


Batteriematerialien für zukünftige elektromobile und stationäre Anwendungen – Batterie 2020

Zukünftige Batteriesysteme

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V.	Förderkennzeichen: 03XP0031A
Vorhabenbezeichnung: Verbundprojekt: Neue Separatorbeschichtungen und adaptiertes Zelldesign für zyklenstabile Li-S-Zellen (SepaLiS) Teilvorhaben: Fraunhofer IWS und ICT	
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2016 – 31.12.2018	

Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Lithium-Schwefel-Batterien zeichnen sich durch hohe gravimetrische Energiedichten und geringe Materialkosten im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien aus. Damit ist diese Zellchemie äußerst attraktiv für zukünftige Speicherlösungen, auch zur Steigerung der Reichweite von Elektrofahrzeugen. Größte Herausforderung stellt die geringe Lebensdauer der Zellen dar, weshalb sie für einen Einsatz in der Elektromobilität bislang ungeeignet sind. Ein Grund für die geringe Zyklenstabilität sind Zersetzungsreaktionen an der Lithium-Metall-Anode. Die Herausforderung besteht in der Entwicklung neuer Konzepte durch die sich die Anode effektiv schützen und die Kontaktfläche zum Flüssigelektrolyten minimieren lassen.

Ziel des Vorhabens ist es daher, durch neue Komponenten und ein innovatives Zelldesign Lithium-Schwefel-Zellen mit drastisch erhöhter Stabilität zu entwickeln. So sollen neue Separatorkonzepte, verbesserte Kathoden und spezielle Gehäuse entwickelt und aufeinander abgestimmt werden.

Drei wesentliche Innovationen werden für die Erreichung der Ziele angestrebt:

Ionenselektive Membran

Als Schlüsselkomponente für dieses System wird ein neuartiger Separator entwickelt, der aus einer porösen Polyolefin-Trägermembran und einer kompakten, ionenselektiven Dünnschicht aufgebaut ist. Die Material- und Prozessentwicklung im Bereich der ionenselektiven Beschichtungen sind zentraler Bestandteil dieses Vorhabens.

Fertigungskonzept für Separator / Anoden-Verbund

Durch die Entwicklung eines neuen Fertigungskonzeptes soll ein Separator/Anoden-Verbund herstellbar sein, der zusammen mit Schwefel-Kathoden alternierend zu einer Zelle gestapelt werden kann. Im Rahmen des Projektes soll so eine halbautomatische Prototypanlage entstehen, auf der Elektroden aus hochempfindlichen Materialien verarbeitet werden.

Auslegung der Zellkomponenten für flächigen Druck

Durch ein innovatives Zellgehäuse soll die Zelle oder der Zellverbund mit flächigem Druck beaufschlagt werden. Durch den Druck auf den Zellstapel wird die Grenzfläche Anode / Separator definiert und zusätzlich stabilisiert. Im Rahmen des Projekts werden durch Anpassung der Elektrodenstruktur Schwefelkathoden entwickelt, die auch mit geringen Elektrolytvolumina und hohen Dichten sehr gute elektrochemische Ergebnisse liefern sollen.

2. Voraussetzung unter der das Vorhaben durchgeführt wurde

Vorarbeiten Fraunhofer IWS:

Um das Entweichen der Polysulfide aus dem Kathodenraum zu verhindern, ist die Verwendung eines für Kationen selektiven Separators möglich, der zugleich Polysulfide zurückhält. Als kationenselektives Material kommt hier Nafion® in Frage. Dieses Block-Copolymer findet in der Chlor-Alkali-Elektrolyse breite Anwendung¹ [1]. In Arbeiten zur Li-S-Zelle des Fraunhofer IWS konnte gezeigt werden, dass durch Aufbringen dünner Nafion-Schicht auf einen kommerziellen Polyolefinseparator (Celgard 2500) die Lade-Effizienz auch bei geringen Lade-/Entladeströmen von etwa 70% auf fast 90% gesteigert werden konnte [2, 3]. Das Fraunhofer IWS baut seit einigen Jahren ein Patentportfolio auf, in dem die wesentlichen Entwicklungen zu Technologien und Komponenten für die Li-S-Batterie beschrieben und geschützt sind. So sind Patentanmeldungen zum Nafion-beschichteten Separator, verschiedenen Kathodenstrukturen (z. T. gemeinsam mit Fraunhofer ICT) und Anodenkonzepten erfolgt² [3-8].

Das Fraunhofer IWS Dresden betreibt anwendungsorientierte Forschung und hat in den letzten Jahren durch verschiedene Fördermaßnahmen ein Batteriezentrum mit einem klaren Fokus auf die Li-S-Batterie aufgebaut. Ein Team von 15 Wissenschaftlern arbeitet dabei an Themen von der Materialentwicklung bis zur Prototypen-Zellfertigung. Durch die BMBF-Fördermaßnahmen „DeLIZ“ und „DryLIZ“ wurde am IWS Anlagentechnik für verschiedene innovative Prozessschritte entlang der Fertigungskette aufgebaut. Darunter Beschichtungstechnik für die Elektrodenherstellung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren und Lasertechnologien zum Schneiden und Schweißen von Ableiterfolien. Zudem kann auf eine bestehende Demonstratoranlage zur Elektrodenstapelung zurückgegriffen werden. Know-How zur Lithium-Schwefel-Batterie und neuen Materialkonzepten wurde im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahmen „AlkaSuSi“ und das

¹ C. Heitner-Wirguin, J. Membr. Sci. 120 (1996) 1–33.

² I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, J. Power Sources 251 (2014) 417–422.

S. Thieme, I. Bauer, J. Brückner, S. Tschöcke, H. Althues, S. Kaskel, DE102012018621.5 „Alkali-Chalkogen-Batterie mit geringer Selbstentladung und hoher Zyklfestigkeit und Leistung“

S. Thieme, I. Bauer, J. Brückner, S. Tschöcke, H. Althues, S. Kaskel, DE102013209982.7 „Alkalimetall-Schwefel-Batterie sowie Verfahren zu deren Betreibung“

S. Thieme, I. Bauer, J. Brückner, S. Tschöcke, H. Althues, S. Kaskel DE102012018622.3 „Li-S-Batterie mit hoher Zyklstabilität und Verfahren zu deren Betreibung“

S. Thieme, J. Brückner, S. Tschöcke, H. Althues, S. Kaskel DE 102012203019A1 „Kathode für Lithium-haltige Batterien und lösungsmittelfreies Verfahren zu deren Herstellung“

M. Hagen, H. Althues, S. Kaskel, T. Berger, S. Dörfler, DE 102011077932.9 „Kathodeneinheit für Alkalimetall-Schwefel-Batterie mit optimierter Ableiterstruktur“

M. Hagen, H. Althues, S. Kaskel, T. Berger, S. Dörfler, 102010030887.0 „Kathodeneinheit für Alkalimetall-Schwefel-Batterie“

„Wing-Zentrum BaMoSa“ aufgebaut. „EraNet-MaLiSu“ und „EU-PLIANT“ sind weitere Fördermaßnahmen in denen in Kooperation mit europäischen Partnern, Material- und Technologiethemem rund um die Li-S-Batterie adressiert werden.

Durch diese Erfahrung und den klaren Fokus auf die Li-S-Batterie ist das Fraunhofer IWS sehr gut für die Koordination und Durchführung dieses Vorhabens aufgestellt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Nachfolgend wird nur auf die Arbeitspakete verwiesen, an denen das IWS und das ICT maßgeblich beteiligt waren. Eine vollständige Aufgabenverteilung ist dem Projektantrag zu entnehmen.

AP 1: Zelldesign und Zielvorgaben (BMW, SGS, IWS, EK)

Zielstellung:

Zielvorgaben auf Zellebene werden basierend auf den Automotive-Anforderungen spezifisch für die Li-S Technologie abgeleitet. Dabei werden u.a. das Spannungsniveau der Zellen und Systemparameter wie z.B. Bauraumgröße (LxBxH), Zielspannung (V), Zielreichweite (km) und Systemleistung (kW) berücksichtigt. Darauf basierend wird in einem Teilarbeitspaket ein für Li-S spezielles Zelldesign erarbeitet. Außerdem werden die Anforderung an die Sicherheit des Zellverbundes und der Zelle selbst in Bezug auf den Einsatz im Fahrzeug definiert und ein erster Bedarf möglicher Schutzmaßnahmen auf Zell- oder Zellverbundebene bestimmt.

Zeitplan/Arbeitsteilung:

Arbeitspakete		Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT	
AP		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM	
1	Zelldesign und Zielvorgaben																			
1.1	Ableitung Systemvorgaben														4					
1.2	Ableitung Zellvorgaben/-designkriterien														3				1	
1.3	Hochrechnung Systemeigenschaften mit realisierten Zelldaten														2				1	
1.4	Ableitung Sicherheitstanforderungen														2	6			2	
1.5	Ableitung möglicher Schutzmaßnahmen														1	5			2	
1.6	Zelldesign													2	4				1	
	Sum													2	16	11		0	7	0

1.6 Zelldesign (IWS, BMW, EK)

Ergebnisse aus Zell-, Material, sowie Sicherheitstests fließen fortlaufend in die Auslegung optimierter Zellen ein. Dabei werden Parameter für die Komponenten festgelegt, die bei weiteren Zelltests und in den finalen Prototypzellen berücksichtigt werden. Die Vorgaben berücksichtigen Erfahrungen aus Zelltests (Beitrag - IWS) und Gehäuse-Auslegung (Beitrag - EK). Zudem werden berechnete/theoretische Werte für elektrische Randbedingungen (z.B. Flächenwiderstand und Stromtragfähigkeit Stromkollektoren) und Vorhersagen zur Energie- und Leistungsdichte, die es zu maximieren gilt, herangezogen (Beitrag BMW).

AP 2: Kathodenentwicklung (ICT, IWS)

Zielstellung:

Die Kathodenentwicklung zielt im Wesentlichen auf die Anpassung der Materialien und der Elektrodenstruktur auf das spezielle Zelldesign. Zu berücksichtigen sind dabei, dass die poröse Elektrode dem flächigen Druck auf den Zellstapel standhält und die Volumenänderungen beim Lade-/Entlade-Vorgang durch das Porendesign des Kohlenstoffs und durch flexible Binder kompensiert werden.

Ein weiteres Ziel ist die Maximierung der Energiedichte durch Optimierung von spezifischer Kapazität, Flächenbeladung, Schwefel-Anteil und einem reduzierten Elektrolytvolumen. Ausgehend von einem Kohlenstoffruß (bereitgestellt durch den assoziierten Partner Orion) wird durch Aktivierungsschritte, Schwefel-Beladung und die Elektrodenverarbeitung (Slurryverfahren und Trockenfilmverfahren) Einfluss auf die Nano-, Micro- und Macrostruktur der Elektrode genommen.

In der zweiten Projektphase werden die Erkenntnisse auf geeignete Rezepturen für die Fertigung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren übertragen. Optimierte Elektroden werden für die Demonstratorzellen zur Verfügung gestellt.

Zeitplan/Arbeitsteilung:

AP	Arbeitspakete	Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT	
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM	
2	Kathodenentwicklung																			
2.1	Materialuntersuchung (unter Druck, red. Elektrolytmenge)																		9	
2.2	Elektrodenentwicklung																		9	
2.3	Herstellung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren																			
														Sum	8	0	0	0	0	18

2.1 Materialuntersuchung (unter Druck, red. Elektrolytmenge)

Das ICT wird in AP 2.1 ein spezielles Befüllsystem für Pouch Zellen entwickeln, mit dem sich die Elektrolytmenge definiert und reproduzierbar einstellen lässt. Weiterhin untersucht das ICT die elektrochemischen Auswirkungen eines Anpressdrucks auf den Elektrodenstapel der Li-S-Pouchzellen.

Das IWS stellt Referenz-Elektroden (S/C-Kompositelektroden) bereit, die ab Beginn des Projektes fortlaufend hergestellt werden. Für die Tests am ICT werden Kathoden mit variierenden Parametern, wie Porosität, Schichtdicke und Zusammensetzung hergestellt.

2.2 Elektrodenentwicklung

Das ICT stellt Schwefelkathoden her, die so schnell wie möglich die Zielparameter (siehe Abbruchkriterium und Teilvorhabensbeschreibung) erfüllen sollen. Da sich die Zielparameter gegenseitig negativ beeinflussen, wird es eine schrittweise Optimierung geben. Dabei werden Erfahrungen mit dem IWS ausgetauscht, um die Elektroden zu verbessern.

Durch Anpassung der Porendimensionen und Oberflächenfunktionen soll die Durchdringung von gelösten Polysulfiden verhindert werden.

3.5 Auswahl und Transfer auf skalierbare Technologie

Das vielversprechendste Materialkonzept wird ausgewählt, um in einer zweiten Projektphase für die Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren eingesetzt zu werden.

3.6 Herstellung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren

Für die Herstellung von beschichteten Separator-Rollen werden geeignete Polyolefin-Membranen aus AP3.1 mit Schlitzdüsen- und Rakelverfahren im IWS beschichtet. Die Optimierung des unbeschichteten Polyolefin-Separators erfolgt bei der Fa. Brückner. Die im IWS hergestellten beschichteten Separatoren werden für die Charakterisierung und den Bau von Prototypzellen zur Verfügung gestellt.

AP 4: Anodenentwicklung (IWS)

Zielstellung:

Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Entwicklung eines halbautomatischen Anlagenkonzeptes zum Aufbau einer Separator/Anoden-Einheit für den Einbau in einen Zellstapel. Als Basiswerkstoff für die Anode dienen kommerzielle Lithiumfolien und die Separatoren aus AP 3. Durch dieses Konzept sollen für die zweite Projektphase mit Separator umhüllte Anoden für Demonstratorzellen herstellbar sein. Einer der Entwicklungsschwerpunkte wird der Zuschnitt des extrem schwierig zu handhabenden Lithiums mit der anschließenden langzeitstabilen Kontaktierung an eine schweißbare Stromkollektorfolie sein. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der präzisen Ausrichtung der Elektroden in der Separatorhülle, um den hohen Anforderungen bei der Herstellung von lithiumbasierten Energiespeichersystemen gerecht zu werden.

Zeitplan/Arbeitsteilung:

Arbeitspakete	Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT	
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM	
4 Anodenentwicklung																			
4.1 Konzeptentwicklung Anodenverarbeitung													5						
4.2 Entwicklung Anlagentechnik													7						
4.3 Anodenfertigung													3						
													Sum	15	0	0	0	0	0

4.1 Konzeptentwicklung Anodenverarbeitung

Die Anodenmaterialien sollen in einen Verbund mit dem Separator gebracht werden. Die Vorrichtung ist so zu konzeptionieren, dass die Assemblierung und Laminierung der Komponenten unter Schutzgasatmosphäre möglich ist.

4.2 Entwicklung Anlagentechnik

Nach Konstruktion und Aufbau der Anlagentechnik zur teilautomatisierten Anodenfertigung erfolgt die Integration in die bestehende Demonstratorfertigung. Hierbei wird großer Wert auf eine möglichst geringe Lagetoleranz des Aktivmaterials in der Separatorschutzhülle gelegt, um den hohen Ansprüchen bei der Stapelbildung gerecht werden zu können.

4.3 Anodenfertigung

Die Herstellung der Anoden erfolgt im zuvor festgelegten Zellformat für den Demonstratorzellenbau, welche direkt in AP 6.2 und AP 6.3 Verwendung finden werden.

AP 6: Zellbau (IWS, EK)

Zielstellung:

Aus den Komponenten Kathode, Anode/Separator und Gehäuse werden funktionstüchtige Zellen aufgebaut. Als Basis dient die am Fraunhofer IWS verfügbare Technologie eines Demonstrators zur Elektrodenstapelung, die um neue Verfahrensschritte erweitert wird. Beim Stapeln werden höchste Ansprüche an die Lagetoleranz der Elektroden gelegt. Ein System zur Ausrichtung von Elektroden mit einer Genauigkeit von +/- 0,1 mm und einer Drehung von maximal 1° ist vorhanden und auf die Elektrodeneigenschaften und das Zellformat anzupassen.

Zeitplan/Arbeitsteilung:

Arbeitspakete	Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT	
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM	
6 Zellbau																			
6.1 Zellaufbau mit bestehender Technologie													6						
6.2 Integration neuer Prozessschritte													6						
6.3 Bereitstellung Prototypzellen													3					2	
													Sum	15	0	0	0	2	0

6.1 Zellaufbau mit bestehender Technologie

Für elektrochemische Tests werden manuell kleinere Standardzellen mit einem Referenz-Lithium-Schwefel-System angefertigt. Beide Zelltypen werden in Pouchfolie verpackt und den Partnern für die AP1 und AP7 zur Verfügung gestellt.

6.2 Integration neuer Prozessschritte

Mit der Entwicklung neuer Fertigungsverfahren für die Anoden- und Separatorherstellung bzw. -verarbeitung werden diese Schritte in die Demonstratorlinie integriert. Für die Fertigung eines großformatigen Zellstapels müssen Greifer- und Ablagesysteme abgestimmt werden. Das Laserschweißen der Tabs an die Ableiterföhnchen ist auf die Ableiterform (Art und Dicke aus AP 1.6) und die Zellstapeldicke anzupassen. Der gefertigte Zellstapel ist im Fertigungsdemonstrator luftdicht zu verpacken.

6.3 Bereitstellung Prototypzellen (IWS, EK)

Mit erfolgreicher Integration der neuen Produktionsschritte werden erste großformatige Li-S-Zellstapel aufgebaut. Außerhalb des Fertigungsdemonstrators werden fertige Pouchzellen unter definierten Bedingungen in das bereitgestellte Gehäuse überführt, werden die stromleitenden Kontakte gefügt und die Zelle verschlossen. Diese Prototypzellen sollen den Partnern in AP 7 zur Verfügung gestellt werden.

AP 7: Tests und Evaluierung (SGS, BMW, ICT, EK, IWS)

Zielstellung:

Material, Zellkomponenten und Schutzmaßnahmen werden bezüglich ihrer Auswirkung auf die Zell-Sicherheit beurteilt. Die Sicherheit, Performance und Lebensdauer von Li-S Zellprototypen wird bestimmt und die Ergebnisse an den Anforderung gespiegelt, um den Entwicklungserfolg zu beurteilen. Hierzu werden Prüfschritte und Messmethoden für Li-Ionen-Zellen auf Li-S-Zellen adaptiert und um Prüfschritte ergänzt, die speziell für Li-S Zellen erforderlich sind.

Zeitplan/Arbeitsteilung:

Arbeitspakete	Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT	
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM	
7 Tests und Evaluierung																			
7.1 Materialtests an Komponenten													3					16	
7.2 Sicherheitsstatus Lithium-Schwefelzelle															4				
7.3 Ergänzende Sicherheitsprüfungen verfügbare Zellen															12				
7.4 Testmatrix														2	5		2		
7.5 Anwendung Testmatrix auf entwickelte Zellen															16		1		
7.6 Rückschlüsse auf die Sicherheit im Zellverbund														2	7		2		
7.7 Externe Zelltests															2				
													Sum	3	6	44	0	5	16

7.1 Materialtests an Komponenten

Fraunhofer IWS:

Die Materialien werden hinsichtlich Struktur, Lithium-Ionen-Leitfähigkeit und Stabilität bewertet. Die verschiedenen Zellkomponenten werden in der ersten Projektphase in geeigneten Testzellen hinsichtlich Ihrer Funktion evaluiert. Die Ergebnisse werden mit den Zielvorgaben (AP1) abgeglichen und fließen in die Weiterentwicklung der Teilkomponenten ein. Ein weiterer Punkt ist die Bewertung des Zusammenwirkens verschiedener Zellkomponenten.

Fraunhofer ICT:

Die in Li-S-Zellen eingesetzten Elektrolyte sind instabil und reagieren kontinuierlich mit der Lithiummetallanode unter Bildung von gasförmigen und löslichen Dekompositionsprodukten. Zum Nachweis dieser Dekompositionsprodukte werden am ICT Messzellen entwickelt, mit deren Hilfe ein zeitaufgelöster Nachweis möglich ist. So kann die schützende Funktion der SepaLiS Separatorkonzepte gegenüber einem

Referenz-/Standardseparator nachgewiesen und kontinuierlich verbessert werden. Als Messverfahren eignen sich die Gaschromatographie, Massenspektrometrie, Ionenchromatographie und IR- und Raman-Spektroskopie. Ziel ist es, die Effektivität der am IWS entwickelten Separator- und Schutzkonzepte mit einem Benchmark zu vergleichen. Bei Projekterfolg (Quantifizierbarkeit der Elektrolytdekomposition) erstellt das ICT eine Rangliste, bei der die Elektrolytdekomposition in Abhängigkeit vom Separator- und Schutzkonzept und in Abhängigkeit von der Schwefelausnutzung und der Zyklierzeit angegeben wird.

AP 0: Management (IWS)

Arbeitspakete	Projektdauer												IWS	BMW	SGS	BM	EK	ICT
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	MM	MM	MM	MM	MM	MM
0 Management																		
0 Koordination und Öffentlichkeitsarbeit													6					
													Sum	6				

Projektbegleitend wird das IWS Projekttreffen organisieren, Berichte koordinieren und für die Außendarstellung des Projektes (Internet, Workshop- und Tagungsbeiträge) verantwortlich sein. Zudem ist das IWS für eine gute Kommunikation innerhalb des Konsortiums und zum Projektträger verantwortlich.

Meilensteine und Abbruchkriterien

Nach zwei Jahren wird ein Meilenstein vorgeschlagen für den folgende Kriterien erfüllt sein sollen:

- a) Geeignete Kathodenrezeptur. Nachweis der Zielparameter:
 - Spezifische Kapazität: > 1.100 mAh g⁻¹ Schwefel
 - Flächenbelastung von mind. 3 mg Schwefel pro cm²
 - Schwefel-Gewichtsanteil in der Kathode von mind. 60 %
 - Funktionsfähigkeit unter flächigem Druck

- b) Skalierbares und geeignetes Separatorkonzept. Nachweis der Zielparameter:
 - Spez. Lithium-Ionenleitfähigkeit von mind. 10⁻⁴ S/cm
 - Stabilität und Dichtheit gegenüber Elektrolyt und Lithium

- c) Verfahrens- und Anlagenkonzept für die Fertigung von Anoden/Separator-Assemblies
- d) Geeignetes Zellgehäusekonzept entwickelt
- e) Untersuchungsergebnisse zur Sicherheit von Li-S-Zellen, um die Schutzmaßnahmen wirtschaftlich zu dimensionieren und die Prüfverfahren für Lithium-Ionen-Zellen anzupassen. Testmethoden unter berücksichtigen der

Risiko-Situation sollen erarbeitet sein, die Schutzmaßnahmen sollen auch auf der Ebene des Zellverbundes definiert sein.

Auf Basis dieser Entscheidungskriterien soll eine Materialauswahl / Konzeptanpassung erfolgen, auf deren Basis die zweite Projektphase durchgeführt werden soll.

Ziele für diese zweite Phase beinhalten:

- a) Skalierung der Kathodenherstellung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren
- b) Transfer der Separatorherstellung auf Rolle-zu-Rolle-Verfahren
- c) Aufbau Anlagentechnik und halbautomatisierte Fertigung von Anoden/Separator-Assemblies
- d) Bereitstellung von spezifischen Zellgehäusen
- e) Aufbau und Evaluierung von Demo-Zellen

Eine Zelle mit **400 Wh/kg über 500 Zyklen** als Prototyp für automobiler Anwendungen soll als finales Projektergebnis demonstriert werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Lithium-Schwefel-Akkumulatoren haben das Potential die Energiedichte im Vergleich zur herkömmlichen Lithium-Ionen-Technologie zu erhöhen, da die theoretische Kapazität von Schwefel mit 1672 mAh/g fast um den Faktor sieben größer ist als die von kommerziellem Kathoden Aktivmaterial. Hier markiert Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) mit 250 mAh/g den Maximalwert³. Trotz der hohen theoretischen Kapazität von Schwefel konnte bisher aufgrund verschiedener Ursachen keine weitreichende Kommerzialisierung der Lithium-Schwefel-Technologie verwirklicht werden. Als einzige Hersteller von Li-S-Zellen produzieren derzeit das amerikanische Unternehmen SION Power und das britische Unternehmen Oxis Energy Kleinserien für ausgewählte Kunden. Prototypzellen erreichen laut der Datenblätter Energiedichten von 350 Wh/kg (SION) und 200 Wh/kg (Oxis). Das Hauptproblem ist die geringe Zyklenstabilität der Lithium-Schwefel-Akkumulatoren, welche durch irreversible Prozesse innerhalb der Zellen verursacht wird und zu einem Kapazitätsverlust während des Zyklierens führt. Hier ist der Transport von Polysulfiden innerhalb der Zelle hervorzuheben, der zur Ablagerung von unlöslichem, elektrisch isolierendem Lithiumsulfid (Li_2S) in der Zelle führt. Der durch diesen Prozess gebundene Schwefel steht der Zellreaktion nicht mehr zur Verfügung⁴. Weiterhin ist die freie Beweglichkeit der Polysulfide Ursache für den so

³ X. Ji, K. Tae Lee, L. F. Nazar, Nat. Mater. 8 (2009) 500–506.

M. M. Doeff, in: R.A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Springer New York, New York, NY, 2012, pp. 5–49.

⁴ J. R. Akridge, Solid State Ionics 175 (2004) 243–245.

genannten Polysulfid-Shuttle. Hierbei werden langkettige Lithium-Polysulfide (z. B. Li_2S_8) an der Lithiumoberfläche zu kürzerkettigen Lithium-Polysulfiden (z. B. Li_2S_4) reduziert und anschließend an der Kathode wieder zu langkettigen Lithium-Polysulfiden oxidiert. Dieser Polysulfid-Shuttle führt zu erhöhter Selbstentladung und vor allem bei geringen Lade-/Entladeströmen zu einer verringerten Ladeeffizienz des Lithium-Schwefel-Akkumulators⁵. Aus diesem Grund ist das Schützen der Lithiumoberfläche zur Unterbindung der Reaktion mit den Polysulfiden oder die Blockierung des Polysulfid-Shuttles notwendig.

In der Fachliteratur sind verschiedene Ansätze zum Schützen der Lithiumoberfläche vorgeschlagen worden. Es kann entweder ex-situ eine Schutzschicht auf das Lithium aufgebracht werden⁶ oder in-situ ein Solid-Electrolyte-Interface (SEI) durch den Einsatz von LiNO_3 als Elektrolytadditiv ausgebildet werden⁷. LiNO_3 hat jedoch keinen dauerhaften Effekt auf die Ladeeffizienz, da LiNO_3 verbraucht und während des Zyklierens ständig frische Lithiumoberfläche gebildet wird. Weiterhin zersetzt sich LiNO_3 bei Spannungen unter 1,8 V⁸ gegen Li/Li^+ , sodass sich bei zu geringer Entladespannung die Zyklenstabilität verringert. West et al. konnten zeigen, dass durch das Aufbringen einer Lithium-Ionen-leitenden Dünnschicht aus Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LiPON) die Reaktion von metallischem Lithium mit einer nicht gegen metallisches Lithium beständigen Keramik verhindert werden konnte⁹. In einem Lithium-Schwefel-Akkumulator ist jedoch durch das ständige Auf- und Abtragen des Lithiums eine dauerhaft beständige Schutzschicht direkt auf der Lithiumoberfläche nur schwierig zu realisieren. Es wäre aber denkbar, die Schutzschicht auf einen porösen Separator aufzubringen und somit von den Volumenschwankungen des Lithiums zu entkoppeln.

Um das Entweichen der Polysulfide aus dem Kathodenraum zu verhindern, ist die Verwendung eines für Kationen selektiven Separators möglich, der zugleich Polysulfide zurückhält. Als kationenselektives Material kommt hier zum Beispiel Nafion® in Frage. Dieses Block-Copolymer findet in der Chlor-Alkali-Elektrolyse breite Anwendung¹⁰. Nafion® besteht aus einem Tetrafluorethylen-Grundgerüst mit Sulfonsäurefunktionalisierten Perfluorvinylether-Seitenketten. Die negativ geladenen Sulfonsäuregruppen ermöglichen den Kationentransport durch das Nafion und verhindern gleichzeitig das Durchdringen negativ geladener Polysulfide. Ähnliche Arbeiten unter Verwendung von PVDF erzeugen keine derart effektive Polysulfidretention, da PVDF keine funktionellen Gruppen aufweist.

⁵ Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1969–A1976.

⁶ Y. M. Lee, N.-S. Choi, J. H. Park, J.-K. Park, J. Power Sources 119-121 (2003) 964–972.

⁷ D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A694–A702.

Y. V. Mikhaylik, Electrolytes for Lithium Sulfur Cells, U.S. Patent 7354680 B2, 2008.

⁸ S. S. Zhang, Electrochim. Acta 70 (2012) 344–348.

A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A657–A662.

⁹ W. C. West, J. F. Whitacre, J. R. Lim, J. Power Sources 126 (2003) 134–138.

¹⁰ C. Heitner-Wirguin, J. Membr. Sci. 120 (1996) 1–33.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In diesem Vorhaben wurden Komponenten und Technologien für ein äußerst komplexes Produkt entwickelt werden. Dies erforderte eine enge Zusammenarbeit aller Partner untereinander. Regelmäßiger Material und Informationsaustausch waren Voraussetzung für eine effektive Kooperation. Um das zu unterstützen, wurden regelmäßige Verbundtreffen (mind. 2x pro Jahr) und zusätzliche technische Meetings abgehalten. Der Informationsaustausch wurde zudem über elektronische Datenserver und Web-Meetings/Telefonkonferenzen gewährleistet.

Das Fraunhofer IWS war dabei als projektübergreifend als Koordinator tätig. Durch die Einbindung der Fertigungslinie zur Li-S-Zellherstellung, den bestehenden Erfahrungen und der Vernetzung des Institutes auf diesem Gebiet, übernahm es ohnehin eine Schlüsselfunktion für dieses Vorhaben und brachte die nötigen Voraussetzungen mit.

Das Konsortium orientiert sich entlang der Wertschöpfungskette und umfasst die Hersteller der wesentlichen Zellkomponenten, Technologie- und Anlagenentwickler bis hin zum Anwender der Batterie. Neben den Verbundpartnern wurden die Unternehmen Schott AG, Rockwood Lithium und Orion Carbon als assoziierte Partner eingebunden. Es handelt sich um deutsche Materialhersteller, deren Produkte im Rahmen des Projektes Verwendung finden, deren Weiterentwicklung jedoch nicht im Fokus des Vorhabens steht. Durch die Einbindung wurden dem Konsortium Materialien, Produktvariationen und Beratungen zugänglich gemacht. Die assoziierten Partner profitierten von der Evaluierung der Materialien in dem neuen Zellsystem. Durch diese Maßnahme wurde eine Verwertung der Projektergebnisse in Deutschland entlang der gesamten Wertschöpfungskette ermöglicht.

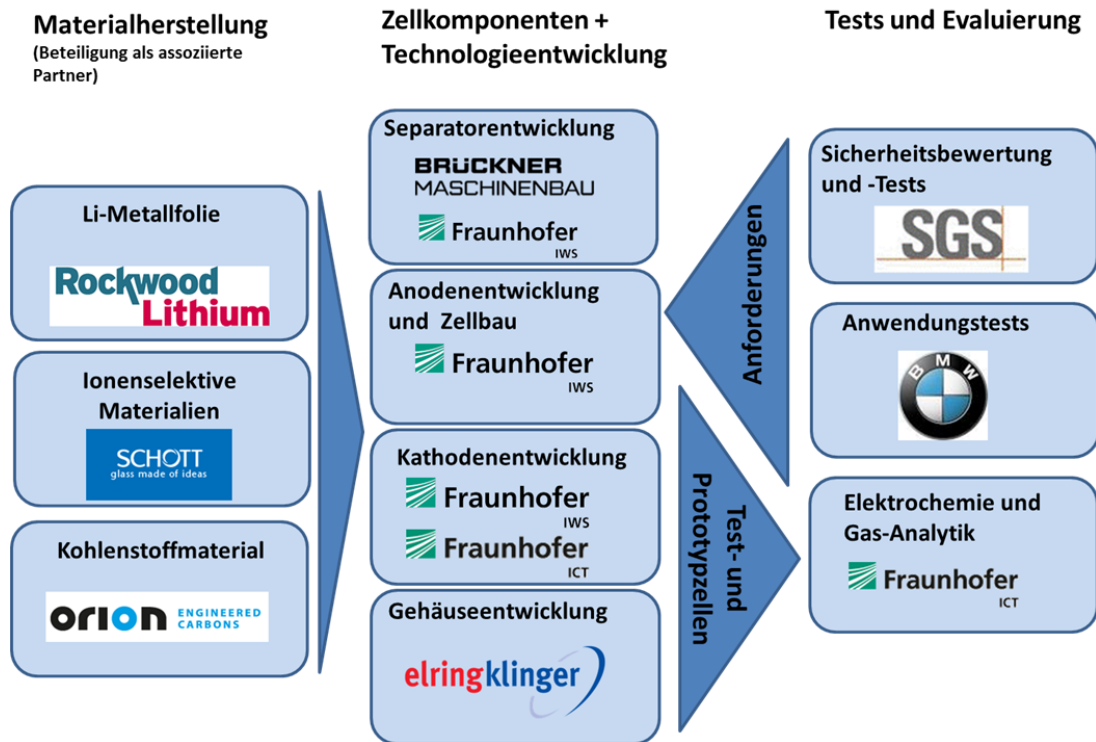


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Rollenverteilung beteiligter Partner.

