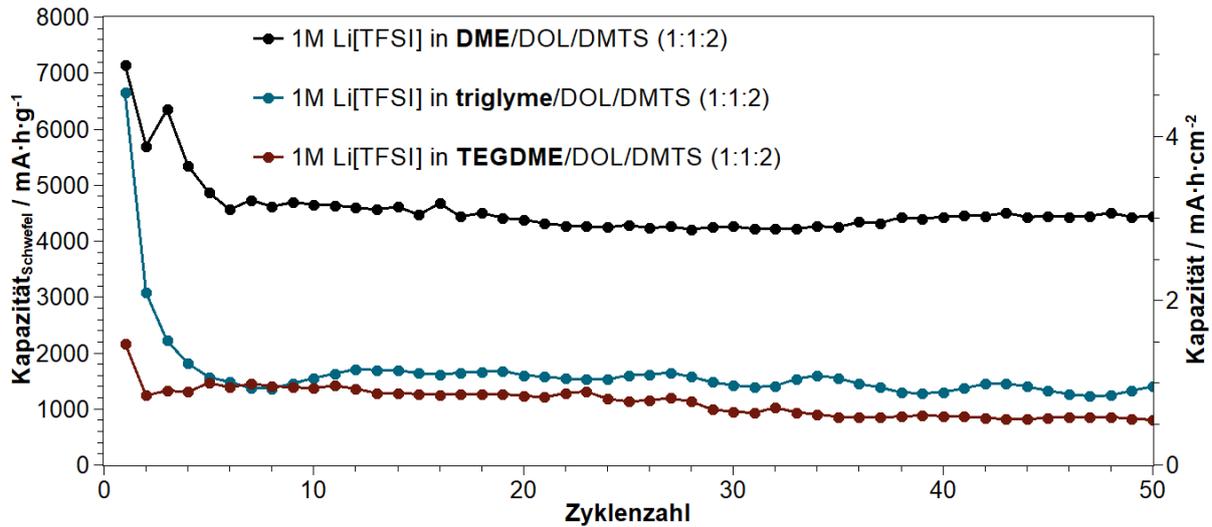


Abbildung 100: 100-Zyklusstabilität einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in TEGDME/DOL/DMTS (1:1:2), 1M Li[TFSI] in triglyme/DOL/DMTS und 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

Für weitere Untersuchungen wurden unterschiedliche Organotrithiothioether als elektrochemisch aktiver Elektrolytbestandteil verwendet. Es wurde Dipropyltrithioether (D_n PTS) untersucht. Jedoch war dieses in den bisher verwendeten Lösemittelsystemen nicht löslich und bildete eine zweite Phase. Daher wurde dieses Organosulfid nicht in einer Zelle vermessen. Diisopropyltrithioether (DiPTS) wurde, wie in Abbildung 101 gezeigt, als Ersatz für DMTS verwendet. Es konnte eine relativ hohe Initialentladung erreicht werden.

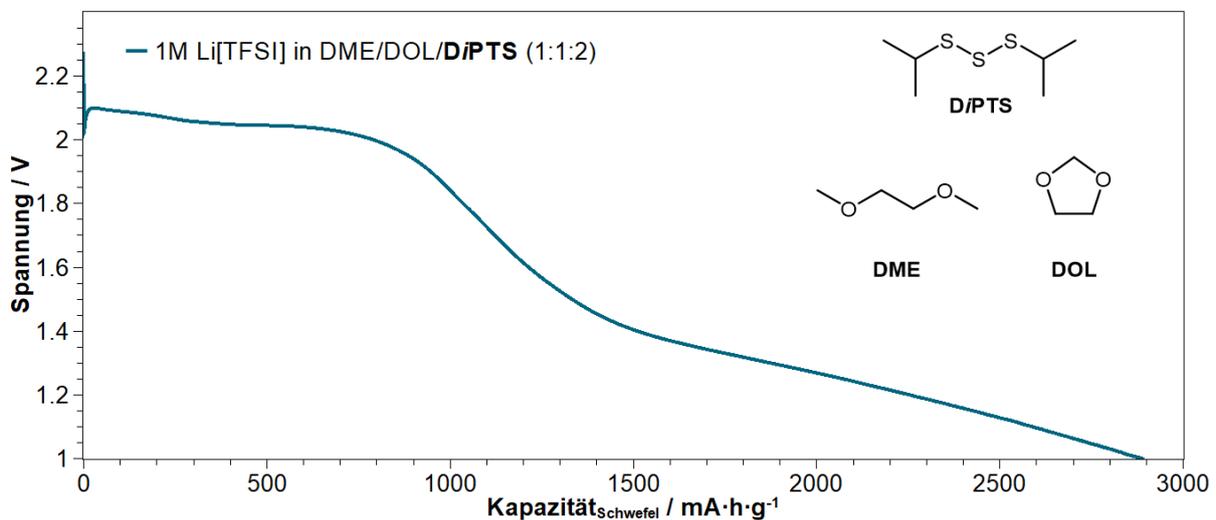


Abbildung 101: Initialentladung einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % Super C65, 15 % PVDF (SPAN:PVDF 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DiPTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

In Abbildung 102 ist gezeigt, dass dieser Vorgang reversibel ist. Die Zelle kann über mehrere Zyklen geladen bzw. entladen werden. Jedoch war die resultierende Kapazität geringer als die des Elektrolyten mit DMTS. Auch sank die durch die Zugabe von Organosulfiden erhöhte Entladekapazität nach bereits 20 Zyklen merklich ab.

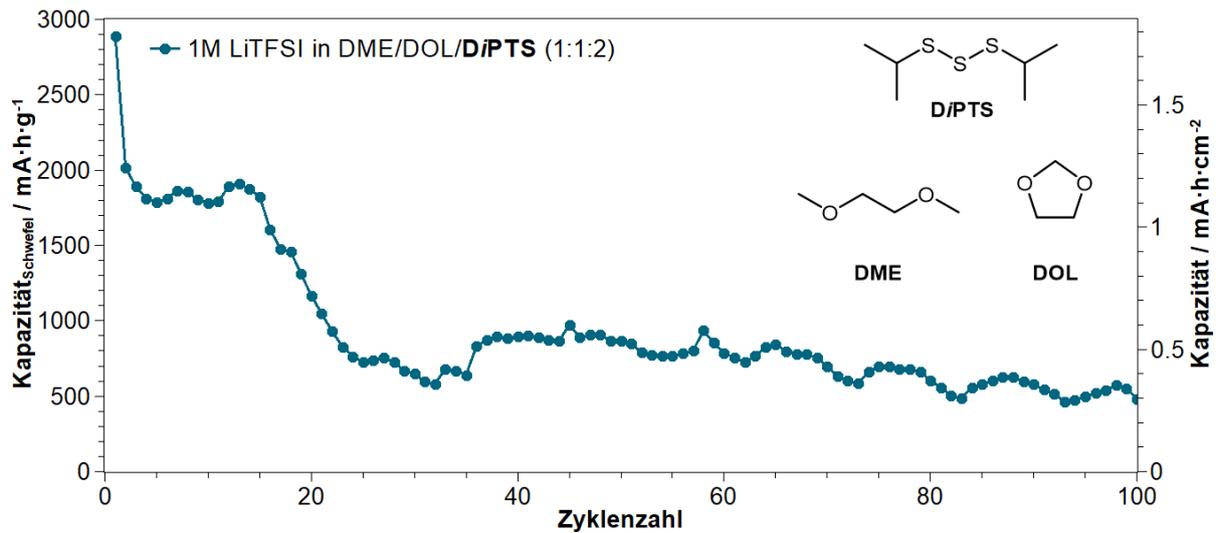


Abbildung 102 Zyklusstabilität einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/D/PTS (1:1:2); 1C; 2.4 - 1 V.

Eine weitere Möglichkeit der Einflussnahme auf die Coulomb-Effizienz war das Anpassen des Ladevorganges über die Abbruchkriterien des Prüfplanes. In Abbildung 103 ist ein beispielhaftes CC(constant current) CV(constant voltage) Ladeprofil für eine FEC-basierte Zelle gezeigt. Im CC-Schritt wird der Stromfluss konstant gehalten. Die Spannung stieg langsam auf die Ladeentspannung von 3 V an und wird dort im CV-Schritt gehalten. Infolge dessen sank die Stromstärke ab.

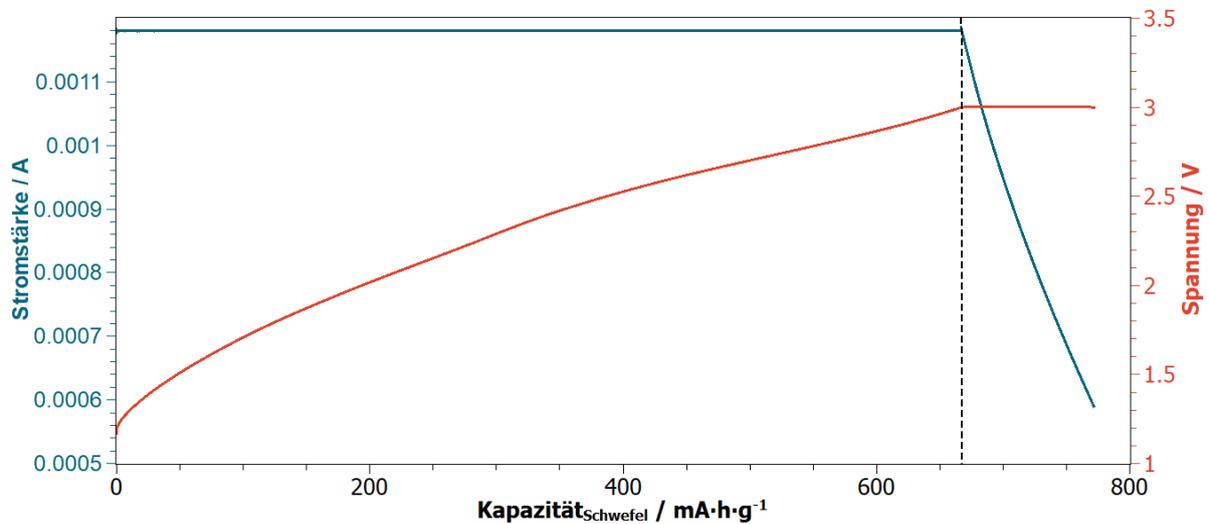


Abbildung 103: Ladeprofil CCCV-Ladung bei 1C bis 3 V; (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in FEC/DOL/D/PTS (2:1); 3 - 1 V.

In Abbildung 104 ist ein Ladeprofil einer DMTS Zelle mit einer Entladeentspannung von 2.4 V gezeigt. In einem kurzen CC-Schritt wird der Stromfluss konstant gehalten. Die Spannung steigt sprunghaft auf die Ladeentspannung von 2.4 V an und wird dort im CV-Schritt gehalten. Infolge dessen sank die Stromstärke zunächst wie erwartet ab. Jedoch begann diese wieder zu steigen. Am Schluss des Ladeschrittes waren starke Schwankungen im Stromfluss und in der Spannung zu beobachten. Dies lies auf eine Zersetzung des Elektrolyten schließen.

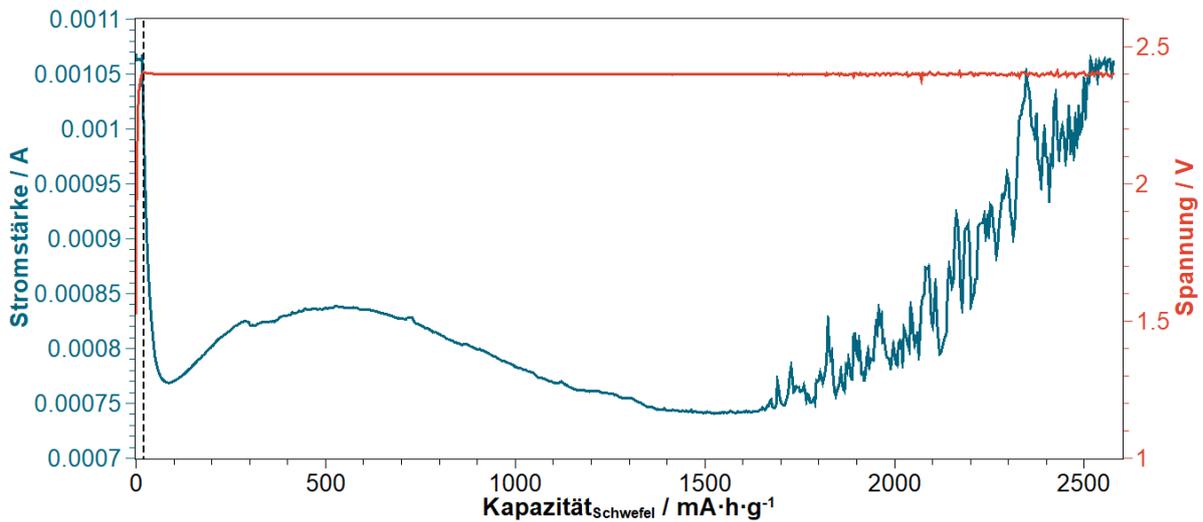


Abbildung 104: Ladeprofil CCCV-Ladung bei 1C bis 2.4; (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 2.4 - 1 V.

Um dies zu verhindern, wurde untersucht, über das Absenken der Ladeentspannung einen positiven Einfluss auf die Zyklenbeständigkeit zu nehmen. In Abbildung 105 wurde die Ladeentspannung auf 2.2 V gesenkt.

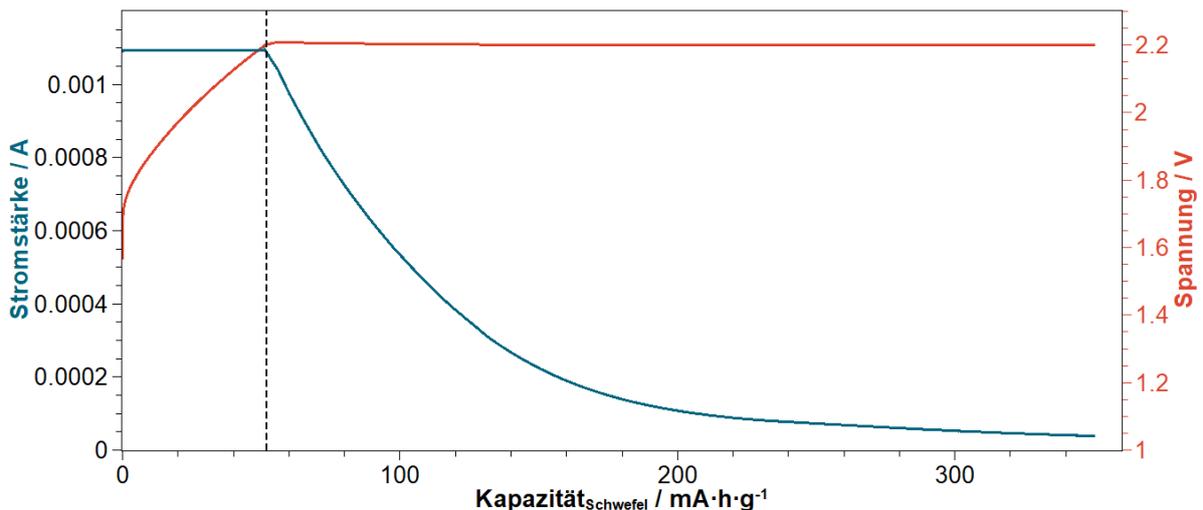


Abbildung 105: Ladeprofil CCCV-Ladung bei 1C bis 2.2; (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 2.2 - 1 V.

Die Spannung stieg im CC-Schritt nicht so steil an wie zuvor. Auch sank die Stromstärke I im CV-Schritt langsam ab. Es konnte keine Zersetzung beobachtet werden. Jedoch war bereits in Abbildung 105 als aber auch in Abbildung 106 erkennbar, dass die Kapazität im Entladeschritt deutlich geringer war als bei den Zellen, welche bis auf 2.4 V Ladeentspannung geladen wurden.

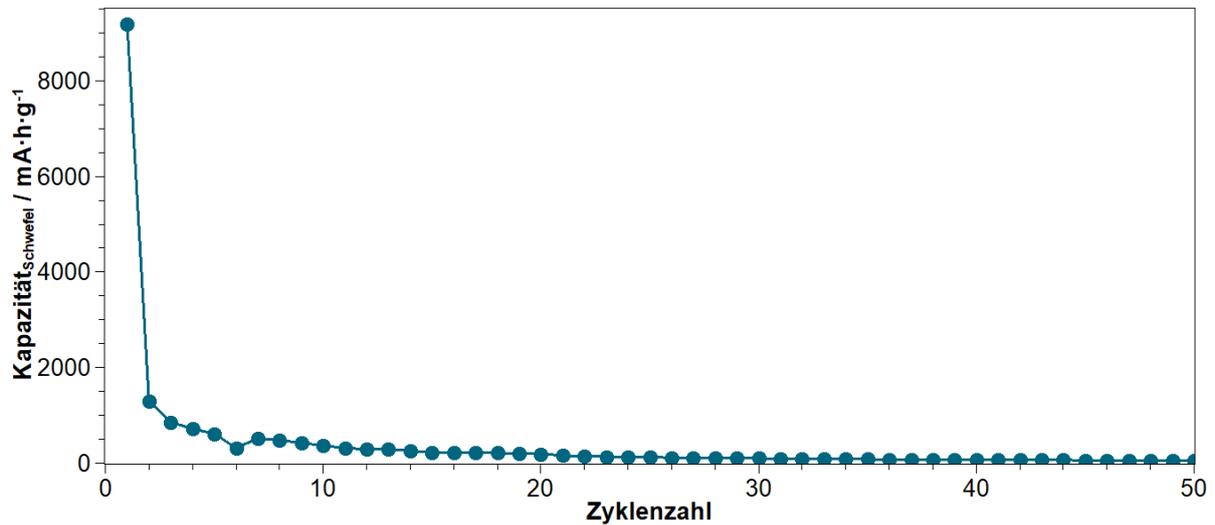


Abbildung 106: Zyklusstabilität einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.2 - 1 V.

Durch dieses Abbruchkriterium ($U = 2.2 \text{ V}$) des Ladeschrittes sank die Kapazität im zweiten Entladeschritt auf $1300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ und im 15. Entladeschritt auf $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Aus dieser Erkenntnis wurde die Ladeentspannung auf 2.35 V gesetzt, um eine Zersetzung zu verhindern, aber die Kapazitätserhöhung des DMTS reversibel ansprechen zu können. Das Ladeprofil ist in Abbildung 107 dargestellt.