Wie aus dem Schema ersichtlich, sind im SepaLiS-Projekt die Projektpartner eng miteinander verknüpft und in die gesamte Zellentwicklung eingebunden. SGS und BMW erarbeiteten Sicherheits- und Leistungsvorgaben an die zu entwickelnde Li-S Zelle, welche direkt in die Entwicklung von Anoden, Kathode, und Separatoren am IWS und ICT und bei Brückner einfließen. Das IWS stand dabei ständig im Austausch mit Brückner, um Parameter für die Fertigung neuer Polyolefinmembranen abzugleichen. Gegen Ende der Projektbearbeitung wurden Demonstratorzellen bereitgestellt, welche an SGS und BMW für Sicherheitstests geliefert wurden. Zeitgleich befasst sich ElringKlinger mit der Entwicklung eines Batteriegehäuses, welches den Sicherheitsanforderungen entsprach und eine Druckbeaufschlagung für die Li-S Zellen beinhaltet. Finale Sicherheitstests bei SGS wurden an Zellen durchgeführt, welche alle im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse und Innovationen beinhalteten.

Eingehender wissenschaftlich-technischer Bericht

I. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

AP2 Kathodenentwicklung

AP2.1. Materialuntersuchungen (IWS)

In AP2.1 wurden die in anderen APs entwickelten Elektroden und Zellbestandteile auf ihre Druckbeständigkeit und ihr elektrochemisches Verhalten unter Druckbelastung hin untersucht. Die einzelnen Zellbaumaterialien (Kathode, Separator, Lithiumanode) wurden für die Untersuchungen zur Druckbeständigkeit kreisrund ausgestanzt und in einen speziellen Stempel geschichtet. In einer Zugprüfmaschine wurden die Proben dann mit einem Druck von bis zu 670 kg/cm^2 belastet und deren Verformung detektiert. Die Kathoden verlieren bei Drücken ab 112 kg/cm^2 ihre matte Oberfläche und verdichten sich sichtbar (Abbildung 2).

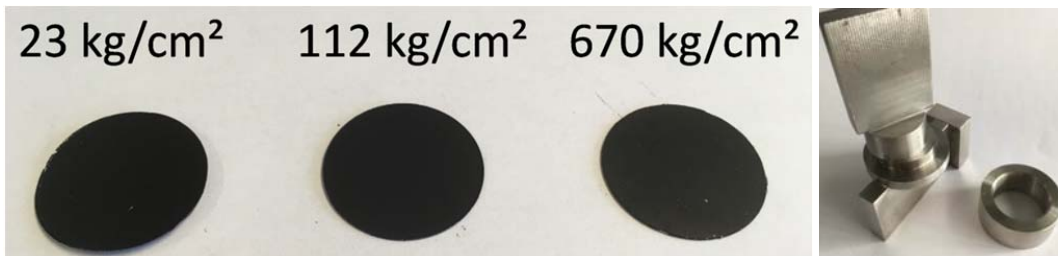


Abbildung 2 Optisches Erscheinungsbild der Referenzkathoden nach unterschiedlicher Druckbelastung (Links) und eigens konstruierte Probenhalterung für Druckbelastungsversuche

Die Aufzeichnung der Kraft-Weg-Kurve zeigt, dass die Kathode bereits bei geringen Drücken nachgibt. Der Unterschied zwischen Anfangs und Endpunkt der Kraft-Weg-Kurve gibt Auskunft über die plastische Verformung der Probe. Die Verformung Kathode ist selbst bei einem Druck von 23 kg/cm^2 plastischer Natur (Abbildung 3). Vergleicht man dies mit einem Polyolefin Separatormaterial (Celgard 2500, PP, $25 \mu\text{m}$ dick), fällt auf, dass sich dieses bei kleinen Drücken komplett elastisch verhält. Erst unter enormen Belastungen, welche in der Batterie nicht erreicht werden sollten, kommt es zum Verfließen der Polymermembran.

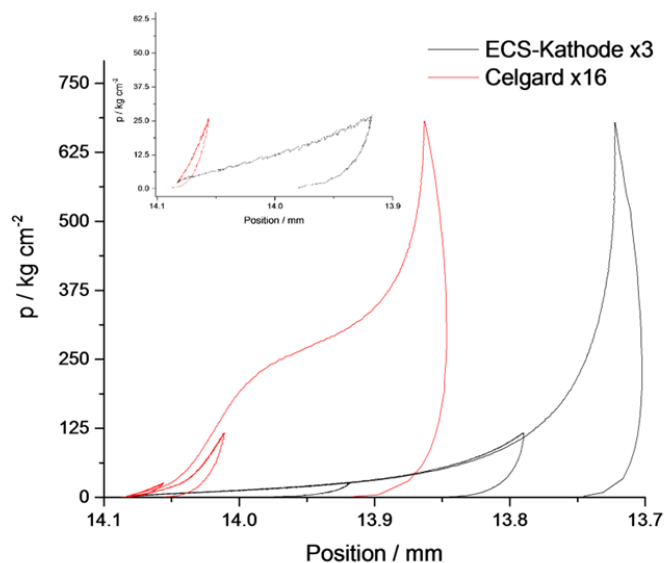


Abbildung 3 Kraft-Weg-Kurve für Referenzelektroden im Vergleich zu Celgard Polyolefin Separatoren.

Eine von Brückner Maschinenbau zur Verfügung gestellte Polyolefinmembran aus HD-PE mit einer Dicke von 15 μm wurde ebenfalls auf ihre Druckbeständigkeit hin untersucht. An den Randbereichen der Probe fällt jedoch auf, dass die Probe glasig geworden ist (Abbildung 4). Dies geht mit dem Verlust der Porosität einher. Messungen der Impedanz der Membranen belegen jedoch, dass selbst bei der höchstbelasteten Probe von Brückner noch eine ausreichende Ionen-Leitfähigkeit vorhanden ist. Die Auswertung der Kraft-Weg-Kurve zeigt deutlich, dass das PE Material im Vergleich zum PP Celgard Separator bereits bei viel geringeren Drücken verfließt. Da die verwendeten Drücke jedoch viel höher sind als der angelegte Systemdruck in der Batterie und beide Separatoren ihre Leitfähigkeit behalten haben, stellen diese Ergebnisse kein Ausschlusskriterium für eine Anwendung in Lithium-Schwefel Batterien dar.

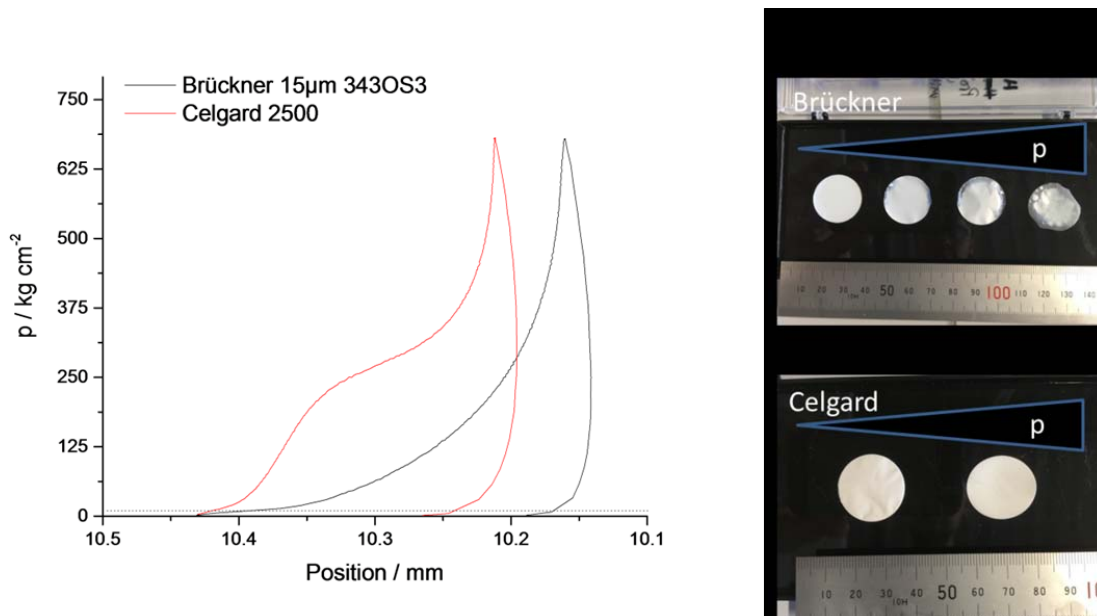


Abbildung 4 Vergleich der Kraft-Weg-Kurven von Celgard 2500 und der von BM bereitgestellten Separatormembran (links) und optische Erscheinung der Proben nach Druckbeaufschlagung.

Neben Kathode und Separator wurde ebenfalls die Lithiumanode untersucht. Lithiummetall an sich ist relativ weich und verformt sich schon unter leichtem Druck. Der Testaufbau für die Zugprüfmaschine klemmt das Lithium jedoch zwischen 2 Platten ein und das Lithium hat keine Möglichkeit wegzufließen; es verhält sich wie in einem hydraulischen Zylinder. Ebenfalls flächig wird der Druck in der Pouch-Zelle auf die Anode aufgebracht, weshalb angenommen werden kann, dass auch die Anode nicht die nachgebende Komponente in der Batterie ist.

Im Zuge der Kathodenentwicklung lag der Fokus auf der Fertigung von druckstabileren Elektroden, da während eines Lade/Entlade-Zyklus deutliche Volumenschwankungen durch die Konversion der Aktivmaterialien zu erwarten sind. Als mögliche Ansatzpunkte hierfür standen die Vorverdichtung von Kathodenschichten und die Verwendung von mikroporösen Kohlenstoffen, bei denen die Kohlenstoffmatrix auftretende Drücke besser ausgleichen sollte.

Zunächst wurden die vorverdichteten Standardelektroden mit den bereits beschriebenen Drucktests außerhalb einer Lithium-Schwefel Batterie untersucht. Durch das Kalandrieren erzeugt man Schwefel/Kohlenstoff Komposite mit einer deutlich höheren Ausgangsdichte von 0.53 g cm^{-3} im Vergleich zu den nicht kalandrierten Standardkathoden (0.28 g cm^{-3}), die vom IWS seit Beginn des Projektes im R2R-Verfahren zur Verfügung gestellt werden können. Durch Beaufschlagung mit 3.14 kg cm^{-2} ist bei den nicht verdichteten Proben bereits eine Verdichtung von 15 % zu beobachten (Abbildung 5), dies führt zu einer erhöhten Dichte von 0.31 g cm^{-3} . Dieser Druck entspricht der Standardbeaufschlagung für Pouchzellen im SepaLiS Projekt. Für die vorverdichteten Elektroden ergibt sich hier eine Verdichtung von lediglich 7 %.

Deutlicher wird der Unterschied bei höheren Belastungen von 112 kg cm^{-2} . Hier komprimiert sich die Standardkathode auf 37 % ihrer Ausgangsdicke, während die kalandrierte Probe immerhin noch 66 % ihrer Ausgangsdicke beibehält. Mit steigendem Druck strebt die Kathode einer höheren Dichte entgegen. Beide Kathodenmaterialien erreichen eine maximale Dichte von 0.75 g cm^{-3} unter der höchsten gemessenen Belastung. Eine vorverdichtete Elektrode ist aufgrund ihrer geringeren Porosität für Batterien mit geringen Elektrolytmengen zu bevorzugen. Weitere Druckuntersuchungen an verschiedenen Separatormembranen finden sich unter AP3

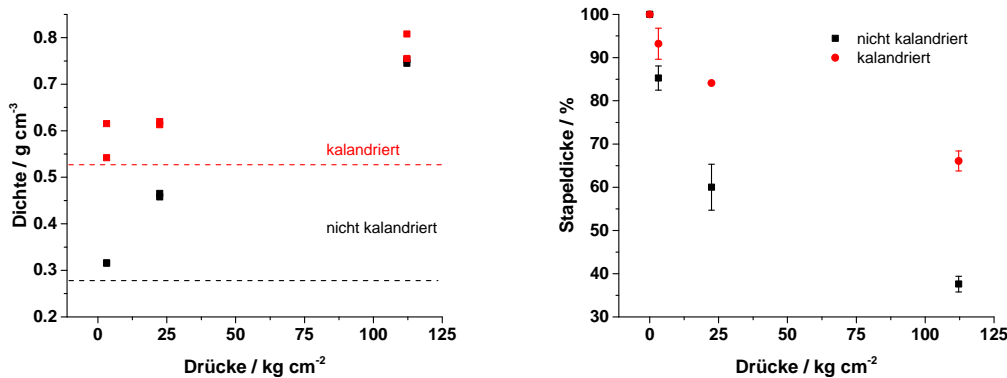


Abbildung 5 Veränderung der Dichte und Stapeldicke der kalandrierten und unverdichteten Kathoden nach Belastung mit verschiedenen Drücken.

Im weiteren sollen kleinere Prototyp-Zellen aus manueller Fertigung dafür genutzt werden, um die Performance der zu entwickelnden Kathode unter Druckbeaufschlagung und mit geringen Elektrolytanteilen zu evaluieren. Der Standard für diese Prototyp-Zellen sieht eine theoretische Kapazität von 3,5 Ah, die vierfache Menge an Lithium, die für die vollständige Reduktion des Schwefels notwendig ist, und einen Elektrolytanteil von $4,5 \mu\text{L}/\text{mg}_{\text{Schwefel}}$ vor. Bei einer erwarteten Schwefelausbeute von ca. 75 % werden mit diesen Technolgie-demonstratoren knapp 250 Wh/kg erreicht. Die Zyklenbeständigkeit liegt bei etwa 20 Zyklen, wenn mit symmetrischer Zyklierung und einer Rate von 0,1 C bzgl. der theoretischen Kapazität gearbeitet wird. Wie für das Li-S-Zellsystem bekannt, ergeben sich aus den Ergebnissen bestimmte Herausforderungen, welche Bestandteile der zukünftigen Entwicklung im Projekt sind. Wie eingangs erläutert, werden die Zellperformance und die damit verbundene Beständigkeit bei einer Zyklierung unter Druck evaluiert. Der Druck wird dabei orthogonal mittels eines Pneumatikzylinders auf den Zellstapel appliziert.

Erste Test unter Einsatz des $15 \mu\text{m}$ -PE-Separators (0A1509220343 OS3) von Brückner Maschinenbau zeigen eine leicht verringerte Entladekapazität mit zunehmender, flächiger Druckbeaufschlagung im Bereich von 0 kg/cm^2 bis $6,3 \text{ kg/cm}^2$. Wie in Abbildung 6 dargestellt, verbessert sich die Zyklenbeständigkeit mit zunehmender

Druckbeaufschlagung leicht. Deutlich zu erkennen ist, dass eine Zyklierung ohne Druckbeaufschlagung zu einer sehr starken Degradation der Zellperformance führt. Der Grund dafür kann in einem durch Elektrolytzersetzung bedingten Aufblähen der Zelle liegen, welches durch Delokalisierung der Elektrodenlagen zu einer Erhöhung des Innenwiderstands führt.

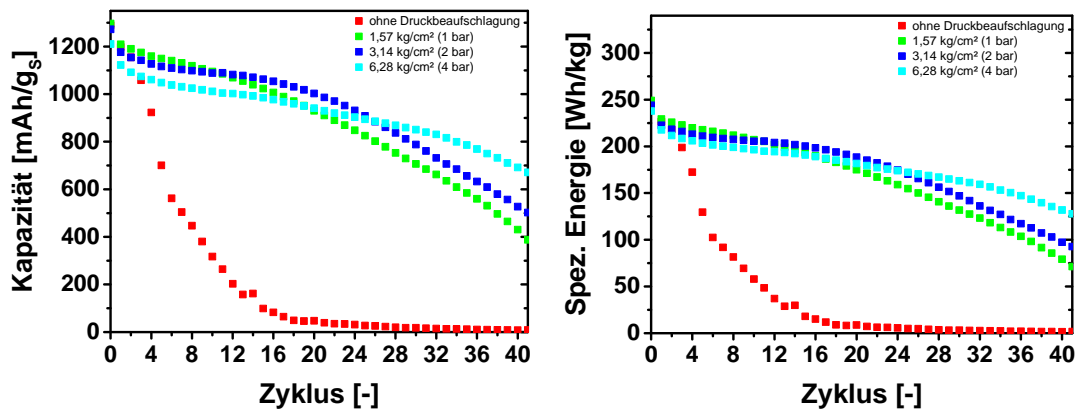
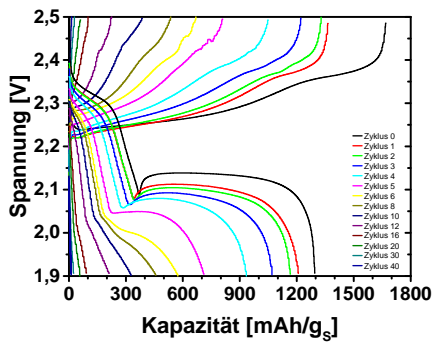
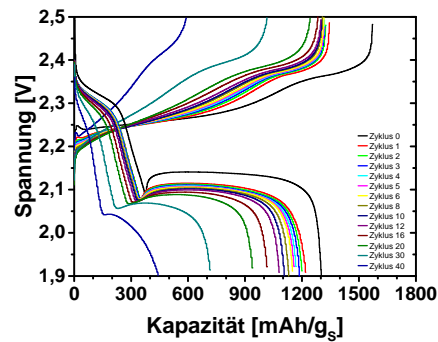


Abbildung 6 Verlauf der Entladekapazität (links) und der spez. Energie (rechts) während symmetrischer Zyklierung mit 0,1 C (bzgl. theo. Kap.)

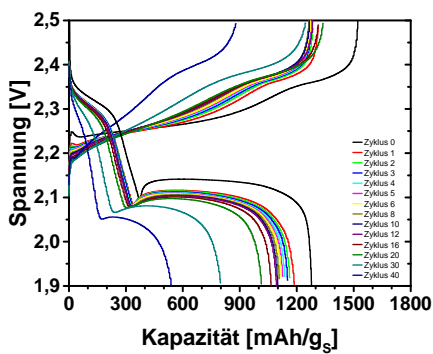
Die in Abbildung 7 gezeigten Spannungsverläufe der Zellen offenbaren ebenfalls den diskutierten Trend. Die Verringerung der Performance durch eine leicht verringerte Kapazität während der ersten Zyklen gleicht sich in Bezug auf die spez. Energie durch eine leicht verbesserte mittlere Spannung aus. Im Durchschnitt steigt die mittlere Spannung der Zelle ohne Druckbeaufschlagung von 2,050 V auf ca. 2,120 V (Zellen mit Druckbeaufschlagung). Zunehmender Druck vergrößert die mittlere Spannung dann nur noch minimal um ca. 0,007 V. Weiterhin wird deutlich, dass die Zelle ohne Druckbeaufschlagung bedingt durch die Widerstandzunahme ca. ab Zyklus 6 keine bzw. eine stark verminderte Kapazität im Bereich des zweiten Entladeplateaus aufweist.



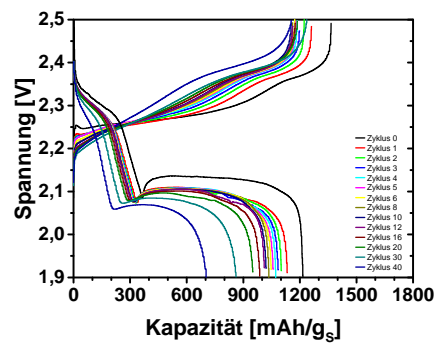
1 (ohne Druckbeaufschlagung)



2 (1,57 kg/cm²)



3 (3,14 kg/cm²)



4 (6,28 kg/cm²)

Abbildung 7 Verlauf der Spannung in Abhängigkeit der Kapazität mit Variation der Druckbeaufschlagung; 1 (ohne Druckbeaufschlagung); 2 (1,57 kg/cm²); 3 (3,14 kg/cm²); 4 (6,28 kg/cm²).

Mittels Aufzeichnung der Änderung der Zellstapeldicke soll eine weitere Methode zur Charakterisierung der Zelle etabliert werden. Dafür wird der Teststand mit Druckbeaufschlagung mit einem induktiven Wegumformer ausgerüstet, welcher die Änderung der Zellstapeldicke mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 5 \mu\text{m}$ erfassen kann. Vorüberlegungen haben ergeben, dass sich die Zellstapeldicke bedingt durch die Abtragung des Lithiums auf der Anode und der Bildung von Li_2S auf der Kathode während des Entladens um ca. 5 % bis 10 % verringert. Bei einem Zellstapel mit einer Dicke von ca. 6 mm ergibt das eine Dickenänderung von 300 bis 600 μm . Die Ergebnisse einer zu Abbildung 6 äquivalenten Zyklierung sind in Abbildung 8 zu finden.

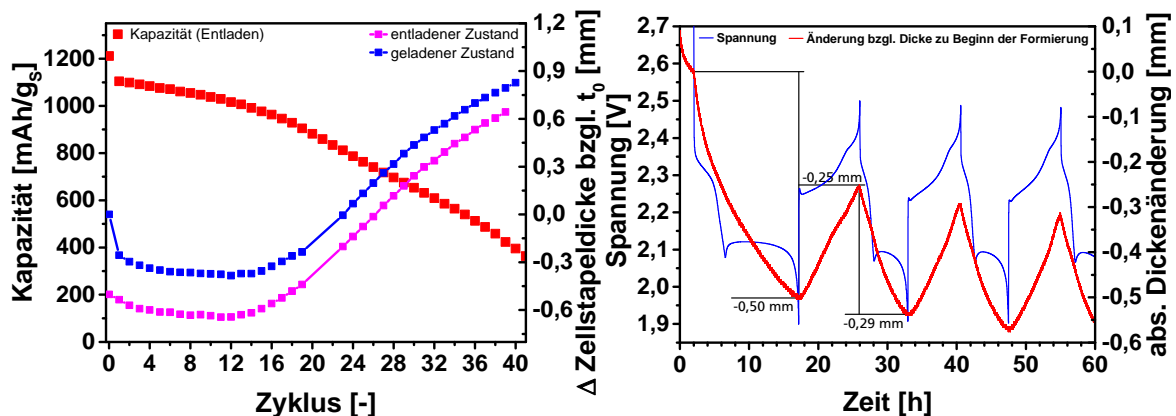


Abbildung 8 Links: Verlauf der Entladekapazität und die Änderung der Zellstapeldicke im geladenen bzw. entladenen Zustand bezogen auf die Dicke des Stapels zum Beginn der ersten Entladung t_0 ($d_0 = 6,47$ mm) (Datenaufzeichnung für Zyklus 20 bis 23 gestört); Rechts: Spannungsverlauf und absolute Dickenänderung der Zelle; Druckbeaufschlagung: $3,14$ kg/cm².

Die Monitorierung der Dickenänderung zeigt, dass der Zellstapel nach dem ersten Entladen und anschließenden Laden nicht mehr die ursprüngliche Dicke erreicht. Dieser irreversible Dickenverlust lässt sich mit Kompression bzw. strukturellen Kollaps der Kathode erklären. Überlagert wird dieser Effekt durch reversible Abtragung von Lithium während des Entladens bzw. Anlagerung des Lithiums während des Ladens. Mit zunehmender Zyklenzahl erfährt der Zellstapel einen kontinuierlichen Dickenzuwachs, dessen Anstieg sich jedoch mit zunehmender Zyklenzahl verringert. Dieser Effekt kann damit begründet werden, dass Lithium dendritisch aufwächst und sich mit zunehmender Zyklenzahl die Porosität des Lithiums vergrößert. Mit steigender Zyklenzahl und Retention der Entladekapazität verringert sich dieser Effekt, weil der Lithiumabtrag ebenfalls verringert ist. Gleichzeitig kann Gasbildung beobachtet werden, obwohl die Zelle unter Druck steht, könnte sich zwischen den einzelnen Elektrodenlagen Gaseinschlüsse bilden, welche zu einer Veränderung der Zellstapeldicke führen würden.

Übereinstimmend mit den ex-situ Ergebnissen der Zugprüfmaschine lässt sich sagen, dass die Kathode aufgrund ihrer offenen Porenstruktur und großen Porosität der am kritischsten zu betrachtende Teil einer Lithium-Schwefel Batterie unter Druck ist. Die Untersuchungen der Einzelkomponenten unter Druck weisen darauf hin, dass die anfängliche Abnahme der Stapeldicke wahrscheinlich auf den Kollaps der Kathode zurückzuführen ist.

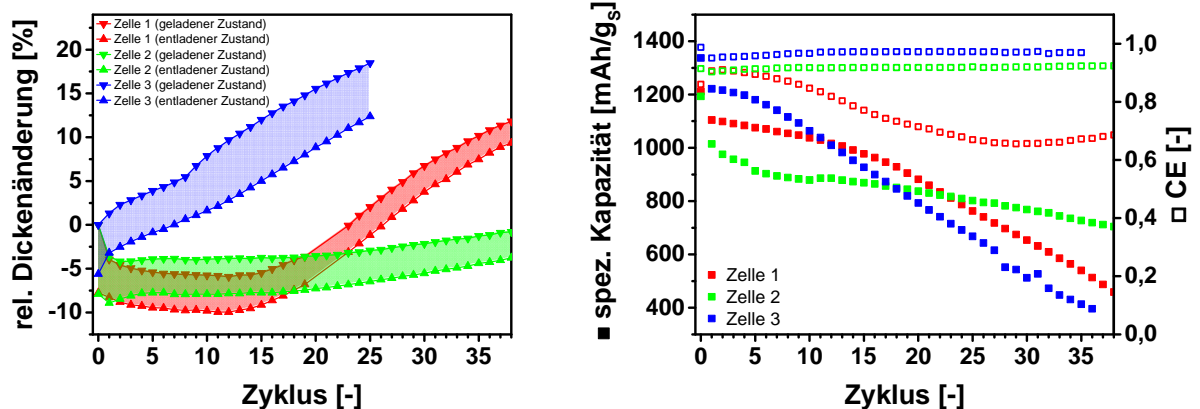


Abbildung 9 Bereich der Zellstapeldickenänderung im geladenen bzw. entladenen Zustand für 3 Zellen mit unterschiedlichem Zeldesign

Tabelle 1 Charakteristische Parameter der Zellen

	Kathoden-system	S-Beladung [mg _S /cm ²]	Kath.-dichte [g/cm ³]	Elektrolyt-system	E/S-Verhältnis [μL/mg _S]	Spez. Energie [Wh/kg]
Zelle 1	Standard	1,77	0,36	Standard	4,08	245
Zelle 2		1,83	0,37			
Zelle 3	Mikroporöse Kohle	2,50	0,69	Polysulfid-löslichkeit	3,48	240

Die in Tabelle 1 aufgeführte Zelle 1 entspricht der Zelle, welche zu Beginn des Projekts als Gen0 Zelle im Rahmen von AP7 durch SGS sicherheitstechnisch charakterisiert wurde und bereits weiter oben genauer beschrieben wurde. Hervorzuheben ist, dass der Gen0-Elektrolyt, neben dem Leitsalz LiTFSI und den organischen Lösungsmitteln DME und DOL, auch das patentrechtlich geschützte Additiv LiNO₃ beinhaltet. Herausforderungen für dieses Elektrolytsystem sind die Kommerzialisierung der Zellen aufgrund der Patentsituation, eine geringe Zyklenstabilität aufgrund des Polysulfid-Shuttle-Mechanismus und der Einsatz von dichten S/C-Kathoden, welche für eine hohe gravimetrische Energiedichte notwendig sind. Diese drei Themen können mit dem im Projekt eingeführten Elektrolyt der Gen.1-Zellen mit geringer Polysulfid-Löslichkeit adressiert werden. Es wird außerdem vermutet, dass die Abscheidung von Lithium auf der Anode während des Ladens durch den Einsatz eines alternativen Gen1-Elektrolyts begünstigt wird und dadurch eine geringere Kapazitätsdegradation zu beobachten sein sollte. Die Zelle 2 aus Tabelle 1 verwendet dafür einen ähnlichem Zellaufbau, insbesondere werden vergleichbare Kathoden verwendet, jedoch ein alternatives Elektrolytsystem, welches darauf ausgelegt ist, eine geringe Löslichkeit für Polysulfide aufzuweisen (Gen1). Deutlich wird bei Zelle 2 auch, dass nach dem ersten Entladen ein

irreversibler Dickenverlust stattgefunden hat, was wiederum auf den strukturellen Kollaps der Kathode zurückzuführen ist. Anschließend jedoch, nimmt die Dicke des Zellstapels nur leicht zu und die Entladekapazität degradiert weniger stark als bei Zelle 1.

Wie die Untersuchung an den einzelnen Zellkomponenten zeigt, kann eine Kathode mit höherer Dichte größere mechanische Beanspruchungen ohne strukturellen Kollaps verkraften. Zur Evaluation dieses Zusammenhangs wurde für Zelle 3 eine Kathode hergestellt, welche mit einer Dichte von $0,69 \text{ g/cm}^3$ knapp doppelt so dicht ist wie die Kathode aus Zelle 1 und 2, weiterhin wurden dafür mikroporöse Kohlenstoffe verwendet. Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Zelle nach dem ersten Entladen an Dicke verliert, diese jedoch beim anschließenden Laden vollständig wiederhergestellt wird. Bedingt durch die um ca. 40 % höhere Schwefelbeladung (pro Elektrodenfläche) erfährt die Zelle während der anschließenden Zyklierung eine kontinuierliche und im Vergleich zu Zelle 2 gesteigerte Degradation der Entladekapazität. Dieses Verhalten kann auf die höhere Beanspruchung des ungeschützten Lithiums zurückgeführt werden. Je höher die Flächenbeladung umso größer ist der Abtrag von Lithium während des Entladens bzw. umso größer das dendritische bzw. moosartige Wachstum des Lithiums während des Ladens. Anhand der vorgestellten Messergebnisse lässt sich feststellen, dass es möglich ist, eine Kathode herzustellen, welche bedingt durch eine höhere Dichte, eine verbesserte mechanische Stabilität aufweist. Zusammen mit einem neu entwickelten Elektrolytsystem konnte gezeigt werden, dass eine solche Kathode mit einem verringerten Elektrolytanteil eine sehr gute Entladekapazität im ersten Zyklus erreicht, ohne dass die Struktur der Kathode dabei irreversibel kollabiert.

Für Referenzzwecke werden im Folgenden die Ergebnisse von 2 gleichartigen Gen.1-Zellen diskutiert (Analog zu Zelle 2 s.o.). Der Aufbau dieser Zellen erfolgt nach gleichem Zelldesign und aus den gleichen Ausgangsmaterialien. Kennwerte für den Zellbau und die Formierung der Zelle finden sich in Tabelle 2. Formierung meint im Weiteren ein Entladen auf eine Spannung von 1,5 V mit einer Entladerate von 0.05C bezogen auf die theoretische Kapazität der Zelle. Die dokumentierten Versuche wurden mit eingespannten Zellen durchgeführt. Dabei lastet auf dem Zellstapel ein konstanter Druck von $3,14 \text{ kg/cm}^2$.

Tabelle 2: Übersicht Zellbau und Ergebnisse der Formierung für 2 IWS-Gen.1-Zellen

Zelle	IWS_01	IWS_02
Kapazität (theo.) [Ah]	3,26	3,27
E/S-Verhältnis (IST) [$\mu\text{L}/\text{mg}_\text{s}$]	4,99	5,06
Masse [g]	33,53	33,63
Ergebnisse des 1. Entladens		
0,05C (bzgl. theoretischer Kapazität); cutoff-Spannung 1,5 V		
Kapazität (nom.) [Ah]	2,03	1,96
Spannung (nom.) [V]	1,904	1,889
Spez. Energie [Wh/kg]	114	110

Im weiteren Verlauf wurde die zyklische Lebensdauer der Zelle IWS_01 untersucht. Der Verlauf der spezifischen Kapazität ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Zyklierung wurde symmetrisch mit gleicher Lade- und Entladerate durchgeführt. Nach 55 Zyklen erreicht die Entladekapazität einen Wert von $< 80\%$ der Kapazität (bezogen auf Zyklus 1). Dieser Verlauf deckt sich mit dem Verhalten der zuvor untersuchten Zelle 2 (Tabelle 1). Charakteristisch für den eingesetzten Elektrolyt sinkt die nominelle Entladespannung zu Beginn der Zyklierung auf ca. 1,90 V, im Verlauf der Zyklierung steigt die mittlere Entladespannung jedoch auf ein annähernd LiS-übliches Niveau an, was auf den Abbau von Überpotentialen zurückzuführen ist. Weiterhin sind die Lade- bzw. Entladeverläufe der Zelle IWS_01 und die resultierende Änderung der nominellen Entladespannung dargestellt. Zu Beginn der Zyklierung ist das Entladeprofil im Bereich des zweiten Entladeplateaus abgesenkt. Vermutet wird, diese Abweichung vom erwarteten Entladeverhalten einer LiS-Zelle durch einen veränderten Entlademechanismus und dadurch bedingte Überpotentiale zurückzuführen ist.

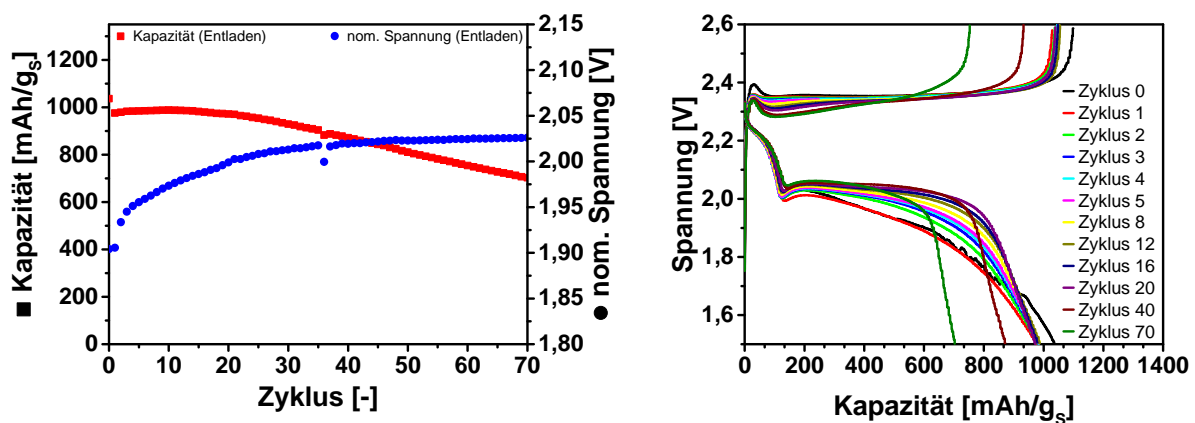


Abbildung 10 links: Verlauf der spez. Kapazität und der nom. Spannung für Zelle IWS_01; symmetrische Zyklierung; C-Rate von 0,10C (bzgl. theo. Kap.) bzw. 0,16C (bzgl. nom. Kap.); 100 % DOD; 1,5 V bis 2,6 V; rechts: Lade bzw. Entladeverlauf in Abhängigkeit der spez. Kapazität für Zelle IWS_01.

Im Folgenden wird ein Ratentest mit Zelle IWS_02 diskutiert. Der Verlauf der spez. Entladekapazität und der zugehörigen Entladerate ist in Abbildung 11 dargestellt. Zu beachten ist, dass der Versuch asymmetrisch, d.h. mit konstanter Laderate (0,10C

bezogen auf die nominelle Kapazität) durchgeführt wurde. Eine Erhöhung der Entladerate verringert erwartungsgemäß die Entladekapazität. Die Kapazität sinkt bei einer Entladerate von 1C auf ca. 50 % der anfänglichen Kapazität. Der anfängliche Verlauf der Entladespannung ähnelt dem der ersten 10 Zyklen von Zelle IWS_01. Die jeweils nächsten 10 Zyklen werden mit höherer C-Rate entladen, dadurch kommt es zu einem widerstandsbedingten Absinken der Entladespannung. Sowohl das erste und zweite Ladeplateau liegen unter dem für LiS erwarteten Verlauf, gleichzeitig zeigen sich am Ende des zweiten Entladeplateau deutliche Überpotentiale, welche das Einbrechen der Entladekapazität begründen. Zum Schluss des Tests wurde mit einer Entladerate von 0,1C überprüft, wie stark die Zellperformance während des Ratentests abgenommen hat. Wie auch schon bei Zelle IWS_01 gezeigt, steigt die nominelle Entladespannung von ca. 1,90 V (Beginn der Zyklierung) auf 2,03 V an. Bei der vorliegenden Zelle ergibt sich eine stabile Performance mit guter Zyklenbeständigkeit. Nach 50 Zyklen und wiederholte Verwendung der anfänglichen Entladerate von 0,10C beträgt die Entladekapazität noch ca. 90 %. Die maximale spezifische Entladeleistung kann mit 120 W/kg angegeben werden.

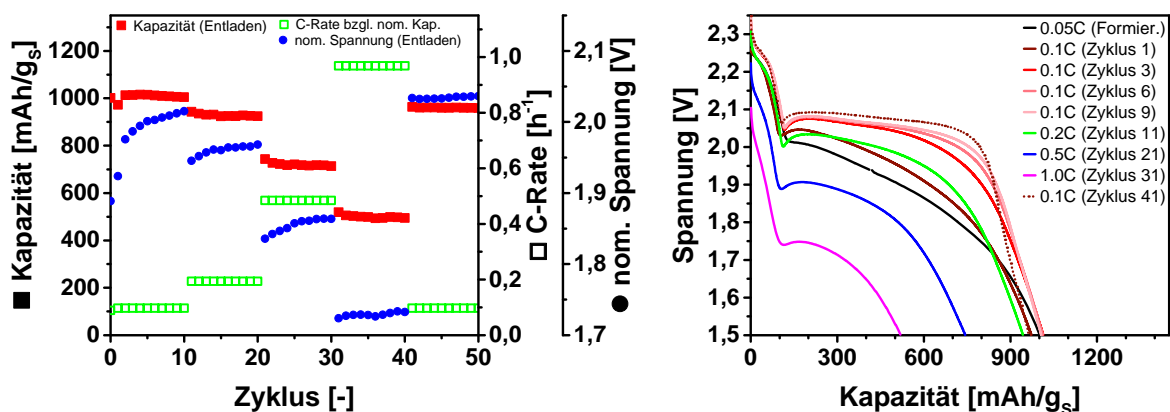


Abbildung 11 links: Verlauf der spez. Kapazität bei Variation der Entladerate für Zelle IWS_02; asymmetrische Zyklierung; Entlade-C-Rate wie im Diagramm angegeben; Lade-C-Rate 0,10C (bzgl. nom. Kap.); 100 % DOD; 1,5 V bis 2,6 V ; rechts: Entladeverläufe bei Variation der Entladerate in Abhängigkeit der spez. Kapazität.

Zusammenfassend kann ein Vergleich der Gen.0-Zellen (DME/DOL-Elektrolyt) und den beschriebenen Gen.1-Zellen angestellt werden und der Einfluss auf die erreichte spez. Energie kritisch bewertet werden. Die initiale nominelle Zellspannung sinkt von 2,1 V auf 1,9 V ab, dadurch verringert sich die spez. Energie um ca. 10 %. Bedingt durch die höhere Dichte des Gen.1-Elektrolyt von 1,45 g/cm³ (im Vergleich dazu: 1,12 g/cm³, Gen.0-Elektrolyt) und das höhere resultierende Zellgewicht verringert sich die spez. Energie um weitere 15 %, wodurch sich ein summierter Verlust von ca. 25 % ergibt.

Die Untersuchungen Gen.1-Referenzzellen zeigen, dass die an das Lithium-Schwefel-System gesetzten Erwartungen hinsichtlich begrenzter Zyklenstabilität und Ratenfähigkeit erfüllt werden. Zur Steigerung der spez. Energie muss der Lithiumüberschuss (100 μm statt 200 μm) und der Elektrolytanteils (3,0 $\mu\text{L}/\text{mgS}$ statt 5,0 $\mu\text{L}/\text{mgS}$) verringert werden.

Eine Verringerung des Elektrolytanteils in der Zelle muss mit einer Verringerung an Porosität einhergehen. Zugabe von weniger Elektrolyt bei gleicher Porosität würde eine unvollständige Benetzung des Aktivmaterials bewirken, was in einer verschlechterten Zellperformance resultiert. Der Einsatz eines verringerten Elektrolytanteils wird durch Modifikation (Verringerung der Porosität) an der Kathode erreicht. Verdichtete Elektroden sollten auch zu einem deutlich verringerten Strukturkollaps des Zellstapels führen und dafür sorgen, dass sich die Zelle unter Druck weniger stark verformt. Dies begründet sich aus den zuvor angestellten ex-situ Druckuntersuchungen.

Die weiteren Arbeiten zielen deshalb auf die Weiterentwicklung und Herstellung dichter und druckstabiler Kathoden und der Verringerung von Inaktivmaterialien und des Elektrolytanteils ab. Ziel ist eine Zelle mit einer Schwefelausbeute von über 75 % und einem Elektrolytanteil von $< 2,5 \mu\text{L}/\text{mg}_{\text{Schwefel}}$. Durch Optimierung der Zellkomponenten und Einsatz des größeren Zellformats würden sich 400 Wh/kg ergeben.

Zur Untersuchung eines verringerten Elektrolytanteils wurden jeweils zwei Zellen mit 4,5 $\mu\text{L}/\text{mgS}$; 3,0 $\mu\text{L}/\text{mgS}$ und 2,0 $\mu\text{L}/\text{mgS}$ aufgebaut und galvanostatisch zyklisiert (siehe **Abbildung 12**, links). Die Zellen mit 4,5 $\mu\text{L}/\text{mgS}$ wurden mit unkalandrierte Kathoden aufgebaut, für den Zellstapel der weiteren Zellen wurden die Kathoden mittels Kalanders soweit verdichtet, dass der geplante Elektrolytanteil inkl. eines bestimmten Sicherheitsaufschlags zum vollständigen Ausfüllen der Porosität ausreicht. Für Vergleichszwecke wurden drei weitere Gen.0-Zellen aufgebaut, die Kathoden der Zellen wurden nach der gleichen Prozedur wie für die Zellen mit Gen.1-Elektrolyt hergestellt. Bedingt durch die geringe Siedetemperatur des Gen.0-Elektrolyt kommt es beim finalen Siegeln der Gen.0-Zellen zu einem Elektrolytverlust, besonders die Zelle mit sehr hohem Elektrolytüberschuss verliert beim Siegeln überschüssigen Elektrolyt. Die Vergleichbarkeit der in **Abbildung 12** gezeigten Zellen sinkt dadurch.

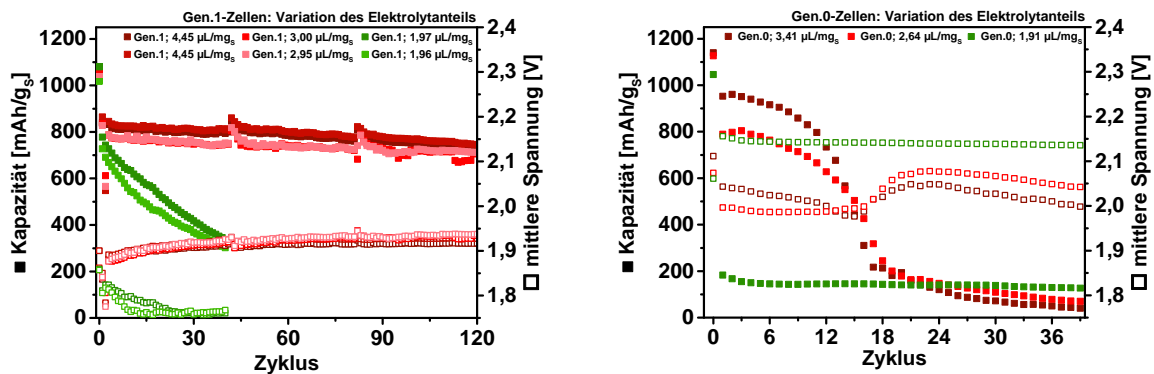


Abbildung 12 Verlauf der Entladekapazität und nom. Spannung der Entladung für das Gen.1-Elektrolytsystem (links) und das Elektrolytsystem nach Stand der Technik (Gen.0, rechts).

Die neun Zellen aus **Abbildung 12** lassen sich bzgl. ihres Aufbaus direkt miteinander vergleichen, sowohl Zellstapel und die Charge der Kathoden sind identisch. Die initiale Kapazität der Gen.1-Zellen ist unabhängig vom Elektrolytanteil bzw. der Elektrodendichte und liegt im Durchschnitt bei ca. 1060 ± 20 mAh/g_S. Im Vergleich dazu liegen die Gen.0-Zellen mit einem Elektrolytanteil größer $2,5 \mu\text{L/mg}_S$ geringfügig höher bei etwa 1130 ± 7 mAh/g_S. Dass die initiale Entladekapazität der Gen.0-Zellen vom Elektrolytanteil abhängt, lässt sich aus dem Ergebnis der Gen.0-Zelle mit einem Elektrolytanteil von $1,91 \mu\text{L/mg}_S$ ableiten. Es weicht mit 1045 mAh/g_S deutlich von den anderen Gen.0-Zellen der Versuchsreihe ab. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung zeigt sich, dass die Gen.1-Zellen mit einem Elektrolytanteil größer ca. $3,00 \mu\text{L/mg}_S$, unabhängig vom Elektrolytanteil, eine hohe Zyklenstabilität zeigen. Über 120 Vollzyklen und bei einer Entladerate von $0.1C$ (bez. theo. Kapazität) konnte eine Kapazität von $> 80\%$ (bez. auf die erste Entladung mit $0.1C$) erhalten werden. Die Gen.0-Zellen verlieren während der ersten 20 Zyklen über 80% ihrer Kapazität.

Der Elektrolytanteil der Gen.0-Zelle mit $3,41 \mu\text{L/mg}_S$ ist zu gering um eine gute Zyklenstabilität zu gewährleisten. Die Kathoden sind nicht kalandriert und das vorhandene Elektrolytvolumen reicht zu Beginn gerade aus um das Hohlraumvolumen der Zelle ausreichend zu füllen. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung wächst das zu füllende Hohlraumvolumen in der Zelle bedingt durch das moosartige Aufwachsen von Lithium an. Dadurch kommt es zu einer unzureichenden Elektrodenbenetzung, wodurch bei gleicher Entladestromstärke der Innenwiderstand der Zelle ansteigt, deutlich wird das durch das Absinken der mittleren Entladespannung. Die Gen.0-Zellen mit $2,64 \mu\text{L/mg}_S$ und $1,91 \mu\text{L/mg}_S$ sind für die jeweilige Dichte der Kathoden ausreichend mit Elektrolyt befüllt. Die Degradation resultiert hier aus dem Stoffumwandlungsmechanismus der Gen.0-Zellen und einem Elektrolyt mit hoher Polysulfid-Löslichkeit. Schwefel wird im ersten Schritt der Entladung in lösliche Polysulfide überführt, bedingt durch die erhöhte Dichte der Kathode, steht nicht ausreichend Volumen innerhalb der Kathode zur Verfügung, deshalb verteilen sich die im Elektrolyt gelösten Polysulfide in der Porosität des Separator zwischen Anoden und

Kathode. Bei der weiteren Reduktion der Polysulfide scheidet sich Li_2S auf der äußeren Oberfläche der Kathode ab. Das auftretende Verblocken der Poren verhindert eine vollständige Stoffumwandlung. Gleichzeitig steigt dadurch der Innenwiderstand aufgrund der verminderten elektronischen Leitfähigkeit an, wodurch die Entladeschlussspannung früher erreicht wird und somit Kapazität verloren geht. Dadurch, dass gelöste Schwefelspezies bedingt durch den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus mit dem Lithium der Anode reagieren, kommt es zu einer Passivierung der Oberfläche bzw. dem Verlust von Aktivmaterial.

Eine Verringerung des Elektrolytanteils ist an eine erhöhte Elektrodendichte gekoppelt und setzt voraus, dass die Wege innerhalb der Kathode nicht durch die Stoffumwandlung blockiert werden. Das in den Gen.1-Zellen verwendete Elektrolytsystem mit geringer Polysulfid-Löslichkeit hat den Vorteil, dass während des ersten Entladens keine Delokalisation von Schwefelspezies stattfindet. Bedingt durch den Mechanismus ist die mittlere Entladespannung verringert, jedoch findet die Umwandlung von Schwefel zu Lithiumsulfid ohne Verblockung der Elektrodenporosität statt, wodurch eine stabilere Zyklenstabilität gewährleistet werden kann. Im Verlauf der Zyklierung steigt die mittlere Entladespannung an, was mit einer besseren Verteilung des Aktivmaterials auf der inneren Oberfläche der Kathode erklärt werden kann.

AP2.1. Materialuntersuchungen (ICT)

Ein hoher Anpressdruck auf den Elektrodenstapel verringert die irreversible Schichtdickenzunahme der Lithium-Metall-Anode beim Zyklieren. Gleichzeitig kann er jedoch die elektrochemische Performance und die Integrität der hochporösen Schwefelkathode negativ beeinflussen.

Für die Untersuchung dieser Zusammenhänge wurde ein Werkzeug zur variabel einstellbaren Druckübertragung auf eine Pouchzelle (vgl. Abbildung 13, links) und direkt auf den Elektrodenstapel (vgl. Abbildung 13, Mitte) entwickelt. Zur Herstellung der entsprechenden Pouchzellen wurde ein Siegelwerkzeug (vgl. Abbildung 13, rechts) konstruiert und gebaut. Das Siegelwerkzeug schweißt in einem Schritt alle Siegelnähte der Pouchzelle und ermöglicht weiterhin das Einbringen einer Kanüle zur Elektrolytbefüllung.

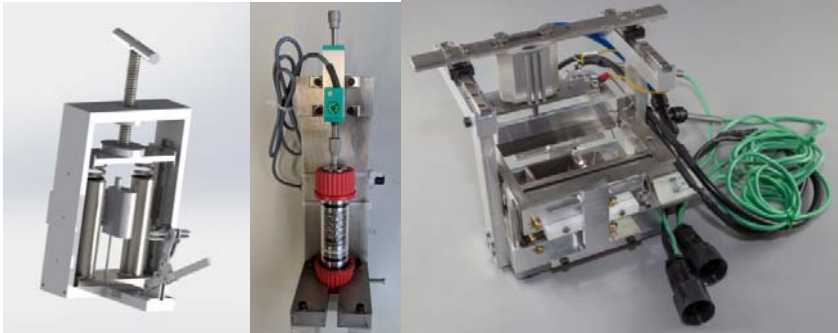


Abbildung 13 Links: Gerenderte Konstruktionszeichnung für eine Vorrichtung zum Applizieren eines definierten Anpressdrucks auf eine Pouch-Zelle und direkt auf den Elektrodenstapel (Mitte).Rechts: Werkzeug zum Siegeln von Pouchfolie.

Weiterhin wurde am Fraunhofer ICT ein Schweißgerät zum Einschweißen von Elektroden zwischen zwei Separatorlagen hergestellt (vgl. Abbildung 14). Die Schweißform wurde den Elektroden des Fraunhofer IWS angepasst. Das Schweißgerät basiert auf einem eingebetteten Heizdraht mit einem Steuergerät, über das sich Schweißzeit und Heizleistung einstellen lassen. Mit dem Werkzeug können die SepaLiS Elektroden am Fraunhofer IWS in Separatortaschen gepackt werden. Dies erleichtert die Handhabung (Lithium wird auf dem Cu-Ableiter fixiert) und ermöglicht bei Einsatz eines geeigneten Separators die dichte Trennung der beiden Elektrodenräume.



Abbildung 14: Werkzeug zum Einschweißen von Elektroden in Separatortaschen.

Weiterhin wurde eine Messzelle zur Bestimmung der Elektrolytdekomposition konstruiert und von der institutseigenen Werkstatt hergestellt. Die Anforderungen an die Messzelle waren:

- Dichtheit (gegenüber Gas und Flüssigkeit)
- chemische und elektrochemische Stabilität
- Testmöglichkeit von einer oder mehreren Elektrodenlagen
- **Testmöglichkeit von unterschiedlichen Anpressdrücken auf den Elektrodenstapel**

- **Möglichkeit der Applikation eines dichten Separators.** Der Separator muss in der Messzelle beide Elektroden dicht trennen, ohne dass Elektrolyt durch oder um den Separator herum fließen kann.

Zur Erfüllung der Anforderungen wurde eine Zelle bestehend aus zwei Platten aus chemisch resistentem Edelstahl konstruiert, welche durch Spezial-O-Ringe gegen die Umgebung abgedichtet wird. Ein Polymer würde bei hohem Anpressdruck nachgeben und ist daher nicht für die entsprechenden Messungen geeignet.



Abbildung 15: Messzelle aus Edelstahl mit beidseitigen Adaptern zum Massenspektrometer (MS) für die Untersuchung jedes Elektrodenraums bei Einsatz eines dichten Separators.

AP2.2 Kathodenentwicklung (IWS)

Ziel des IWS war es, von Beginn des Projektes an Referenzkathoden bereitzustellen. Diese basieren auf einer Standardbeschichtung mittels Kommarakel im R2R-Verfahren (Abbildung 16). Für die Beschichtung wird ein auf Wasser als Lösungsmittel basierender Slurry aus Schwefel, porösen Kohlenstoff, Leitadditiven und Polymerbindern in einem Intensivmischer hergestellt. Die Beschichtung erfolgt auf Alufolie als Stromkollektor. Typischerweise werden Schichtdichten von 0,4-0,5 g/cm³ und Schwefelbelastungen zwischen 1,7 und 2,0 mg/cm² bei einer Schichtdicke von 70-90 µm erreicht.

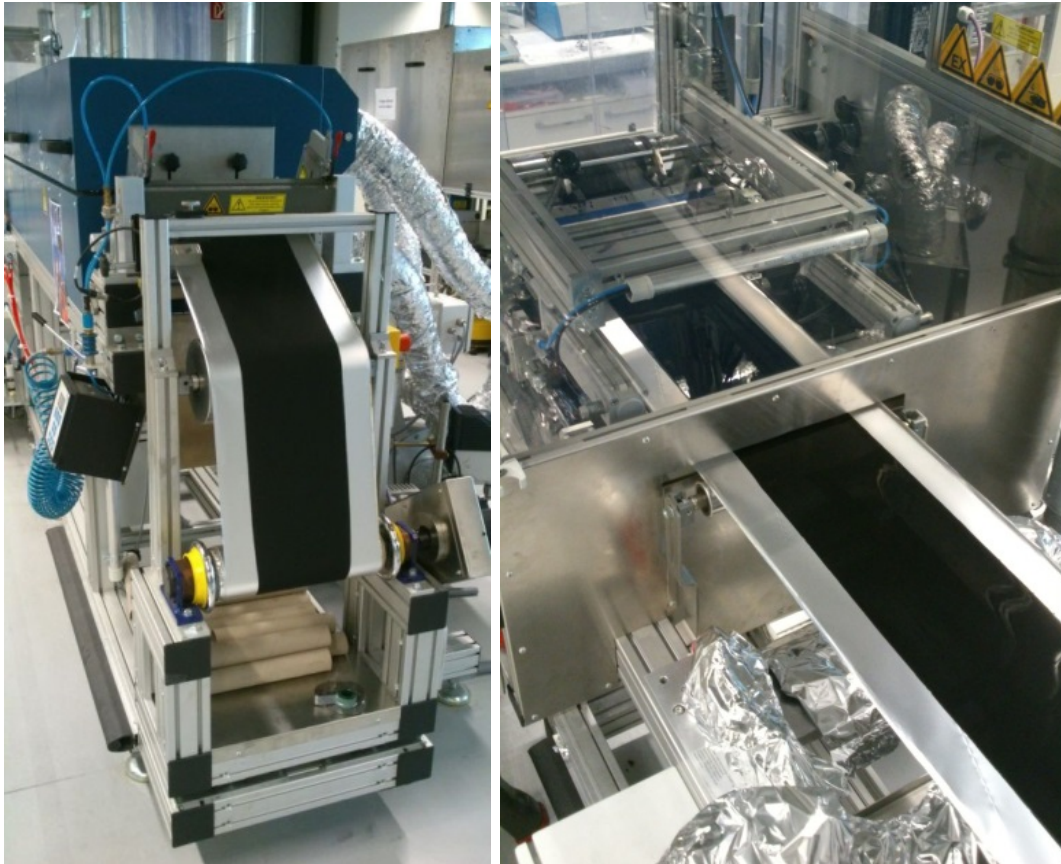


Abbildung 16 R2R-Beschichtungsanlage für C/S-Kathoden.

Durch den Einsatz von MWCNTs als Leitadditiv konnte die Dichte der Schicht deutlich reduziert werden, was zu einer besseren Elektrolytaufnahme und verbesserter Performance der Kathode in Li-S Batterien unter hohen Entladeraten mit Gen0-Elektrolyt führte (Abbildung 17). Für eine gute Performance bei hohen Entladeraten ist eine hohe Porosität der Schichten entscheidend, jedoch muss wie oben beschrieben die Druckbeständigkeit der Referenzelektroden als kritisch angesehen werden.

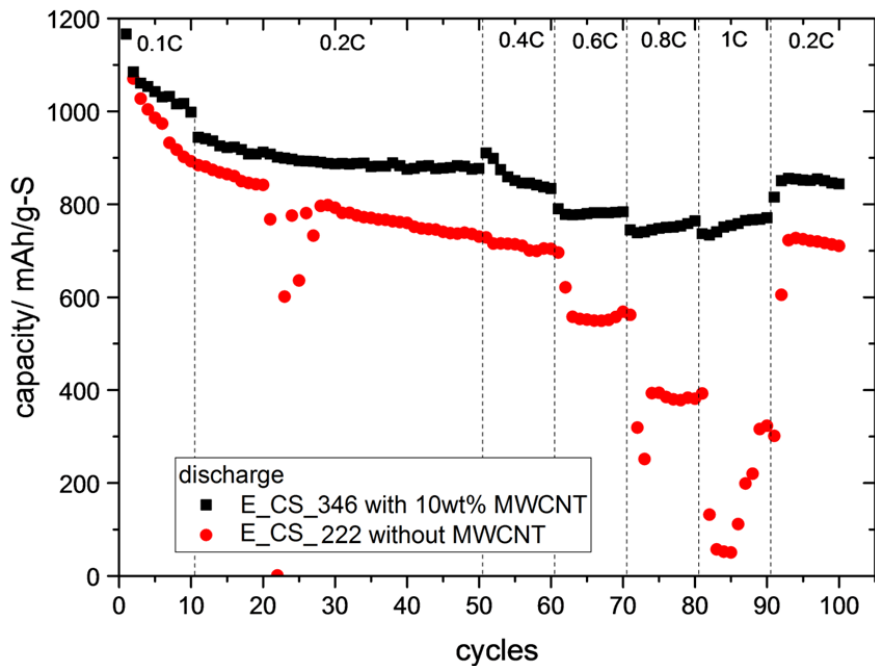


Abbildung 17 Ermittelte gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Entladeströmen. Vergleich der Referenzelektroden mit und ohne Leitadditiv.

Ziel der weiteren Untersuchungen war die Umstellung der Beschichtungsanlage auf eine Schlitzdüse, welche eine höhere Reproduzierbarkeit als der bisherige Comma bar Verfahren verspricht. Im Unterschied zum bisher am IWS verwendeten Rakelverfahren (Comma bar) erlaubt die Schlitzdüsenteknologie bei gegebener Beschichtungsbreite eine bessere Einstellbarkeit der Beladung durch Kontrolle von:

- a) Zusammensetzung der Slurry
- b) Volumenstrom und
- c) Bahngeschwindigkeit

Es wurden die Grenzen dieser 3 Parameter evaluiert. Dafür wurden Berechnungen der Beschichtungsfenster durchgeführt, in denen eine stabile Beschichtung möglich ist. Auf diese Weise sind rheologische Parameter und Beschichtungsgeschwindigkeiten eingegrenzt worden.

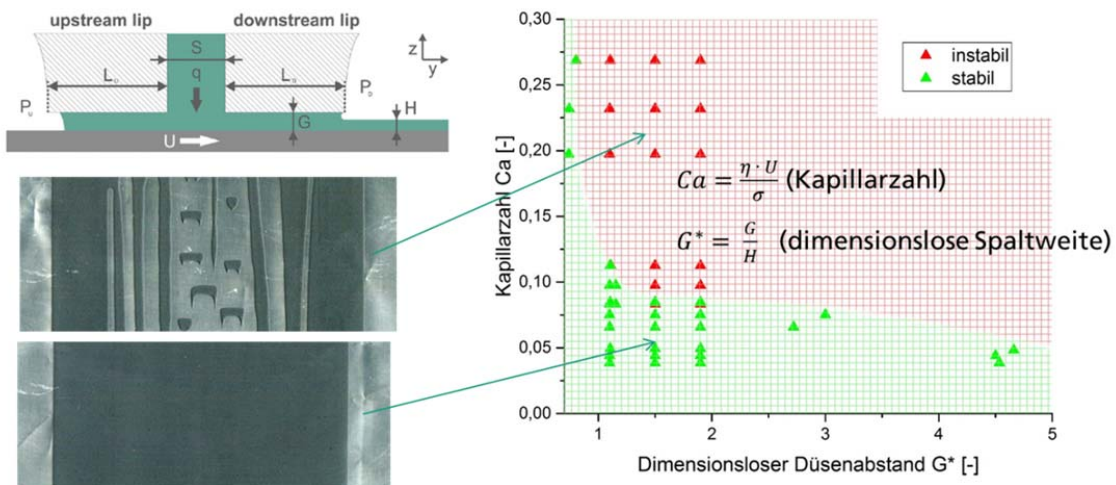


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Schlitzdüsenbeschichtung (links oben), berechnete Beschichtungsfenster mit stabilen Beschichtungsparametern in grün und instabilen Bereichen in rot (rechts), sowie Fotografien von beispielhaften Proben aus den jeweiligen Bereichen.

Ein eigens für die kontinuierliche Schlitzdüsenbeschichtung von Elektrodenmaterialien am IWS entwickelter Suspensionsförderer ist bezüglich der Homogenität der geförderten Menge im unteren Förderbereich evaluiert worden. Hier wurde ein minimaler Volumenstrom von 8 ml/min ermittelt, ab welchem die Inhomogenitäten der Beladung unter 5% sanken. Durch Variation der Bahngeschwindigkeit konnten Beladungen im Bereich $\sim 1,0 - 2,5 \text{ mg(S)/cm}^2$ realisiert werden.

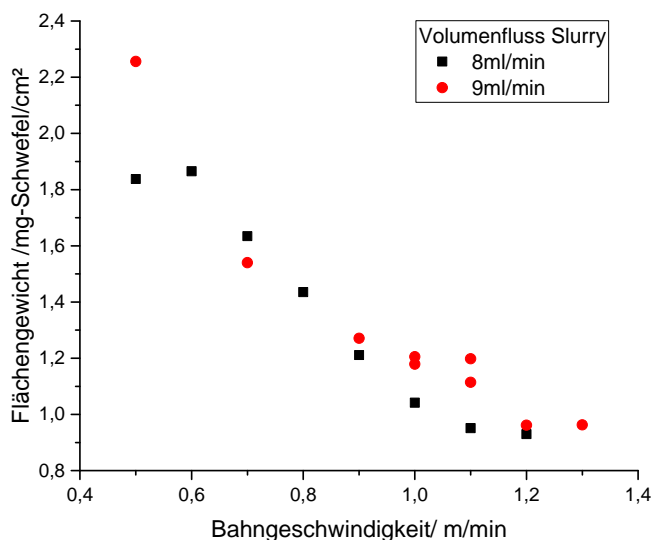


Abbildung 19: Einstellung der Kathodenbeladung durch Variation von Bahngeschwindigkeit und Volumenstrom.

Die weiteren Arbeiten zu diesem Teil des Projektes waren die Erhöhung der

Elektrodendichte durch Anpassung der Zusammensetzung (Bindergehalt) und Slurryherstellung. Der Einfluss der weiteren Beschichtungsparameter (u.a. Trocknung) auf die Kathodenherstellung im Rolle-zu-Rolle-Prozess wurden ebenfalls untersucht.

Nachdem bereits ein Standard-Ruß der Firma Ketjen-Black evaluiert wurde, wurde nun der Ruß XPB-538 der Firma Orion Carbon für die Slurrybeschichtung untersucht und auf deren Festigkeitswerte auf Stromableitern bewertet. Bewertet wurde die Genauigkeit des Beschichtungsprozesses in Bezug auf die Beladung an Aktivmaterial.

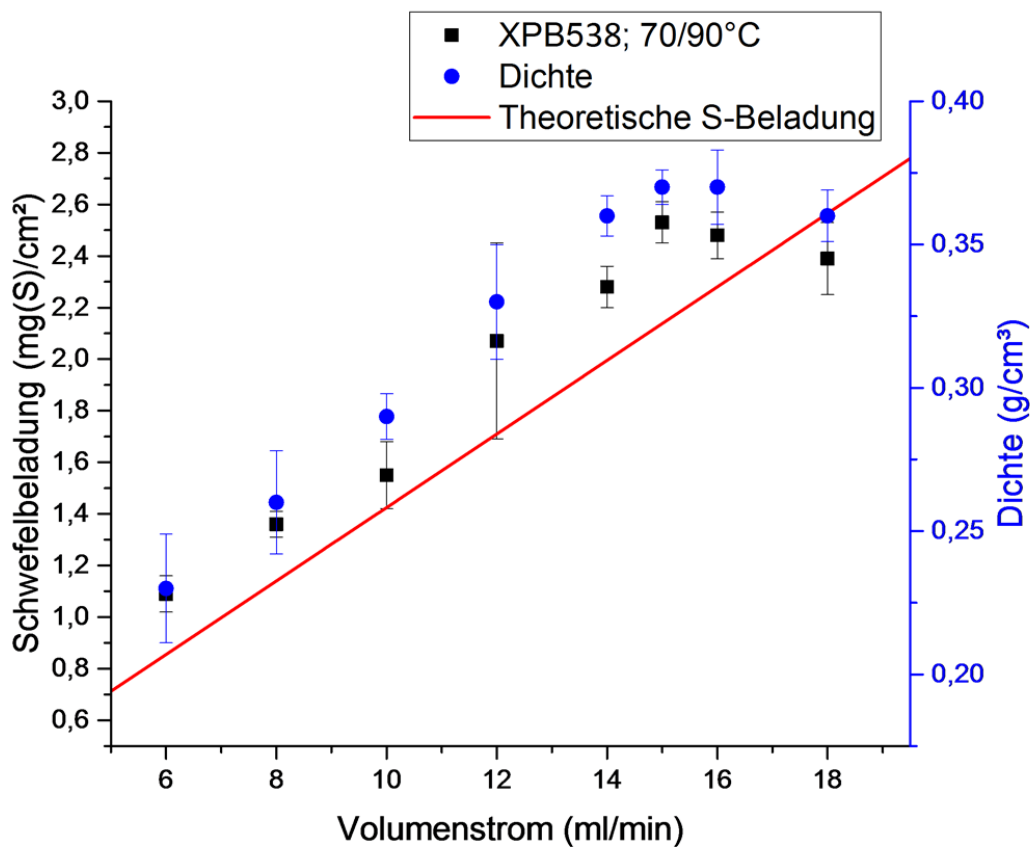


Abbildung 20 Schwefelbeladung und Dichte der Kathodenbeschichtung in Abhängigkeit des Volumenstromes der Förderung.