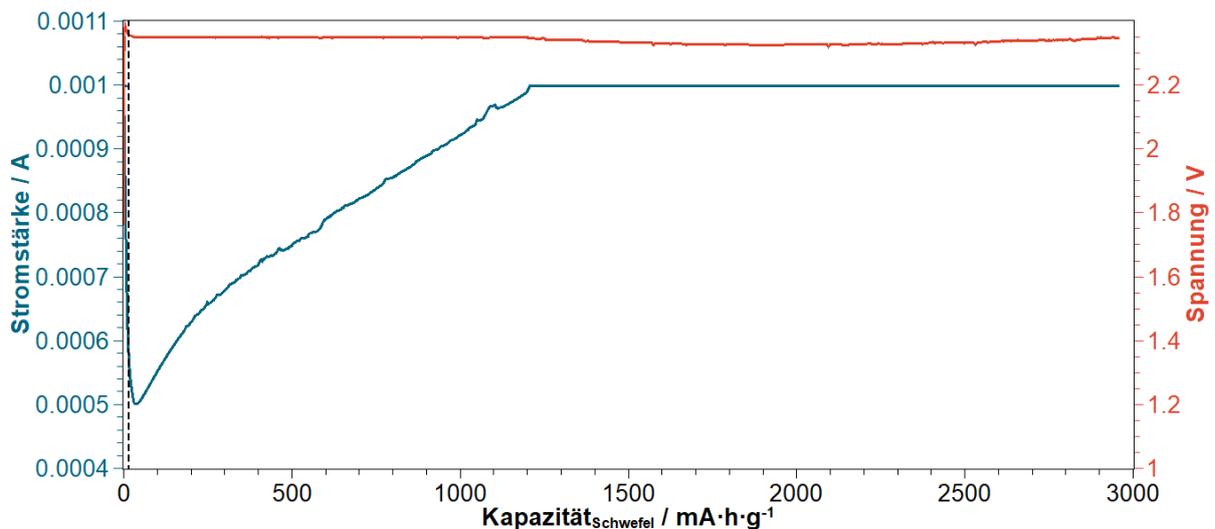


Abbildung 107: Ladeprofil CCCV-Ladung bei 1C bis 2.35; (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.35 - 1 V.

Die Stromstärke sank zunächst ab, um im Anschluss wieder anzusteigen. Sie wurde jedoch durch den Prüfplan bis auf 1C (0.001 A) begrenzt. Eine Zersetzung konnte hierbei nicht beobachtet werden. Das Anpassen der Ladeentspannung auf 2.35 V vermeidet eine Zersetzung des Elektrolyten und die erhöhte Kapazität konnte auch reversibel erhalten werden (Abbildung 108).

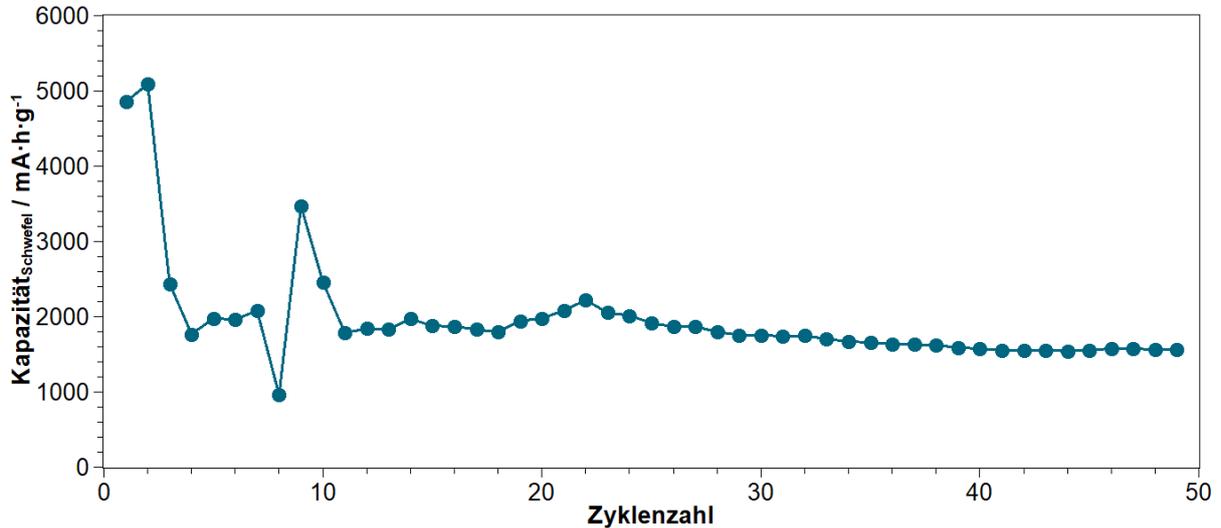


Abbildung 108: Zyklusstabilität einer Kathode (70 % SPAN (42 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1); $d_n = 200 \mu\text{m}$); Elektrolyt: 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2); 1C; 2.35 - 1 V.

Wie zuvor war auch hier eine Verringerung der Kapazität gegenüber den Zellen die bis 2.4 V geladen wurden zu erkennen ($2000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ zu $4000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Auch konnte mit dem Laden bis 2.4 V eine Zyklusstabilität bis 700 Zyklen erreicht werden. Die Verringerung der Ladeentspannung mit einer gleichzeitigen Abnahme der Kapazität lässt die Coulomb-Effizienz (60 % laden bis 2.4 V; > 90 % laden bis 2.35 V) steigern, jedoch wurde die Energiedichte der Zelle gesenkt. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Vorgangs müsste untersucht werden, um ein ideales Spannungsfenster für eine DMTS/SPAN-Hybridzelle zu finden. Dabei sollte bei einer hohen Coulomb-Effizienz eine möglichst hohe Kapazität erreicht werden. Wird zu früh abgebrochen sinkt die Kapazität. Je länger geladen wird, desto höher ist die erreichte Kapazität. Jedoch besteht hierbei die Gefahr, dass Zersetzungsreaktionen die Zyklusbeständigkeit der Zelle senken.

Das Verwenden von Dimethyldisulfid in einem Elektrolyten bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) erhöhte die Initialkapazität einer LiS-Zelle merklich. Es konnten initiale Entladekapazitäten von $3150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C bezogen auf den Schwefel in der Kathode erreicht werden, was auf eine Beteiligung des DMDS an der elektrochemischen Reaktion schließen lässt. Dieser Vorgang war jedoch nicht reversibel. Erst die Verwendung von Dimethyltrisulfid anstelle von DMDS ergab eine reversible elektrochemische Reaktion. Initiale Entladekapazitäten von $7200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $4.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 1C und reversible Kapazitäten von $4500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $2.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 1C konnten erreicht werden. Dies übertraf die theoretische spezifische Kapazität von Schwefel von $1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ um den Faktor vier. Das DMTS musste an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen um diese Kapazitätserhöhung zu ermöglichen. Um die Reaktion zu verstehen, wurden verschiedene Analysemethoden (NMR; XPS; XRPD; Raman; elektrochemische Messungen)^[93,94] angewandt. Das DMTS disproportionierte in Anwesenheit von Lithiumionen. Die gebildeten Methyllithiumsulfide konnten an der SPAN-Kathode reagieren und in die SPAN-Struktur eingebaut werden. Gebildetes und ausgefallenes Lithiumsulfid konnte ebenfalls mit den Methyllithiumsulfiden reagieren und somit wieder in Lösung gehen und wieder an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dies ermöglichte eine hohe Zyklenbeständigkeit. Es konnten 700 Zyklen mit einer C-Rate von 1C - 8C mit einer Kapazität von $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $0.15 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 8C und $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $1.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Die beste Variation an Lösemitteln und Zusammensetzungen war 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2). Das Organosulfid Diisopropyltrisulfid zeigte ebenfalls eine reversible elektrochemische Reaktion. Ein Anpassen des Ladevorganges und ein Eingrenzen der Spannungslage einer DMTS-basierten Zelle konnte die Zyklenbeständigkeit und Coulomb-Effizienz des DMTS/SPAN-Hybridsystems erhöhen.

Literatur

- [1] M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 595.
- [2] Sven Warneke, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.
- [3] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102014012470.3, Daimler AG; DITF Denkendorf, **2014**.
- [4] Martin Frey, Michael Buchmeiser, Andreas Hintennach, DE102016004643.0, Daimler AG; DITF Denkendorf, **2015**.
- [5] Martin Frey, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [6] J. Wang, F. Lin, H. Jia, J. Yang, C. W. Monroe, Y. NuLi, *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 10263, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10099.
- [7] J. Wang, Z. Yao, C. W. Monroe, J. Yang, Y. NuLi, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1194.
- [8] Q. Pang, X. Liang, C. Y. Kwok, J. Kulisch, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 1601630.
- [9] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, *11*, A76.
- [10] K. Kierzek, *J. Mater. Eng. Perform.*, **2016**, *25*, 2326.
- [11] H. Schneider, A. Garsuch, A. Panchenko, O. Gronwald, N. Janssen, P. Novák, *J. Power Sources*, **2012**, *205*, 420.
- [12] Z. Wang, N. Dupré, A.-C. Gaillot, B. Lestriez, J.-F. Martin, L. Daniel, S. Patoux, D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **2012**, *62*, 77.
- [13] L. Qiu, Z. Shao, M. Yang, W. Wang, F. Wang, J. Wan, J. Wang, Y. Bi, H. Duan, *Cellulose*, **2014**, *21*, 615.
- [14] L. Qiu, Z. Shao, M. Liu, J. Wang, P. Li, M. Zhao, *Carbohydr. Polym.*, **2014**, *102*, 986.
- [15] K. C. Kil, U. Paik, *Macromol. Res.*, **2015**, *23*, 719.
- [16] C. Forestier, S. Grugeon, C. Davoisne, A. Lecocq, G. Marlair, M. Armand, L. Sannier, S. Laruelle, *J. Power Sources*, **2016**, *330*, 186.
- [17] C. Demitri, R. Del Sole, F. Scalera, A. Sannino, G. Vasapollo, A. Maffezzoli, L. Ambrosio, L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *110*, 2453.
- [18] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Eds.) *Thieme electronic book library*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [19] F. Zeng, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Z. Jin, Y.-s. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 26257.
- [20] Lion Specialty Chemicals Co., “KETJENBLACK Highly Electro-Conductive Carbon Black”, <https://www.lion-specialty-chem.co.jp/en/product/carbon/carbon01.htm>.
- [21] AkzoNobel Polymer Chemistry, “Product Data Sheet Ketjenblack® EC-600JD”, http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=260, **2011**.

- [22] MTI Corporation, "TIMICAL SUPER C65 Conductive Carbon Black as Conductive Additive for Lithium-Ion Batteries - EQ-Lib-SuperC65", <http://www.mtixtl.com/TimicalSUPERC65forLithium-IonBatteries80g/bag-EQ-Lib-SuperC65.aspx>.
- [23] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Ä. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 5024.
- [24] L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao, C. Jiang, *Electrochim. Acta*, **2012**, *72*, 114.
- [25] T. Yim, M.-S. Park, J.-S. Yu, K. J. Kim, K. Y. Im, J.-H. Kim, G. Jeong, Y. N. Jo, S.-G. Woo, K. S. Kang et al., *Electrochim. Acta*, **2013**, *107*, 454.
- [26] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 25132.
- [27] S. Warneke, M. Eusterholz, R. K. Zenn, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, A6017-A6020.
- [28] S. Wei, L. Ma, K. E. Hendrickson, Z. Tu, L. A. Archer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12143.
- [29] T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer New York, New York, NY, **2014**.
- [30] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 592.
- [31] R. K. Zenn, S. Warneke, R. E. Dinnebier, A. Hintennach, DE 102017001167.2, Daimler AG, MPI, **2016**.
- [32] M. Baloch, A. Vizintin, R. K. Chellappan, J. Moskon, D. Shanmukaraj, R. Dedryvère, T. Rojo, R. Dominko, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A2390-A2398.
- [33] P. T. Dirlam, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2017**, *103*, 15729.
- [34] T. Itoh, K. Fujita, T. Uno, M. Kubo, *Ionics*, **2016**;
- [35] Q. Ma, H. Zhang, C. Zhou, L. Zheng, P. Cheng, J. Nie, W. Feng, Y.-S. Hu, H. Li, X. Huang et al., *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 2567, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 2521.
- [36] M. M. Obadia, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 2433.
- [37] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 510, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 500.
- [38] L. Porcarelli, A. S. Shaplov, F. Bella, J. R. Nair, D. Mecerreyes, C. Gerbaldi, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 678.
- [39] A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B*, **2016**, *58*, 73.
- [40] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5567.
- [41] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sources*, **2009**, *194*, 601.
- [42] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1583.
- [43] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1304-A1310.
- [44] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20531.
- [45] W. Eschweiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1905**, *38*, 880.

- [46] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2009**.
- [47] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, 4571.
- [48] M.M. Ali, H.P. Perzanowski, S.A. Ali, *Polymer*, **2000**, *41*, 5591.
- [49] Z.-Z. Yang, L.-N. He, Y.-N. Zhao, B. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, *47*, 1598.
- [50] R. Xu, J. Lu, K. Amine, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1500408.
- [51] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier (Eds.) *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [52] Michael Eusterholz, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [53] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6555.
- [54] L. W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 1529.
- [55] J. P. Schmidt, *Dissertation*, KIT, Karlsruhe, **2013**.
- [56] J. Illig, *Dissertation*, KIT, Karlsruhe, **2014**.
- [57] M. Ender, *Dissertation*, KIT, Karlsruhe, **2014**.
- [58] T. Watkins, A. Kumar, D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 641.
- [59] C. Zu, N. Azimi, Z. Zhang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 14864.
- [60] N. Azimi, Z. Xue, I. Bloom, M. L. Gordin, D. Wang, T. Daniel, C. Takoudis, Z. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 9169.
- [61] N. Azimi, Z. Xue, N. D. Rago, C. Takoudis, M. L. Gordin, J. Song, D. Wang, Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, *162*, A64-A68.
- [62] D. W. McOwen, S. A. Delp, E. Paillard, C. Herriot, S.-D. Han, P. D. Boyle, R. D. Sommer, W. A. Henderson, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 7781.
- [63] Q. Zou, Y. C. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 1518.
- [64] C. L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, *Electrochim. Acta*, **2015**, *180*, 778.
- [65] S. Xiong, X. Kai, X. Hong, Y. Diao, *Ionics*, **2012**, *18*, 249.
- [66] A. Swiderska-Mocek, D. Naparstek, *Electrochim. Acta*, **2016**, *204*, 69.
- [67] A. M. I. E. Gunathilaka, L. R. A. K. Bandara, A. K. Arof, M. A. Careem, V. A. Seneviratne, *Ionics*, **2016**;
- [68] L. Wang, H. R. Byon, *J. Power Sources*, **2013**, *236*, 207.
- [69] S. Li, D. Zhao, P. Wang, X. Cui, F. Tang, *Electrochim. Acta*, **2016**;
- [70] Reiner Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg.
- [71] W. A. Schalkwijk, B. Scrosati (Eds.) *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2002**.
- [72] J. Chen, K. S. Han, W. A. Henderson, K. C. Lau, M. Vijayakumar, T. Dzwiniel, H. Pan, L. A. Curtiss, J. Xiao, K. T. Mueller et al., *Adv. Energy Mater.*, **2016**;

- [73] T. Poux, P. Novák, S. Trabesinger, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1139-A1145.
- [74] J. Fanous, M. Wegner, Spera, M. B. M., M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1169-A1170.
- [75] G. Li, W. Cai, B. Liu, Z. Li, *J. Power Sources*, **2015**, *294*, 187.
- [76] Z. Jin, K. Xie, X. Hong, Z. Hu, X. Liu, *J. Power Sources*, **2012**, *218*, 163.
- [77] C. Barchasz, F. Mesguich, J. Dijon, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *J. Power Sources*, **2012**, *211*, 19.
- [78] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, Gangulibabu, A. Guéguen, R. Dedryvère, J.-M. Tarascon, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *6*, 176.
- [79] Y. Fu, Y.-S. Su, A. Manthiram, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 7068, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 6930.
- [80] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11751.
- [81] R. Xu, I. Belharouak, J. C. M. Li, X. Zhang, I. Bloom, J. Bareño, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 833.
- [82] S. S. Zhang, J. A. Read, *J. Power Sources*, **2012**, *200*, 77.
- [83] S. Chen, Y. Gao, Z. Yu, M. L. Gordin, J. Song, D. Wang, *Nano Energy*, **2017**, *31*, 418.
- [84] M. Wu, A. Bhargav, Y. Cui, A. Siegel, M. Agarwal, Y. Ma, Y. Fu, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 1221.
- [85] S. J. Visco, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1191.
- [86] M. Wu, Y. Cui, A. Bhargav, Y. Losovyj, A. Siegel, M. Agarwal, Y. Ma, Y. Fu, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 10181, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10027.
- [87] S. Chen, F. Dai, M. L. Gordin, Z. Yu, Y. Gao, J. Song, D. Wang, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 4303, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 4231.
- [88] S. Warneke, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102016011782.6, Daimler AG, DITF Denkendorf, **2016**.
- [89] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A694.
- [90] F. C. d. Godoi, D.-W. Wang, Q. Zeng, K.-H. Wu, I. R. Gentle, *J. Power Sources*, **2015**, *288*, 13.
- [91] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, *Electrochimica Acta*, **2012**, *83*, 78.
- [92] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, Spera, M. B. M., M. Tenzer, M. R. Buchmeiser, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 23240.
- [93] S. Warneke, R. K. Zenn, T. Leberz, K. Müller, A. Hintennach, U. Starke, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *Adv. Sustainable Syst.*, **2018**, *2*, 1700144.
- [94] Roland Krisp Zenn, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [95] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A694.
- [96] A. M. Andersson, K. Edström, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A1100.
- [97] D. Enslin, M. Stjerdahl, A. Nyttén, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 82.

- [98] T. Jaumann, J. Balach, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, L. Giebeler, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A557-A564.
- [99] D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, H. Cohen, *Langmuir*, **1996**, *12*, 3991.
- [100] M. R. Busche, T. Drossel, T. Leichtweiss, D. A. Weber, M. Falk, M. Schneider, M.-L. Reich, H. Sommer, P. Adelhelm, J. Janek, *Nat. Chem.*, **2016**, *8*, 426.

6 Zusammenfassung

Es wurden drei verschiedene Konzepte für neue Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Zellen untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt der Entwicklung in der Kombination der neuen Elektrolyten mit einer Schwefel-Poly(acrylnitril)-(SPAN)-basierten Kathode.