Es konnte auch für dieses Kohlenstoff-System die Prozessgenauigkeit mittels Schlitzdüsenverfahren bestätigt werden. Die gemessenen Werte liegen größtenteils über den errechneten Schwefel-Beladungen, jedoch ist diese Abweichung annehmbar. Dieser Fehler kann unter anderem durch das strukturviskose Verhalten des Slurries hervorgerufen werden, da bei der Beschichtung eine Scherung auf den Slurry ausgeübt wird und es somit zu einem Abfallen der Viskosität kommt. Der Wiederaufbau der Viskosität geschieht nicht unmittelbar, sondern benötigt eine gewisse Zeit. Das Problem

bei dieser Strukturviskosität ist, dass der Slurry während des Wiederaufbaus der Viskosität keine durchgehend stabile Beschichtung bildet. In Folge dessen, kann die Beschichtung in dieser Zeit verfließen und es kommt unerwartet zu einem Auftreten von Schwankungen in der Flächenbeladung. Wie bereits beschrieben, ist ebenso die genaue Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte einer Suspension, essentiell für die Einstellung einer gewünschten Beladung. Eine fehlerhafte Bestimmung dieser kann zusätzlich zu falschen Beladungswerten und schließlich zur Wertüberschreitungen führen.

Erwähnenswert ist auch hier der Anstieg der Elektrodendichte mit steigendem Volumenstrom. Es zeigte sich ein nahezu identischer Anstieg und ähnlich identische Werte der Dichte mit höherem Förderstrom. Wie bereits angenommen, kann ein verstärkter Förderstrom zu höheren Druckverhältnissen innerhalb des Schlitzdüsenwerkzeuges kommen, wodurch eine komprimierende Kraft auf die Suspension ausgeübt wird. Folglich wird vermehrt Luft im System verdrängt und die Dichte der Suspension und applizierten Elektrode steigt.

Zur Bestimmung der Festigkeit wurde ein 90 ° Winkelschältest angewandt. Für diesen Test wird ein Klebestreifen auf der Elektrode fixiert und in einem Winkel von 90° mit einer definierten Geschwindigkeit abgezogen. Dabei wird ein Kraft-Weg-Verlauf aufgezeichnet, der Aufschluss über die Haftungseigenschaften der Elektrode gibt. Dabei erfolgte neben der Haftungsbewertung von Ruß XPB-538 der Vergleich zum Ruß XE2B. Hierfür wurden Elektroden mit einem Volumenstrom von 10 ml/min und 15 ml/min, einer Bahngeschwindigkeit von 0,8 m/min und Trocknungstemperaturen von 70 °C/90 °C sowohl auf Aluminium-, als auch beschichteter Folie hergestellt. Neben den deutlich höheren Festigkeitswerten der kohlenstoffbeschichteten Folie im Gegensatz zur einfachen Aluminiumfolie zeigen sich ebenso größere Haftungswerte bei niedrigen Beschichtungsströmen. Die beiden untersuchten Volumenströme wiesen unterschiedliche Haftungswerte auf. Bei der Erweiterung des Förderstromes um 50 % (von 10 ml/min auf 15 ml/min) konnte eine Verschlechterung der Haftung um rund 40-45 % für beide Folientypen beobachtet werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass beim 10 ml/min Volumenstrom der kohäsive Verbund deutlich stärker ausgeprägt ist als der adhäsive. Beim Vergleich der beiden untersuchten Kohlenstoffsysteme zeigt sich ein um Faktor 3,14 für Aluminiumfolie und 2,45 für beschichtete Folie verbesserter Wert. Die bessere Schichthaftung kann durch die etwas geringere extrapartikuläre Porosität der Kathode erklärt werden.

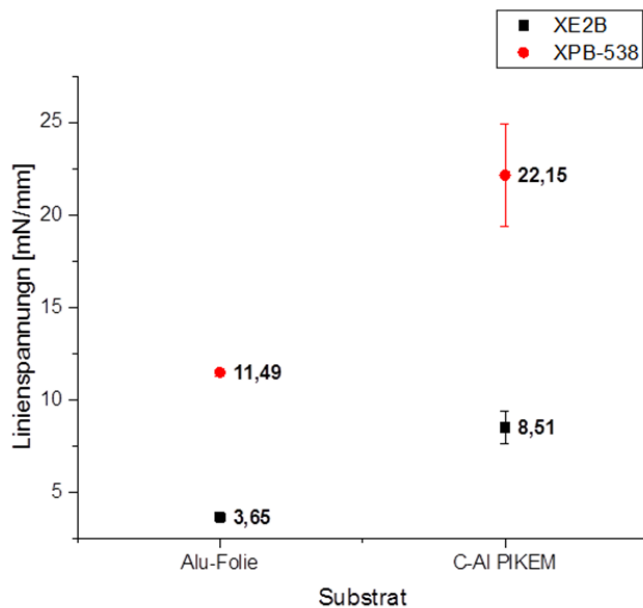


Abbildung 21 Linienspannung der beiden untersuchten Kohlenstoffmaterialien.

AP2.2 Kathodenentwicklung (ICT)

Schwefelkathoden sollten idealerweise einen möglichst hohen Anteil an Schwefel und eine möglichst geringe Porosität aufweisen. Die Flächenbeladung an Schwefel muss ausreichend hoch sein, um auf Zellebene gute Energiedichten erzielen zu können. Weiterhin sollte die Fertigung möglichst gut skalierbar und kostengünstig sein.

a) Wässrig hergestellte Schwefelkathoden

Teure, giftige und umweltschädliche Lösungsmittel wie NMP sollten bei der Elektrodenherstellung idealerweise vermieden werden. Wässrige Slurries bieten sich alternativ zur Elektrodenherstellung an. Am Fraunhofer ICT wurden Schwefel, Kohlenstoffe und Binder zunächst mit einem Rollenmischer vermengt und anschließend mit Wasser in einem Zentrifugenmischer („Thinky-Mixer“) zu einer Paste verarbeitet. Die hergestellten Pasten wurden mittels eines Filmziehgeräts auf eine mit Kohlenstoff vorbeschichtete Ableitermembran aus Aluminium aufgetragen. Anschließend wurde die Elektrode entweder durch direktes Erhitzen des Filmziehgeräts oder in einem Vakuum-Ofen getrocknet.

Folgende Elektrodenmischungen wurden hergestellt und untersucht:

- K1:** 60 % Schwefel (S), 30 % mehrwandige Carbon-Nanoröhren (CNT), 1 0% PVP-Binder
- K2:** 60 % S, 30 % CNT, 10 % SBR-Binder (SBR)

- K3:** 60 % S, 10% CNT, 10 % Kohlenstoff X, 10 % Kohlenstoff Y, 10 % SBR
K4: 60 % S, 5% CNT, 10 % X, 15 % Y, 10 % SBR
K5: 60 % S, 5% CNT, 15 % X, 10 % Y, 10% SBR
K6: 60 % S, 15 % Kohlenstoff XPB538 (X538), 15 % Kohlenstoff XPB545 (X545), 10 % SBR

Aus den Kathoden K3 bis K6 wurden jeweils Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt, in 2-Elektrodenzellen verbaut und elektrochemisch untersucht. Dazu wurden die Zellen jeweils galvanostatisch bei verschiedenen Stromstärken zyklisiert und ihre Kapazität ermittelt. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt. Des Weiteren wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen von den Kathoden gemacht, um die Kathodenstruktur zu untersuchen. Die erste Kathodenmischung K1 wurde basierend auf Vorversuchen mit einem abweichenden Herstellungsprozess erzeugt. Mit diesem lag jedoch eine mangelnde Haftung der Elektrode auf der Ableiterfolie vor. Dies wurde auf die hohe Wassermenge zurückgeführt, die notwendig ist, um Elektrodenmischungen mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Binder verarbeiten zu können.

Aus diesem Grund wurde für K2 zum Binder PSBR100 der Firma Targray gewechselt, der hauptsächlich aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) besteht und mit geringeren Wassermengen auskommt. Auch hier konnte allerdings keine einsatzfähige Elektrode generiert werden, da wiederum ein Abplatzen der Elektrodenschicht auftrat. Um dieses Ablösen zu verhindern wurde anschließend der CNT Anteil verringert und durch andere Kohlenstofftypen ersetzt. Mit Mischung K3 war es schließlich möglich, verarbeitbare Elektroden herzustellen. Diese hatten eine gute Haftung, zeigten allerdings auch eine unregelmäßige Oberfläche mit Agglomeratbildung. Es konnten bei einer Schwefelbeladung von ca. $4,5 \text{ mg cm}^{-2}$ Initialkapazitäten von über 900 mAh g^{-1} erzielt werden. Allerdings fiel die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl stark ab.

Die Zusammensetzung der Elektrode wurde für K4 bzw. K5 so verändert, dass weitere 5 % der CNT's durch Kohlenstoff X bzw. Y substituiert wurden. Dadurch sollte die Agglomeratbildung reduziert werden. Hierbei entstanden bei gleicher Herstellungsweise dickere Elektroden mit einer Schwefelbeladung von ca. 6 mg cm^{-2} . Nichtsdestotrotz wurde mit K4, also mit der Kathode mit höherem Anteil an X, zwar eine geringere Initialkapazität, aber auch eine höhere Kapazität über die Lebensdauer erzielt. Auf der anderen Seite zeigte die Elektrode aufgrund ihrer hohen Schichtdicke bei höheren Strömen einen größeren Kapazitätsabfall. Dennoch wurden selbst nach Durchlaufen einer kompletten Testreihe mit z.T. sehr hohen Stromstärken, hohe Flächenkapazitäten von über $3,5 \text{ mAh cm}^{-2}$ erzielt (Ziel Flächenkapazität SepaLiS: $3,3 \text{ mAh cm}^{-2}$). Kathode K5 lieferte dagegen durchweg schlechtere Ergebnisse als K3. Beide Elektroden zeigten nach wie vor Agglomeratbildung und eine ungleichmäßige Materialverteilung.

Zuletzt wurden für Elektrode K6 ausschließlich zwei vom assoziierten Projektpartner Orion Carbon zur Verfügung gestellte Kohlenstoffe verwendet (X538, X545). Die

Elektrode zeigte eine sehr gute Haftung und eine gleichmäßige jedoch rissige Oberfläche. Die bei den CNT beinhaltenen Elektroden auftretende Agglomeratbildung lag nicht mehr vor. Die erzielte Schwefelbeladung lag bei $5,5 \text{ mg cm}^{-2}$. Im Kapazitätsdiagramm ist zu sehen, dass die Elektrode nur eine niedrige Initialkapazität von 550 mAh g^{-1} erreichte. Des Weiteren reagierte die Elektrode empfindlich auf höhere Ströme.

Bei allen Zellen kommt es zu einem relativ schnellen Kapazitätsabfall über die Lebensdauer. Dies ist vermutlich auf die bei den eingesetzten Labortestzellen notwendige, hohe Elektrolytmenge zurückzuführen. Diese bedingt einen vermehrten Abtransport von Aktivmaterial in Form von Polysulfiden aus der Elektrode. Durch die angestrebte Elektrolytmengenreduzierung in der Pouchzelle wird dieses Problem reduziert. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch Kapazitätsverläufe über die Zyklenzahl mit Kathoden vom Typ K3, K4 und K6. Als Elektrolyt wurde LiTFSI in DME/DOL verwendet.

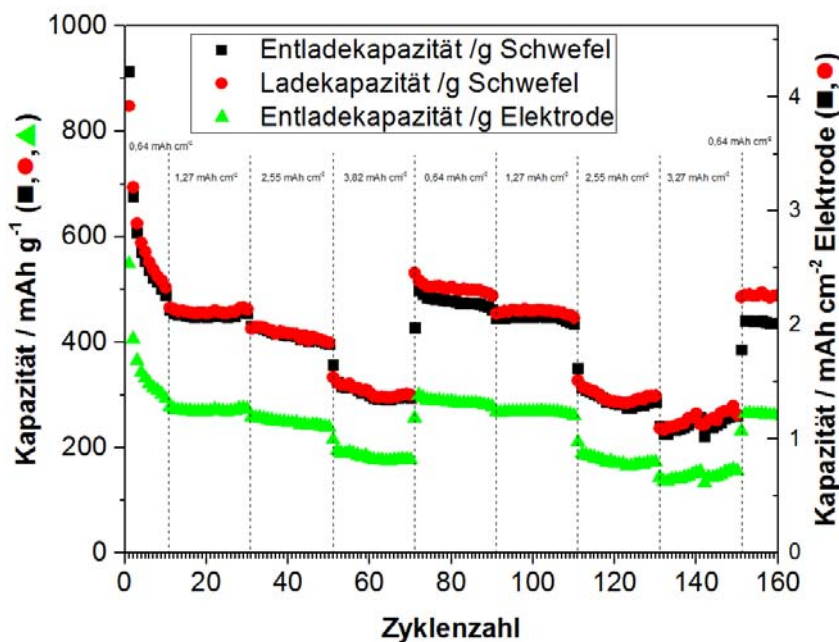


Abbildung 22 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Entladeströmen. Kathode K3 gegen Lithium.

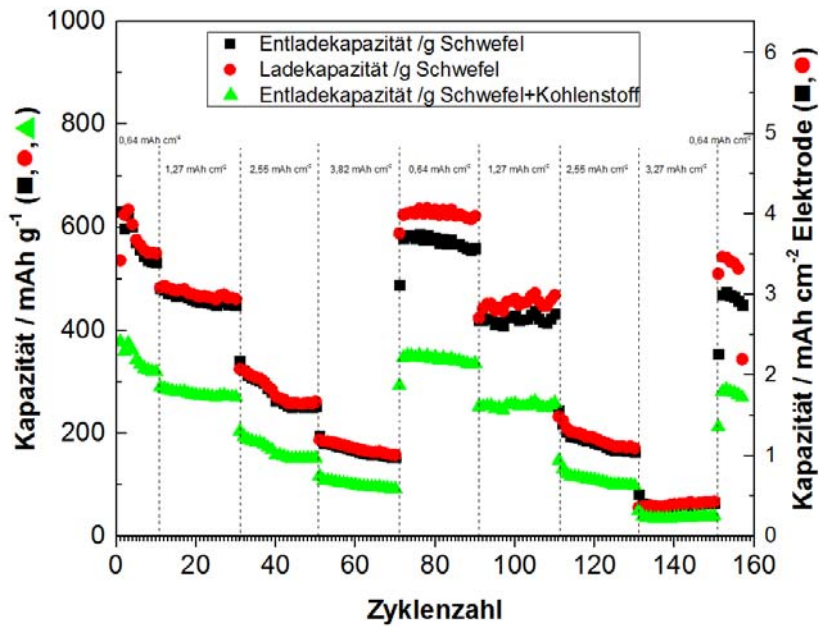


Abbildung 23 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Entladeströmen. Kathode K4 gegen Lithium.

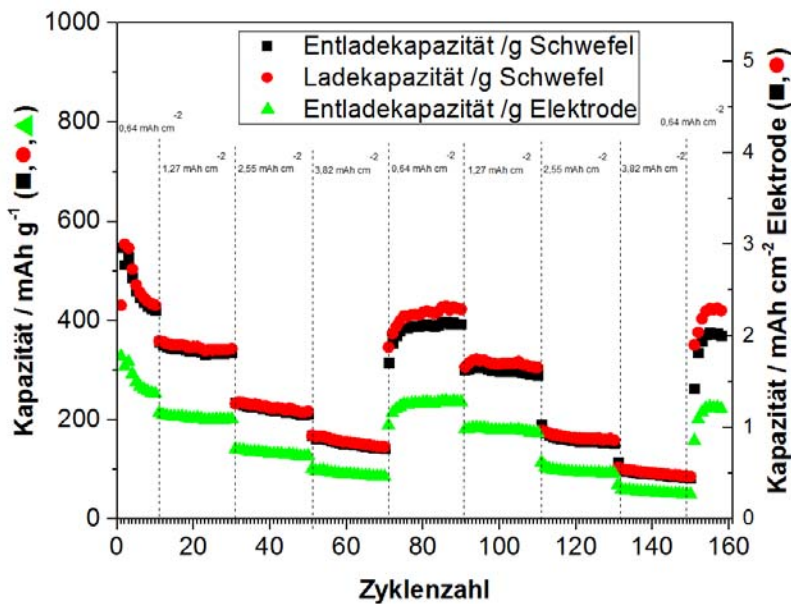


Abbildung 24 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Entladeströmen. Kathode K6 gegen Lithium.

Von den Kathoden K3 und K6 wurden REM-Aufnahmen angefertigt, die die Unterschiede in der Oberflächenstruktur zeigen (Abbildung 25) Im direkten Vergleich wird ersichtlich, dass die Mischung der Elektrode K6 deutlich gleichmäßigere Oberflächen liefert, beim Trocknen der dicken Elektroden jedoch Risse auftreten. Dagegen sind auf K3 deutliche Agglomerate zu erkennen, die vermutlich von den CNT's

herrühren.

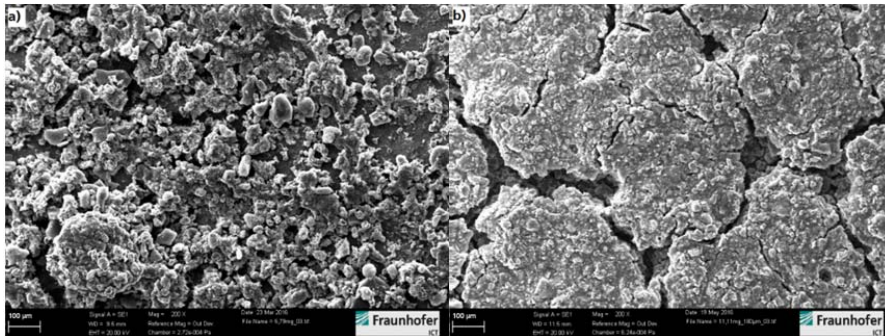


Abbildung 25 REM-Aufnahmen. Draufsicht auf a) Kathode K3 b) Kathode K6.

In Pouch Zellen ($5 \times 3 \text{ cm}^2$ Elektrodenfläche) wurden wässrig hergestellte Schwefelkathoden mit reduzierter Elektrolytmenge getestet. Bei Einsatz eines DME/DOL Elektrolyten mit einem Elektrolyt:Schwefel Verhältnis von rund 6:1 konnten sogar höhere Kapazitäten erreicht werden als in den Labortestzellen. Dies ist auf das niedrigere Elektrolytvolumen zurückzuführen, durch das weniger Polysulfide aus den Kathodenraum ausgeschwemmt werden.

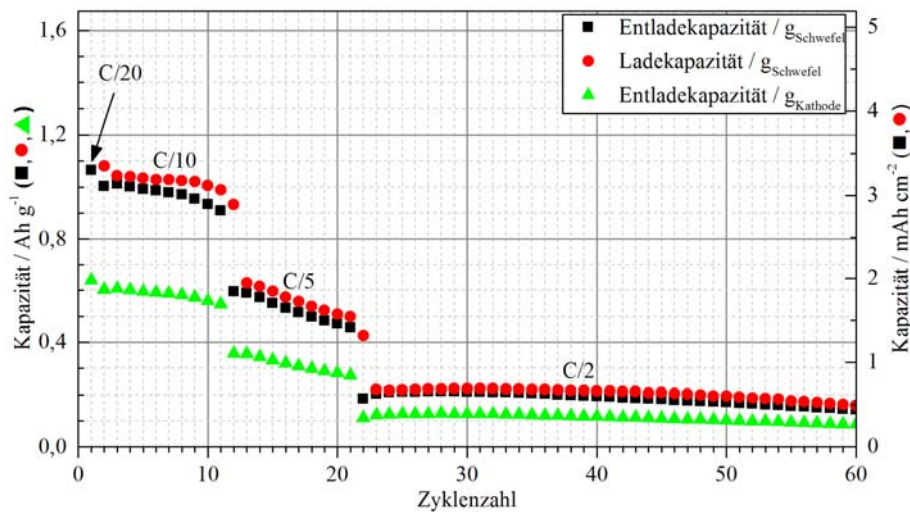


Abbildung 26 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Strömen; Dreilagige Pouchzelle mit wässrig hergestellten Kathoden gegen Lithium; Elektrolyt/Schwefel Verhältnis $\sim 5,75/1$; Druckbeaufschlagung: 1 kg cm^{-2} .

Mit Wasser als Lösungsmittel für die Elektrodenpaste lassen sich Schwefelkathoden mit guten elektrochemischen Ergebnissen herstellen. Hohe Schwefelbeladungen bis rund 6 mg cm^{-2} konnten erzielt werden, führten jedoch zu hohen Elektrodendicken und damit zu steigender Tendenz der Rissbildung beim Trocknen. Problematisch ist jedoch, dass sich das Wasser nicht vollständig aus der Elektrode heraustrocknen lässt, da Schwefel schon bei bereits geringen Temperaturen absublimiert. Karl-Fischer-Messungen zeigten nach der Trocknung (selbst im Vakuum) sehr hohe Wasserrückstände in den Elektroden

von rund 1000 ppm. Im DME/DOL Elektrolyt führte dies zumindest bzgl. der gemessenen Kapazitäten zu keinen größeren negativen Beeinträchtigungen. Bei alternativen Elektrolyten können wasserbasierte Schwefelkathoden aber durchaus signifikante Probleme auslösen.

b) Trocken hergestellte Schwefelkathoden

Trocken hergestellte Elektroden weisen den großen Vorteil auf, dass eine Trocknung nicht erfolgen muss oder mit stark verkürzter Prozesszeit erfolgen kann. Auf Basis der nachfolgend aufgeführten Mischung wurden weitere Zusammensetzungen hergestellt und getestet.

- Zusammensetzung: 60 % S, 10 % Kohlenstoff Z, 10 % Kohlenstoff X, 10 % Kohlenstoff Y, 10 % SBR-Binder
- Schichtdicke: 100 μm
- Schwefelbeladung: 3,1 mg cm^{-2}

Es wurden vor allem unterschiedliche Kohlenstoffe getestet. Bei den meisten Zellen kam eine Zusammensetzung von 60 % Schwefel, 30 % Kohlenstoff und 10 % Binder zum Einsatz. Als Binder wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP), SBR und Mischungen aus diesen verwendet. Es wurden insgesamt über 30 verschiedene Kathodenmischungen getestet. Die Materialien wurden trocken mittels Rollenbank für 24 Stunden durchmischt bevor sie in einer speziell angefertigten Form bei erhöhter Temperatur unter Druck verpresst wurden.

In Laborzellen konnten hohe initialen Kapazitäten von 1150 mAh g^{-1} bei hohen Schwefelbeladungen von 4,8 - 6,0 mg cm^{-2} erreicht werden. Höhere Ströme führten ebenfalls zu einem Einbruch der Kapazität. Dieser war jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den wässrig hergestellten Kathoden. Des Weiteren konnte der Effekt durch Rückkehr zu niedrigeren C-Raten größtenteils rückgängig gemacht werden, auch wenn die Zelle zuvor schon bei hohen Stromdichten (ca. 4 mA cm^{-2}) gezykelt worden war. Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen exemplarisch den Kapazitätsverlauf von trocken hergestellten Schwefelkathoden mit 0,7M LiTFSI in 2:1 (v:v) 1,2-DME/DOL +0,25M LiNO_3 .

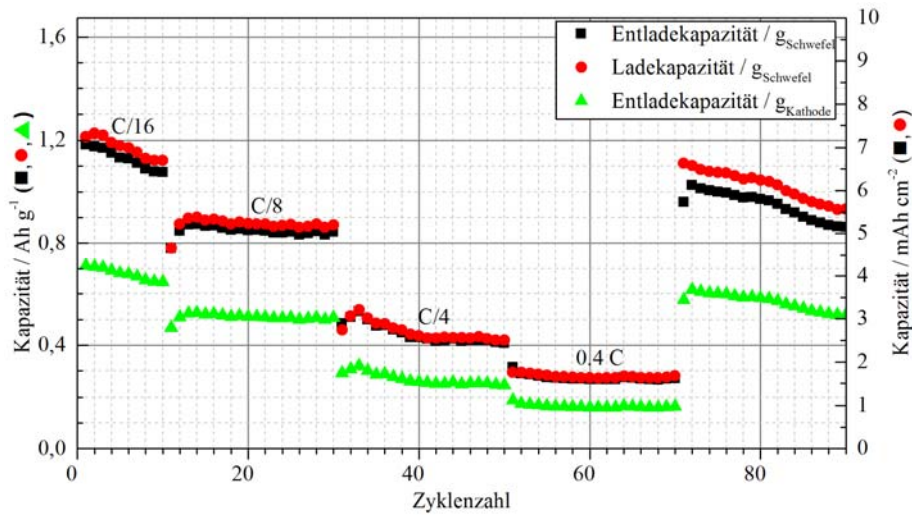


Abbildung 27 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Strömen; Labortestzelle.

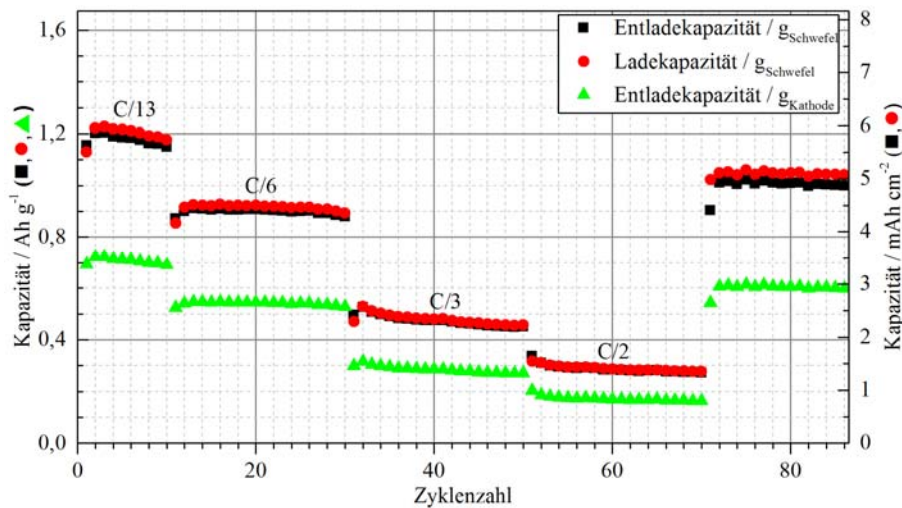


Abbildung 28 Ermittelte gravimetrische und flächenbezogene Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Strömen; Labortestzelle.

Trocken hergestellte Schwefelkathoden zeigten die besten elektrochemischen Ergebnisse von allen am Fraunhofer ICT prozessierten Kathoden. Die lösungsmittelfreie Herstellung erspart eine Trocknung der Elektroden und ermöglicht den Einsatz frei von Lösungsmittelsuren. Dies könnte erhebliche Vorteile in Kombination mit besseren, zukünftigen Elektrolyten ergeben. Problematisch war die Skalierung der Herstellung, die über diskontinuierliches Pressen erfolgte, und somit einen schwierigen Stand gegenüber kontinuierlichen Beschichtungsverfahren aufweist.

c) Solid-State-Lithium-Schwefel Zellen

Lithium-Metall-Anoden und flüssiger Elektrolyt in wieder aufladbaren Zellen sind seit Jahrzehnten eine nicht vollständig gelöste Herausforderung. Festionenleiterzellen („Solid-State“) werden (aktuell häufig) bessere Chancen zur Lösung dieses Problems zugeschrieben. Aus diesem Grund wurden einige Versuche durchgeführt, um zu prüfen ob ein Einsatz von Festionenleitern in Li-S Zellen möglich ist.

Abbildung 29 zeigt eine dichte Solid-State Schwefelkathode mit $d=10$ mm, 40 % Schwefel, 40 % LiTFSI/PEO und 20 % Ketjenblack und die zugehörigen Lade- und Entladekurven der Li-S Festkörperzelle ohne flüssigen Elektrolyt bei 80 °C. Als Elektrolyt wurde eine Membran aus PEO/LiTFSI eingesetzt. Die Coulomb-Effizienz lag nach drei Zyklen bei rund 98 % und damit im Bereich von Li-S Zellen mit flüssigem Elektrolyt. Ein Polysulfid-Shuttle konnte demnach nicht beobachtet werden. Offenbar weist das quervernetzte PEO eine ausreichende Stabilität auf, um eine Polysulfiddiffusion zu unterbinden. Die angewandten Ströme von $0,1$ bzw. $0,2$ mA sind für kommerzielle Anwendungen jedoch zu niedrig. Es bestehen jedoch erhebliche Optimierungsmöglichkeiten, da die eingesetzte leitfähige Membran eine Schichtdicke von 100 μm aufwies und die Schwefelkathode mit ~ 240 μm Schichtdicke ebenfalls überdimensioniert war.

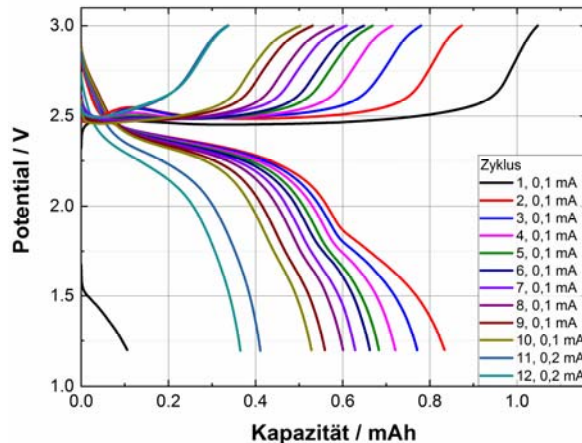


Abbildung 29 a) Solid-State-Schwefelkathode mit $d=10$ mm und b) Lade- und Entladekurven einer Li-S Solid-State-Zelle bei 80 °C

Im Ergebnis konnte ein Funktionsnachweis für Li-S Solid-State-Zellen erbracht werden. Entsprechende Ansätze könnten eine interessante Alternative zu flüssigen Elektrolyten sein, wenn die Anwendung Einsatztemperaturen $>RT$ erlaubt. Zunehmend bessere Materialien für Festkörperzellen könn(t)en auf die Li-S Chemie adaptiert werden.

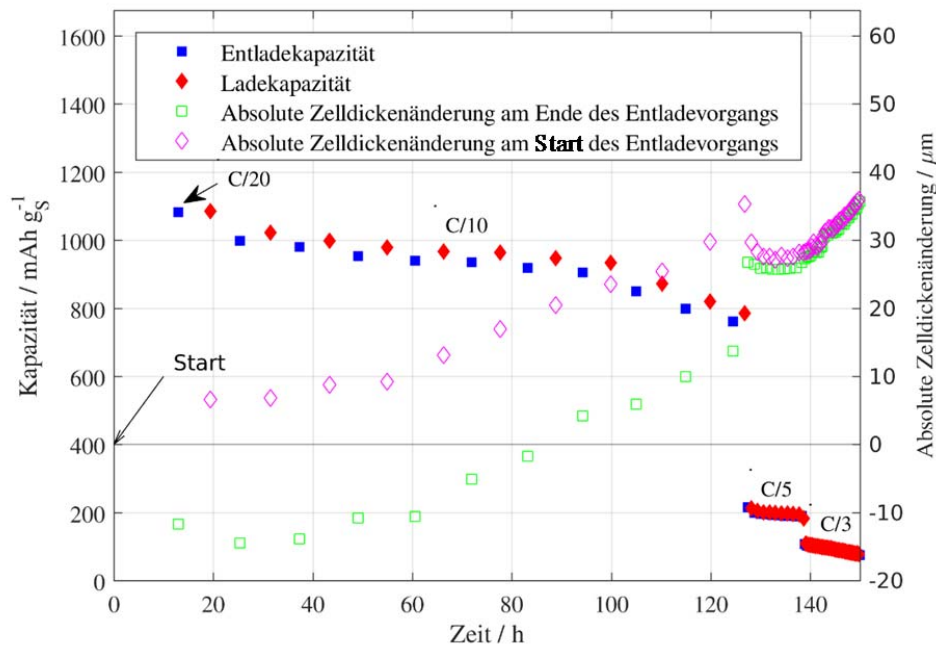


Abbildung 31 Absolute Dickenänderung, Lade- und Entladekapazität einer dreilagigen Pouchzelle über die Messdauer; Druckbeaufschlagung: $1,0 \text{ kg cm}^{-2}$.

Abbildung 32 zeigt die Schichtdickenmessung einer wässrig hergestellten Kathode mit einer etwas höheren Schwefelbeladung von $3,4 \text{ mg cm}^{-2}$ und einer Porosität von rund 76 %. Im ersten Zyklus konnte eine Kapazität von über $1050 \text{ mAh mg}_S^{-1}$ erreicht werden, was annähernd dem Projektziel entspricht. Nach 20 Zyklen und bei einer C-Rate von C/5 zeigte die Kathode immerhin noch eine Kapazität von $850 \text{ mAh mg}_S^{-1}$. Bei weiterem Erhöhen der Stromstärke auf C/3 fand ein starker Einbruch der Kapazität auf ca. $250 \text{ mAh mg}_S^{-1}$ statt.

Bei der Betrachtung der Dickenänderung der Pouchzelle fällt auf, dass die Kathode scheinbar am Anfang des Tests um ca. 10 % kollabierte. Bei Erhöhung der Stromstärke nach 11 Zyklen setzte ein Dickenwachstum der Zelle ein, das höchstwahrscheinlich auf die Degradierung der Lithium-Metall-Anode zurückzuführen ist. Hier fand eine ungleichmäßige Abscheidung statt, die stark von der Stromstärke abhängig zu sein scheint, was durch die Rate der Dickenzunahme bei weiterer Erhöhung des Stroms auf C/3 bekräftigt wird. Somit korrelieren die Degradation und das Anschwellen der Anode mit der abnehmenden Kapazität der Kathode.