Für die Entwicklung der Elektrolyten wurde die SPAN-Kathode bezüglich ihrer Energiedichte optimiert. Durch die Variation der Schichtdicke der Kathodenbeschichtung konnte die Energiedichte verdoppelt werden. Wurde die Dicke der Kathodenbeschichtung verdoppelt, so verdoppelte sich auch die Kapazität der Kathodenoberfläche. Jedoch war dies nicht beliebig anwendbar. Je dicker die Beschichtung, desto höher war der Innenwiderstand der Kathode. Eine dickere Kathode lies sich auch schwerer mit dem Elektrolyten benetzen, was die Schwefelerreichbarkeit und die Kapazität der Kathode senkte. Eine Nassfilmdicke von $d_n = 400 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $d_n = 200 \mu\text{m}$ verdoppelte die Oberflächenkapazität von $0.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf $0.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, die Energiedichte der Zelle wurde somit erhöht. Eine Variation der Kathodenzusammensetzung konnte den Aktivmaterialanteil in der Kathodenbeschichtung erhöhen. Mit mehr elektrochemischem Aktivmaterial in der Kathode stieg die Energiedichte der Zelle. Um den Aktivmaterialanteil ausgehend von 75 Gew.-% zu erhöhen, mussten die passiven Bestandteile der Kathodenbeschichtung, Binder und Leitruß, reduziert werden. Um den Binderanteil zu reduzieren, wurde der Binder geändert. Verschiedene Binder (Poly(vinylidendifluorid) (PVDF); Carboxymethylcellulose (CMC); Carbonyl- β -cyclodextrin (C- β -CD)) wurden in Kombination mit SPAN als Aktivmaterial verwendet. CMC-basierte Kathoden hatten eine deutlich schlechtere Haftung auf der Aluminiumträgerfolie als das Referenzsystem PVDF, welches mit 15 Gew.-% Binderanteil auskommt. Durch das Verwenden von 10 Gew.-% C- β -CD konnte der Aktivmaterialanteil auf 75 Gew.-% erhöht werden. Durch die Variation des Leitrußes, welcher die elektrische Ableitung in der Kathode erleichtert, konnte der Anteil von 15 Gew.-% auf 5 Gew.-% durch das Verwenden des neuen Leitrußes Ketjenblack gesenkt werden. Somit stieg der Aktivmaterialanteil von 70 Gew.-% auf 80 Gew.-%. Eine Kombination von C- β -CD und Ketjenblack konnte den Aktivmaterialanteil auf 85 Gew.-% erhöhen.

Das erste Elektrolytkonzept basierte auf lithiumhaltigen Leitsalzen, welche in verschiedenen Lösemitteln gelöst waren. Zur Optimierung des Elektrolyten wurde von 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1) ausgegangen. Verschiedene Carbonate (DMC; DEC; DPC; EMC) wurden als Ersatz für DOL verwendet. Die spezifische Kapazität der Zelle konnte durch das Verwenden von DMC als kleinstes Carbonatmolekül im Vergleich zu DOL als Lösemittel ($540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DOL; $910 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ mit DMC bei 1C nach 100 Zyklen) erhöht werden. Das Verwenden von Ethylencarbonat als Ersatz von fluoriertem Ethylencarbonat konnte die spezifische Kapazität ebenfalls erhöhen. Eine Kombination aus EC/DMC (2:1) lieferte die höchsten spezifischen Kapazitäten ($1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1C nach 100 Zyklen). Neben den Carbonaten wurden auch Sulfite untersucht. Auch hier konnte dieselbe Tendenz wie mit den Carbonaten beobachtet werden. Je kleiner das Molekül (DMS) im Vergleich zu größeren Lösemittelmolekülen (DES), desto höher war die spezifische Kapazität ($690 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei DMS;

340 mA·h·g⁻¹ bei DES). Die zyklischen Carbonate EC und FEC wurden durch ein zyklisches Sulfit ersetzt ES. Dieses ist bei Raumtemperatur flüssig und sollte somit von Vorteil sein. ES verhielt sich nahezu gleich wie EC und FEC. Ein rein Sulfit-basierter Elektrolyt war nicht zyklenstabil. Die Entladekapazität sank sehr schnell ab.

Das zweite untersuchte Elektrolytkonzept beschäftigte sich mit einem Polymerelektrolyten. Es wurde ein Pyrrolidinium-basiertes Poly(kation) ausgehend von Diallylamin über eine freie radikalische Polymerisation synthetisiert. In der Struktur dieser poly(ionischen) Flüssigkeit konnte eine eingeführte Oligoetherseitenkette in der Länge variiert werden. Des Weiteren konnte die Polymerkettenlänge und das Anion des Polymers variiert werden. Ziel war es einen Polymerelektrolyten darzustellen, welcher leitend für Lithiumionen ist und gleichzeitig gebildete Polysulfide im Kathodenraum zurückhalten kann. Das Polymer wurde als lithiumfreies Leitsalz mit [TFSI] als Anion in einer SPAN-basierten Zelle eingesetzt. Erste Messungen zeigten hohe Initialkapazitäten (930 mA·h·g⁻¹) mit dem in DOL gelösten Polymer als Elektrolyten. Die Entladekapazität nahm sehr schnell ab. Über verschiedene Messungen (NMR; Zyklovoltammetrie; Impedanz Spektroskopie und Parallelreaktionen des Polymers mit dargestellten Poly(sulfiden)) wurde ein Ionenaustausch des Polymers mit den anionischen Poly(sulfiden) vermutet. Dieser irreversible Ionenaustausch konnte aufgrund des dianionischen Charakters der Poly(sulfide) das Polymer vernetzen. Der Elektrolyt viel aus und verlor die ionenleitende Eigenschaft. Die Poly(sulfide) bleiben im Elektrolyten gebunden und konnten nichtmehr elektrochemisch erreicht werden. Es wurden verschiedene Versuche unternommen den Ionenaustausch zu unterdrücken. Hierzu wurden die Anionen ausgetauscht, was die Ionenleitung des Elektrolyten unterdrückte. Eine Variation des Lösemittels ergab keine Verbesserung des Elektrolyten. Da das Poly(kation) die Poly(sulfide) band und nicht im Elektrolyten löslich war, wurde das ionische Polymer als Binder verwendet, um die Poly(sulfide) in der Kathode zu binden. Es konnten reversible Kapazitäten mit dem Poly(kation) als Binder von 570 mA·h·g⁻¹ nach 100 Zyklen erreicht werden. Das Poly(kation) konnte aufgrund des Ionenaustausch und der Reaktion mit den Poly(sulfiden) nicht als Elektrolyt in Lithium-Schwefel-Zellen eingesetzt werden.

Bei dem letzten Elektrolytkonzept handelte es sich um den Zusatz von Organosulfiden in den Elektrolyten. Das Verwenden von Dimethyldisulfid in einem Elektrolyten bestehend aus 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) erhöhte die Initialkapazität einer LiS-Zelle merklich. Es konnten initiale Entladekapazitäten von 3150 mA·h·g⁻¹ bei 1C bezogen auf den Schwefel in der Kathode erreicht werden, was auf eine Beteiligung des DMDS an der elektrochemischen Reaktion schließen ließ. Dieser Vorgang war jedoch nicht reversibel. Erst die Verwendung von Dimethyltrisulfid anstelle von DMDS ergab eine reversible elektrochemische Reaktion. Initiale Entladekapazitäten von 7200 mA·h·g⁻¹ oder 4.3 mA·h·cm⁻² bei 1C und reversible Kapazitäten von 4500 mA·h·g⁻¹ oder 2.8 mA·h·cm⁻² bei 1C konnten erreicht werden. Dies übertraf die theoretische spezifische Kapazität von Schwefel von 1675 mA·h·g⁻¹ um den Faktor vier. Das DMDS musste an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen um diese Kapazitätserhöhung zu ermöglichen. Um die Reaktion zu verstehen, wurden verschiedene

Analysemethoden (NMR; XPS; XRPD; Raman; elektrochemische Messungen) angewandt. Das DMTS disproportionierte in Anwesenheit von Lithiumionen. Die gebildeten Methyllithiumsulfide konnten an der SPAN-Kathode reagieren und in die SPAN-Struktur eingebaut werden. Gebildetes und ausgefallenes Lithiumsulfid konnte ebenfalls mit den Methyllithiumsulfiden reagieren und somit wieder in Lösung gehen und wieder an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dies ermöglichte eine hohe Zyklenbeständigkeit. Es konnten 700 Zyklen mit einer C-Rate von 1C - 8C mit einer Kapazität von $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $0.15 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 8C und $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ oder $1.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Die beste Variation an Lösemitteln und Zusammensetzungen war 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2). Das Organosulfid Diisopropyltrisulfid zeigte ebenfalls eine reversible elektrochemische Reaktion. Ein Anpassen des Ladevorganges und ein Eingrenzen der Spannungslage einer DMTS-basierten Zelle konnte die Zyklenbeständigkeit des DMTS/SPAN-Hybridsystems erhöhen.

6 Conclusions

Three different types of electrolytes for lithium-sulfur-cells were examined. The main focus was on the combination of these new electrolytes with a sulfurized poly(acrylonitrile)-based cathode.

For the development of the electrolytes, SPAN cathodes were optimized with regard to their energy density. By varying the layer thickness of the coating, the energy density of the cathode was doubled. When the thickness of the cathode coating was doubled the capacity of the cathode surface also increased by a factor of two. However, this was not unlimitedly applicable. The thicker the coating, the higher was the internal resistance of the cathode. It was also more difficult to wet the thicker cathode with the electrolyte. This lowered both the sulfur availability and capacity of the cathode. A wet-film-thickness of $d_n = 400 \mu\text{m}$ compared to one of $d_n = 200 \mu\text{m}$ roughly doubled the capacity of the cathode surface from $0.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $0.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$. Concomitantly, the energy density of the cell increased. A variation of the cathode composition increased the amount of active material in the coating. With increasing amount of electrochemical active material in the cathode, the energy density of the cell increased. To further increase the amount of active material the passive compounds of the coating, i. e. the binder and the conductive material had to be reduced. To decrease the amount of binder, new binders were investigated. Different binders (poly(vinylidene fluoride) (PVDF); carboxymethyl cellulose (CMC); carbonyl- β -cyclodextrin (C- β -CD)) were used in combination with SPAN. CMC-based cathodes had a significantly poorer adhesion to the aluminum foil than the reference system PVDF, which uses 15 wt.-% of the binder. Through the use of 10 wt.-% C- β -CD as binder the amount of active material was successfully increased to 75 wt.-%. By changing the conductive material to Ketjenblack, which facilitates the electrical discharge in the cathode, the amount of conductive material could be decreased from 15 wt.-% to 5 wt.-%. Concomitantly, with the new conductive material Ketjenblack, the amount of active material in the cathode was increased from 70 wt.-% to 80 wt.-%. A combination of C- β -CD and Ketjenblack increased the active material content in the cathode from 70 wt.-% to 85 wt.-%.

The first investigated concept for lithium-sulfur-cells was based on a lithium-containing conductive salt which was dissolved in different solvent systems. Optimization started from 3M Li[TFSI] in FEC/DOL (2:1). Different carbonates (DMC; DEC; DPC; EMC) were used instead of DOL. The specific capacity of the cell was increased by using DMC as the smallest carbonate molecule instead of DOL as solvent ($540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ with DOL; $910 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ with DMC at 1C after 100 cycles). In case EC was used instead of FEC the specific capacity increased. A combination of EC/DMC (2:1) lead to the best results ($1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1C after 100 cycles). Beside carbonates, sulfites were investigated. Again, the same tendency was observed as with carbonates. The smaller the molecule (DMS) compared to larger molecules (DES), the higher the specific capacity was ($690 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ with DMS; $340 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ with DES). The cyclic carbonates EC and FEC were substituted by the cyclic sulfite ES. ES was expected to perform better because it is liquid at room temperature. Disappointingly, the same capacity was

observed as with the carbonates EC and FEC. A pure sulfite-based electrolyte was not stable during cycling. The discharge capacity decreased very fast during cycling.

The second examined electrolyte concept dealt with a polymeric electrolyte. A pyrrolidinium-based poly(cation) was synthesized via free radical polymerization starting from diallyl amine. The structure of this poly(ionic) liquid could be varied in the oligoether side chain, the degree of polymerization and in the anion. The aim of this synthesis was a lithium-ion conductive poly(electrolyte) that was able to catch the formed poly(sulfide)s in the cathode area of the cell. The polymer was used as a lithium-free conducting salt with [TFSI] as the anion in an SPAN-based cell. First measurements revealed high initial capacities ($930 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) with the polymer dissolved in DOL. The discharge capacities decreased very fast. Different measurements (NMR, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and parallel reactions between the polymer and synthesized poly(sulfide)s) indicated an ion exchange between the polymer and the anionic poly(sulfide)s. This irreversible ion exchange was able to form a network due to the dianionic character of the poly(sulfide)s. The electrolyte precipitated and lost its ion conducting property. The poly(sulfide)s were attached to the electrolyte and could not be addressed electrochemically any more. Different attempts were made to suppress this ion exchange. The anion was changed, which led to a loss of ionic conductivity. Variation of the solvent did not improve the performance of the electrolyte. Because the poly(sulfide)s were attached to the poly(cation), which led to a non-solubility of the polymer in the solvent, the polymer was used as a binder. Reversible discharge capacities ($570 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles) were reached. The poly(cation) could not be used as an electrolyte due to this irreversible ion exchange in a lithium-sulfur cell.

The last electrolyte concept dealt with the use of organosulfides as an additive. The use of dimethyl disulfide in an electrolyte consisting of 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2) increased the capacity of a LiS cell dramatically. Initial capacities of $3150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sulfur in cathode}}$ at 1C were reached. This led to the conclusion, that DMTS participates at the electrochemical reaction. This process was irreversible. The usage of dimethyl trisulfide instead of DMDS gave a reversible electrochemical reaction. Initial capacities of $7200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sulfur in cathode}}$ or $4.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 1C and reversible capacities of $4500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{sulfur in cathode}}$ or $2.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 1C were reached. This exceeded the theoretical specific capacity of sulfur ($1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) by a factor of four. DMTS clearly contributes to the electrochemical reaction to increase the capacity to that extent. To understand this reaction, different measurements (NMR; XPS; XRPD; Raman; electrochemistry) were performed. The DMTS disproportionated in the presence of lithium ions. The formed methyl lithium sulfides were able to react at the SPAN cathode. These species were integrated into the SPAN structure. Formed and precipitated lithium sulfide was able to react with the formed methyl lithium sulfides and therefore become soluble again. This led to a reintegration of this former insoluble species into the electrochemical reactions. These reactions gave high cycle stability. More than 700 cycles with a C-rate between 1C and 8C with capacities of $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ or $0.15 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 8C and $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ or $1.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ were reached. The best electrolyte was 1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMDS (1:1:2). The

organosulfide diisopropyl trisulfide showed a reversible electrochemical reaction. Variation of the charging and the adjustment of the potential area lead to an increase in cycle stability of this SPAN/DMTS-hybrid system.

7 Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei:

- Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Möglichkeit, die Doktorarbeit in der Industrie zu absolvieren, und die daraus resultierende universitäre Betreuung und das Korrekturlesen meiner schriftlichen Ausarbeitungen.
- Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. Andreas Hintennach für die wissenschaftliche Beratung, die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, die zahlreichen Tipps und die Besprechungen meiner Ergebnisse.
- Herrn Prof. Dr. Andreas Friedrich für die Übernahme der Tätigkeit des Mitberichters.
- Herrn Prof. Dr. Elias Klemm für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.
- Herrn Dr. Thomas Soczka-Guth für die Möglichkeit, die Arbeit in seinem Team Technologie und Themenfeld anzufertigen.
- Meinen Doktoranden-Kollegen der Daimler AG: Herrn Martin Frey, der die Zusammenarbeit zwischen Herrn Prof. Dr. Buchmeiser und der Daimler AG auf dem Thema Lithium-Schwefel begonnen und die Kathodenentwicklung vorangetrieben hat. Herrn Roland Zenn, der die Post-Mortem-Analyse der SPAN/DMTS-Zellen durchgeführt hat und ein guter Diskussionspartner während der gemeinsamen Zusammenarbeit war. Herrn Tim Lebherz für die gute Zusammenarbeit und Diskussionen im Bereich Lithium-Schwefel.
- allen Mitgliedern des Teams "Batterietechnologie" für die freundliche Aufnahme und Zusammenarbeit.
- allen Mitgliedern des Institutes für Polymerchemie für die gute Zusammenarbeit und angenehme Stunden außerhalb der Arbeitszeit. Besonderer Dank gilt Frau Dianne Weldin, welche mit den gleichen Herausforderungen zu kämpfen hatte, Frau Katharina Herz und Herr Dominik Imbrich welche mit mir studiert haben, Frau Laura Stöhr, Frau Jessica Daniel und Herrn Sandig, die immer gute Gesprächspartner waren.
- Herrn Dr. Dongren Wang und Herrn Wendel für die technische Hilfestellung am Institut für Polymerchemie.
- den Studenten, welche mit mir am Thema Litium-Schwefel gearbeitet haben: Michael Tran, Michael Eusterholz, Julian Kappler und Jan Florenski.
- Herrn Dr. Stephan Heid und Herrn Dr. Wolfgang Märkle des Teams „Produktionstechnologie Energiespeicher der Abteilung PT/TVP für die häufige Nutzung des Beschichters und des Labors für die in dieser Arbeit verwendete Kathoden.
- Frau Förtsch aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart für die Elementaranalysen des Aktivmaterials der Kathoden.
- Herrn Hageroth vom DITF Denkendorf für die Messungen der REM-Aufnahmen.

- meinen Eltern Anette und Kai Warneke für die Unterstützung während des Studiums, was diese Arbeit ermöglicht hat.
- meinen Großeltern Martha und Johann Louis die immer an mich geglaubt haben.
- meiner Verlobten Corinna Sannwald. Danke für die Unterstützung und Geduld während meiner Doktorarbeit. Ich liebe dich.

8 Anhang

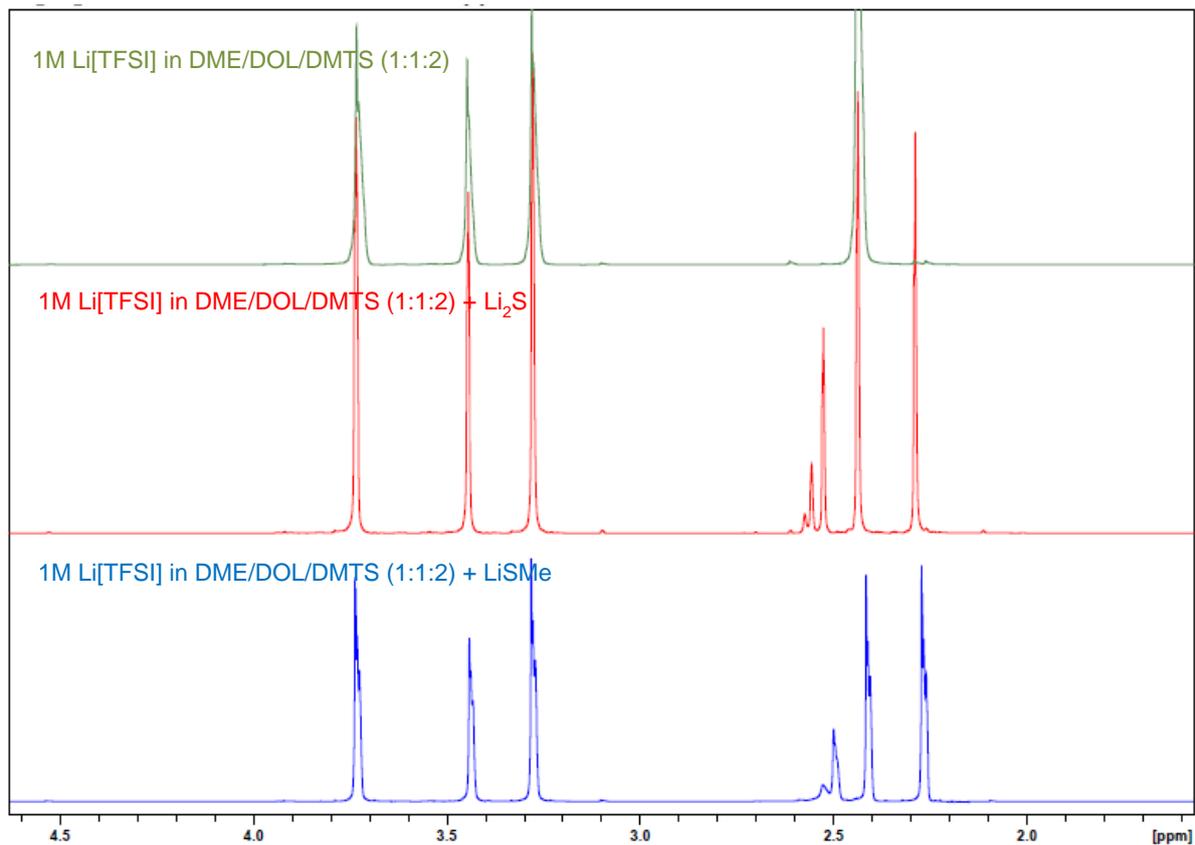


Abbildung 109: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2)); dem Elektrolyten mit zugegebenem Li_2S und Elektrolyt mit zugegebenem LiSMe.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.74 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.74 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.45 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.28 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.44 (s, 6H, DMTS, SCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.74 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.74 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.45 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.28 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.56 (s, 6H, DMPS, SCH_3), 2.53 (s, 6H, DMTtS, SCH_3), 2.44 (s, 6H, DMTS, SCH_3), 2.29 (s, 6H, DMDS, SCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.74 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.74 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.45 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.28 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.56 (s, 6H, DMPS, SCH_3), 2.53 (s, 6H, DMTtS, SCH_3), 2.44 (s, 6H, DMTS, SCH_3), 2.29 (s, 6H, DMDS, SCH_3).

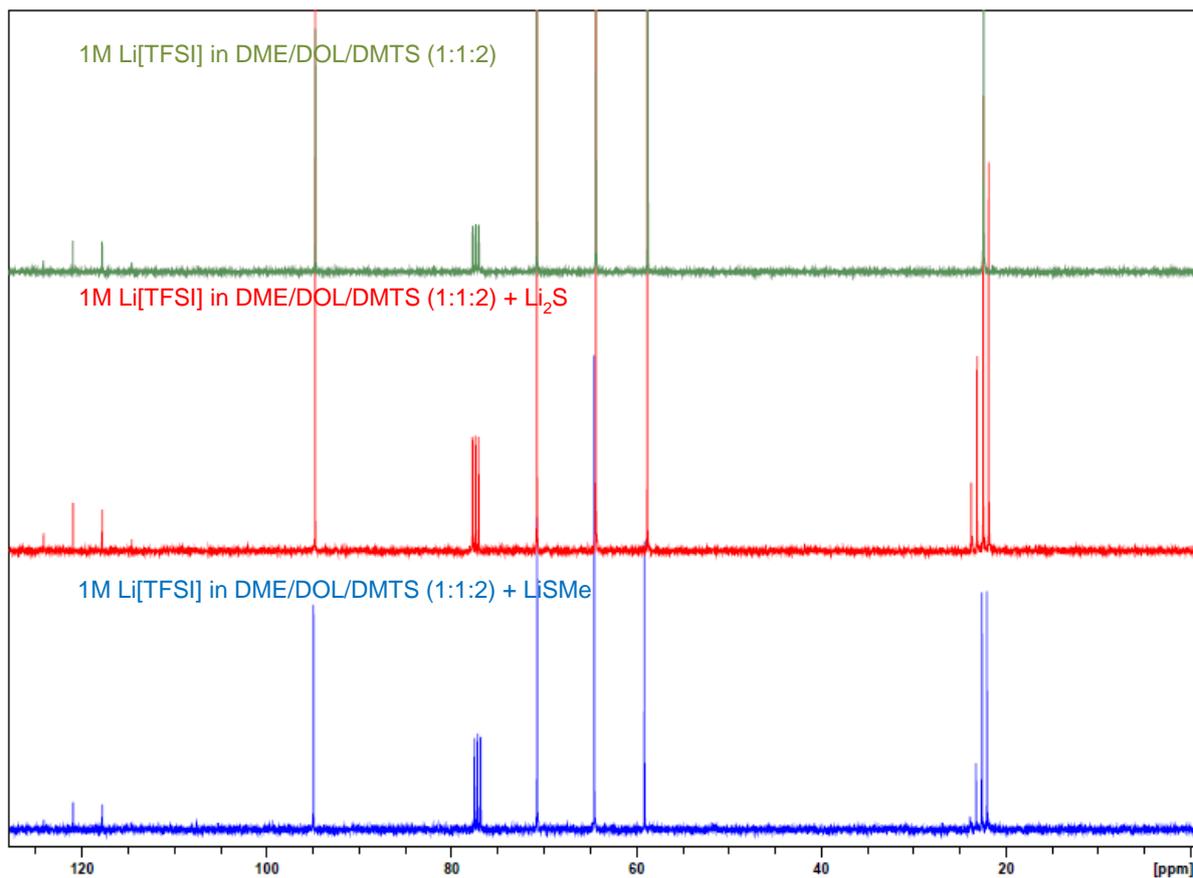


Abbildung 110: ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2)); dem Elektrolyten mit zugegebenem Li₂S und Elektrolyt mit zugegebenem LiSMe.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH₂O), 70.7 (s, 2C, DME, OCH₂CH₂O), 64.5 (s, 2C, DOL, OCH₂CH₂O), 58.7 (s, 6H, DME, OCH₃), 22.7 (s, 2C, DMTS, SCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH₂O), 70.7 (s, 2C, DME, OCH₂CH₂O), 64.5 (s, 2C, DOL, OCH₂CH₂O), 58.7 (s, 6H, DME, OCH₃), 23.8 (s, 2C, DMPS, SCH₃), 23.1 (s, 2C, DMTtS, SCH₃), 22.7 (s, 2C, DMTS, SCH₃), 21.9 ((s, 2C, DMDS, SCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH₂O), 70.7 (s, 2C, DME, OCH₂CH₂O), 64.5 (s, 2C, DOL, OCH₂CH₂O), 58.7 (s, 6H, DME, OCH₃), 23.8 (s, 2C, DMPS, SCH₃), 23.1 (s, 2C, DMTtS, SCH₃), 22.7 (s, 2C, DMTS, SCH₃), 21.9 ((s, 2C, DMDS, SCH₃).

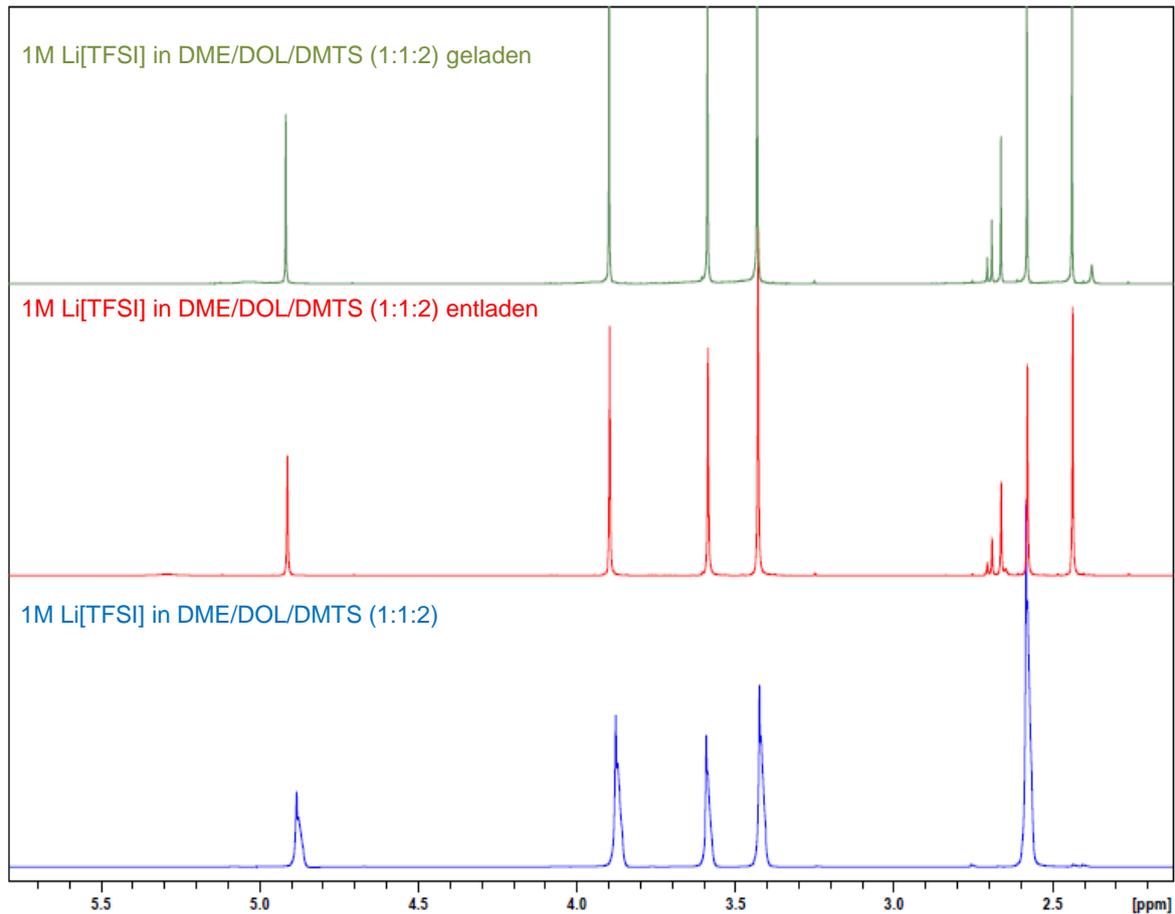


Abbildung 111: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M $\text{Li}[\text{TFSI}]$ in DME/DOL/DMTS (1:1:2)); des Elektrolyten aus einer geladenen und einer ungeladenen Zelle.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.92 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.89 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.59 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.43 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.69 (s, 6H, DMPS, SCH_3), 2.66 (s, 6H, DMTtS, SCH_3), 2.58 (s, 6H, DMTS, SCH_3), 2.44 (s, 6H, DMDS, SCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.92 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.89 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.59 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.43 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.58 (s, 6H, DMTS, SCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.92 (s, 2H, DOL, OCH_2O), 3.89 (s, 4H, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.59 (s, 4H, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.43 (s, 6H, DME, OCH_3), 2.69 (s, 6H, DMPS, SCH_3), 2.66 (s, 6H, DMTtS, SCH_3), 2.58 (s, 6H, DMTS, SCH_3), 2.44 (s, 6H, DMDS, SCH_3).

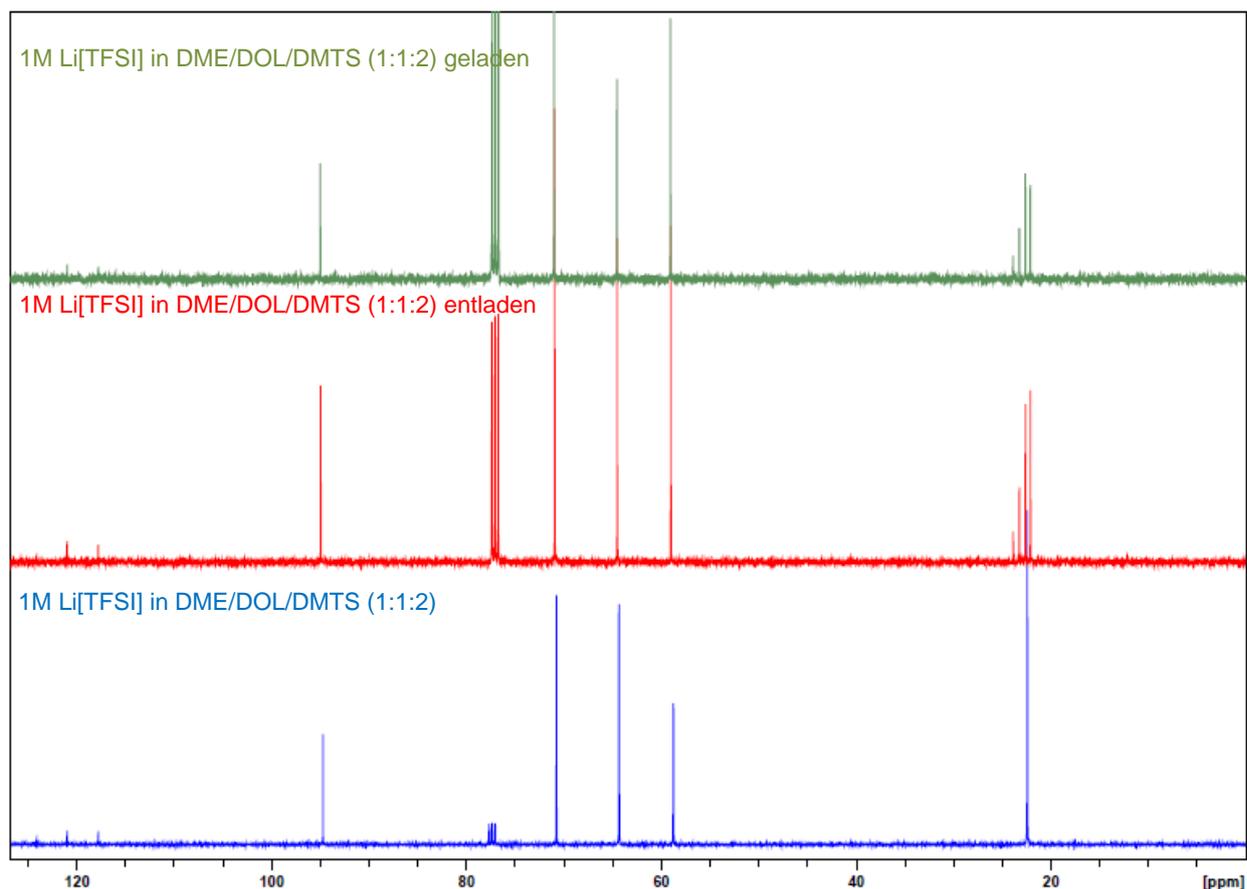


Abbildung 112: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2)); des Elektrolyten aus einer geladenen und einer ungeladenen Zelle.

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH_2O), 71.0 (s, 2C, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 64.4 (s, 2C, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 59.1 (s, 6H, DME, OCH_3), 23.9 (s, 2C, DMPS, SCH_3), 23.3 (s, 2C, DMTtS, SCH_3), 22.4 (s, 2C, DMTS, SCH_3), 22.2 ((s, 2C, DMDS, SCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH_2O), 71.0 (s, 2C, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 64.4 (s, 2C, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 59.1 (s, 6H, DME, OCH_3), 23.9 (s, 2C, DMPS, SCH_3), 23.3 (s, 2C, DMTtS, SCH_3), 22.4 (s, 2C, DMTS, SCH_3), 22.2 ((s, 2C, DMDS, SCH_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 119.8 (q, 2C, Li[TFSI]), 95.0 (s, 1C, DOL, OCH_2O), 71.0 (s, 2C, DME, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 64.4 (s, 2C, DOL, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 59.1 (s, 6H, DME, OCH_3), 22.4 (s, 2C, DMTS, SCH_3).

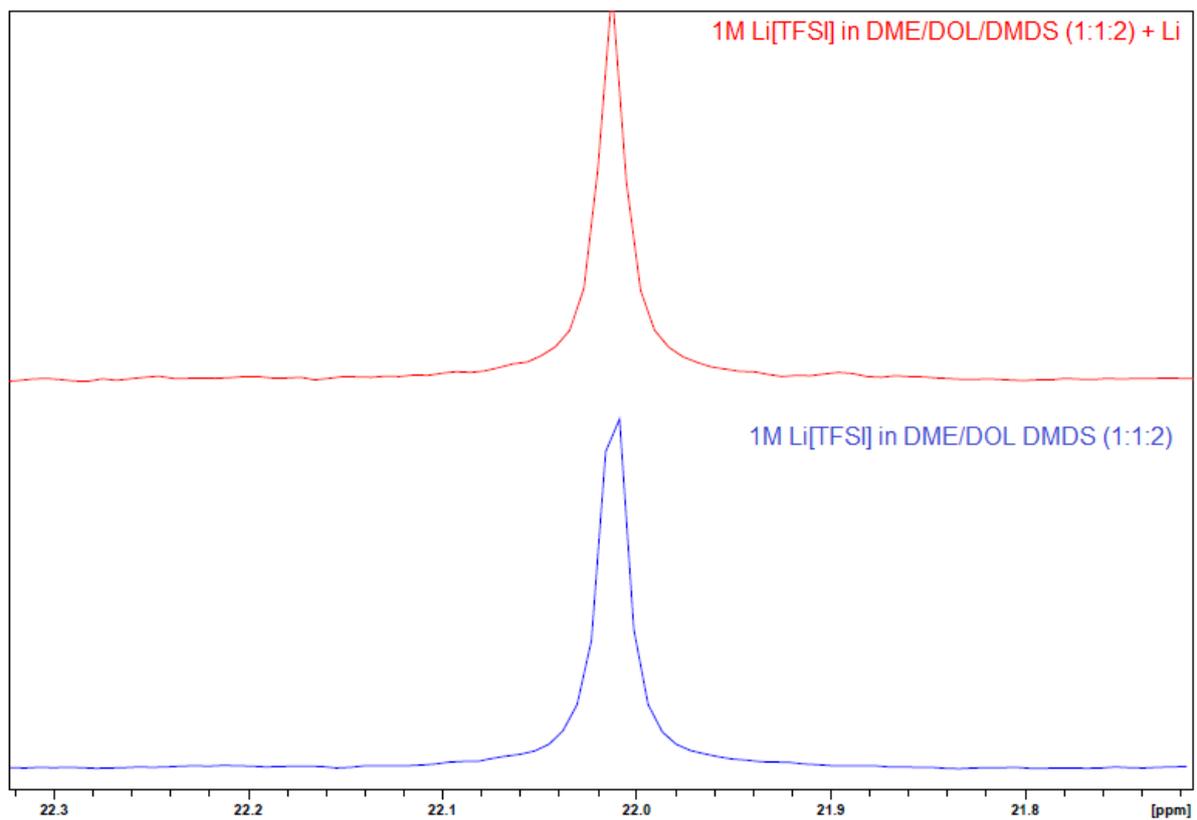


Abbildung 113: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL//DMDS (1:1:2)); mit und ohne Lithium.