Schwefelbeladung: $3,4 \text{ mg cm}^{-2}$ Porosität: $\approx 76 \%$ Schwefelanteil: $60 \text{ wt}\%$ Druck: 10 N cm^{-2} E/S: 8:1

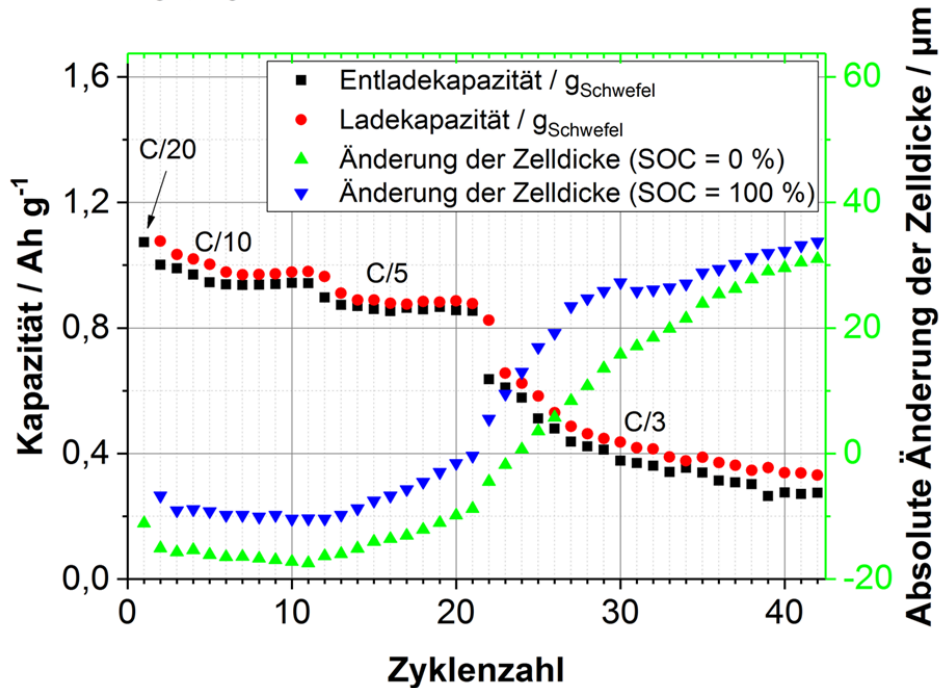


Abbildung 32 Absolute Änderung der Zelldicke, Lade- und Entladekapazität einer einlagigen Pouchzelle gegen die Zyklenzahl; Slurry-Prozess Kathode

Abbildung 33 zeigt die Messung der Schichtdickenänderung einer trocken hergestellten Kathoden innerhalb einer Pouchzelle mit initialen Kapazitäten von 1200 mAh mg^{-1} Schwefel. Die Kathode wies eine Porosität von ca. 70% und eine Schwefelbeladung von $2,6 \text{ mg cm}^{-2}$ auf. Auch hier war mit steigenden Strömen ein Kapazitätsverlust zu verzeichnen, allerdings erreichten die Kathoden selbst bei einer C-Rate von C/3 immer noch hohe 1000 mAh mg^{-1} .

Im weiteren Verlauf ist ein kontinuierliches Wachstum der Dicke zu beobachten, dieses fiel aber weniger stark aus als bei vergleichbaren wässrig hergestellten Kathoden. Das Wachstum ist wieder primär auf die inhomogene Abscheidung auf der Lithium-Metall-Anode zurückzuführen.

Schwefelbeladung: $2,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Porosität: $\approx 70 \%$ Schwefelanteil: $60 \text{ wt}\%$ Druck: 10 N cm^{-2} E/S: 8:1

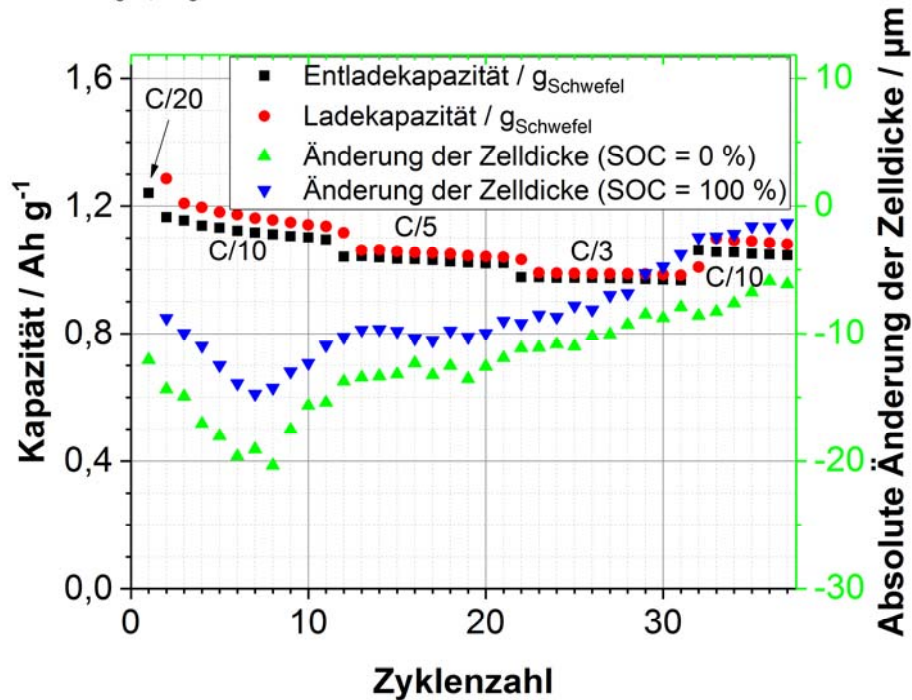


Abbildung 33 Absolute Änderung der Zelldicke, Lade- und Entladekapazität einer einlagigen Pouchzelle gegen die Zykluszahl; Trocken-Prozess Kathode

In weiteren Ansätzen wurden auch trocken prozessierte Schwefelkathoden mit niedrigerer Porosität von rund 50% und hohen Schwefelbeladungen von $5,5 \text{ mg cm}^{-2}$ in Pouchzellen untersucht. Sie konnten zwar nicht ganz die Schwefelausnutzung der zuvor aufgeführten Kathoden erreichen, hatten aber bei verminderter Porosität auch einen erhöhten Schwefelanteil von 67% . Des Weiteren zeigten die Kathoden eine sehr gute Kapazitätsretention selbst bei relativ hohen Stromdichten von 3 mA cm^{-2} (C/3). Bei diesen Kathoden fand nur ein geringes Kollabieren der Elektrodenstapeldichte am Anfang der Messung statt. Dies ist vermutlich auf die geringere Kathodenporosität zurückzuführen. Ab einer C-Rate von C/5 stieg die Zelldicke stetig an. Trotz dieser starken Veränderung der Strukturen innerhalb der Zelle konnte die Kathode weiterhin relativ stabil mit C/3 gezykelt werden. Der starke Anstieg der Schichtdicke ist wahrscheinlich auf die vergleichsweise höhere Beladung der Schwefelkathode zurückzuführen. Dadurch wird auf der gleichen Elektrodenfläche während des Ladens und Entladens mehr Lithium zwischen den Elektroden transportiert, wodurch potentiell auch mehr Lithium inhomogen und porös abgeschieden werden kann.

Schwefelbeladung: $5,5 \text{ mg cm}^{-2}$ Porosität: $\approx 49 \%$ Schwefelanteil: $67 \text{ wt}\%$ Druck: 0 N cm^{-2} E/S: 8:1

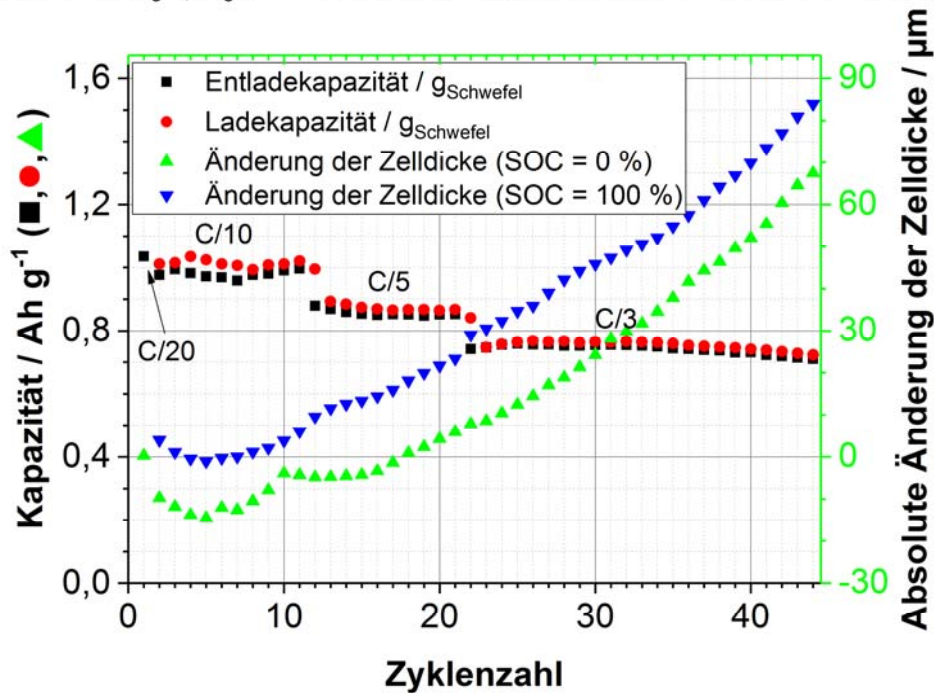


Abbildung 34 Absolute Änderung der Zelldicke, Lade- und Entladekapazität einer einlagigen Pouchzelle gegen die Zyklenzahl; Trocken-Prozess Kathode mit Schwefel-Kohlenstoff-Nanokomposit

b) Fluorierte Ether

Der im Projekt alternativ zu DME/DOL eingesetzte Elektrolyt auf Basis von TMS/TTE ist elektrochemisch wesentlich stabiler. Abbildung 35 zeigt eine wässrige Schwefelkathode mit $1,5 \text{ M LiTFSI}$ in TMS/TTE mit einer Schwefelbeladung von rund $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$. Im Gegensatz zum DME/DOL Elektrolyt nimmt die Schichtdicke nur geringfügig irreversibel zu. Neben dem Einfluss des Elektrolyten ist dies jedoch sicher auch auf die geringere Schwefelbeladung zurückzuführen.

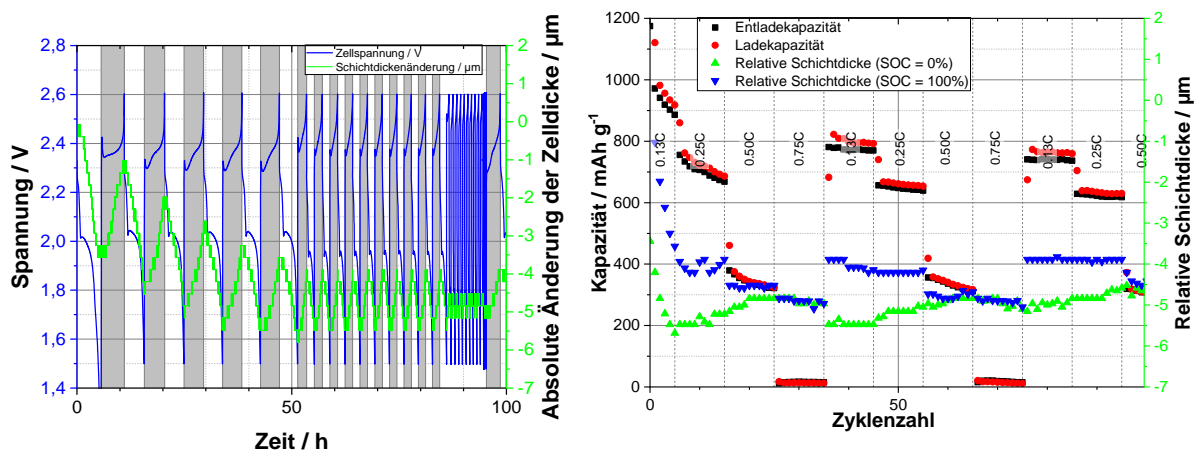


Abbildung 35 Verlauf der Schichtdickenänderung während des Zyklierens in Kombination mit der zugehörigen Spannungskurve und Kapazität

Bei längeren Messungen konnte jedoch auch im TMS/TTE Elektrolyt eine signifikante irreversible Schichtdickenzunahme des Elektrodenstapels festgestellt werden. Die Schichtdickenzunahme ist dabei umso stärker, je höher der Strom gewählt wird.

Es wurden im Projekt noch weitere Schichtdickenänderungsmessungen mit alternativen fluorierten Ethern durchgeführt. Da diese elektrochemisch signifikant schlechtere Ergebnisse lieferten als TMS/TTE werden sie hier nicht weiter aufgeführt.

Lithium-Ionen Zellen zeigen eine sehr reversible Änderung der Schichtdicke beim Zyklieren. Li-S Systeme mit metallischer Anode weisen jedoch schon bei geringen Zyklenzahlen (<50) deutlich sichtbare irreversible Dickenzunahme auf. Diese macht ohne Gegenmaßnahmen einen Einsatz in praktischen Anwendungen unmöglich. Durch Wahl des Elektrolyten, durch geeignete Parameter beim Laden/Entladen und durch einen Anpressdruck auf den Elektrodenstapel lassen sich Schichtdickensteigerungen reduzieren. Allgemein müssen Maßnahmen getroffen werden, die eine möglichst gute Abscheidequalität des Lithiums ermöglichen. Dies wird in späteren Li-S Zellen vermutlich zu einer Reduktion der maximal erlaubten Leistung führen, da Lithiummetall bei zu hohen Strömen porös aufwächst. Ein hoher Anpressdruck reduziert diesen Effekt, kann jedoch ab einer gewissen Höhe die elektrochemischen Ergebnisse negativ beeinflussen, da i.d.R. eine gewisse Mindestporosität der Schwefelkathode benötigt wird. Der Elektrolyt in zukünftigen Li-S Zellen sollte sowohl stabil sein, als auch eine gute Lithiumabscheidung ermöglichen. Mit TMS/TTE wurden zumindest für limitierte Zyklenzahlen gute Ergebnisse erzielt. Die Schwefelkathode sollte idealerweise Kohlenstoffe beinhalten, die im Elektrolytkontakt nicht oder nur wenig quellen und eine möglichst geringe Kathodenporosität aufweisen. Letztere reduziert das Kollabieren der Schwefelkathode in den initialen Zyklen, welches ebenfalls signifikante Schichtdickenänderungen aufweisen kann.

Im Gegensatz zu Li-S Elektrolyten auf Basis von DME/DOL zeigen Elektrolyten mit TMS/TTE wie beschrieben eine erheblich bessere elektrochemische Stabilität. Mit geringe(re)n Elektrolytvolumina können dadurch erheblich höhere Zyklenzahlen realisiert werden. Ein Nachteil von TMS/TTE basierten Elektrolyten mit recht hohen Leitsalzanteilen von typischerweise 1,5M ist jedoch die hohe Elektrolytdichte von rund $1,5 \text{ g cm}^{-3}$. Dadurch wird der Vorteil vergleichsweise geringere Elektrolytvolumina einsetzen zu können wieder konterkariert. Von besonderem Interesse wären daher Elektrolyte, die gleichzeitig die gute Stabilität des TMS/TTE aufweisen aber zusätzlich eine geringere Dichte haben.

Aus diesem Grund wurde alternativ zum TTE Untersuchungen mit weiteren fluorierten Ethern angestellt. Dabei wurden die nachfolgenden Klassen verwendet:

- Ethyl 1,1,2,2-tetrafluoroethylether (ETFE)
- n-Butyl 1,1,2,2-tetrafluoroethylether (nBTFE)
- Isopropyl 1,1,2,2-tetrafluoroethylether (ITFE)

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt untersuchte alternative Elektrolytzusammensetzungen. Diese haben mit Werten $<1,3 \text{ g cm}^{-3}$ deutlich geringere Dichten als der eingesetzte TMS/TTE Elektrolyt. Da Li-S Zellen im Vergleich zu Li-Ionen Zellen hohe Elektrolytanteile aufweisen, würde diese Reduktion signifikant höhere Energiedichten ermöglichen.

Tabelle 3: Hergestellte und untersuchte Elektrolyten

Kurzname	Lösungsmittel 1	Lösungsmittel 2	Leitsalz	Dichte / g cm^{-3}
1,5M TMS:ETFE 1:1	Sulfolan (50 %)	ETFE (50 %)	LiTFSI (1,5M)	1,29
1,0M TMS:ETFE 1:1	Sulfolan (50 %)	ETFE (50 %)	LiTFSI (1,0M)	1,27
1,5M TMS:ETFE 2:3	Sulfolan (40 %)	ETFE (60 %)	LiTFSI (1,5M)	1,28
1,3M TMS:ETFE 2:3	Sulfolan (40 %)	ETFE (60 %)	LiTFSI (1,3M)	1,28
1,7M TMS:ETFE 2:3	Sulfolan (40 %)	ETFE (60 %)	LiTFSI (1,7M)	1,29
1,4M TMS:nBTFE 1,7:1	Sulfolan (63 %)	nBTFE (37 %)	LiTFSI (~1,4M)	1,26

1,3M TMS:ITFE 1,32:1	Sulfolan (57 %)	ITFE (43 %)	LiTFSI (~1,3M)	1,26
1,5M TMS:TTE 1:1	Sulfolan (50 %)	TTE (50 %)	LiTFSI (1,5M)	1,50
1,5M TMS:TTE 1:1 + In(TFSI) ₃	Sulfolan (50 %)	TTE (50 %)	LiTFSI (1,7M) + In(TFSI) ₃ (0,0125M)	1,52
1,8M ACN:TTE 1:1	Acetonitril (50 %)	TTE (50 %)	LiTFSI (1,8M)	1,25

Die in Tabelle 3 aufgeführten Elektrolytmischungen wurden wegen Entmischungsercheinungen und unvollständiger Leitsalzauflösung nicht weiter verfolgt.

Anteil Lösungsmittel 1	Anteil Lösungsmittel 2	Leitsalz (Molar)	Problem
Sulfolan (33%)	ETFE (67%)	LiTFSI (1.5 M)	Partielle Phasenseparation
Sulfolan (40%)	ETFE (60%)	LiTFSI (3.0M)	Unvollständige Salzauflösung
Sulfolan (50%)	nBTfE (50%)	LiTFSI (1.5 M)	Deutliche Phasenseparation
Sulfolan (40%)	nBTfE (60%)	LiTFSI (1.2M)	Deutliche Phasenseparation
Sulfolan (50%)	ITFE (50%)	LiTFSI (1.5 M)	Partielle Phasenseparation nach Salzzugabe



Abbildung 36 Nicht weiter verfolgte Elektrolytmischungen – z.B. wegen Entmischung

Mit den verwendbaren Elektrolyten wurden Li-S Testzellen gebaut. Abbildung 37 zeigt den zugehörigen Kapazitätsverlauf (Durchschnitt aus drei Zellen) über die Zyklenzahl. Die stabilsten und gleichzeitig höchsten Kapazitäten wurden jedoch mit Elektrolyten auf Basis von TTE erzielt und nicht mit den Alternativen mit niedrigerer Dichte.

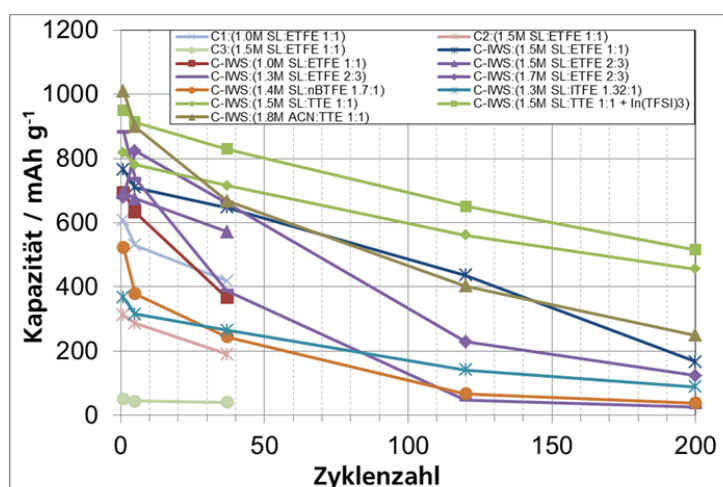


Abbildung 37 Kapazitätsverlauf unterschiedlicher Elektrolyte in Li-S Zellen mit gleicher Schwefelkathode.

AP2.3. Herstellung im R2R-Verfahren

Ab Q9 erfolgte die großtechnische Fertigung von Kathodenware für die Herstellung von Demonstratorzellen. Die Kathodenrezeptur für die Prototypzellen wurde festgelegt und folgendermaßen spezifiziert: Kohlenstoff/Ruß-Gemisch mit 60 Gew-% S, 25 % poröser Ruß, 10 % Kohlenstoffnanoröhren, 5 Gew-% wässriges SBR/CMC-Bindersystem. Flächenbeladung: 2,2 mgS/cm²; Dichte > 0,3 g/cm³;

Die Beschichtung erfolgt beidseitig über ein Schlitzdüsensystem auf 100 mm Breite (Abbildung 38).

Für die Prozessierung größerer Probenmengen wurden die Dispergierschritte weiter optimiert und dadurch homogenere, dichtere Schichten erhalten. Insbesondere durch das Aufmahlen der S/C-Komposite nach dem Schmelzinfiltrationsprozess in einer Ultrazentrifugalmühle hat die Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichten positiv beeinflusst. Somit konnten über 250 m beschichtet und im entsprechenden Elektrodenformat mittels Laserschneiden konfektioniert werden.



Abbildung 38 Foto aus der R2R-Kathodenherstellung für SepaLiS-Prototypzellen

AP3 Separatorentwicklung

AP3.1. Separatorentwicklung

Brückner Maschinenbau (BM) lieferte an das IWS verschiedene neuartige Separatoren auf Ultra High Molecular Weight PE Basis (UHMWPE). Diese wurden zunächst auf ihre Druckbeständigkeit hin untersucht. Dafür kam der bereits beschriebene Aufbau zur Aufnahme von Kraft-Weg Kurven zum Einsatz. Da die Prüfmaschine selbst eine gewisse Verformung unter Druck zeigt und so die Messkurven leicht verzerrt, wurden hauptsächlich die Unterschiede zwischen Anfangs- und Endwert des gemessenen Stapels verglichen und zur Auswertung herangezogen. Im Vergleich zum verwendeten PP-Separator von Celgard zeigen die PE Separatoren eine generell niedrigere Druckbeständigkeit (Abbildung 39). Im Vergleich zu den anfangs bereitgestellten HDPE-Separatoren zeigte sich eine leichte Verbesserung (2 % geringere Verformung bei

112 kg cm⁻²) für die untersuchten UHMWPE Separatoren. Eine um 77 % gesteigerte plastische Verformung bei gleichem Druck wurde für ein Separatormaterial mit vergrößerter Porosität festgestellt. Dies lässt sich damit erklären, dass die aufgewandte Kraft auf einer kleineren Fläche von Polymerstegen verteilt wird. Nichtsdestotrotz liegen die Verformungen der Separatormaterialien noch unterhalb der Werte, die für typische Kathodenmaterialien erreicht werden. Weiterhin bleibt die Ionenleitfähigkeit der Materialien selbst nach Verformung noch erhalten und beeinflusst Batterieperformance nur in geringem Maße.

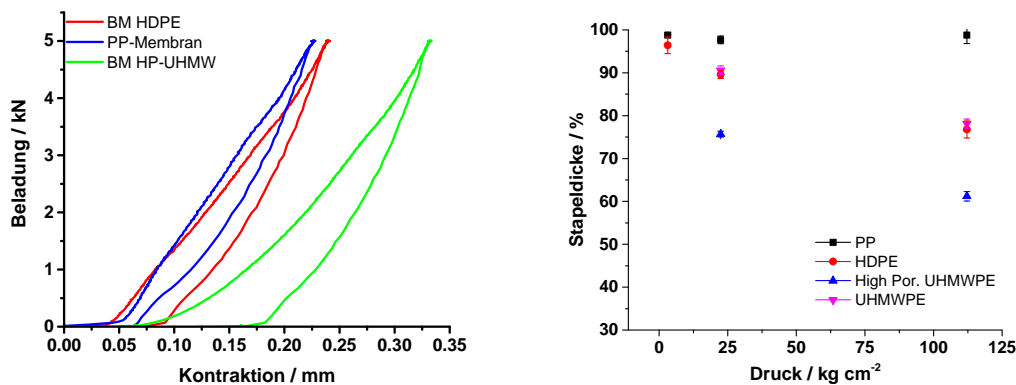


Abbildung 39 Kraft-Weg-Kurve verschiedener Separatormembranen und Auftragung der Plastischen Verformung der Stapeldicke unter verschiedenen Drücken.

Die von BM bereitgestellten Separatoren wurden zunächst in Knopfzellen mit beiden Elektrolytkonzepten (Etherelektrolyt und Nitrat-freier IWS Elektrolyt) getestet. Die Batterie wurde über 200 Zyklen bei einer Rate von 0.2 C geladen und entladen. Für alle Separatoren (PP und PE) konnte nach einer etwa konstanten Schwefelausnutzung von etwa 75 % im ersten Zyklus zunächst ein stabiler Kapazitätsverlauf von etwa 1000 mAh pro Gramm Schwefel erhalten werden. Bei einer Elektrolytmenge von 8 $\mu\text{l mg}^{-1}$ Schwefel bleibt dieser Wert auch stabil. Bei allen untersuchten PE Separatoren konnte beobachtet werden, dass die Kapazität bereits nach etwa 100 Zyklen beginnt, drastisch einzubrechen. Dies wird begleitet von einer starken Streuung und Einbrechen der Coulomb-Effizienz.

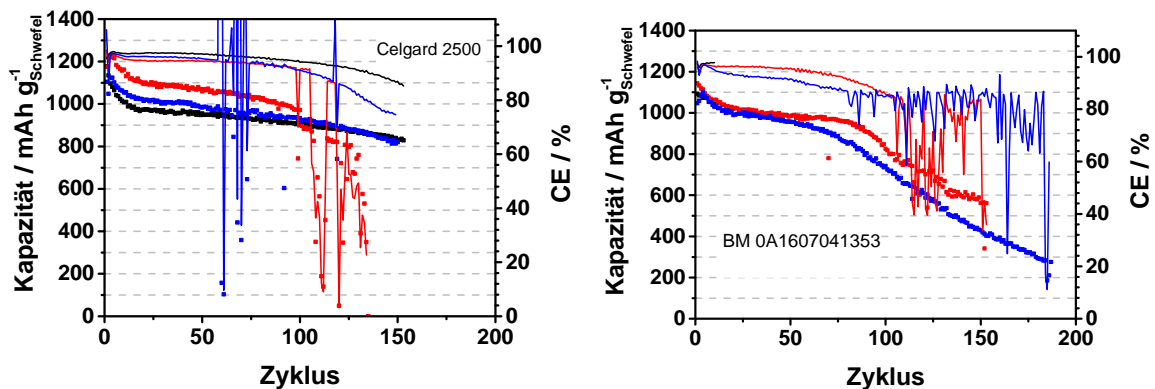


Abbildung 40 Entladekapazitäten von Li-S Knopfzellen (Etherelektrolyt mit Nitrat) mit PP-Separator (links) und PE-Separator von BM (rechts).

Im Nitrat-freien IWS-Elektrolyt ergibt sich ein verändertes Bild. Sowohl PP als auch PE benetzten mit dem Elektrolyt. Während der Zyklisierung zeigte sich jedoch, dass die Batterien mit PP Separator zu deutlich geringeren Ausnutzungen und Kapazitäten führen als die verwendeten PE Separatoren von BM. Die Kapazität der Zellen degradiert kontinuierlich und verbleibt nicht wie beim Nitrat-haltigen Etherelektrolyt auf einem Plateau. Dieses Phänomen wurde auch schon bei anderen PE-Separatoren beobachtet und liegt daher nicht an der Porenstruktur oder Materialzusammensetzung der BM-Separatoren sondern ist auf die Elektrochemie des Elektrolyten zurückzuführen.

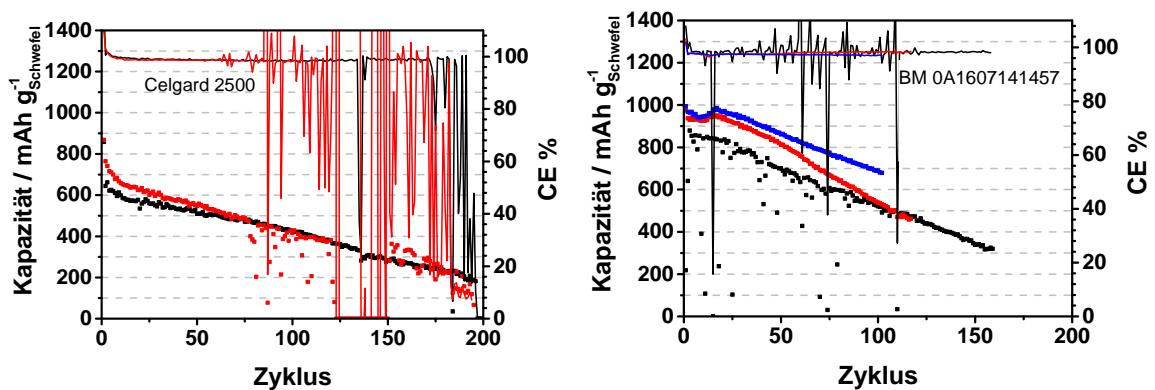


Abbildung 41 Entladekapazitäten von Li-S Knopfzellen (IWS-Elektrolyt ohne Nitrat) mit PP-Separator (links) und PE-Separator von BM (rechts).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich sämtliche von Brückner bereitgestellte Separatoren für Li-S Batterien eignen. Besonders im Nitrat-freien Elektrolyt, welcher vom IWS entwickelt wurde, zeigen die PE-Separatoren deutliche Vorteile gegenüber den PP Separatoren. Einen Vorteil gegenüber PP-Separatoren stellt zudem die verringerte Dicke dar. Der Schutz vor Dendriten ist trotz der geringen Dicke der Separatoren trotzdem gegeben. Die geringere Druckbeständigkeit stellte in den hier gezeigten Versuchen keine Probleme dar.

Im DME/DOL-Elektrolytssystem wurde eine geringere Zyklenbeständigkeit als auch eine geringere Coulomb-Effizienz beschrieben (Abbildung 42).

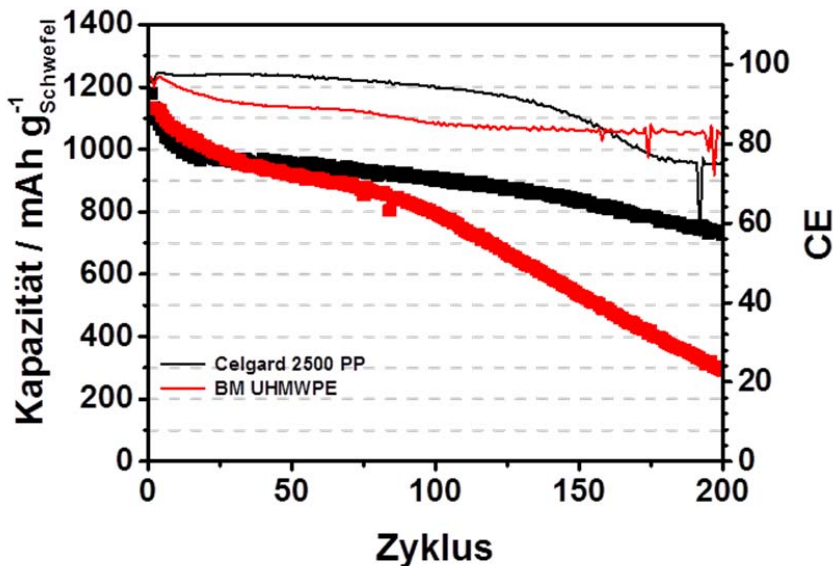


Abbildung 42 Zyklenstabilität von LiS Batterien (8 $\mu\text{l}/\text{mg}$ Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSi, 0.25 M LiNO₃, 0.1C).

Dieses besondere Verhalten kann verschiedene Gründe haben. Eine mögliche Ursache liegt in einem erhöhten Shuttle-Verhalten. Das würde zu einem erhöhten Nitratverbrauch und dem früheren Zerfall der SEI führen, die den Polysulfidshuttle nicht mehr unterdrückt. Aktivmaterialverlust und das Trockenlaufen der Zelle ist die Folge. Durch die kleineren Poren des PE-Materials ist der Shuttle diffusionsgehindert aber eigentlich geringer ausgeprägt. Eine weitere Erklärung könnte ein geringer Elektrolytvorrat in der Zelle sein, der dazu führt, dass weniger Nitrat für die Bildung einer effektiven SEI zur Verfügung steht. Demzufolge bricht die Coulomb-Effizienz der Zelle bereits nach wenigen Zyklen von 95% auf etwa 85% ein. Die Gesamtporosität des PE-Separators liegt laut Datenblatt trotz der kleinen Poren auf dem gleichen Niveau wie die des PP Celgard Materials (50%). Jedoch ist die Separatordicke mit 15 μm deutlich dünner als die des Celgard Separators (25 μm). Verringert man die Elektrolytmenge bei einem Celgard-Separator um das gleiche Verhältnis, so zeigt sich ein ähnliches Bild wie beim BM-Material (Abbildung 43). Auch hier sinkt die CE bereits nach wenigen Zyklen. Dies kann also als ein Indiz dafür gesehen werden, dass sich geringere Schichtdicken bei einem Elektrolytssystem, welches keine stabile Elektrochemie aufweist und mit der Zeit aufgebraucht wird, nachteilig herausstellen.