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 22.0 (s, 2C, DMDS, SCH_3).

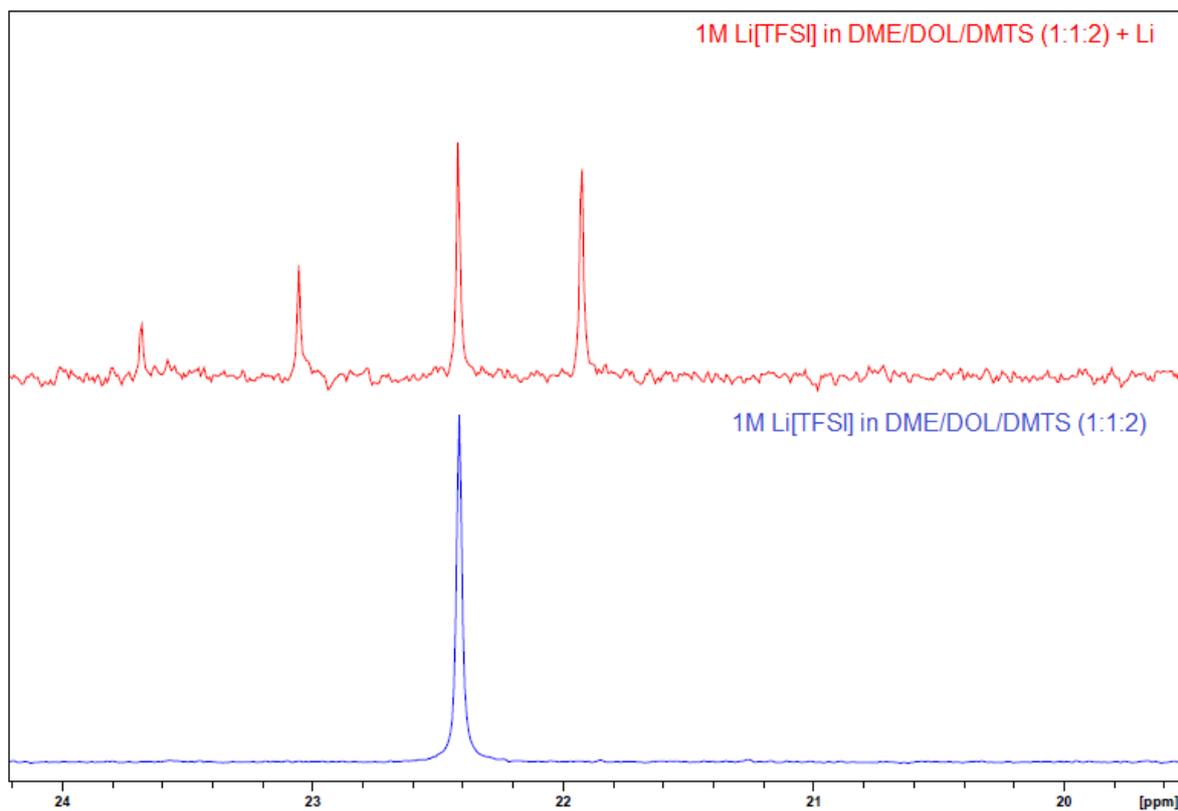


Abbildung 114: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL/DMTS (1:1:2)); mit und ohne Lithium.

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 21.8 (s, 2C, DMDS, SCH_3), 22.4 (s, 2C, DMTS, SCH_3), 23.0 (s, 2C, DMTS, SCH_3), 23.6 (s, 2C, DMTtS, SCH_3).

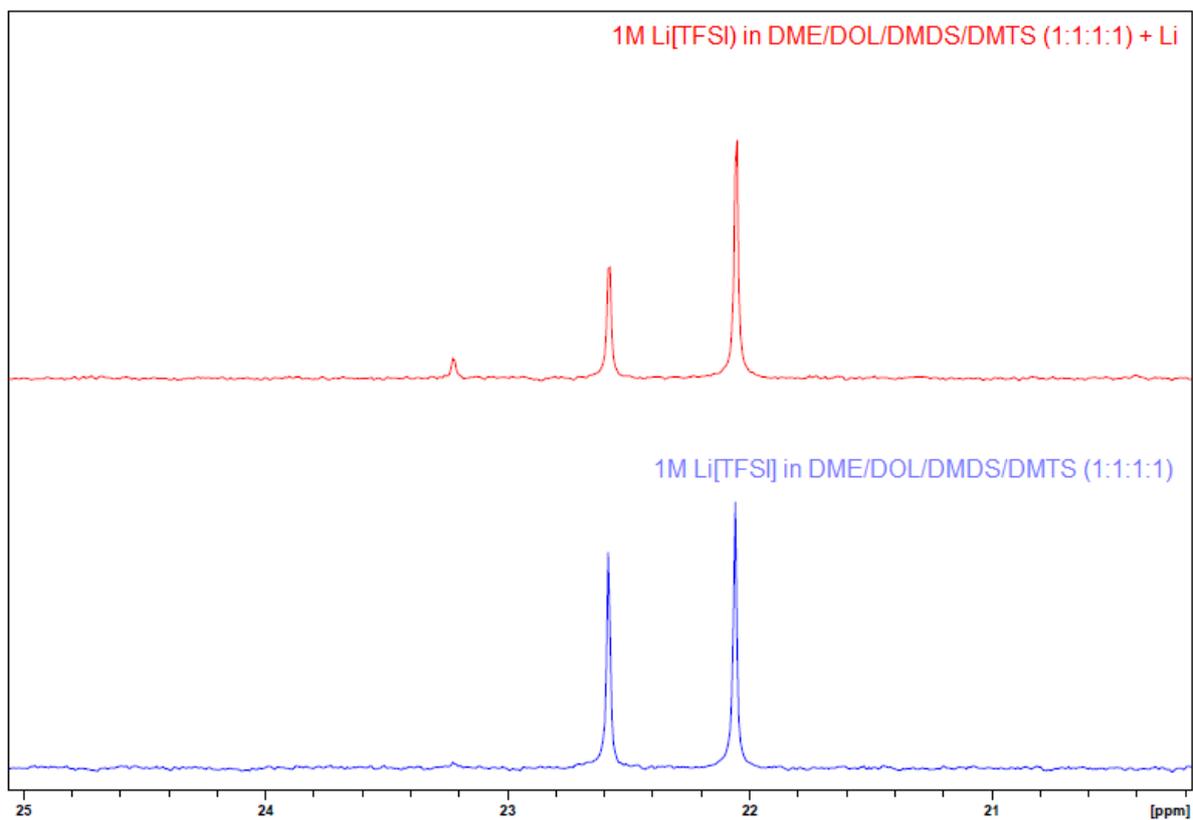
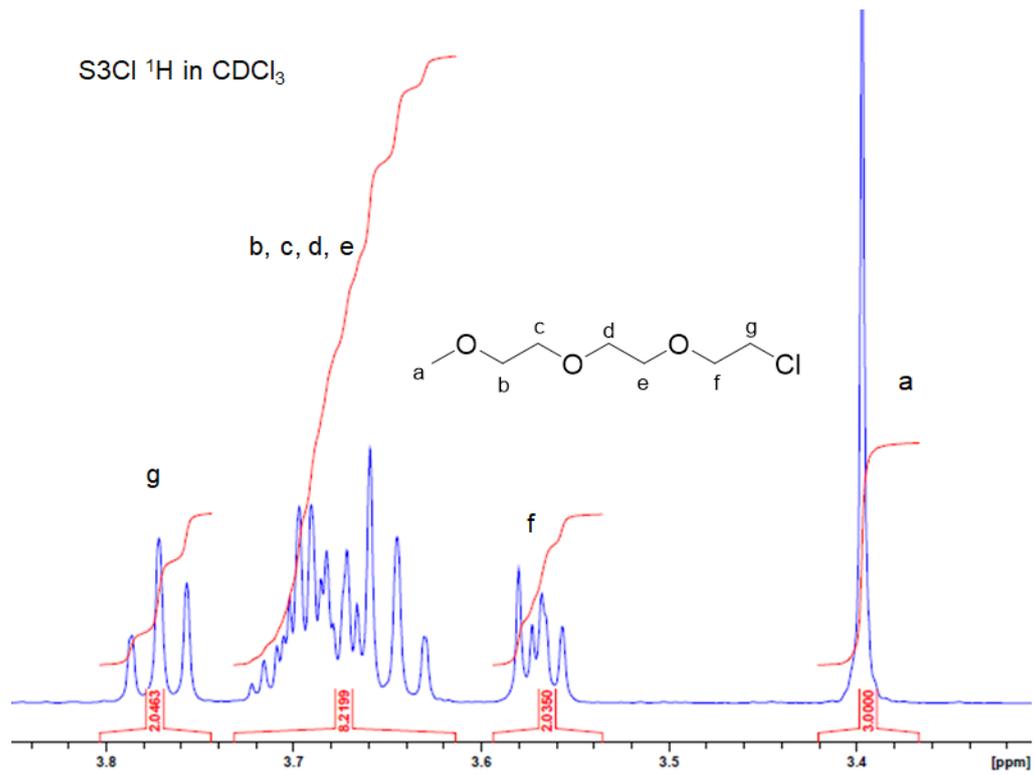
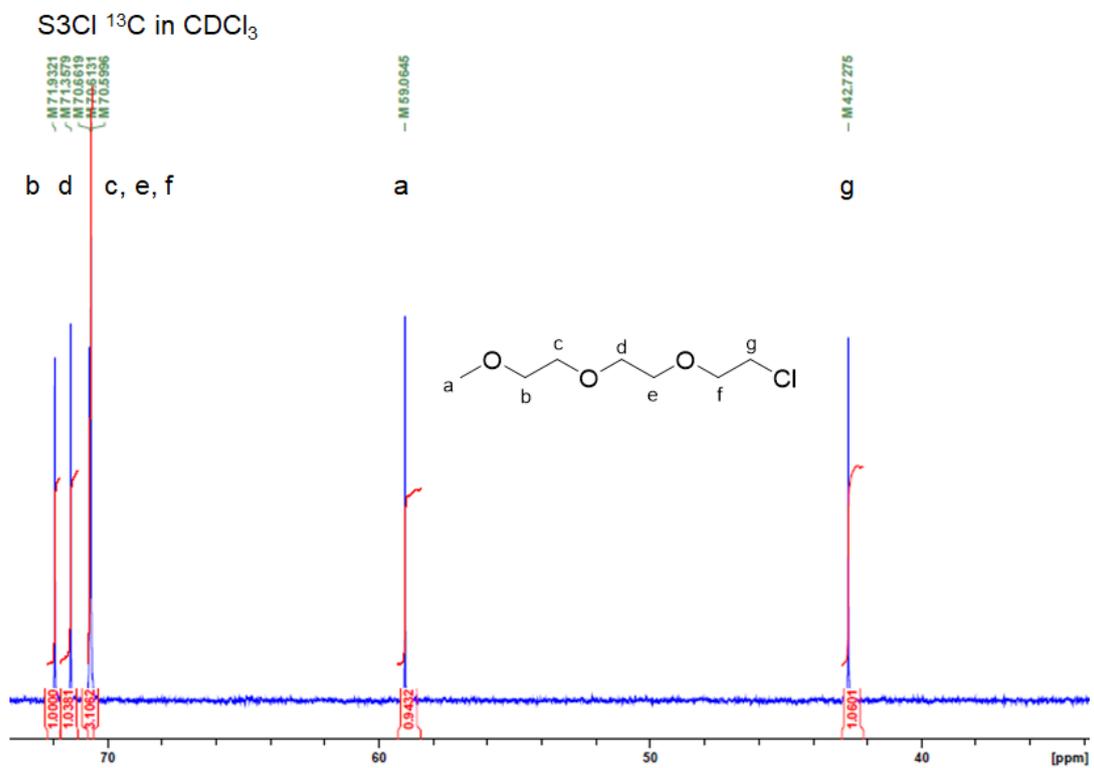
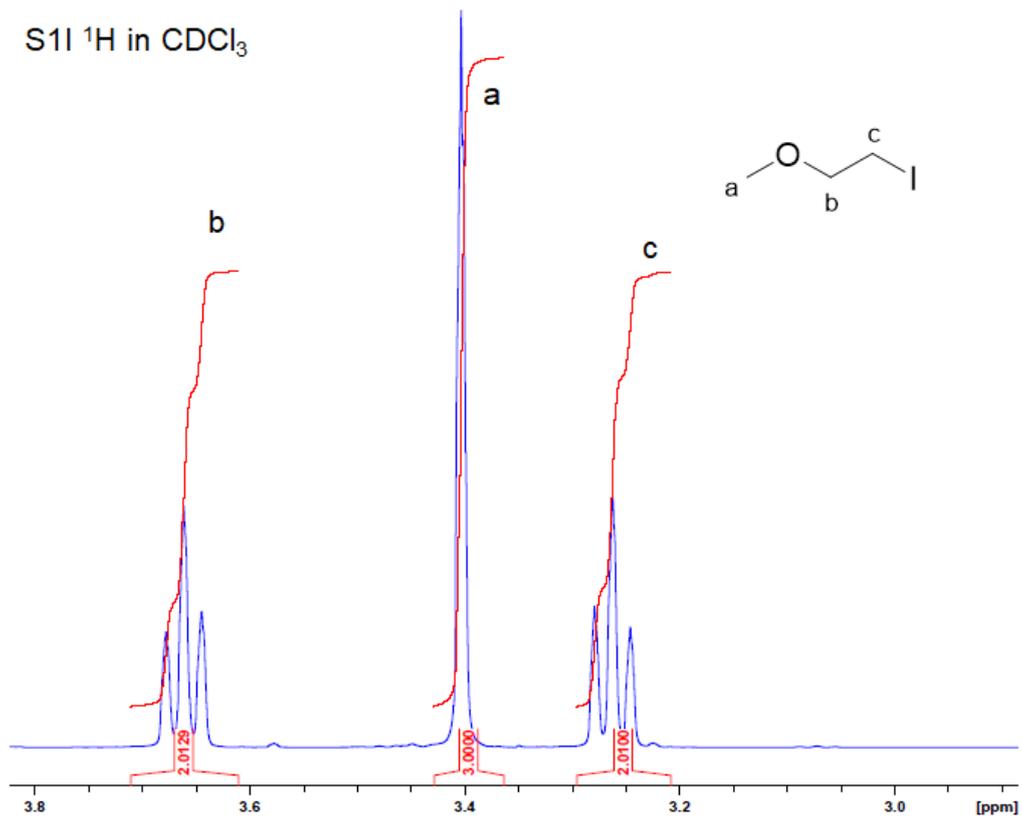
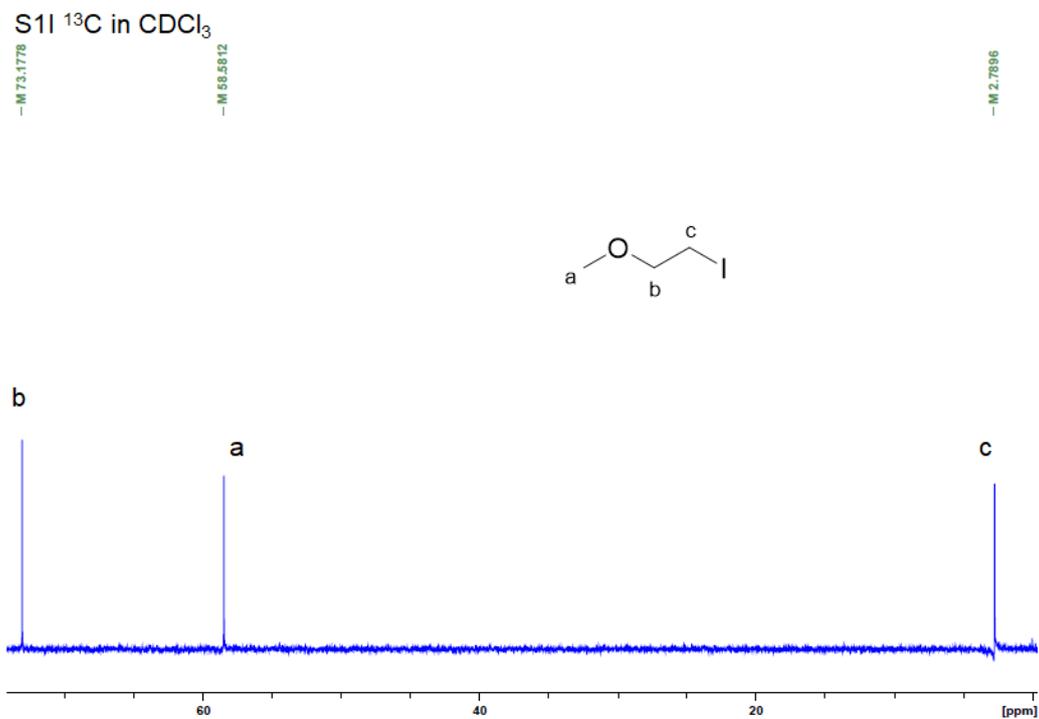
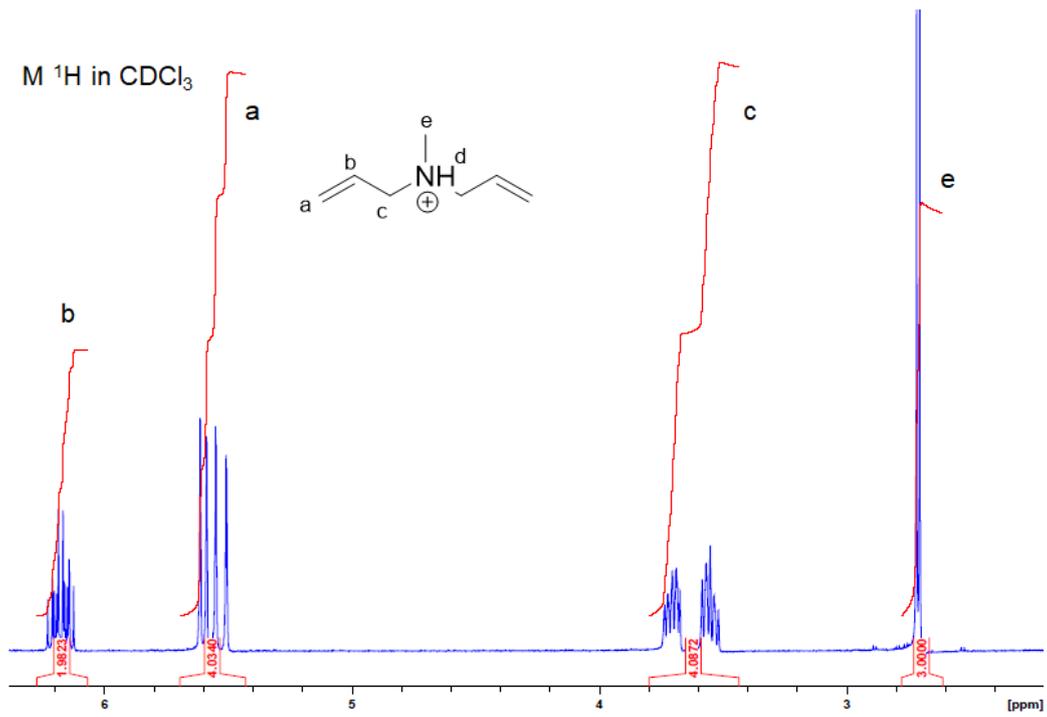
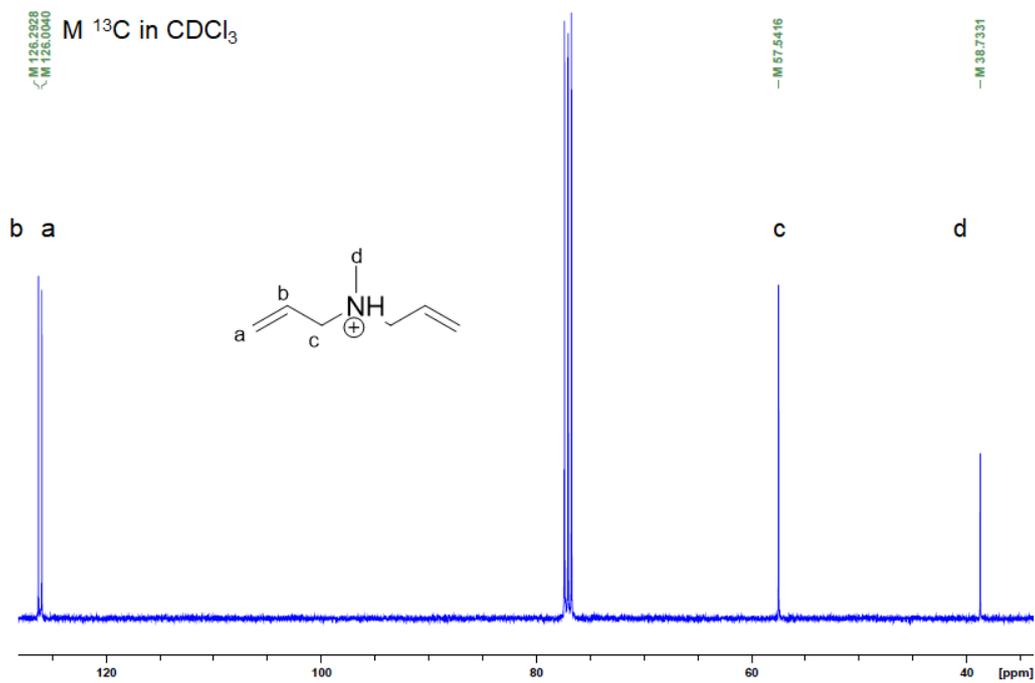


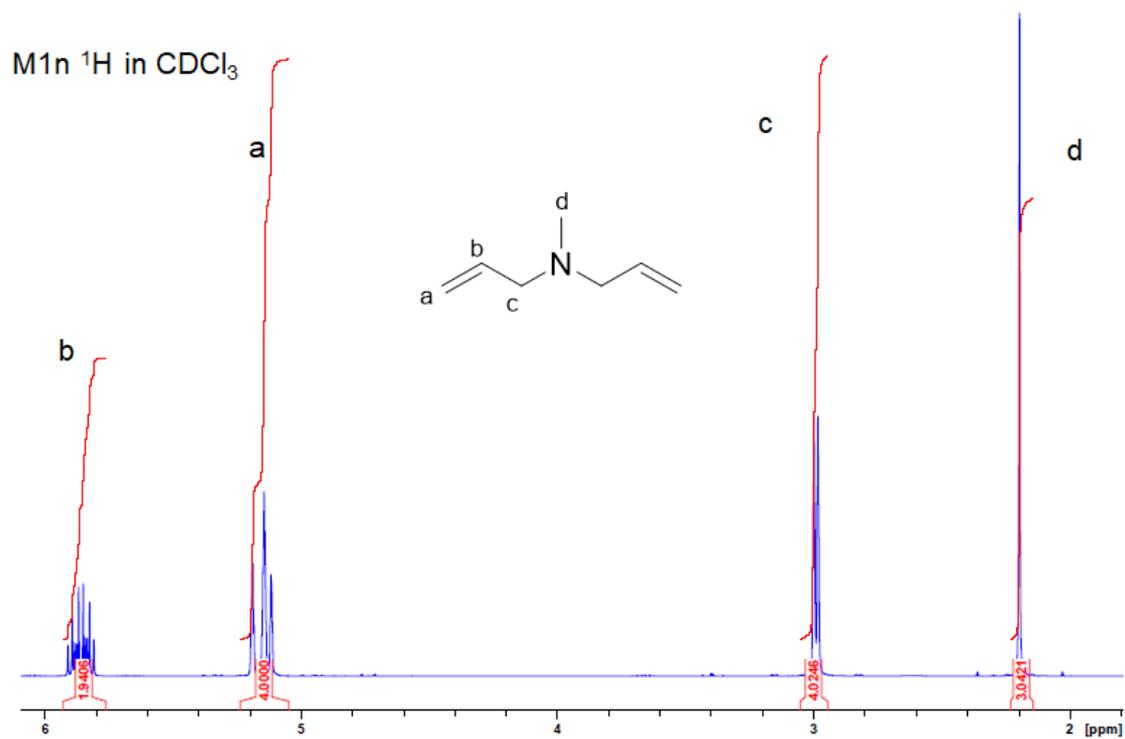
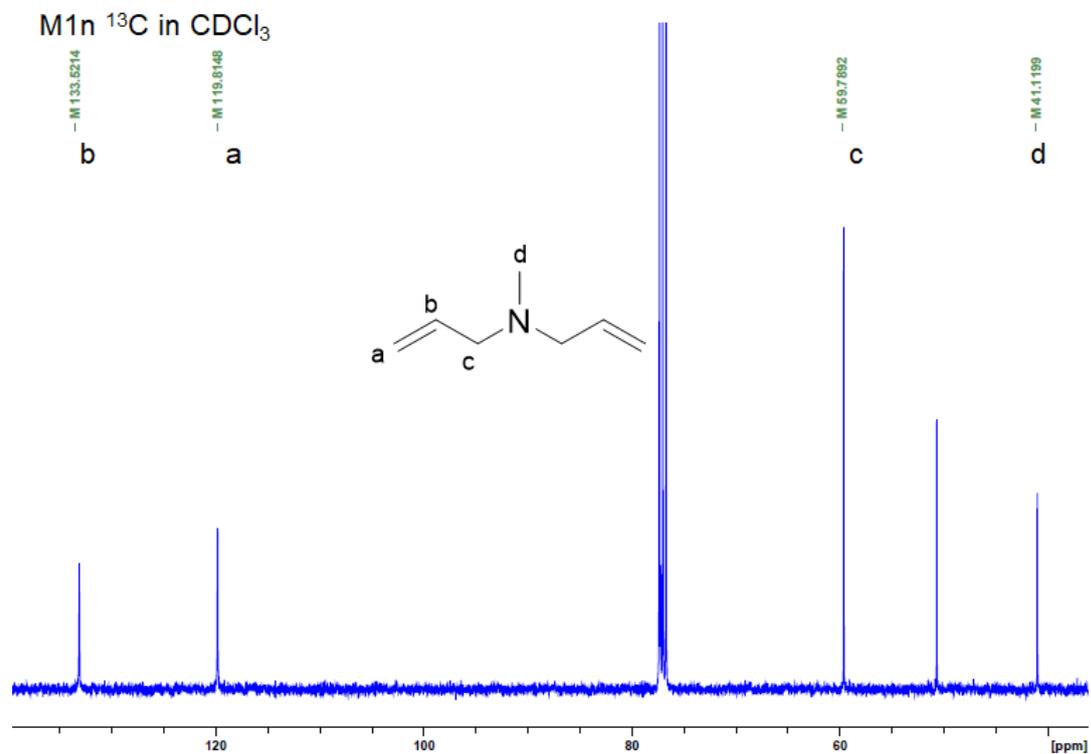
Abbildung 115: ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) des Elektrolyten (1M Li[TFSI] in DME/DOL//DMDS/DMTS (1:1:1:1)); mit und ohne Lithium.

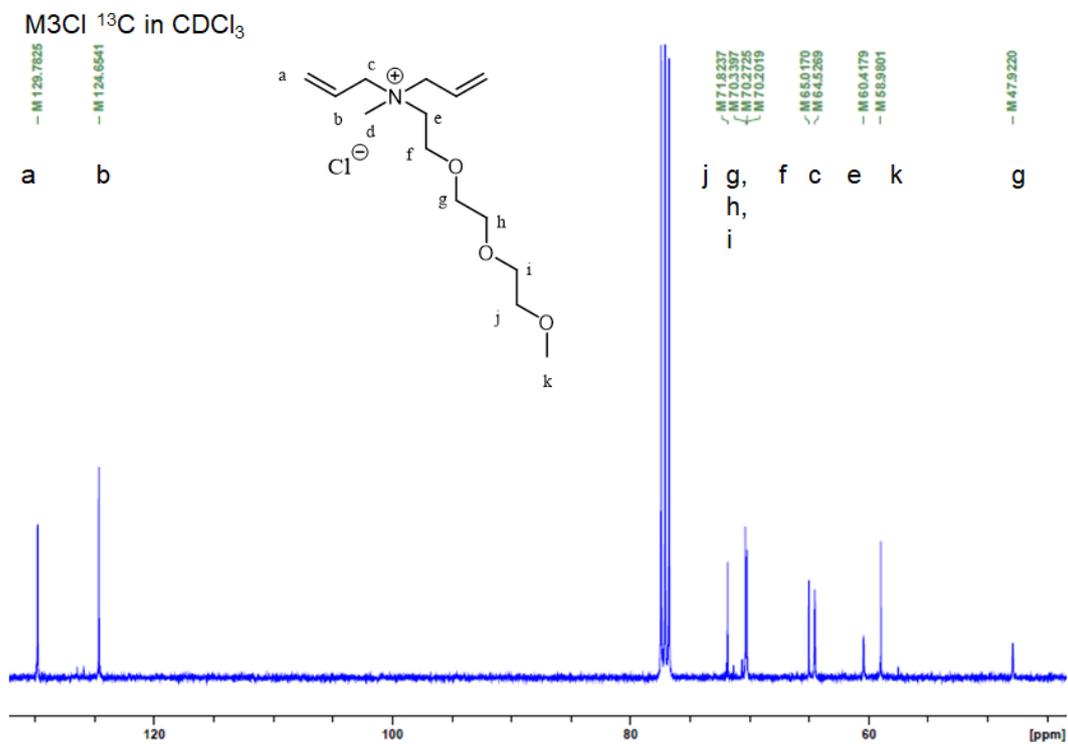
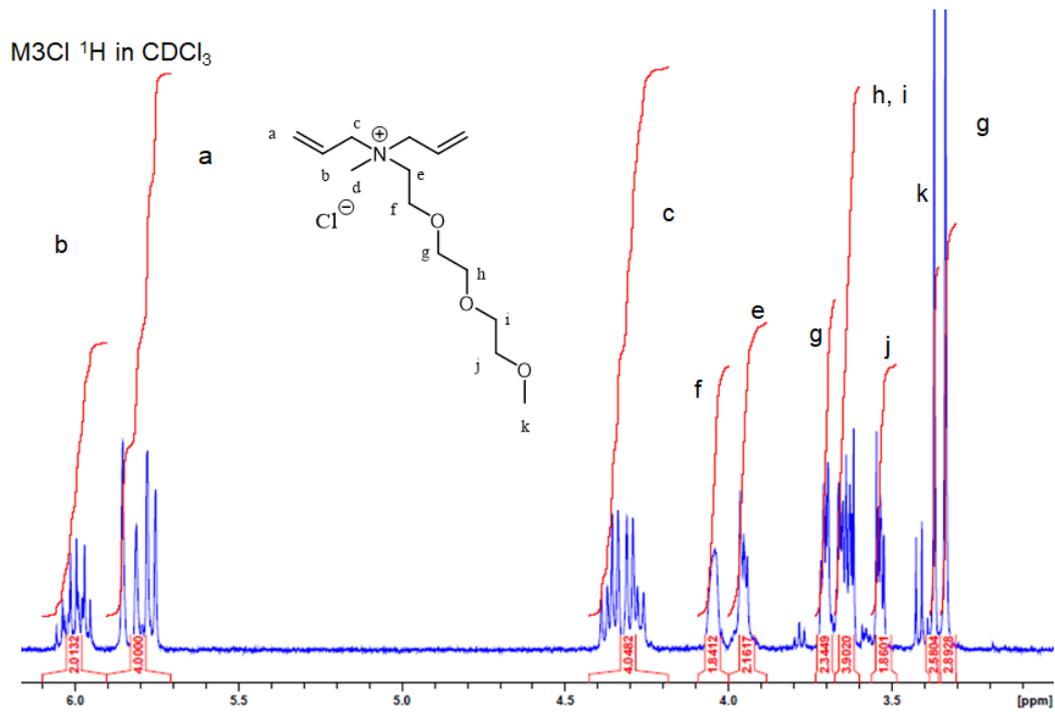
^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 22.1 (s, 2C, DMDS, SCH_3), 22.6 (s, 2C, DMTS, SCH_3), 23.2 (s, 2C, DMTS, SCH_3).

Abbildung 118: ^1H -NMR(400 MHz) in CDCl_3 von 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethylchlorid (**S3Cl**).Abbildung 119: ^{13}C -NMR(101 MHz) in CDCl_3 von 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethylchlorid (**S3Cl**).

Abbildung 120: ^1H -NMR(400 MHz) in CDCl_3 von 2-Methoxyethylid (S11).Abbildung 121: ^{13}C -NMR(101 MHz) in CDCl_3 von 2-Methoxyethylid (S11).

Abbildung 122: ^1H -NMR(400 MHz) in CDCl_3 von Diallylmethylammoniumhydrochlorid (**M**).Abbildung 123: ^{13}C -NMR(101 MHz) in CDCl_3 von Diallylmethylammoniumhydrochlorid (**M**).

Abbildung 124: ^1H -NMR(400 MHz) in CDCl_3 von Diallylmethylamin (**Mn**).Abbildung 125: ^{13}C -NMR(101 MHz) in CDCl_3 von Diallylmethylamin (**Mn**).



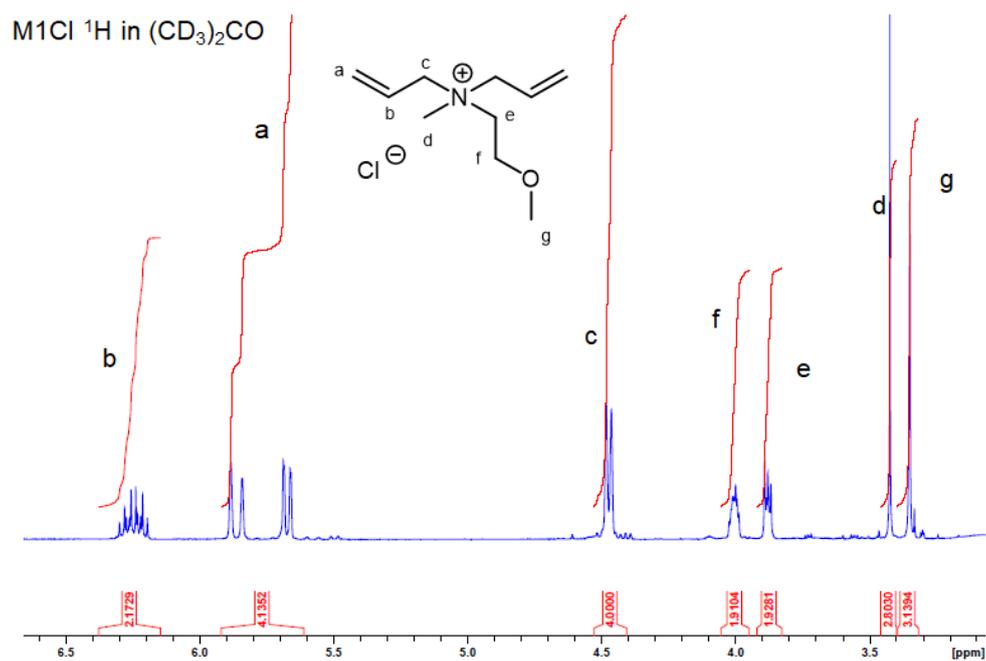


Abbildung 128: ^1H -NMR(400 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von N -Allyl- N -(2-methoxyethyl)- N -methylprop-2-en-1-aminiumchlorid (**M1Cl**).