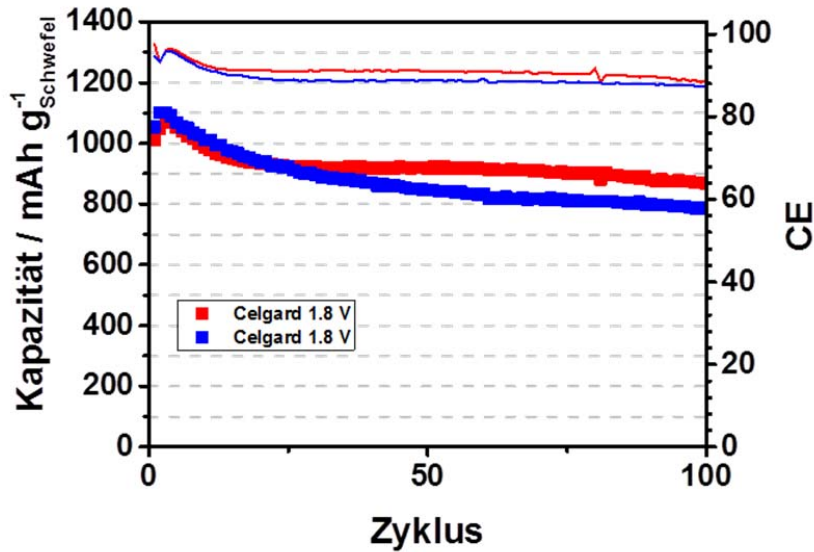


Abbildung 43 Zyklenstabilität von LiS Batterien (5 $\mu\text{l}/\text{mg}$ Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSi, 0.25 M LiNO₃, 0.1C).

Als Neuentwicklung von BM wurden weiterhin mit Aluminiumoxid beschichtete Separatoren in Li-S Batterien untersucht. Die Keramikbeschichtung stellt einen wichtigen Sicherheitsaspekt für den Anwender der Batterie dar. Durch den geringeren Schrumpf bei höheren Temperaturen wird die Kurzschlussgefahr deutlich minimiert. Weiterhin weist die Beschichtung eine gute Elektrolytbenetzung und einen geringen Elektrolytwiderstand auf. In DME/DOL konnten keine negativen Einflüsse auf die Zellperformance festgestellt werden. Sowohl der beschichtete als auch der unbeschichtete Separator weisen eine anfängliche Degradation der Kapazität und der CE auf. Dieses Verhalten ist beim beschichteten Separator nicht stärker ausgeprägt, was auf Grund der Al₂O₃ Beschichtung hätte erwartet werden können.

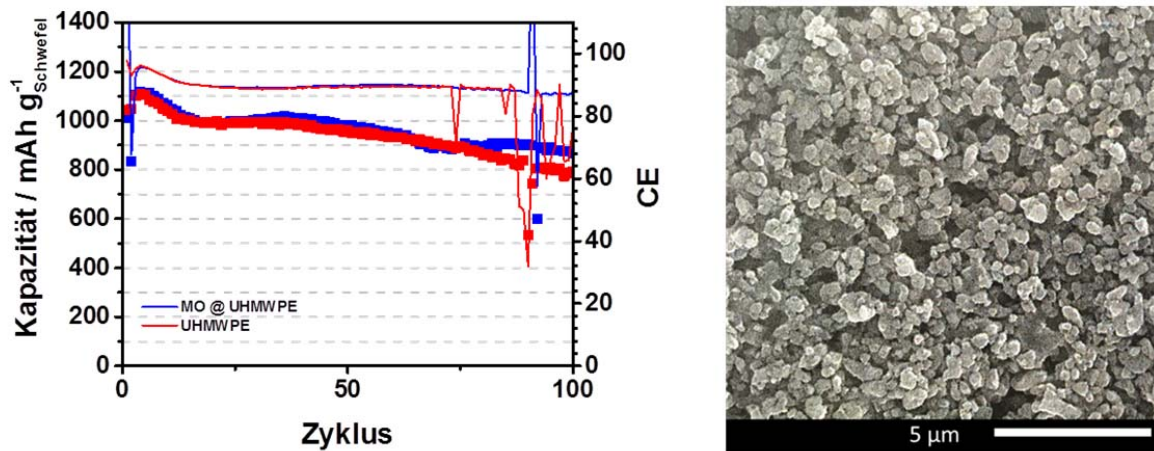


Abbildung 44 Links: Zyklusstabilität von LiS Batterien (5 $\mu\text{l/mg}$ Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSi, 0.25 M LiNO₃, 0.1C, unbeschichteter Separator (UHMW-PE, mit Metalloxid beschichteter Separator (MO@UHMWPE) Rechts: REM-Aufnahme vom Keramik-beschichteten Separator.

AP3.2 Separatorenbeschichtung – org. Festionenleiter

Auf Basis der Vorarbeiten zu Nafion-beschichteten Separatoren wurden die von BM zur Verfügung gestellten HDPE-Separatoren mit einer Dünnschicht aus lithiiertem Nafion versehen. Dafür wurde eine 10 % Lösung aus Li-Nafion hergestellt und über eine Schlitzdüse auf den Separator aufgetragen (Abbildung 45). Mit einer Bahngeschwindigkeit von 0,3 m/min waren so mit einem Flüssigkeitsauftrag von 0,09-1,6 ml/min auf einer Breite von 10 cm homogene Beschichtungen möglich. Nach Trocknung der Schichten bei 40 °C können die Schichten weiter charakterisiert und in Batterien untersucht werden.



Abbildung 45 Beschichtung des von BM zur Verfügung gestellten HDPE Separators (15 μm) mit einer Nafion®-Beschichtung im R2R-Verfahren mittels Schlitzdüsenauftrag.

Über das Auswiegen von Stanzlingen wurde die Beladung der Schichten untersucht. Dabei zeigte sich eine gute Korrelation zwischen berechneter und ermittelter Beladung mit Nafion. Die Probe mit der höchsten Nafionbeladung entspricht einer praktischen

Beladung von 0,45 mg/cm² (Abbildung 46). Beschichtungen unterhalb von 0,10 mg/cm² können mit den gewählten Parametern nichtmehr homogen aufgetragen werden und resultieren im Filmabriss während der Beschichtung. Die Folge sind teilweise unbeschichtete Separatorbereiche. Die aus Vorarbeiten als optimal abgeleitete Beladung von 0.25 mg/cm² liegt jedoch innerhalb des Parameterfelds.

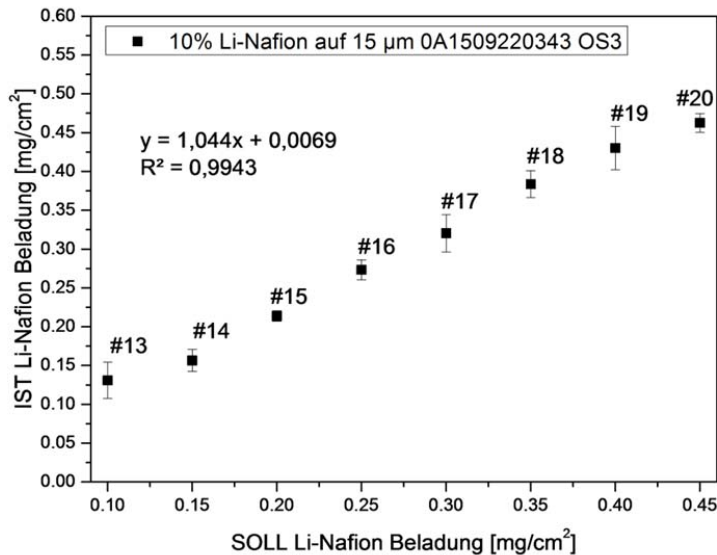


Abbildung 46 SOLL-IST Vergleich der Nafionbeladung auf dem von BM bereitgestelltem Separator.

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop belegen, dass die Schichten nicht nur makroskopisch gesehen geschlossen vorliegen, sondern auch mikroskopisch eine dichte Schicht bilden, die die freie Diffusion der Polysulfide zur Anode verringern müsste. Untersuchungen der Schichten zur Luftdurchlässigkeit nach Gurley wurden bei BM durchgeführt und belegen zusätzlich die Durchgängigkeit der Beschichtung. Die Ionenleitfähigkeit der Schichten wurde zunächst mittels Impedanzspektroskopie nachgewiesen. Mit $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm ist die Leitfähigkeit etwa um den Faktor 4 geringer als die des unbeschichteten Brückner Separators ($1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm).

Es wurden Separatoren mit drei verschiedenen Beladungen (0.13, 0.27, 0.43 mg/cm²) in Lithium-Schwefel Batterien im Coin-Cell Format verbaut. Dabei kamen zunächst die unter AP2 vom IWS hergestellten Referenzkathoden zum Einsatz. Diese wurden gegen Lithium verbaut. Als Elektrolyt wurde eine 1M Lösung von LiTFSI in DME/DOL ohne Zusatz von LiNO₃ verwendet. Für alle drei Nafionbeladungen konnte bereits in den ersten Lade/Entladezyklen eine Ladeschlussspannung von 2,6 V erreicht werden. Dies wird ohne den Zusatz von SEI-Bildnern (LiNO₃) in der Regel erst nach mehreren Zyklen erreicht, wenn sich durch die Zersetzung des Lösungsmittels eine SEI gebildet hat. Das Fehlen einer SEI macht sich auch in der schlechten Coulomb-Effizienz der

Referenzzellen bemerkbar, da während des Ladevorgangs durch den sogenannten Polysulfidshuttle Ladungen verloren gehen. Die Coulombbeffizienz der Zellen mit Nafionbeschichtung ist ab dem ersten Zyklus konstant höher als die der Referenzzellen und nahe 100 %. Dies wird durch die erfolgreiche Abschottung der Anode vor Polysulfiden realisiert.

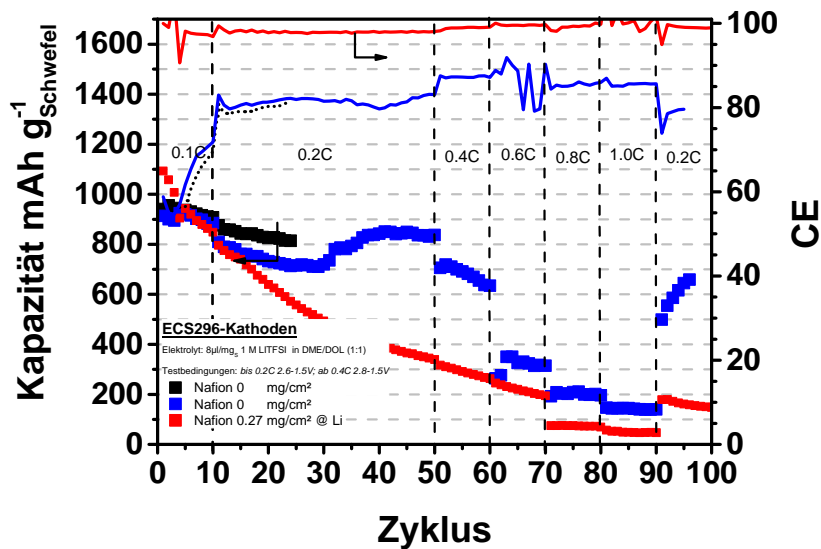


Abbildung 47 Ermittelte gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei unterschiedlichen Entladeströmen. Referenzelektrode gegen Lithium mit Nafion-beschichtetem Separatormaterial

Da die Kapazität der Batterie trotz unterbundener Polysulfidmigration zur Anode hin stetig abnimmt, sind die Ursachen hierfür woanders zu suchen. Nafion verhindert nur die Diffusion negativ geladener Ionen durch elektrostatische Abstoßung. Vorversuche haben gezeigt, dass Polysulfide nicht für unbegrenzte Zeit zurückgehalten werden können. Lösungsmittelmoleküle dringen weiterhin zur Anode durch und können dort zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Da mit der Beschichtungsdicke eine zunehmende Coulombbeffizienz beobachtet werden konnte, wurde für eine Beschichtung von 5 m eine mittlere Beladung von 0.27 mg cm⁻² gewählt. Die Beschichtung erfolgte analog zu den im letzten Berichtszeitraum beschriebenen Beschichtungen über eine Schlitzdrüse. Mit einer Bahngeschwindigkeit von 0,3 m/min waren so mit einem Flüssigkeitsauftrag von 0,09-1,6 ml min⁻¹ auf einer Breite von 10 cm homogene Beschichtungen möglich. Die beschichtete Separatorprobe wurde für Versuche unter AP4 (Anodenversiegelung) und den Bau einer Pouchzelle verwendet.

Der konstante Kapazitätsverlust der Nafionzellen ist ein Indiz dafür, dass eine Standardtrocknung unter Vakuum nicht ausreicht, um das Nafion vollständig von Wasser zu befreien. Am ICT konnte in Folge dessen die Bildung von H₂S nachgewiesen werden. In weiteren Versuchen, wurde der beschichtete Separator zusätzlich bei 50°C

und Vakuum getrocknet, was den Feuchtegehalt der Schicht zusätzlich senken sollte. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, die Batterien eine Zyklusstabilität aufwiesen, die auf dem Niveau des unbeschichteten Separators liegt. Nach 100 Zyklen zeigten beide Vergleichszellen noch eine Entladekapazität von über 700 mAh/g. Vergleichbare Zellen mit wenig Elektrolyt und keinem Nitratzusatz laufen bereits nach wenigen Zyklen trocken. Das Nafion scheint also einen positiven Effekt auf die Stabilität der Anode zu haben. Ähnliches wurde auch von den Kollegen am ICT bei in-situ Messungen festgestellt. Negativ fällt auf, dass sich die CE der Zellen auf einem Niveau von 85% einstellt. Der Verlauf ähnelt Zellen ohne Nafionbeschichtung und Nitratzusatz. Die Spannungsverläufe beim Laden der ersten 10 Zyklen zeigen auch einen deutlichen Polysulfidshuttle, da die Ladeschlussspannung nicht erreicht wird.

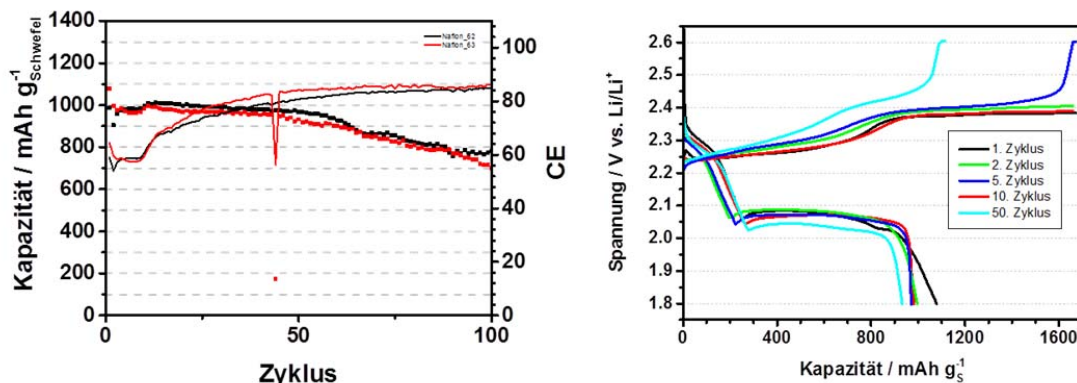


Abbildung 48 Links: Zyklusstabilität von LiS Batterien (5 µl/mg Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSI, 0.25 M LiNO₃, 0.1C).

Dieses Verhalten wurde genauer untersucht. Um auszuschließen, dass der Separator beim Trocknen aufschmilzt und die Poren der Trägermembran freigelegt werden, wurden REM Aufnahmen von der Unterseite und Oberseite des getrockneten Separators angefertigt. Während die Unterseite die poröse Struktur des Separators zeigt, sind auf der Oberseite keine Defekte in der Beschichtung zu erkennen. Jedoch kam es bei der Reproduktion der Nafionbeschichtung zu makroskopischen Beschichtungsdefekten, an denen der Gurley Test bei BM eine leichte Gasdurchlässigkeit anzeigte. Diese Defekte rühren von einer nicht optimalen Einspannung der Separatorfolie während der Beschichtung her, können aber vermieden werden. Um eine unvollständige Lithiierung als Ursache für den Kapazitätsverlust auszuschließen, wurden die Nafionseparatoren vor dem Zellbau in Elektrolyt eingelegt, um restliche protonierte Sulfonsäuregruppen noch zu lithiieren. Hierbei zeigte sich kein positiver Effekt auf die Kapazitätsretention. Dass der Lithiierungsgrad einen deutlichen Einfluss auf die Zellperformance hat, konnte aber mit protoniertem Nafion nachgewiesen werden. Trotz Trocknung der Separatoren, kam es schon beim Kontakt des Separators mit Elektrolyt zur Gelbildung. Infolgedessen war eine Zyklierung der Zellen mit 0.1C nicht mehr möglich.

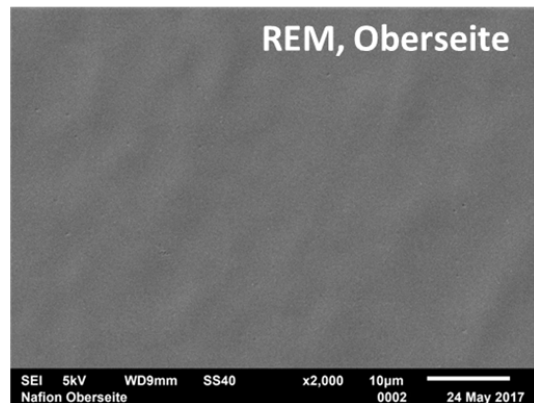
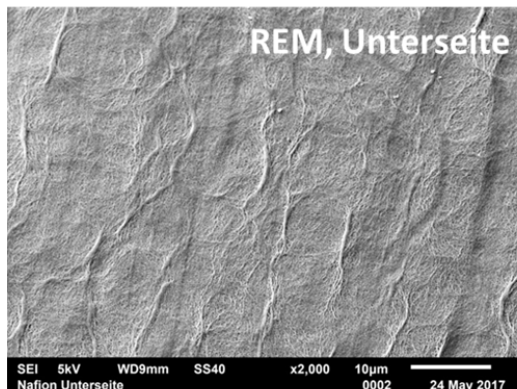


Abbildung 49 REM-Aufnahmen von Nafion beschichteten HDPE-Separatoren (2000-fache Vergrößerung).

Es wurde weiterhin versucht den Nafionauftrag weiter zu optimieren und andere Konzepte zu entwickeln, die die spätere Fertigung von Pouchzellen erleichtern sollte. Eins dieser Konzepte findet bereits bei CDI-Anwendungen Einsatz und sieht vor, Nafion oder andere Ionenaustauschpolymere direkt mit dem Kohlenstoffmaterial zu verarbeiten. Dies vermeidet Schichtspannungen auf dem Separator, die eine exakte Positionierung beim Pouchzellbau deutlich erschweren. Dafür wurden verschiedene Flächenbeladungen an Nafion von 0.2-2 mg/cm² auf der Kathode eingestellt. Die Kathode wurde dafür mit verschiedenen stark konzentrierten Nafionlösungen infiltriert. Es konnte festgestellt werden, dass selbst bei einer Beladung von 2 mg/cm² noch kein ausreichender Schutz gegen Polysulfidshuttle gegeben ist (Abbildung 50). Bei einer Separatorbeschichtung ist bereits ab einer Beladung von 0.1 mg/cm² ein ausreichender Schutz gegeben. Bei zu großen Nafionanteilen ist zu dem von einem erhöhten Elektrolytbedarf auszugehen, was sich wiederum als nachteilig für die Energiedichte einer Zelle herausstellt.

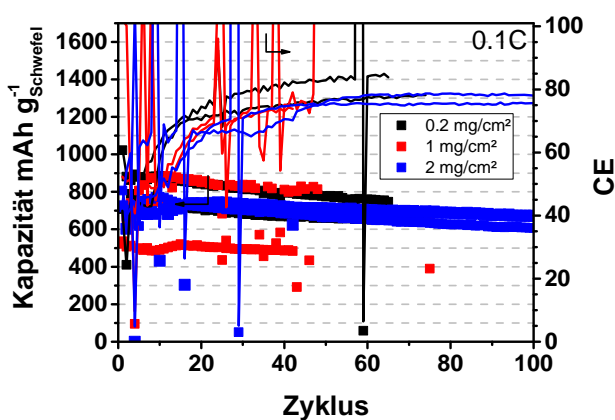


Abbildung 50 Zyklenstabilität von LiS Batterien (5 µl/mg Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSi, 0.1C, links, C/S Kathoden mit verschiedener Nafionbeladung).

Ein anderer Ansatz, die Schichtspannung der Separatorbeschichtung zu minimieren, ist der Einsatz eines Komposits aus Aluminiumoxidnanopartikeln und Nafion. Solche Nanopartikelkomposite haben oft positive Einflüsse auf die mechanische Stabilität einer Membran und den Schrumpf bei der Trocknung. In der Literatur wurde außerdem eine stabilere Grenzschicht zum Lithium beschrieben. Aus diesem Grund wurden der lithiierten Nafionlösung 5 und 10 w% fumed Alumina zugesetzt und homogenisiert. Erste Separatorbeschichtungen wurden mittels eines Handrakels durchgeführt (Abbildung 51). Die Elektronenmikroskopie zeigt eine gleichmäßige Einbettung der Alumina-partikel in der Polymermatrix. Jedoch zeigt sich, dass die Aluminiumnanopartikel noch aus größeren Agglomeraten bestehen. Die elektrochemische Charakterisierung der Zellen zeigt keine Beeinträchtigung der Funktion des Separators. Der Polysulfidshuttle wird erfolgreich unterdrückt (Abbildung 51). Die Zellen zeigen jedoch auch noch die für Nafion typische leicht erhöhte Kapazitätsretention. Die Schichtspannung konnte jedoch noch nicht merklich reduziert werden, was darauf zurückzuführen ist, dass die Partikelagglomerate zu groß sind, um auf nanoskaliger Ebene die gewünschten Effekte zu erzielen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Aluminiumoxidnanopartikel keinen negativen Effekt auf die Zellchemie haben.

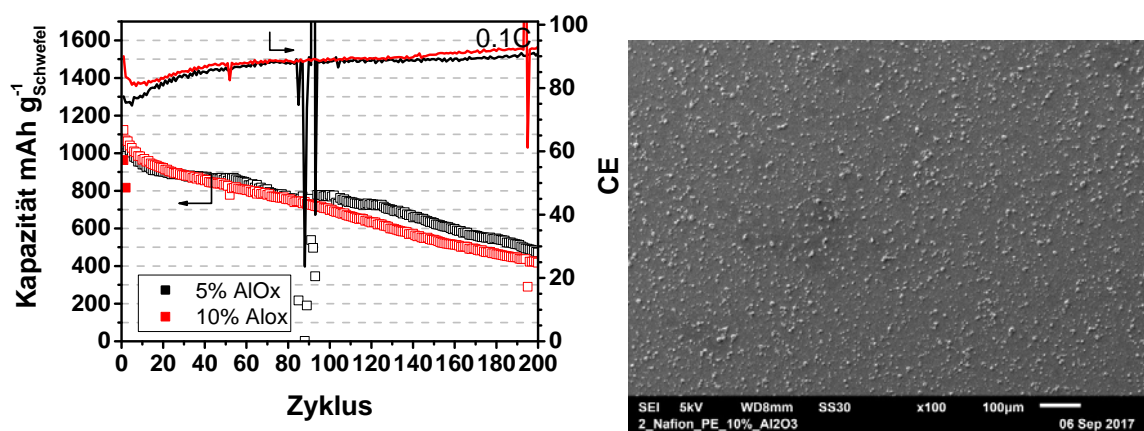


Abbildung 51 Zyklusstabilität von LiS Batterien (5 μ l/mg Schwefel DME/DOL, 1M LiTFSi, 0.1C, links), REM-Aufnahme einer Separatorbeschichtung mit 10% Alumina in Nafion.

Bisher wurden vor allem Zelltests mit DME/DOL basierendem Elektrolyt durchgeführt. Als Elektrolyt für Gen1 Zellen im SepaLiS Projekt soll jedoch der TMS/TTE basierte und vom IWS entwickelte Elektrolyt zum Einsatz kommen. Da dieser in Sicherheitstests jedoch ein schlechteres Verhalten in Überlade und Thermal Runaway Tests gezeigt hat, soll dieser Elektrolyt ebenfalls mit Nafion-beschichtetem Separator kombiniert eingesetzt werden.

Dafür wurde der Nafion Separator zunächst in verschiedenen TMS/TTE Elektrolyten untersucht (Tabelle 4). Durch einen erhöhten TMS Anteil im Elektrolyt verspricht man sich eine erhöhte Polysulfidlöslichkeit, die jedoch durch den Nafionseparator ausgeglichen wird. Gleichzeitig verringert sich die Dichte des Elektrolyts und die Stabilität gegenüber der Lithiumanode sollte verbessert werden. Durch die erhöhte Polysulfidlöslichkeit, kann zudem mit einem verringerten Innenwiderstand gerechnet werden.

Tabelle 4 Elektrolytvariation der Volumenanteile von TMS und TTE für Testzellen mit Nafion-beschichtetem Separator.

Verhältnis TMS/TTE	1 cycle [mAh/g]	1. Cycle CE [%]
1:1	1140	99.8
2:1	1083	99.5
3:1	965	97.7
4:1	931	98.6
TMS	xxx	xxx

Die Kapazität im ersten Zyklus sinkt leicht mit zunehmendem TMS-Gehalt, während die CE auf einem konstant hohen Wert verbleibt (Abbildung 52). Nur die Zellen mit reinem TMS lieferte keine Entladekapazität. Dies lässt sich mit einer schlechten Benetzung des Separators erklären. Reines TMS drang während des Zellbaus nicht in den Separator ein, weshalb auch keine Ionenleitfähigkeit vorhanden ist. Vergleicht man die Ratenbeständigkeit der Mischungsverhältnisse 1:1 bis 4:1 TMS/TTE, so stellt man fest, dass mit zunehmendem TMS-Gehalt, die Kapazität der Zellen mit zunehmender Rate schneller abnimmt (Abbildung 52). Nur die Verhältnisse 1:1 und 2:1 liefern vernünftige Zellergebnisse. Entgegen der Erwartungen scheint die zunehmende Viskosität des Elektrolyts die Leitfähigkeit zu vermindern, weshalb bei schnelleren Raten eine kinetische Hemmung der Zellreaktion eintritt.

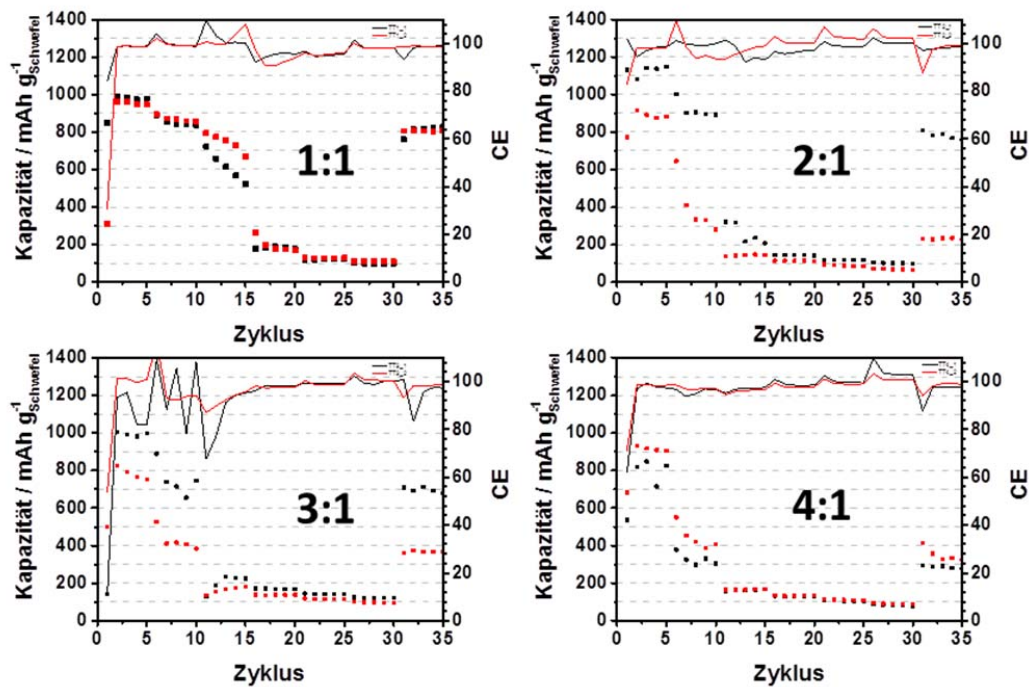


Abbildung 52 Zyklertests an Li-S Zellen mit TMS/TTE Elektrolyt und Nafionseparator bei verschiedenen Raten (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 0.2 C).

Nichtsdestotrotz konnte für die Zellen mit erhöhtem TMS-Gehalt eine erhöhte Stabilität in rudimentären Thermal Stability Tests nachgewiesen werden. Aufgrund des hohen Siedepunkts von TMS öffneten sich die Knopfzellen der 3:1 und 4:1-Mischung bei Temperaturen oberhalb von 130 °C nicht (Abbildung 53). Nach Erhitzung der geladenen Zellen konnte sogar noch eine Zellspannung detektiert und eine Restkapazität entladen werden. Dies ist ein Indiz für den möglichen Nutzen der Nafionbeschichtung bezüglich einer erhöhten Stabilität der Zellen. Es war außerdem zu erkennen, dass sich der Separator an den Stellen, an denen sich der Dichtring der Knopfzellen geöffnet hatte, zusammengezogen hat. Dies spricht dafür, dass der Separator unter thermischen Stress zu Verformungen neigt, diese mit einer Fixierung/Versiegelung möglicherweise aber vermindert werden könnte, umso die Sicherheitswirkung des Separators weiterhin zu gewährleisten.

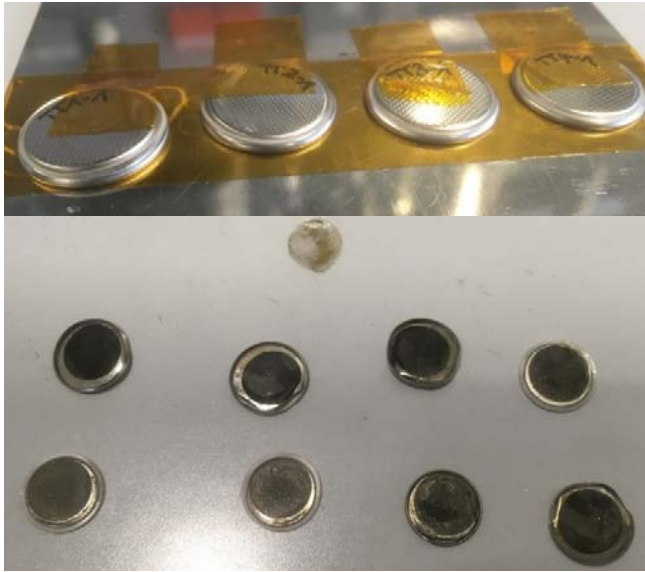


Abbildung 53 Zellen mit verschiedenen TMS/TTE Zusammensetzungen nach thermischer Belastung bei 130 °C (v.l.n.r: TMS/TTE 1:1; 2:1;3:1; 4:1).

Um den thermischen Schrumpfung des Nafionseparators weiterhin zu minimieren und die Kurzschlussgefahr in einer Zellen zu unterbinden, wurden Nafionbeschichtungen auf Alox-beschichtetem Separator aufgebracht (Abbildung 54). Diese Idee greift einen früheren Ansatz wieder auf, Nafion mit Aluminiumnanopartikeln zu kombinieren. Zum einen wurde eine Alox-beschichtete Seite mit Nafion beschichtet und zum anderen die glatte Polymeroberfläche. Hierbei ist zu beobachten, dass sich die Probe mit Nafion und Alox auf der gleichen Seite während der Trocknung an heißer Luft am wenigsten zusammenrollt. Dies ist ein Indiz für eine verminderte Schichtspannung, was die Verarbeitung des Separators deutlich vereinfachen sollte.



Abbildung 54 beschichtete BM PE-Separatoren mit Nafion und Nafion/Alox Schichten.

Erhitzt man die Separatorproben, so ist bei dem Separator ohne Aloxbeschichtung ein sichtbares Schmelzen der Polymerschicht bei Temperaturen oberhalb von 140 °C zu

beobachten (Abbildung 55). Die Aloxbeschichtung vermindert deutlich die Schichtspannung und den Schrumpf der Proben. Selbst bei 150 °C ist noch ein Zusammenschmelzen der Separatormembran zu beobachten. Dies spricht deutlich für eine erhöhte Sicherheitsfunktion des Separators beim Thermal Stability Test

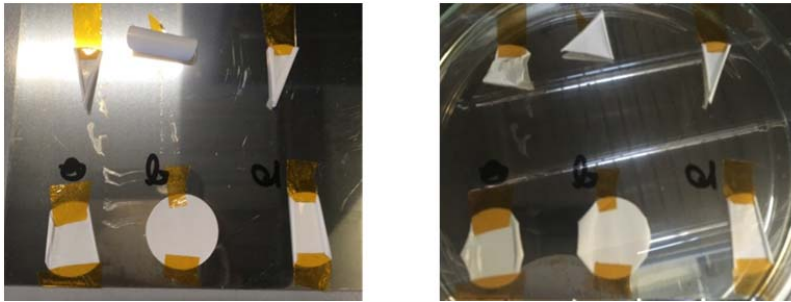


Abbildung 55 Beobachtung von Schichtspannungen und Aufschmelzen verschiedener Separatorbeschichtungen nach 140 °C (links) und 150 °C (rechts). Probe a) Nafion@PE; Probe b) Nafion+Alox@PE; Probe c) Nafion@PE@Alox.

Durch die Aloxbeschichtung kann also gewährleistet werden, dass der Separator bei hohen Temperaturen sich nicht zusammenzieht und es zum Kurzschluss innerhalb der Zelle kommt. Gleichzeitig konnten keine negativen Effekte der Separatorbeschichtung auf die Zellperformance bereits in AP 3.1 ausgeschlossen werden. Die Nafionbeschichtung soll zusätzlich verhindern, dass geschmolzener oder gelöster Schwefel zur Lithiumanode gelangen kann, an der es zur schlagartigen Reaktion und Hitzeentwicklung kommen kann. Um diese Barrierewirkung in einem simplen Schauexperiment nachzuweisen, wurde Nafionbeschichteter Separator zwischen Kupferfolie und Schwefel fixiert (Abbildung 56). Beim Aufschmelzen von Schwefel reagiert dieser in direktem Kontakt mit Kupfer zu schwarzem Kupfersulfid, welches mit dem bloßen Auge sehr gut sichtbar ist. Es ist zu sehen, dass die Schwefelschmelze den unbeschichteten, als auch den Alox beschichteten Separator penetriert und mit dem darunter liegendem Kupfer reagieren kann. Allein der Nafion-Alox-Separator verhindert, dass die Schmelze zur Kupferfolie gelangen kann. Natürlich herrschen in der Zelle durch den Elektrolyt noch einmal andere Bedingungen und diese Barrierewirkung kann deutlich anders ausfallen.



Abbildung 56 Schauexperiment zur Veranschaulichung der Barrierewirkung von Nafion gegen die Penetration von geschmolzenen Schwefel.

AP3.3 Separatorenbeschichtung – anorg. Festionenleiter

Da die Quellbarkeit von Nafion zum unerwünschten Kontakt der Anode mit Lösungsmittelmolekülen führt, sollten anorganische Festionenleiter in einer nichtquellbaren Polymermatrix als Alternative zu den Beschichtungen aus AP3.2 untersucht werden. Als Lithiumionen-leitende Keramik kam dabei Lithium-Lanthan-Zirkonium-Oxid (LLZO) der Firma Schott zum Einsatz. Dieses hat den Vorteil, stabil gegen den direkten Kontakt mit Lithium zu sein. Als Binder wurde zunächst Polyethylen verwendet. Um möglichst dünne Separatorbeschichtungen zu erzeugen, wurde die Rakelbeschichtung eines Polymer-Keramik-Slurries angewandt. Andere Beschichtungstechnologien, wie die Lösungsmittelfreie Verarbeitung einer PE/LLZO-Mischung durch händisches Auswalzen oder Heißpressen erwiesen sich als nicht erfolgreich und führten zu teilweise viel zu dickem freistehenden Filmen ($> 200 \mu\text{m}$) mit keiner nachweisbaren Leitfähigkeit (Abbildung 57). Die Filme erscheinen zwar an vielen Stellen optisch dicht, eine erfolgreiche Skalierbarkeit dieser Methode kann aber in Frage gestellt werden.

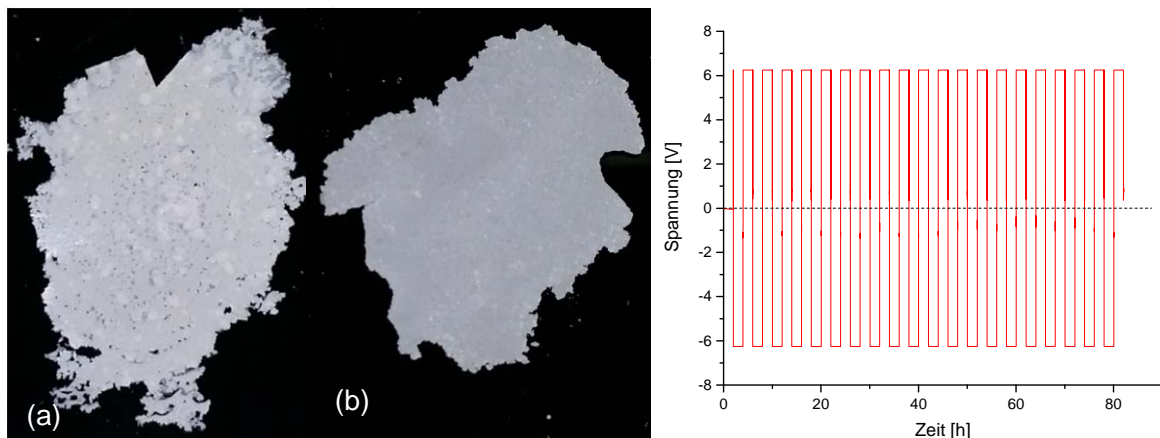


Abbildung 57 a) 30% LLZO, 70% PE, 150bar, 130°C; (b) 60% LLZO, 40% PE, 150bar, 130°C. Rechts: Spannungsverlauf einer symm. LiLi Zelle mit freistehender Schicht (b) ohne Elektrolyt.

Es wurde sich daher auf die Verarbeitung einer Polymer/LLZO Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel beschränkt. Das Polymer sollte dafür vollständig in Lösung gegangen sein, um sich während der Trocknung des Komposits zwischen den LLZO Partikeln einzulagern.

Dafür wurde zunächst nach einem geeigneten Auftragsverfahren für den Polymer/LLZO Slurry gesucht und anhand ihrer Skalierbarkeit evaluiert. Hierfür kamen das Kalandrieren, Spincoating und das Rakeln des Slurrys infrage und wurden getestet. Die händisch kalandrierten Schichten ohne zusätzliche Schutzschicht zeigen eine sehr starke Inhomogenität. Aufgrund dessen, dass der Slurry an der Walze haftet sobald diese beginnt sich zu erwärmen, obwohl diese vor dem Walzvorgang mit einem Silikonfett behandelt wurde, ist es kaum möglich, den Slurry auf der Celgard2500-Folie zu verteilen. Nur in sehr kleinen Bereichen scheint die Verteilung homogen zu sein, während in den übrigen Arealen sehr hohe, ungleichmäßige Schichtdicken vorliegen. Die Inhomogenität der Oberfläche der Beschichtung ist bereits mit bloßem Auge deutlich sichtbar. In REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass in den Bereichen in denen LLZO-Partikel makroskopisch gleichmäßig aufgetragen wurden, die Verteilung auch mikroskopisch homogen ist. Die Partikel sind nicht zu größeren Gebilden agglomeriert und sind gut miteinander vernetzt. Außerdem ist ersichtlich, dass sich keine geschlossene Schicht gebildet hat, sondern die Oberfläche ein Höhenprofil zeigt. Die Partikel scheinen nur teilweise mit Polymer umschlossen zu sein und es sind tiefe Löcher in der Beschichtung erkennbar. Es gelang mit dieser Methode nicht, eine größere Fläche mit homogener Beschichtung herzustellen.

Die Beschichtung mittels Spincoating sieht in der ersten Betrachtung deutlich homogener aus, als die kalandrierten Schichten. Die Drehgeschwindigkeit und Beschleunigung des Spincoaters wurden während der Herstellung der Schichten angepasst, bis es gelang wiederholt durchgehende Beschichtungen zu erzeugen

(5000 RPM und 2000 s^{-2}). Die Dicke der Beschichtung bei 5000 RPM liegt reproduzierbar bei 30-35 μm . In der Mitte des Folienstücks (etwa $2 \times 2 \text{ cm}^2$) liegt ein größerer Bereich mit homogener Beschichtung vor, während an den Folien-Rändern zunehmend weniger Material vorliegt und der Slurry nur noch „Arm-Artig“ abgeschieden wurde. Im REM ist erkennbar, dass das Kompositmaterial nicht homogen auf dem Substrat verteilt wurde, sondern stark agglomeriert vorliegt. Es bilden sich beinahe „netzartige“ Strukturen von agglomerierten Partikeln, in deren Zwischenräume sich zwar Polyethylen abscheidet, aber keine Feststoffpartikel vorliegen. Die inhomogene Verteilung von Polymer und Keramik aber auch die diskontinuierliche Beschichtung führen dazu, dass diese Beschichtungsvariante nicht weiter verfolgt wurde.

Das Rakeln des Slurry auf der Substratfolie erlaubte es Flächen von etwa $8 \times 4 \text{ cm}^2$ in weiten Teilen homogen zu beschichten. Die Nassfilmdicke von 100 μm resultierte in Beschichtungsdicken von 35-40 μm nach dem Trocknungsprozess. Die fixierte Celgard2500-Folie spannte und entspannte sich während des Auftragens wobei Wellen und Falten in der Folie entstanden. Diese spiegeln sich auch in der Homogenität der Beschichtung sowie Beschichtungsdicke wieder. In den erhabenen Bereichen sinkt die Schichtdicke um bis zu 50% ab. Die REM-Aufnahmen der optisch homogenen Bereiche zeigen, dass die Beschichtung nicht durchgängig geschlossen ist. Sie weist in allen Bereichen mikroskopische Risse auf, wobei nicht erkennbar ist ob diese bis auf die Substratfolie reichen, oder nur die oberflächliche Schicht betreffen. Die einzelnen LLZO Partikel an der Oberfläche sind durch Polyethylen gut miteinander vernetzt und teilweise ummantelt. Unter Verwendung höherer Vergrößerungen sind keine Mikrorisse erkennbar (Abbildung 58). Obwohl sich beim Rakeln einige Wellen in der Schicht bildeten und die Schicht im REM Risse aufwies, erwies sich diese Methode als die einzige, mit der auch größere Flächen der Substratfolie weitgehend homogen mit dem Slurry beschichtet werden konnten. Dies ist eine Grundvoraussetzung dafür, die beschichteten Separatoren in Knopfzellen zu verbauen um sie elektrochemisch zu charakterisieren. Der Rakelprozess kann zudem potentiell in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt werden, der für die Aufskalierung in den Pilot- oder industriellen Maßstab entscheidende Vorteile mit sich bringt.

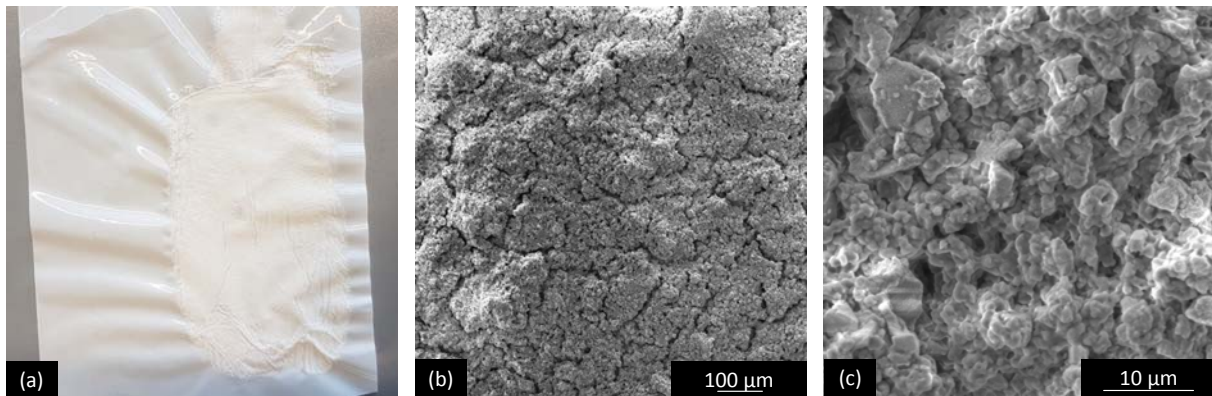


Abbildung 58 Gerakelte Schicht einer 50/50 v% PE/LLZO Mischung auf Celgard 2500 (Nassfilmdicke 100 µm).

Im Weiteren wurden Experimente zur Auswahl eines geeigneten Polymerbinders durchgeführt. Die Vorversuche zur Auswahl der Beschichtungsmethode wurden ausschließlich mit Polyethylen ($35.000 \text{ g mol}^{-1}$) als Polymer durchgeführt. Es wurde jedoch bei der Verarbeitung des Slurrys mittels Rakeln deutlich, dass die nötige Temperatur zum Lösen des PEs Inhomogenitäten und Schrumpfungen bei der Separatormembran verursacht und ein anderes System gefunden werden musste. Als Alternativen wurden weiterhin Polyvinylidenfluorid und Cycloolefin-Copolymer getestet.

Die Schichten mit den drei verschiedenen Polymeren Polyethylen, Polyvinylidenfluorid und Cycloolefin-Copolymer wurden aufgrund der Verarbeitungsgüte des Slurry, der Homogenität der Beschichtung, der Dichtigkeit gegenüber dem Elektrolyt sowie ihrer grundsätzlichen Ionenleitfähigkeit für Li-Ionen (qualitativ, nicht quantitativ) charakterisiert.

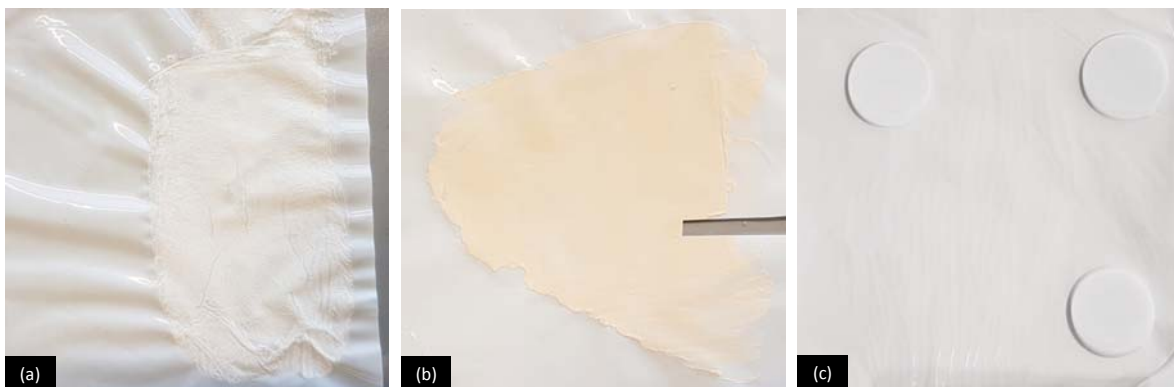


Abbildung 59 Fotos der Beschichtungen mit drei verschiedenen Polymeren (jeweils 50%Vol LLZO, 100 µm NFD) (a) PE/LLZO (b) PVDF/LLZO (c) COP/LLZO.

Die optischen Ergebnisse der Beschichtung mit PE/LLZO zeigt eine starke Ausbildung von Wellen und Falten im Randbereich der Beschichtung und die Schichtdicke ist inhomogen. Durch die starke Kontraktion und Wiederausdehnung des Separators erfolgte keine gleichmäßige Abscheidung des Kompositmaterials. Die Wellenbildung

erfolgt möglicherweise, weil die Celgard2500-Folie durch das 80°C heiße Toluol oberflächlich angegriffen wird. Auch ohne Lösungsmiteleinfluss zeigt die Folie aber eine deutliche thermische Verformung bei bereits wenig über 80°C. Hierbei schrumpft der Separator irreversibel zusammen. Ein weiterer Effekt, der zu der Wellenbildung beiträgt, ist die Trocknung der aufgetragenen Kompositschicht, die währenddessen ebenfalls einer Schrumpfung unterliegt und so zum „Zusammenziehen“ des Celgard2500 beiträgt. Zudem wurde der Slurry mit PE bei 80°C verarbeitet, um zu verhindern, dass das Polyethylen bereits vor dem Rakeln ausfällt. Dadurch wurde das verfügbare Zeitfenster für die Bearbeitung beschränkt und etwa im letzten Viertel der Beschichtung ist erkennbar, dass das Polymer bereits begann zu erstarren und somit nicht mehr gleichmäßig verteilt werden konnte.

Bei der Beschichtung mit PVDF/LLZO aus 2-Butanon (Abbildung 59) wurde eine deutlich bessere Homogenität erreicht obwohl die Folie leichte Wellen wirft. Die Kompositschicht auf dem Separator ist konstant und reproduzierbar etwa 40 µm dick. Es ist eine Braunfärbung des, ursprünglich weißen, Slurry während des 24-stündigen Rührvorgangs erkennbar, der sich schließlich in der Braunfärbung der Separatorbeschichtung widerspiegelt. LLZO scheint in Verbindung mit dem verwendeten Polyvinylidenfluorid nicht stabil zu sein. Es wird sich daher auf andere Polymere konzentriert.

Die Beschichtung mit COP/LLZO konnte erfolgreich bis in den Randbereich des Substrats realisiert werden und es waren keine großen Wellen oder Falten des Substrats erkennbar. Jedoch bildeten sich die im Bild erkennbaren Ungleichmäßigkeiten entlang der Rakelrichtung. Die Schichtdicke beträgt hier etwa 35 µm. Unter Verwendung von COP (Abbildung 60) war es möglich die Rissbildung, die sich bei PVDF und PE zeigte in weiten Teilen zu verhindern. Es konnte eine weitgehend homogene Beschichtung im gesamten untersuchten Probenbereich dargestellt werden. Das Polymer scheidet sich in ungleichmäßigen Formen auf den LLZO-Partikeln ab und bildet auch in diesem Fall keine geschlossene Schicht.

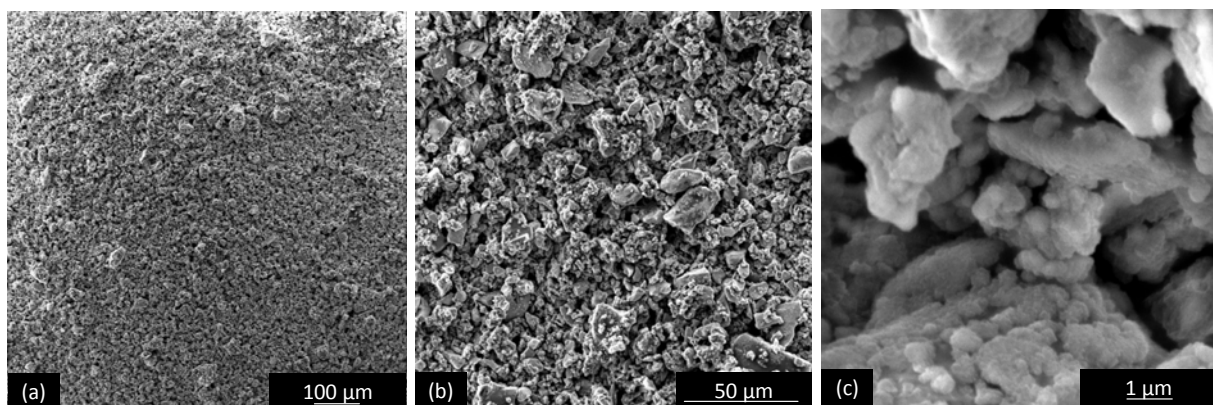


Abbildung 60 REM-Aufnahmen eines COP/LLZO (50:50) beschichteten Separators.

Zur Untersuchung der Dichtigkeit der beschichteten Separatoren gegenüber den im Elektrolyt gelösten Polysulfiden wurden Flüssigphasendiffusionsversuche durchgeführt. Bereits nach 5 Minuten dringen die Polysulfide durch den porösen Separator und färben das Lösungsmittel auf der gegenüberliegenden Seite gelb. Nach 300 Minuten unterscheidet sich die Farbe der Lösung nichtmehr von derjenigen in der Kapillare (Abbildung 61). Die Diffusion der Polysulfide durch die COP/LLZO beschichtete Separatorfolie erzeugt ein anderes Bild, als bei der unbeschichteten Folie. Nach 5 Minuten liegt noch keine Färbung vor aber nach 90 Minuten zeigt sich eine deutliche Gelbfärbung. Diese äußert sich jedoch nicht lokal sondern im gesamten äußeren Lösungsmittel. Dies setzt sich nach 300 Minuten mit einer hellbraunen Färbung fort.

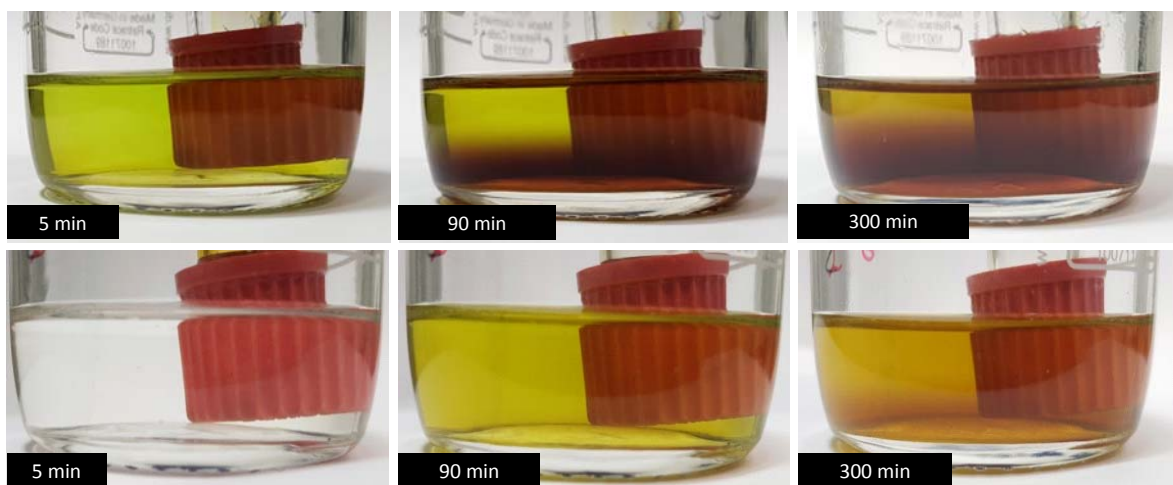


Abbildung 61 Polysulfid-Diffusionstest mit Celgard2500 unbeschichtet (oben) und beschichtet mit COP/LLZO (50:50) (unten).

Die Polysulfiddiffusion ist durch die poröse Struktur des Separators anscheinend reduziert aber nicht komplett unterbunden worden. Es wurde also nach Wegen gesucht, die Poren innerhalb der Schicht zu verschließen und die Ionenleitfähigkeit der Membran ausschließlich über die Keramik zu Gewährleisten. Eine nachträgliche Verdichtung der Schicht war zunächst nicht erfolgreich und lieferte ähnliche Polysulfidretention wie die unbehandelte Folie. Die Erhöhung des Polymeranteils führte jedoch zur vollständigen Unterdrückung der Diffusion von Polysulfiden (Abbildung 62). Auch unter dem REM konnte zwischen den Keramikpartikeln eine durchgehende Polymerschicht beobachtet werden.

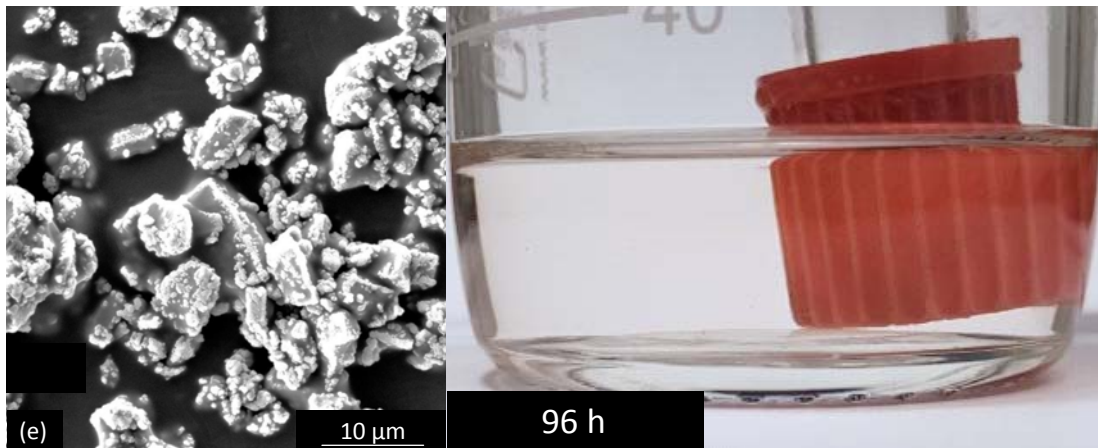


Abbildung 62 Links: REM-Aufnahme einer COP/LLZO Kompositschicht mit 30 v% LLZO Rechts: Polysulfididiffusionstest nach 96 h mit komplett unterdrückter Polysulfididiffusion.

Im Folgenden wurden auch Polymerbeschichtungen auf Cu-Folie hergestellt, um Tests auf die Leitfähigkeit der Kompositschicht durchzuführen. Dabei wurde kein Elektrolyt eingesetzt, um Einflüsse von Schichtdefekten und Poren innerhalb der Beschichtung auszuschließen. Ist eine Lithiumleitfähigkeit innerhalb der Schicht vorhanden, so sollte sich das Gleichgewichtspotential zwischen Lithium und Kupfer als offene Klemmspannung ablesen lassen. Eine offene Klemmspannung war bei den COP/LLZO Kompositen aber problemlos messbar. Daher wird angenommen, dass die Verwendung von COP für die Herstellung leitfähiger Schichten möglich ist und es zu keiner kompletten Ummantelung der Partikel mit Polymer kommt. Ein sinnvoller Strom konnte in dieser Konfiguration zunächst nicht gemessen werden, da die trockene Kontaktierung der Schicht mit Lithium an dieser Stelle noch nicht optimiert wurde und Lithium nur an wenigen Stellen auf der Schicht liegen wird.

Tabelle 5 Offene Klemmspannungen (OCP) der beschichteten Kupferfolien gegen Lithiumfolie.

Probe	Erfasste OCP [V]
PE auf Cu-Folie (negativ Test)	0V
PE/LLZO auf Cu-Folie	~2,4 - 2,8
PVDF/LLZO auf Cu-Folie	0,8
COP/LLZO auf Cu-Folie	0,65

Da erfolgreich Schichten hergestellt wurden, die dicht gegenüber dem Elektrolyt waren, wurden im nächsten Schritt asymmetrische Li-Cu Zellen assembliert, in denen der beschichtete Celgard2500 als Separator zum Einsatz kam. Mit beiden Beschichtungen konnte über die gesamte Zeit der Strom erfolgreich gehalten werden. In der Zelle wurde Lithium auf der Kupferfolie abgeschieden. Dies ist nicht flächig geschehen, sondern nur punktuell. Als Negativabdruck hiervon ist auf der Lithiumfolie erkennbar, dass an den Stellen an denen Lithium abgeschieden wurde, die Lithiumfolie nahezu in ihrer

gesamten Dicke aufgelöst wurde. Die lokale Ausprägung des Lithium-Transports spricht für eine starke Inhomogenität der Leitfähigkeit der Beschichtung.

Nach der Charakterisierung der Li-Li Zellen wurden auch Li-S Zellen assembliert und zyklert. Die verwendete Rate C/40 entspricht einer Ladung bzw. Entladung der Batterie in jeweils 40 Stunden. Alle Zellen zeigten keine herkömmlichen Spannungsprofile. Die Spannung schwankte sehr stark, so dass die einzelnen Messzyklen aufgrund des Verlassens des Spannungsbereichs von $1,8\text{V} < U < 2,6\text{V}$ abgebrochen wurden. Hieraus ergaben sich deutlich kürzere Messzeiten für 50 Zyklen. Dieses Verhalten spricht für zu hohe Innenwiderstände, die durch die Membran verursacht werden. Im ersten Zyklus konnte aber Streckenweise ein typisches Entladeplateau knapp unter 2 V vs. Li beobachtet werden (Abbildung 63). Dies deckt sich mit der beobachteten punktuellen Abscheidung von Lithium. Als positiv ist zu bewerten, dass somit auch der Shuttle-Mechanismus vollständig unterdrückt werden konnte.

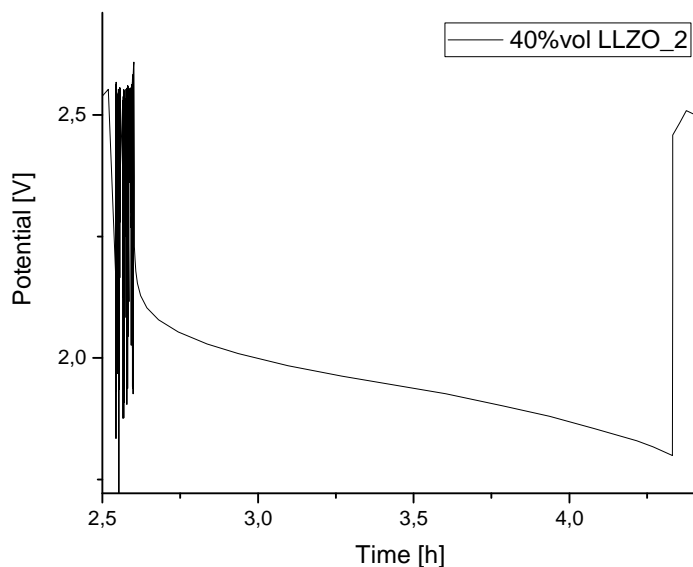


Abbildung 63 Entladeplateau einer Lithium-Schwefel Batterie mit COP/LLZO beschichtetem Separator von Cellgard und DME/DOL-Elektrolyt ohne Nitratzusatz.

Die bisher erreichte Leitfähigkeit der LLZO-COP Komposite reicht nicht aus, um eine Lithium-Schwefelbatterie zu betreiben. In einem ersten Schritt wurde das zunächst verwendete Tensid zur Homogenisierung des Slurries aus der Rezeptur verbannt. Das Tensid vermag zwar eine gleichmäßigere Verteilung der Partikel in der Polymermatrix zu gewährleisten, sorgt aber auch dafür, dass das Polymer sich besser an die Keramik anlagert. Dadurch kommt es vermehrt zu komplett isolierten Keramikpartikeln, die nicht mehr an der Lithium-Leitfähigkeit teilhaben. Durch Anpassung des Lösemittelgehaltes, konnten trotzdem homogene Slurries und Schichten erhalten werden, die den Ansätzen

mit Tensid gleichen. Um den Schichtwiderstand weiter zu senken, wurde zum einen die Schichtdicke deutlich reduziert. In einem weiteren Ansatz wurden größere Primärpartikel verwendet. Dies soll die Korngrenzenwiderstände reduzieren, indem die Leitfähigkeit durch einen einzelnen Partikel verläuft (Abbildung 64).

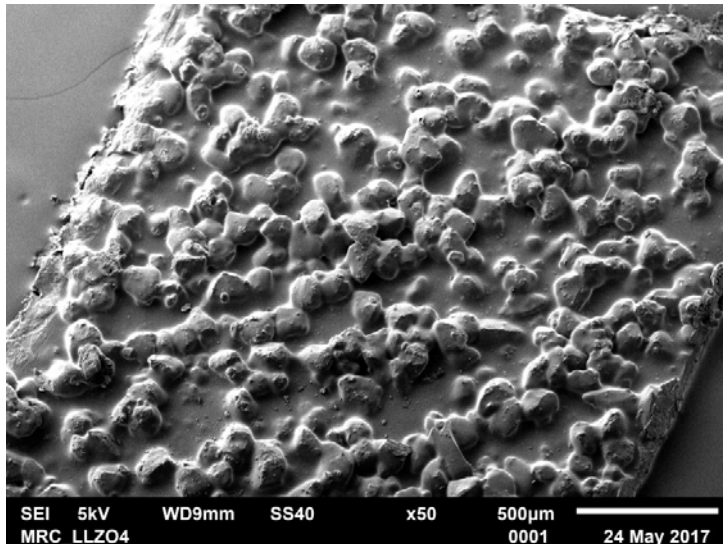


Abbildung 64 REM-Aufnahme eines beschichteten HDPE-Separators mit 100 µm großen LLZO Partikeln.

In REM-Aufnahmen wiesen all diese Schichten keine sichtbare Porosität auf. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine messbare Leitfähigkeit über die Gitterfehlstellen der verwendeten LLZO-Keramik zustande kommt. Zum Vergleich der Leitfähigkeiten wurde in Knopfzellen Lithium gegen Lithium verbaut, getrennt durch die jeweilige Separatorschicht. Also Elektrolyt kam der Nitrat-haltige DME/DOL Elektrolyt zum Einsatz. An die Zellen wurde mit einer Periode von 30 min eine Rechteckspannung von +/- 10 mV angelegt und der Antwortstrom detektiert. Der unbeschichtete Separator von BM zeigt hier einen Widerstand von nur 20.88 Ohm/cm² auf, welcher maßgeblich durch den Elektrolyt in den Poren bestimmt wird. Die LLZO-Schicht ohne Tensid weist in etwa den gleichen Widerstand auf wie die früher hergestellte Beschichtung mit Tensid. Der Widerstand ist etwa um den Faktor 100 größer als der unbeschichtete Separator. Eine Verringerung der Schichtdicke führt in diesem Fall nicht zu dem gewünschten Erfolg. Der Widerstand ist mit 5846 Ohm/cm² sogar höher als der der dickeren Standardschicht. Ein Grund hierfür kann sein, dass das Polymer auch die Oberfläche der Beschichtung bedeckt und somit einen Flaschenhals darstellt. Die Verwendung der größeren Partikel führte zu mindestens zu einer Halbierung des gemessenen Widerstandes. Nichtsdestotrotz reichen diese Werte noch nicht aus, um eine LiS Batterie damit zu betreiben, die sinnvolle Leistungen erzielen soll. Weitere Optimierungen der Schichtstruktur sind von Nöten. Die gezeigten Versuche stellen die ersten aufskalierbaren Beschichtungen auf einer Separatormembran dar, die vollständig den Polysulfidshuttle unterdrückten und gleichzeitig eine gewisse Leitfähigkeit für

Lithium aufwiesen.

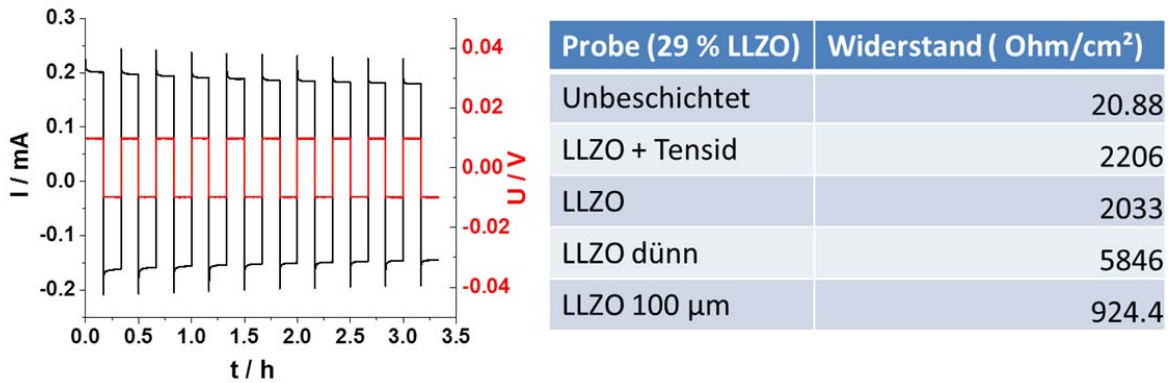


Abbildung 65 Links: Stromantwortkurve einer Li vs. Li Zelle zur Widerstandsbestimmung (25 µl DME/DOL; 1 M LiTFSI, 0.25 M LiNO₃) Rechts: resultierende Flächenwiderstände.