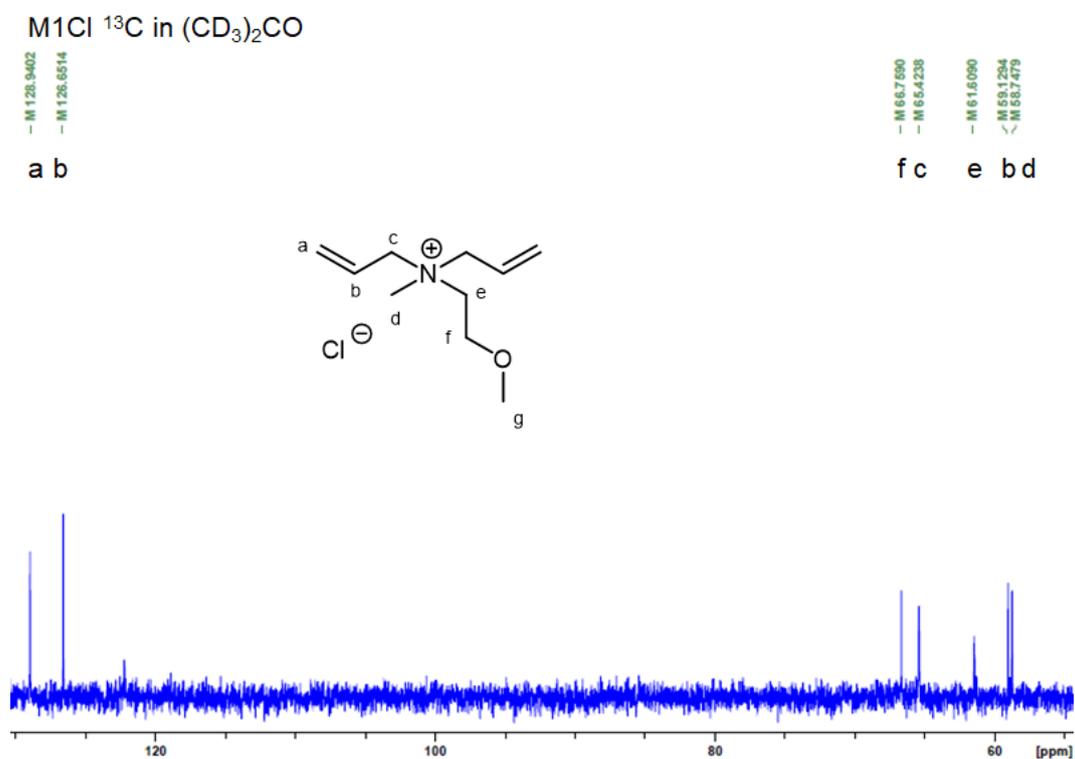
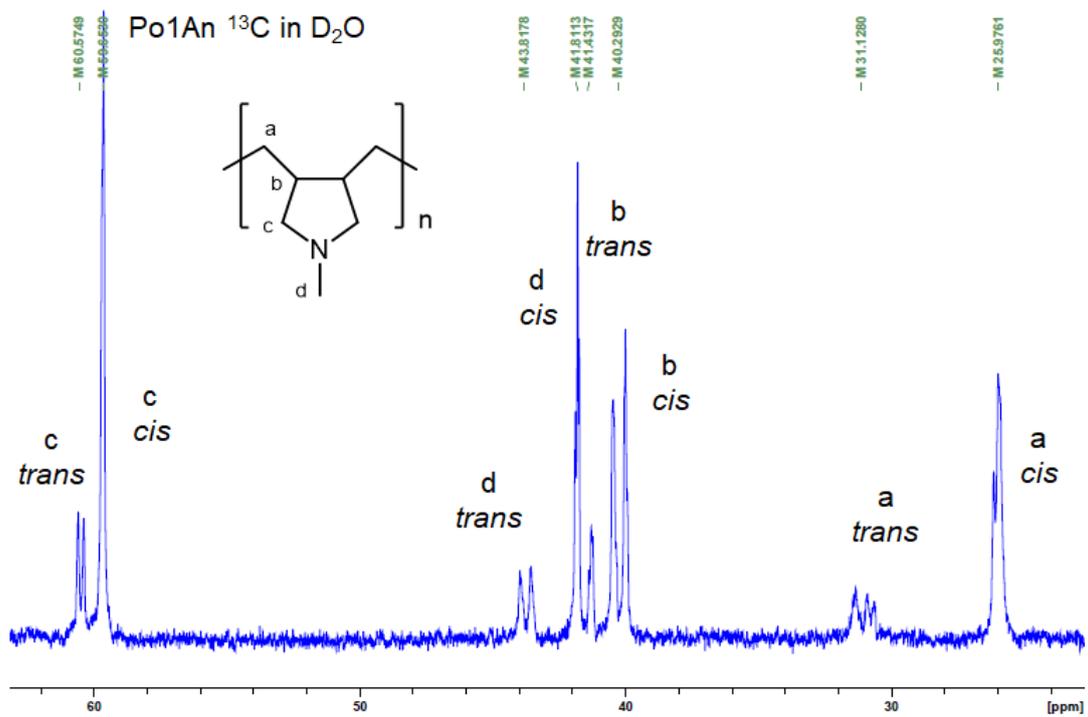
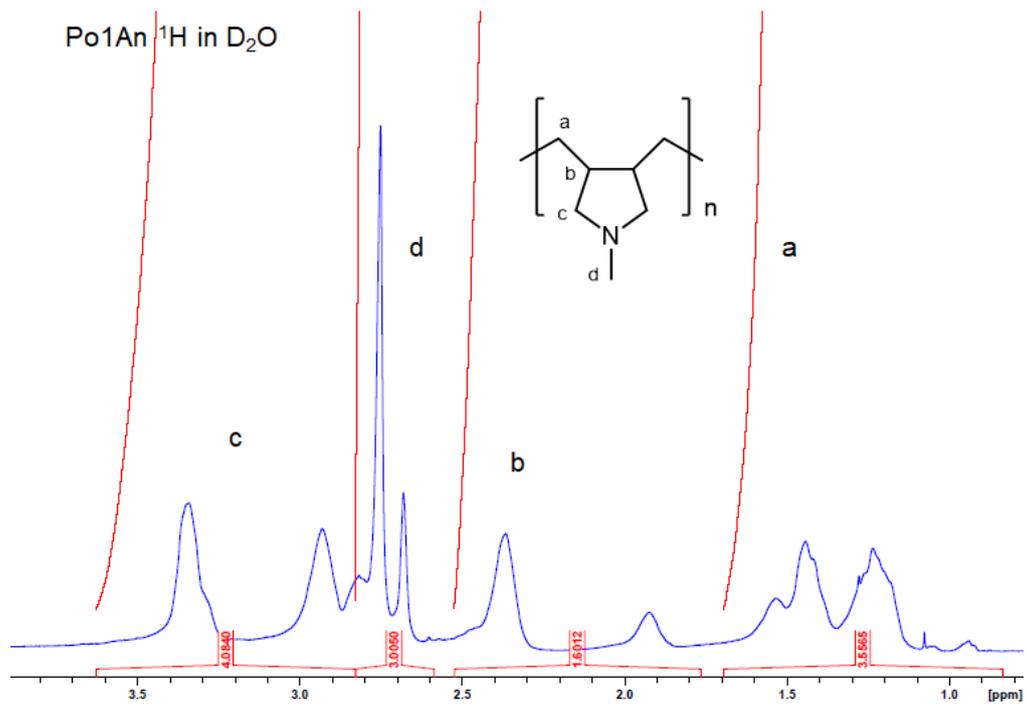


Abbildung 129: ^{13}C -NMR(101 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von N -Allyl- N -(2-methoxyethyl)- N -methylprop-2-en-1-aminiumchlorid (**M1Cl**).



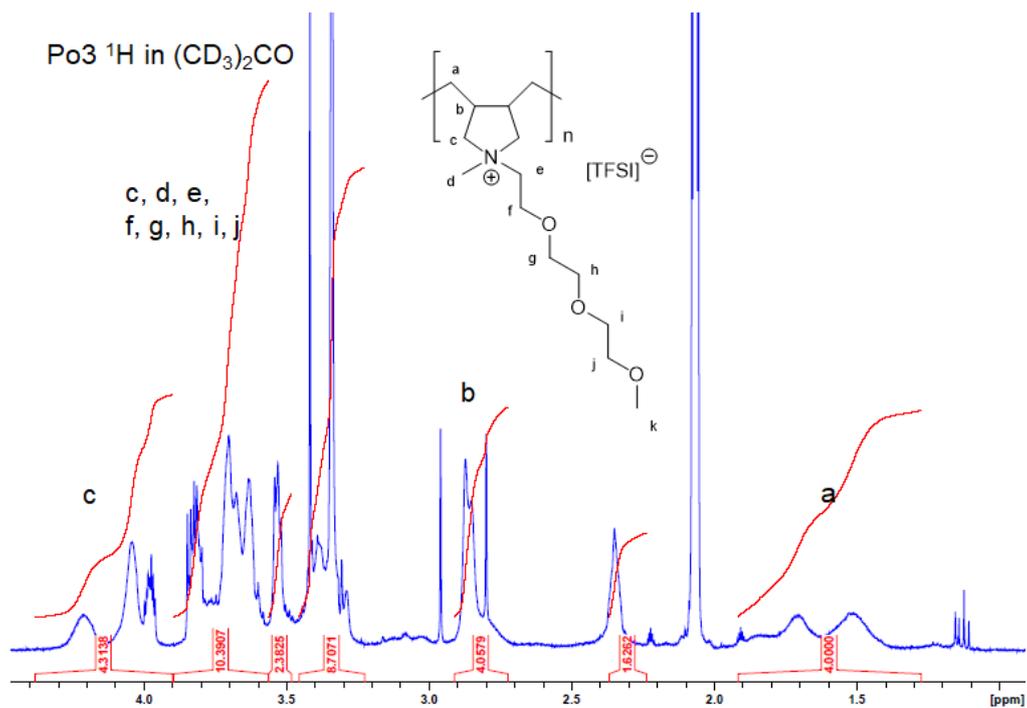


Abbildung 132: ^1H -NMR(400 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[triethylenglykolmonomethylether(diallylmethylammonium)]chlorid (**Po3**).

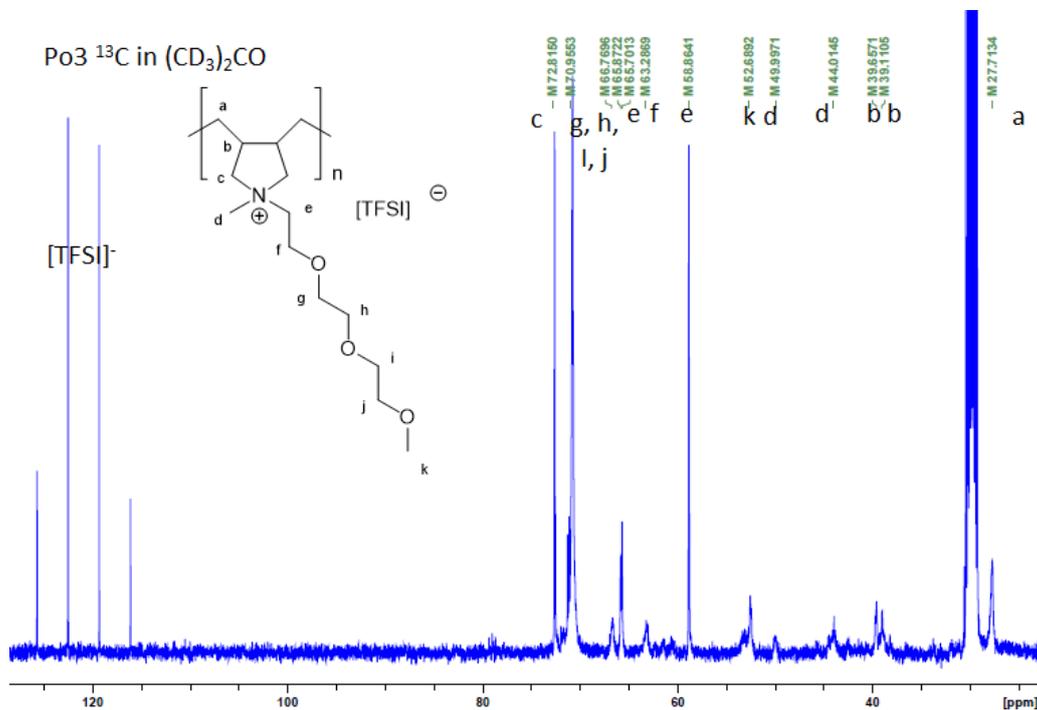


Abbildung 133: ^{13}C -NMR(101 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[triethylenglykolmonomethylether(diallylmethylammonium)][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] (**Po3**).

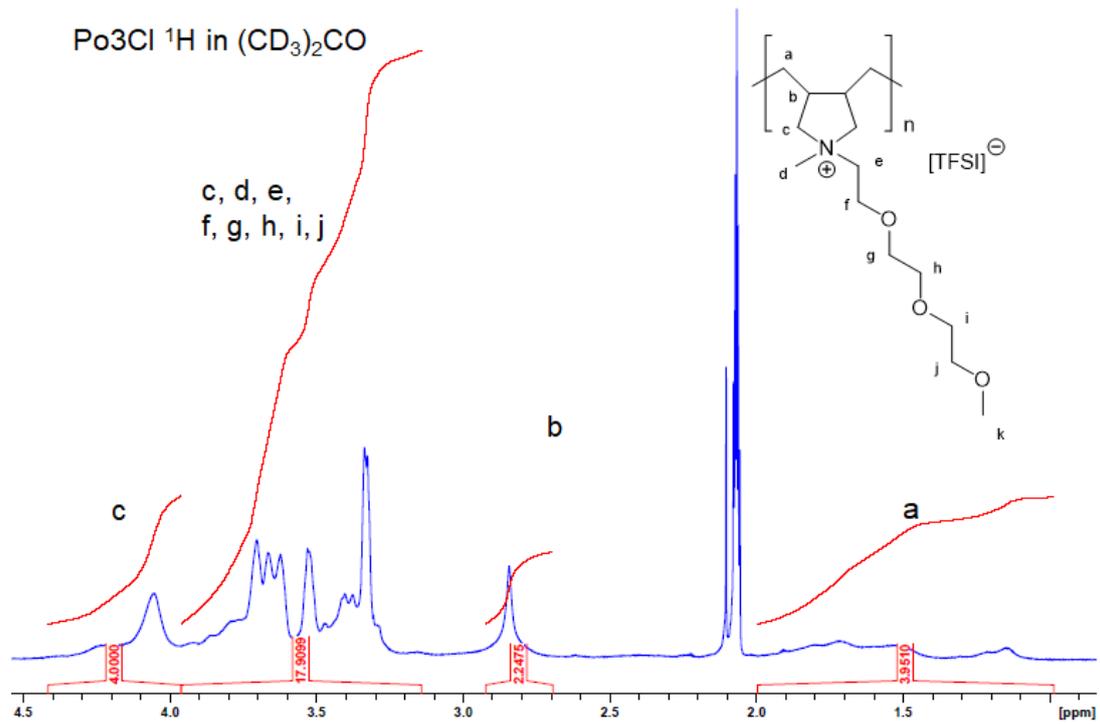


Abbildung 134: ^1H -NMR(400 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[triethylglykolmonomethylether(diallylmethylamonium)]chlorid (**Po3Cl**).

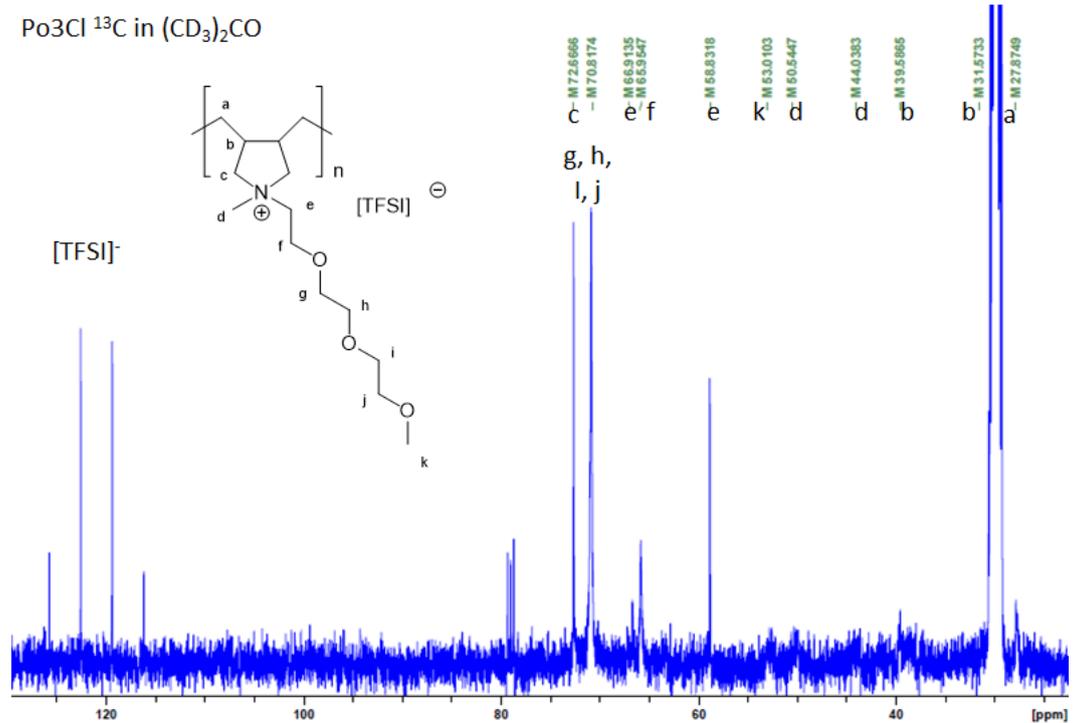


Abbildung 135: ^{13}C -NMR(101 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[triethylglykolmonomethylether(diallylmethylamonium)][bis(trifluormethylsulfonyl)imid] (**Po3Cl**).

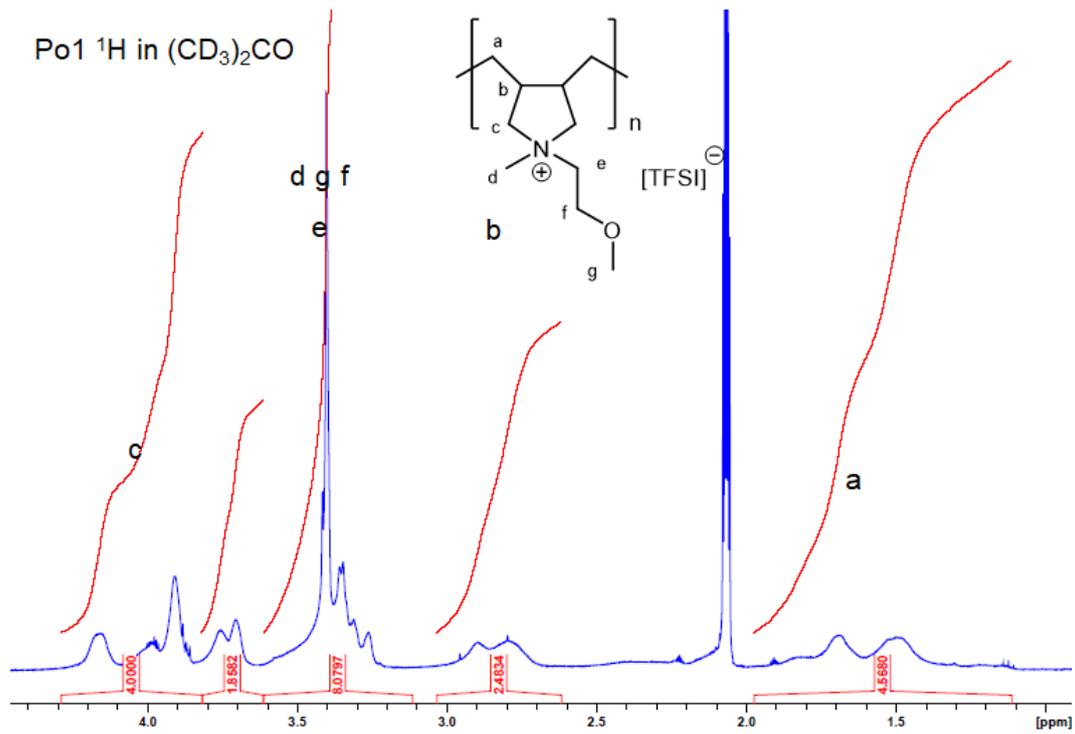


Abbildung: 136: ^1H -NMR(400 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[ethylenglykolmonomethylether(diallylmethylammonium)]chlorid (**Po1**).