AP3.4 Separatorenbeschichtung – anorg., poröser Materialien

Zugunsten AP3.2 und AP3.3 zunächst zurückgestellt

AP3.5 Auswahl und Transfer auf skalierbare Technologie

Als vielversprechendste Separatorbeschichtung erwies sich aufgrund der höchsten Leitfähigkeit die Nafionbeschichtung. Erste Pilot-Versuche zur Beschichtung wurden bereits unter 3.2 mit Nafion als Beschichtungsmaterial durchgeführt. In Abstimmung mit den Partnern, soll ein Teil der Prototypzellen für spezielle Sicherheitstests mit einem Separator mit Keramik- und Nafionbeschichtung ausgestattet werden. Der geringere Schrumpf + die Barrierewirkung des Nafions könnten dabei die Sicherheit im Temperaturtest deutlich steigern, wie Vorversuche gezeigt haben. Die Machbarkeit für die Beschichtung über die Rolle-zu-Rolle-Anlage wurde ebenfalls demonstriert.

Aufgrund von hohen Kosten und Einschränkungen bei der Verfügbarkeit der benötigten Komponenten wird für die weiteren Prototypzellen ein unbeschichteter Separator eingesetzt. Die Vorversuche belegen einen untergeordneten Einfluss des Separators auf die Zellperformance, so dass dennoch eine Bewertbarkeit der Ergebnisse gewährleistet ist.

AP3.6 Herstellung im R2R-Verfahren

Die Prozesse zur Herstellung der Nafion-Beschichtung auf keramisch-beschichtetem Separator wurden festgelegt und die Umsetzung erfolgte nach Lieferung des Separatormaterials (BM).

AP4 Anodenentwicklung

AP4.1. Materialuntersuchungen

Zu Beginn dieses APs wurden verschiedene Separatoren beschafft, um diese bei unterschiedlichen Siegeltemperaturen und Anpressdrücken auf deren Eignung zum Siegeln zu untersuchen. Dabei konnten folgende Entwicklungsschwerpunkte herausgearbeitet werden:

- a) gutes mechanisches und gleichmäßiges Anbinden der beiden Separatorfolien im Siegelbereich untereinander
- b) beschädigungsfreies Siegeln insbesondere in der aktiven Separatorfläche (Bereich mit Aktivmaterial)
- c) Formstabilität des Separatorblattverbunds samt innenliegender Elektrode.

In den bisher durchgeführten Versuchen wurde ausschließlich auf unbeschichtete Separatoren zurückgegriffen. Im Fortlauf der Versuche wurde zwischen die beiden Separatorfolien eine Aluminiumfolie als Aktivmaterial-Dummy gelegt (siehe Abbildung 66).

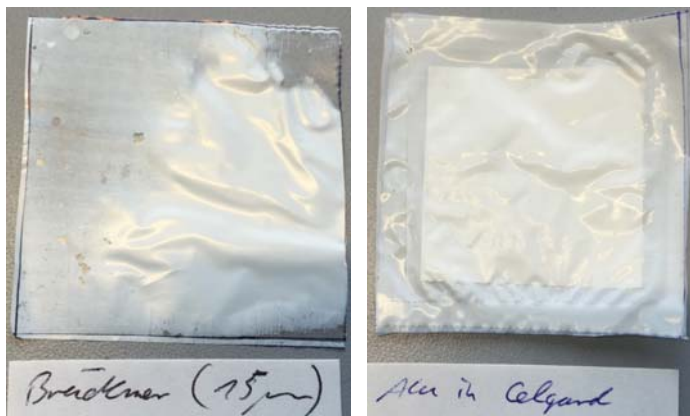


Abbildung 66 Laminierte Separatoren, links Brückner ohne Elektrodendummy, rechts Celgard mit Dummy.

Es konnten für die Separatoren mit einer Materialstärke größer 10µm immer geeignete Siegelparameter gefunden werden, die bei der rein visuellen Beurteilung ein gutes Siegelverhalten zeigten. Elektrochemische Tests zur Evaluation hierzu stehen nach weiteren Optimierungsschritten an.

Wie in Abbildung 66 (Bild rechts) gut zu sehen, wurde das Konzept der Laminierung des Separators am Rand neben der Elektrode präferiert. Hierfür wurde ein möglichst kleiner Siegelbereich etabliert, um kein unnötiges Totvolumen beim Zellstapel zu erzeugen. Besonderes Augenmerk lag auf dem Bereich der Stromkollektorfolie, die nach

Möglichkeit ebenfalls luftdicht laminiert sein sollte. Durch den Laminierprozess durfte hingegen jedoch keine Deformation des Stromkollektorfähnchens erfolgen, was zu einer negativen Änderung der Leitfähigkeit führen könnte.

In Abbildung 67 ist das anfänglich bevorzugte Konzept zur Elektroden /Separatorlaminiierung dargestellt. Nach dem Zuschnitt des Lithium wird dieses mit einem Greifsystem der Separatorfolie zugeführt, um im nachfolgenden Schritt vollständig umschlossen zu werden. Das Förderband überführt das „Paket“ zum Siegelnd und anschließend zur weiteren Elektrodenverarbeitung, also bevorzugt dem Stapeln (im Magazin oder auf dem Elektrodenstapel).

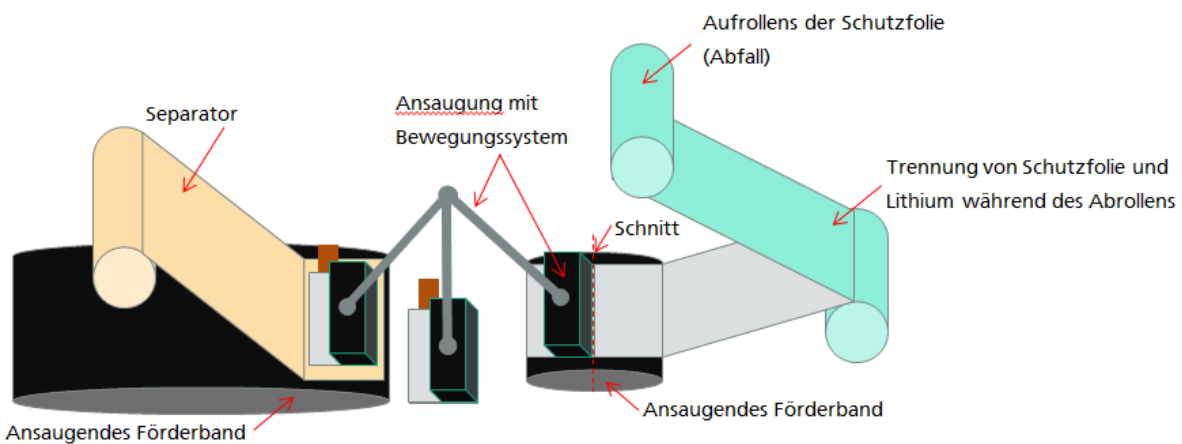


Abbildung 67 Konzeptentwurf zur Verarbeitung des hochempfindlichen Elektrodenmaterials in einer Schutzgasatmosphäre, der notwendige Siegelnschritt ist noch nicht abgebildet.

Das Konzept der Laminierung des Separators am Rand neben der Elektrode wurde anhand der Voruntersuchungen präferiert und nun manuell an einzelnen Elektroden erprobt. Für diese Aufgabe wurde auf das vom Fraunhofer ICT bereitgestellte Siegeltool zurückgegriffen (Abbildung 68). Vom IWS hergestellte Lithium-Anoden unterschiedlicher Dicke wurden zwischen zwei Standard-Separatoren Celgard 2400 platziert und mit optimierten Siegelparametern an den Rändern neben der Lithium-Anode verschlossen. Somit konnte der prinzipielle Nachweis gebracht werden, dass mittels Laminierschritt auch eine den geometrischen Vorgaben entsprechende Einhüllung der Anode möglich ist.



Abbildung 68 Eingepackte 100µm Li-Anode (links), welche in dem Format-angepassten Siegeltool der LLZO/PE-beschichteten Polyolefinseparatoren von Celgard.

Das Konzept zur Fertigung der Anoden im Pouch-M-Format wurde dahingehend angepasst, dass in einem ersten Schritt der Lithiumverbund aus zwei Zuschnitten mit dazwischenliegenden Stromkollektorfähnchen aufgebaut werden soll. Dazu sollen zwei Lithium-Rollen parallel abgewickelt werden, das Fähnchen aus dünnem Kupfer wird auf die untere Bahn appliziert, bevor die obere Kontakt zur unteren Bahn aufnimmt. Mit oder kurz nach dem Anpressen wird auch ein Trennen der jeweiligen Anodenzuschnitte durchgeführt. Im zweiten Schritt erfolgt die Ablage eines solchen Zuschnitts auf einer unten liegenden Separatorbahn. Die parallel dazu abgewickelte obere Bahn wird auf den Zuschnitt geführt und anschließend wird der Verbund zwischen Separator-Lithium-Separator durch entweder eine Linien- oder Flächenkraft realisiert.

Herausforderungen des Konzepts sind der Transport der Lithiumanode zur positionsgenauen Ablage auf der Separatorbahn sowie der Siegelprozess selbst, der zur Aufgabe hat, einen formschlüssigen Verbund zwischen Separator und Lithium zu erzeugen, ohne dabei die Geometrie der Elektrode zu beeinflussen. Das finale Konzept sieht vor, dünne Lithiumfolie mittels eines Vakuum-Fördersystems vorsichtig abzurollen. Vorversuche zeigten, dass Lithiumfolie (100 µm) stabil genug ist, um abgewickelt zu werden. Nachdem Cu-Ableiterfähnchen auf der unteren Folie platziert wurden, werden beide Lithiumfolien miteinander laminiert. Dies geschieht mittels eines Kalanders. Danach erfolgt der Zuschnitt der Anoden und die Lagerung in einem Magazin. Im zweiten Schritt werden die Anoden einzeln auf einer ersten Separatorfolie platziert und ebenfalls über ein Vakuum-Fördersystem weiter transportiert. Eine zweite Separatorfolie wird von oben an die Anode herangeführt und mit der unteren Folie so laminiert, dass die vorher gefertigte Anode nun in einer Tasche aus Separatormaterial inklusive Separatorbeschichtung liegt. Aus diesem Verbund ragt das Ableiterfähnchen heraus. Die nun final assemblierten Anoden lagern in einem Magazin und können in die Anlage zur automatisierten Zellfertigung überführt werden (Abbildung 69).

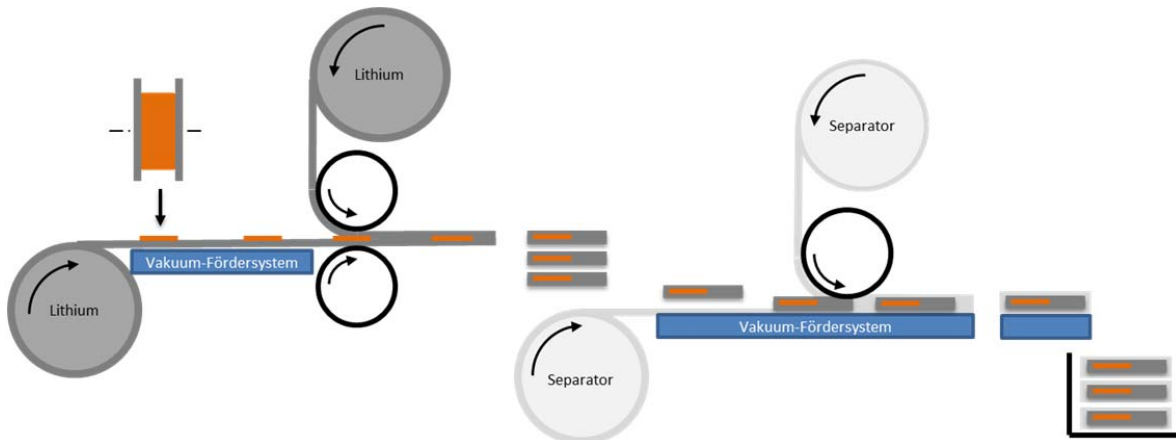


Abbildung 69 Prinzipskizze Fertigung Anoden/Separator-Assemblies.

AP4.2 Entwicklung Anlagentechnik

Mit der Entwicklung von spezifischer Anlagentechnik wurde dem Arbeitsplan entsprechend begonnen. Insbesondere wurde zur Handhabung der empfindlichen Lithium-Anoden ein geeignetes Greifersystem ausgewählt. Der Vorteil dieses Systems ist der sehr geringe Ansaugvolumenstrom, der mittels Venturidüse und Überdruckgasversorgung aufgebaut ist. Dies ermöglicht den Einsatz des Greifersystems in einer Glovebox, da beim Betrieb lediglich zusätzliches Argon in die Glovebox geblasen wird. Die saugseitige Oberfläche wird aus einem speziellen PE-Kunststoff gefertigt werden, der sich durch besonders geringe Wechselwirkung mit dem Lithium auszeichnet.

Für die Handhabung der Anoden und später auch des Verbundes soll der Greifer so geführt werden können, dass eine $\pm 0,2$ mm genaue Ablage möglich ist. Das kann durch eine manuelle Bewegung mit entsprechend zu definierenden Anschlagpunkten geschehen, ebenso wie über eine Linearachseinheit. Hierbei ist neben der Tatsache, dass in der Glovebox eine nur sehr eingeschränkte Bewegungsfreiheit des Bedieners gewährleistet ist, auch zu berücksichtigen, dass die fertigen Anoden-Separator-Verbunde in ein Magazin zur Verarbeitung in der Stapelanlage zu überführen sind. Es muss also ein Kompromiss zwischen Platzanforderungen, Automatisierungsgrad und geforderter Ablagegenauigkeit gefunden werden.



Abbildung 70 Greifertechnik zur Handhabung der weichen Lithium –Anoden ohne Verformung der Oberfläche mit und ohne Separatorhülle möglich (links); zu großer Ansaugdruck führt zu unerwünschter bleibender Deformation (rechts).

Als nächstes standen die Transportsysteme selbst im Mittelpunkt. Dafür soll mit Servomotoren ein eigenes Transportsystem aufgebaut werden. In ersten Tests wurde überprüft, ob die Servomotoren in Argonatmosphäre zuverlässig und kontakt arbeiten, ohne zu überhitzen. Argon stellt auf Grund seines fehlenden Quadrupolmoments einige elektronische Geräte vor Herausforderungen. Die Servomotoren funktionieren jedoch tadellos in der Glovebox. Die anderen Kinematiken, wie das Schneidrollmesser und Siegelwerkzeug sollen mittels DC-Getriebemotoren und mit Argon betriebenen Pneumatikzylindern angesteuert werden. Die prinzipielle Eignung der Servomotoren hinsichtlich des Betriebes in Argonatmosphäre (Glovebox), Positioniergenauigkeit und Ansteuerung (BeagleBone) konnte in Voruntersuchungen gezeigt werden.

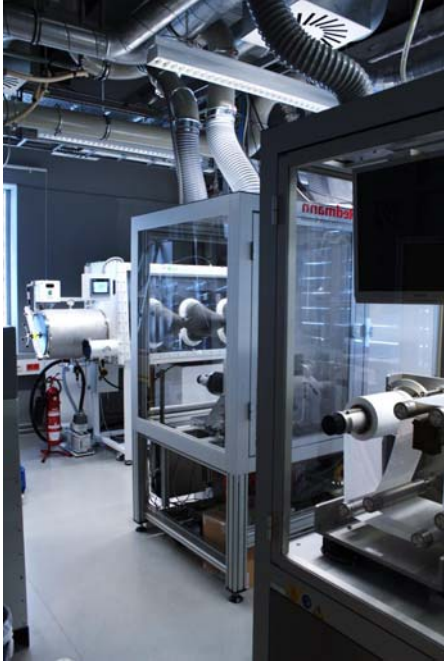


Abbildung 71 Hintergrund: In Betrieb genommene Glovebox, in der die Anodenfertigung aufgebaut werden soll.

Das gesamte Konzept wurde in ein CAD-Datenmodell überführt (Abbildung 72). Die einzelnen Elemente und Baugruppen wurden entweder beschafft (Siegelnschiene, Rollmesser, Befestigungselemente, Pneumatikaktoren / -sensoren) oder konnten in Eigenleistung konstruiert und gefertigt werden, sodass eine Mittelumwidmung (IWS) erforderlich war und auch durchgeführt wurde. Das elektronische Ansteuerungskonzept wurde ausgearbeitet und umgesetzt.

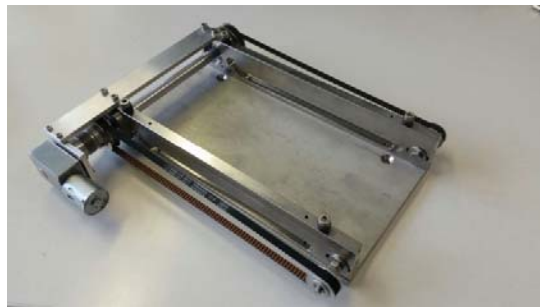
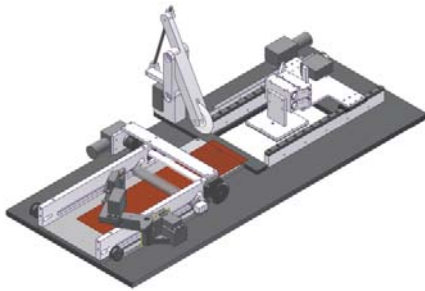


Abbildung 72 links: CAD Modell der Anlage, rechts: Kalandermodule kurz vor Fertigstellung.

Nach vollständiger Assemblierung der Anlage konnte mit der Erprobungsphase begonnen werden (Abbildung 73). Versuche belegten die Machbarkeit von Lamination und Siegelung des Elektroden/Separatorverbundes.

Unter Berücksichtigung des Materialverhaltens (Handling beschichteter Separatoren) wurde eine vom ursprünglichen Plan abweichende Prozessfolge für die Komponentenverarbeitung der Prototypzellen festgelegt. Dabei wurde ein Teil der Anlage genutzt, um einen Verbund aus Separator und Kathoden herzustellen. Der

zweite Teil diente weiterhin zum Schneiden der Li-Anoden.

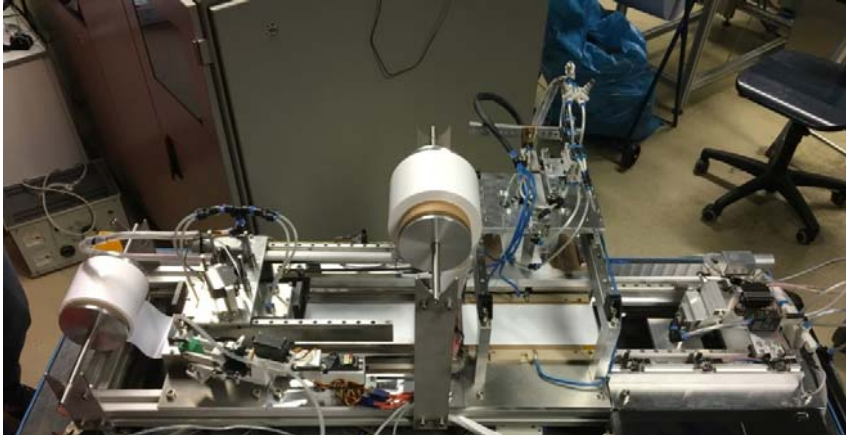


Abbildung 73 Foto der Anlage zur Herstellung von Elektroden/Separator-Verbund.

AP4.3 Anodenfertigung

Die Anlage zum Schneiden von Lithium wurde in die vorgesehene Glovebox überführt und wird zum Konfektionieren der Anoden eingesetzt (Abbildung 74).



Abbildung 74 Foto der Anlage zum Schneiden von Li (integriert in Glovebox)

AP6 Zellbau

AP6.1. Zellbau mit bestehender Technologie

Für die Beurteilung des Sicherheitsstatus der bestehenden Li-S-Zelltechnologie wurden 25 Zellen hergestellt. Die Zellen wurden nach einem einheitlichen Standard aufgebaut, welcher die Kapazität, ähnlich zu den in AP2 beschriebenen Zellen auf 3,5 Ah begrenzt. Bei bestehender Kathodenzusammensetzung und der verfügbaren R2R-Beschichtungsverfahren, wurden pro Zelle inkl. Verschnitt bei der Konfektionierung der Elektroden ca. 60 cm benötigt, die Beschichtung dafür musste doppelseitig ausgeführt werden. Der Zuschnitt der Elektroden erfolgte mittels Laser-Remote-Schneiden. Summiert ergab sich für 25 Zellen ein Materialbedarf von mindestens 15 m. Pro Zelle werden ca. 20 doppelseitig beschichtete Kathoden benötigt, entsprechend dieser Anzahl mussten für 25 Demonstrator-Zellen knapp 500 Anoden bereitgestellt werden. Als Separator kommt Evapore 15 µm von Brückner Maschinenbau zum Einsatz, welcher als Rollenware in gewünschter Breite von 75 mm bereitgestellt wurde und somit noch konfektioniert werden musste. Im Anschluss an die Bereitstellung der Einzelkomponenten erfolgte der manuelle Aufbau des Zellstapels, das Anschweißen des Ableiter-Tabs, das Einsiegeln und die Befüllen der Zellen.

Die Bereitstellung der Zellen erfolgte im Juli 2016. Die Charakterisierung bei SGS wurde im August 2016 abgeschlossen und die Ergebnisse wurden im Rahmen von zwei Telefonkonferenzen mit allen Projektpartnern diskutiert. Weitere 15 Zellen mit einem weiterentwickelten Zelldesign wurden in Abstimmung mit SGS gegen Ende März 2017 übergeben. Für die Bereitstellung der Zellen an SGS wurde eine Verfahrensweisung entwickelt, welche dem aktuellen Gefahrgutrecht nach ADR 2017 Sondervorschrift 310 entspricht. Damit können auch in Zukunft Zellen zu Testzwecken bereitgestellt und eine Gefährdung aller beteiligten Personen minimiert werden.

Auf Grundlage des bestehenden Zelldesigns und den im AP2 diskutierten Ergebnissen zum Elektrolytssystem mit geringer Polysulfid-Löslichkeit wurden 7 weitere Zellen aufgebaut und für sicherheitstechnische Untersuchungen SGS zur Verfügung gestellt. Zwei Zellen davon wurden mit einem keramikbeschichteten Separator aufgebaut, welcher von Brückner Maschinenbau zur Verfügung gestellt wurde. Der sicherheitstechnische Einfluss auf eine mögliche Reaktion des Elektrolytsystems mit metallischem Lithium sollte durch BMW genauer untersucht werden. Dafür wurden 6 einlagige Zellen ohne Kathode aufgebaut und der eingesetzte Elektrolyt variiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden vom jeweiligen Projektpartner im Oktober in einer Telefonkonferenz dem Konsortium mitgeteilt.

In Zelltests am Fraunhofer IWS konnten die Vorteile des neuen Elektrolytsystems herausgearbeitet werden (nachfolgendes Diagramm).

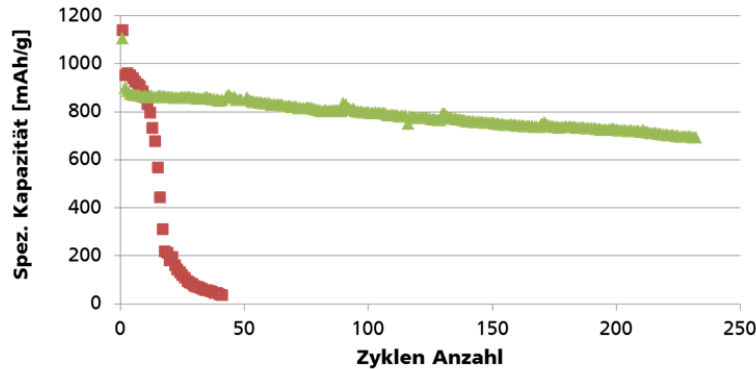


Abbildung 75 Entlade-Kapazität von 3 Ah Pouch-Zellen über Zyklenzahl für das herkömmliche Elektrolytsystem (rot) und das neue IWS-Elektrolytsystem (grün) bei reduzierter Elektrolytmenge (3,5 µl/mg-S) und 0,1 C-Rate.

6.2 Integration neuer Prozessschritte

Der Aufbau von Li-S-Zellen und die Weiterentwicklungen bei der Demonstratorfertigung werden in diesem Bericht unter AP2 diskutiert. Wie in 4.2 beschrieben, wurde eine neue Prozessfolge unter Nutzung der neuen Anlagentechnik festgelegt, die zur Fertigung der Prototypzellen eingesetzt werden kann.

6.3 Bereitstellung Prototypzellen

Mit den Partnern SGS, EK und BMW wurde ein detaillierter Zeitplan für die Übergabe von Prototypzellen abgestimmt (Abbildung 76). Durch die hohe Komplexität der Prozesskette und die Abhängigkeit von externen Zulieferern bestand ein Risiko von Verzögerungen im Zeitplan. Für diesen Fall, wären die Partner und der PT umgehend informiert worden, um Kompromisslösungen zu finden.

Arbeitspunkt	verantwortl	Übergabe	Juli		August				September				Oktober						
			27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Bereitstellung von Prototyp-Zellen (Pouch-M) für Weiterverarbeitung in HC-Zellen	IWS	Versand von 6 Zellen (6/36)																	
	IWS	Versand von 6 Zellen (12/36)																	
	IWS	Versand von 4 Zellen (16/36)																	
Separator mit geringem Schrumpf an IWS	BM	Versand von 500 m																	
Nafion-Beschichtung von Separator mit geringem Schrumpf	IWS	Beschichtung 300 m																	
Verarbeitung Nafion-Separator (Kathoden/Separator-Assembly)	IWS	Kathoden für 20 Zellen																	
Bereitstellung von Prototyp-Zellen (Pouch-M) für Weiterverarbeitung in HC-Zellen	IWS	Versand von 8 Zellen (24/36)																	
	IWS	Versand von 6 Zellen (30/36)																	
	IWS	Versand von 6 Zellen (36/36)																	
Bereitstellen von HC-Zellen an SGS	EK	Versand von 18 HC Zellen																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (3/27)																	
Bereitstellung von Prototyp-Zellen (Pouch-M) für Performance-Tests	IWS	Versand von 3 Zellen (6/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (9/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (12/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (15/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (18/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (21/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (24/27)																	
	IWS	Versand von 3 Zellen (27/27)																	

Abbildung 76 Zeitplan für die Übergabe von Prototypzellen im Rahmen von SepaLiS.

AP7: Test und Evaluierung

AP7.1 Materialtests an Komponenten (IWS)

Die Untersuchungen der einzelnen Zellbestandteile wurde unter AP2.1 zusammen mit der Untersuchung der Kathode beschrieben, um eine möglichst zusammenhängende Beschreibung der Ergebnisse zu geben. Neue Separatorproben von BM wurden analog untersucht und in Lithium-Schwefelzellen evaluiert (AP3.1).

Die Sicherheitstests von SGS haben offenbart, dass die thermische Stabilität durch den Einsatz des neuen Elektrolyts mit geringer Polysulfid-Löslichkeit verschlechtert wird. Wie SGS mitgeteilt hat, kann es zum thermischen Durchgehen der Zellen kommen. Vermutungen und Diskussionen über den ablaufenden Reaktionsmechanismus legen den Schluss nahe, dass im erwärmten Zustand elementarer Schwefel in einer exothermen Reaktion mit Lithium reagiert. Die Folge ist eine kontinuierliche Erwärmung der Zelle, welche in einer explosionsartigen Verpuffung endet. Um diese Überlegung zu experimentell zu überprüfen wurde auf ein Li-Plättchen ein Stück elementarer Schwefel gelegt. Um den Einfluss von Luftsauerstoff auszuschließen, wurde der Versuch in einem verschlossenen Schnappdeckelglas und in der Glovebox (Argonatmosphäre) vorbereitet. Anschließend wurde das Experiment auf einer Heizplatte im Abzug durchgeführt und fotodokumentarisch festgehalten (Abbildung 77)

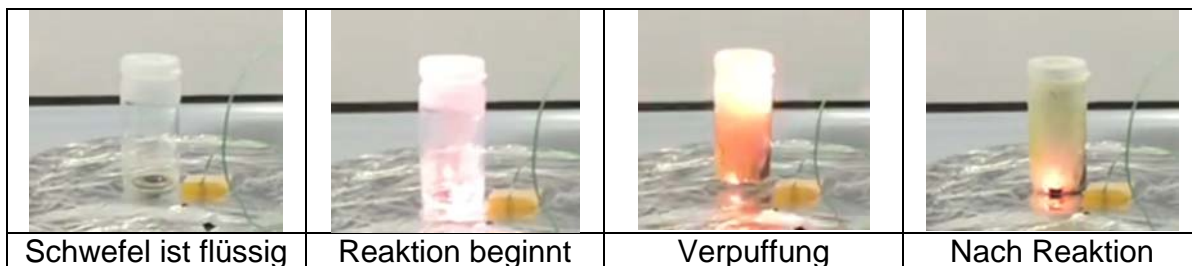


Abbildung 77 Reaktion von elementarem Schwefel (flüssig) mit Lithium (fest) bei einer Temperatur $>100\text{ °C}$.

Als Lösungsansatz und als zusätzliche Sicherheitskomponente wurde der beschichtete Separator identifiziert. So kann eine geschlossene Nafionschicht den Kontakt der Schwefelschmelze mit dem metallischen Lithium verhindern. Dieses Konzept wurde in weiteren Pouchzellen zusammen mit SGS evaluiert.

AP7.1 Materialtests an Komponenten (ICT)

Für die online-MS Messungen zur Elektrolytdekomposition wurde eine modifizierte, elektrochemische Standardmesszelle des Fraunhofer ICT (Abbildung 78) eingesetzt. Der obere Kontaktstempel wurde mit einem Gaskanal perforiert und über eine Schweißverbindung mit einem Swagelok-Ventil kombiniert. Dieses wurde für die Messungen mit der MS-Kapillare verbunden. Der gleiche Messaufbau wurde auch in Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) Untersuchungen eingesetzt.

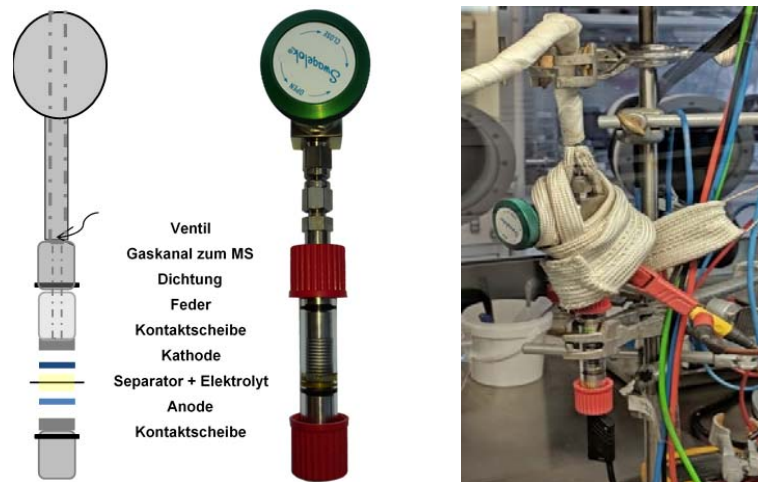


Abbildung 78: Testzelle für die Online-MS Messung – Links: Schematische Ansicht und Foto. Rechts: Messzelle während der Messung innerhalb einer Argon Glovebox, verbunden mit der MS-Kapillare

Für die Online-Massenspektrometrie wurde ein Einzelmassen-Spektrometer mit folgenden Parametern eingesetzt:

Tabelle 6: In SePaLiS eingesetztes Online Massenspektrometer

Hersteller / Modell	Ionenquelle	Massen-trennung	Detektor	Vakuu-system	Totaldruck-messung	Massen-bereich
Pfeiffer Vacuum QMG 220	Gasdichte Ionenquelle mit Wolfram-Ringfilament	Quadrupol	C-SEM	Pfeiffer HICube 80	Pfeiffer PKR 361 Kaltkathoden-messröhre	0-200 m/z

Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Für die post-mortem Analyse der Gasphase in den Testzellen wurde ein Agilent 7820A Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) sowie ein Agilent 5977B Massenspektrometer verwendet. Die Aufgabe der Proben erfolgte über ein beheiztes

Ventil (Firma Teckso) mit einer Probenschleife von 500 μL . Genutzt wurde eine mittelpolare, 60 m lange Trennsäule mit einem Durchmesser von 0,32 mm sowie einer Filmdicke von 1,8 μm . Mit Hilfe der NIST-Datenbank war die Zuordnung der verschiedenen Spezies zu den erfassten Massen möglich.

Nach den elektrochemischen Untersuchungen wurden die Testzellen an einen Versuchsaufbau angeschlossen, welcher die Evakuierung zwischen Zelle und GC-MS-Einlass ermöglichte. Teile dieses Aufbaus kamen schon für die Dichtheitsprüfung einzelner Versuchskomponenten zum Einsatz. Das Verbindungsstück zwischen Zelle und Einlass wurde anschließend mit Argon geflutet und es folgten zwei weitere Evakuierungs-Waschgänge, bevor das Ventil zur Zelle geöffnet und die Probe in das GC-MS gezogen wurde. Abbildung 79 zeigt das GC-MS mit Verbindungsstück sowie eine daran angeschlossene Testzelle.