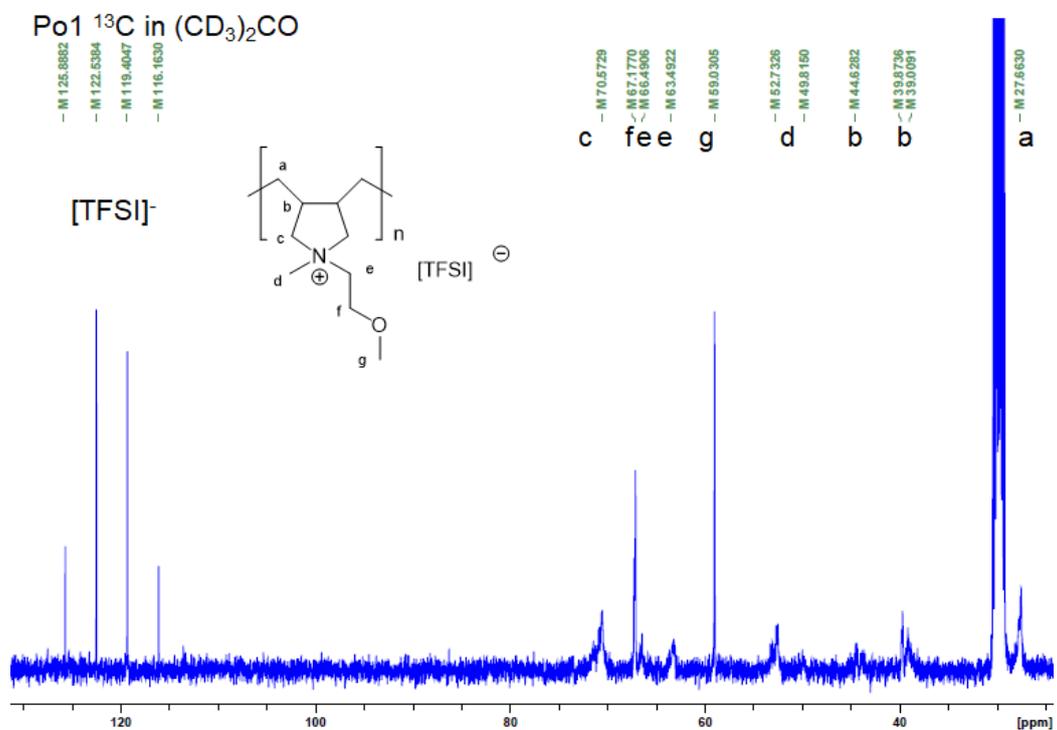
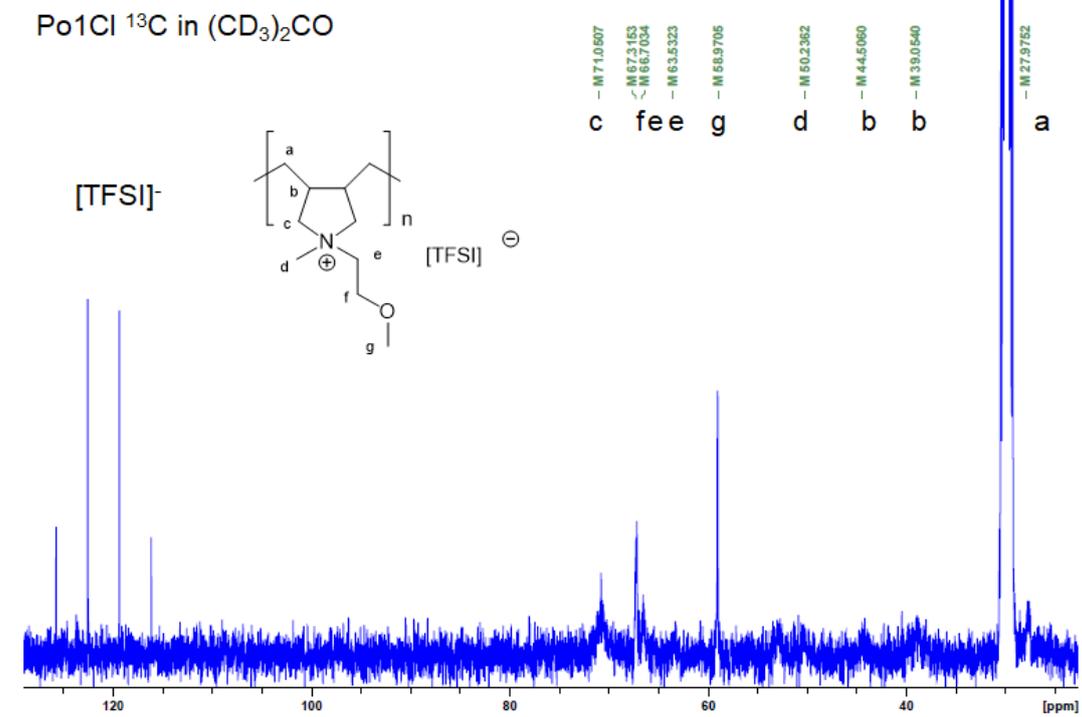
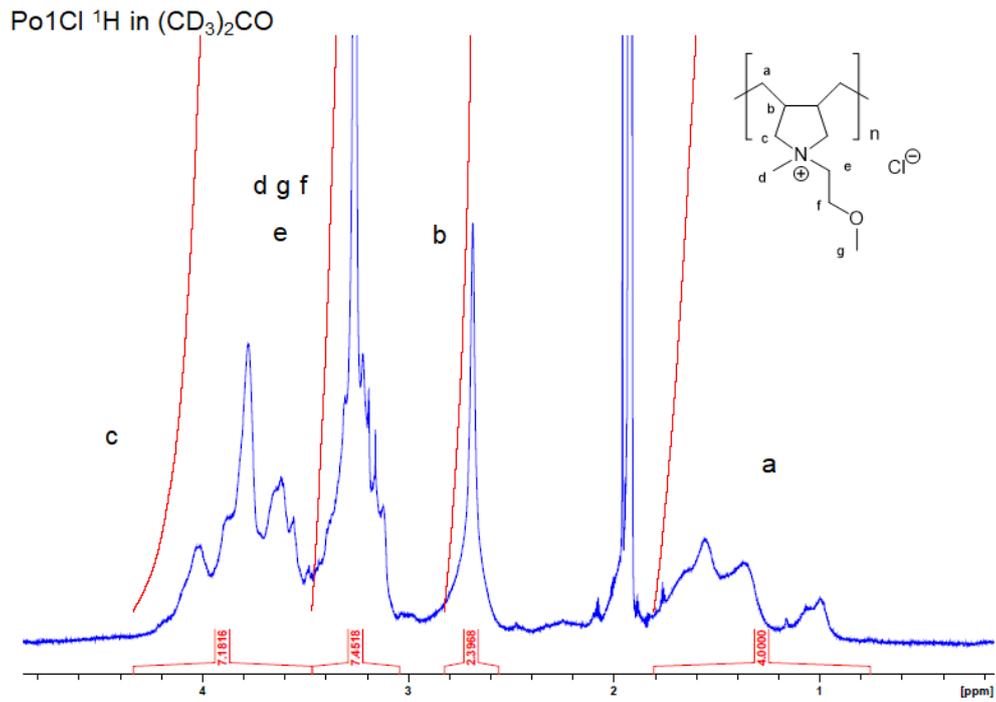
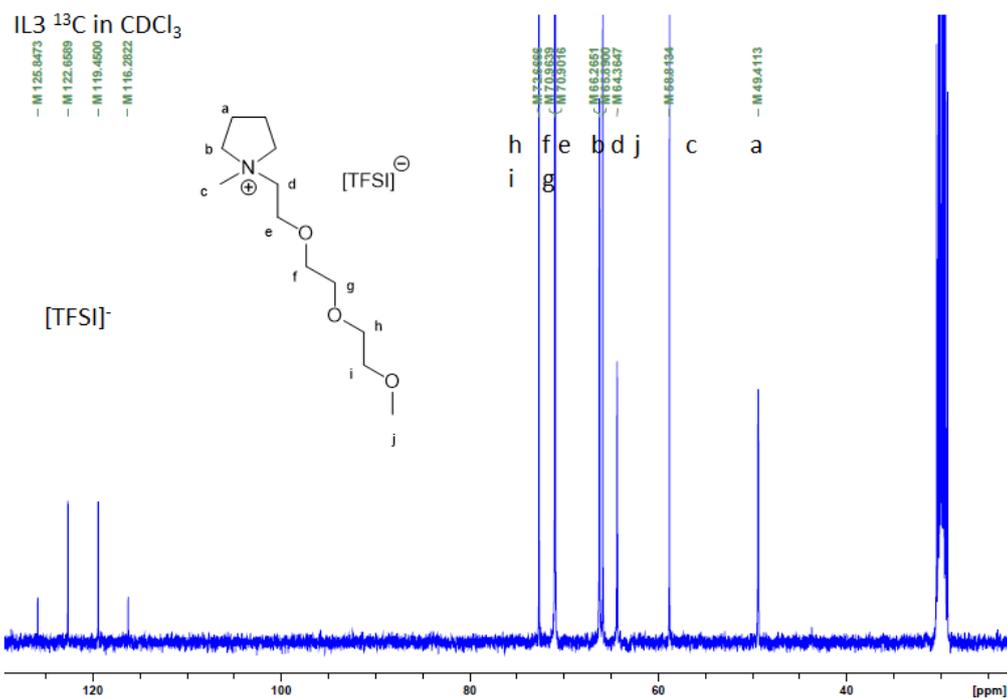
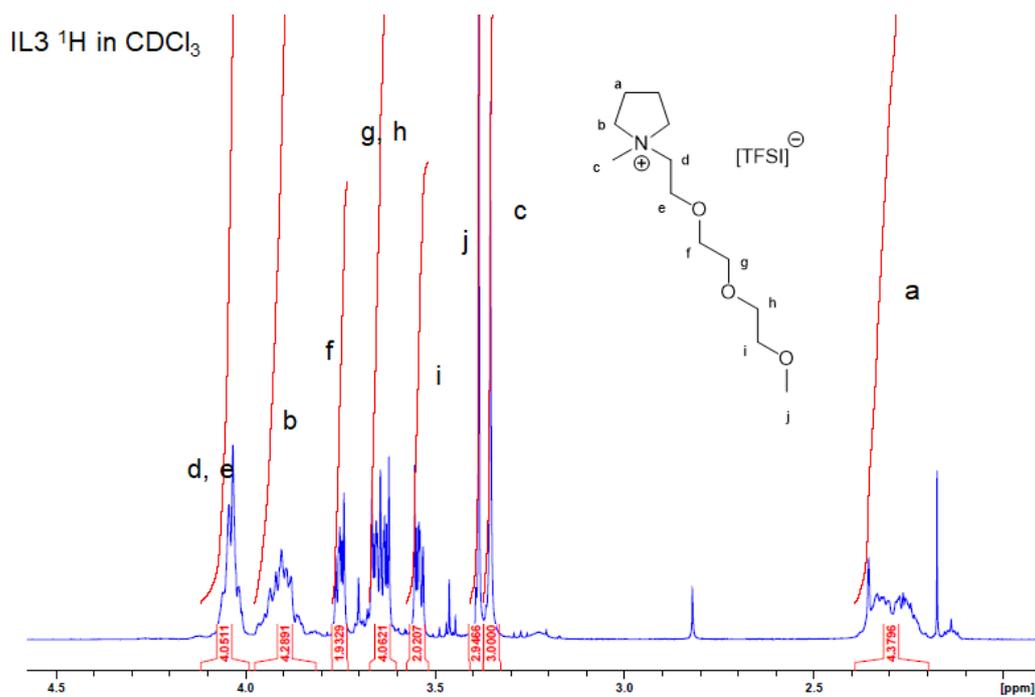


Abbildung 137: ^{13}C -NMR(400 MHz) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ von Poly[ethylenglykolmonomethylether(diallylmethylammonium)][bis(trifluoromethylsulfonyl)imid] (**Po1**).





Prüfpläne

Tabelle 12: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 0.5\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.5\text{C}$	$t > 6 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 0.5\text{C}$	$t > 6 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.25\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 0.5\text{C}$	$t > 6 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 13: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 1\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 1.5 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 1.5 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.5\text{C}$; $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 1.5 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt

Tabelle 14: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 2\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 2\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 1\text{C}$; $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 15: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 3\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 45 \text{ min}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 3\text{C}$	$t > 45 \text{ min}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 1.5\text{C}$; $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 45 \text{ min}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 16: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 4\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 30 \text{ min}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 4\text{C}$	$t > 30 \text{ min}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 2\text{C}$; $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 30 \text{ min}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 17: Prüfplan Belastungstest $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 0.5 - 8\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 6 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 2.5 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.25\text{C}$; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 2.5 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 2.5 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.25\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 1.5 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 1.5 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 2\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 1\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 3\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 1.5\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 4\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 2\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 6\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 6\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 3\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 8\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 8\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 4\text{C}$; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	n = 5			Ende Zyklus
Zyklus Start	n = 1			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 6\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 6\text{C}$	$t > 1 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC

Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 3\text{ C}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 4\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U < 1\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 4\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 2\text{ C}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 3\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U < 1\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 3\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 1.5\text{ C}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 2\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U < 1\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 2\text{ C}$	$t > 1\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 1\text{ C}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 1\text{ C}$	$t > 1.5\text{ h}; U < 1\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 1\text{ C}$	$t > 1.5\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Ende	$n = 17$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Entladen	$I = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 2.5\text{ h}; U < 1\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Laden	$I = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 2.5\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$U = 1\text{ mV}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 0.25\text{ C}; t > 0.8\text{ h}$	$t = 10\text{ s}; \Delta Ah = 0.1\text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Zyklus Ende	$n = 500$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1\text{ min}$	$t = 1\text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 18: Prüfplan Zyklovoltogramm $U = 1 - 3\text{ V}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 15\text{ s}$		Hilfsschritt
Laden	$I = 0.1\text{ C}$	$t > 12\text{ h}; U > 3\text{ V}$	$\Delta U = 3\text{ mV}; t = 15\text{ s}$	Laden CC
Laden	$U = 3\text{ V}$	$I < 0.05\text{ C}; t > 12\text{ h}$	$\Delta U = 3\text{ mV}; t = 15\text{ s}$	Laden CV
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Rampe U	$U_1 = 3\text{ V}; -0.05\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1};$ $U_2 = 0.5\text{ V}$	$U < 1\text{ V}$	$t = 1\text{ s}$	Reduktion
Rampe U	$U_1 = 1\text{ V}; 0.05\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1};$ $U_2 = 3\text{ V}$	$U > 1\text{ V}$	$t = 1\text{ s}$	Oxidation
Zyklus Ende	$n = 20$			Ende Zyklus
Pause		$t > 30\text{ min}$	$t = 10\text{ s}; U = 2\text{ mV}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 19: Prüfplan Impedanzmessung; $U = 1 - 3 \text{ V}$; $I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$; galvanostatisch; $10 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 6 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.25C$; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Impedanz	$\Omega = 10 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$; Punkte 5 pro Dec; $I_{ac} = 0.5 \text{ C}$; $I_{dc} = 0 \text{ A}$; $Z_{guess} = 200 \Omega$; $MaxV_{in} = 10 \text{ V}$			Impedanz
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 6 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Impedanz	$\Omega = 10 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$; Punkte 5 pro Dec; $I_{ac} = 0.5 \text{ C}$; $I_{dc} = 0 \text{ A}$; $Z_{guess} = 200 \Omega$; $MaxV_{in} = 10 \text{ V}$			Impedanz
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 6 \text{ h}$; $U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 3 \text{ V}$	$I < 0.25C$; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 6 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Impedanz	$\Omega = 10 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$; Punkte 5 pro Dec; $I_{ac} = 0.5 \text{ C}$; $I_{dc} = 0 \text{ A}$; $Z_{guess} = 200 \Omega$; $MaxV_{in} = 10 \text{ V}$			Impedanz
Zyklus Ende	$n = 20$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 20: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 0.2\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.2\text{C}$	$t > 30 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 0.2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 0.2\text{C}$	$t > 20 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 21: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 1\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I = 1\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 22: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 2\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I < 2\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 23: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 3\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 3\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I = 3\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 24: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 4\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I = 4\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 25: Prüfplan Belastungstest $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 1 - 8\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 80 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 1\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 2\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 2\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 3\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 3\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 3\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 4\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 6\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 6\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 6\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 8\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 8\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 8\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 6\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 6\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 6\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$ / $I = 4\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 4\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus

Laden	$I = 3C$	$t > 10 \text{ h}; U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V} / I = 3C$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 3C$	$t > 10 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 2C$	$t > 10 \text{ h}; U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V} / I = 2C$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 2C$	$t > 10 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 5$			Ende Zyklus
Zyklus Ende	$n = 14$			Ende Zyklus
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1C$	$t > 10 \text{ h}; U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V} / I = 1C$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1C$	$t > 10 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 500$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 26: Zyklentest für post-mortem-Analyse; 10 Zyklen geladen (ZA-g); $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}; \Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 30 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}; U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}; I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 20 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 9$			Ende Zyklus
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}; U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}; I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}; \Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 27: Zyklentest für post-mortem-Analyse; 10 Zyklen entladen (ZA-g); $U = 1 - 2.4 \text{ V}$; $I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 30 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.4 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.4 \text{ V}$; $I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 10 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	$t > 20 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 10$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 28: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.2 \text{ V}$; $I = 3\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.2 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.2 \text{ V}$; $I = 1\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

Tabelle 29: Prüfplan Zyklentest $U = 1 - 2.2 \text{ V}$; $I = 3\text{C}$.

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung	Kommentar
Start				
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$; $\Delta U = 5 \text{ mV}$	Hilfsschritt
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Start	$n = 1$			Beginn Zyklus
Laden	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U > 2.35 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CC
Laden	$U = 2.35 \text{ V}$; $I = 1\text{C}$	$t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Laden CV
Entladen	$I = 1\text{C}$	$t > 10 \text{ h}$; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$; $\Delta Ah = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}$	Entladen
Zyklus Ende	$n = 1000$			Ende Zyklus
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$	Hilfsschritt
Ende				

9 Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Neue Elektrolyte für Lithium-basierte Zellsysteme“

selbstständig 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

“New Electrolytes for Lithium-based Cell-Systems”

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Sven Warneke

Unterschrift/Signed:

Datum/Date: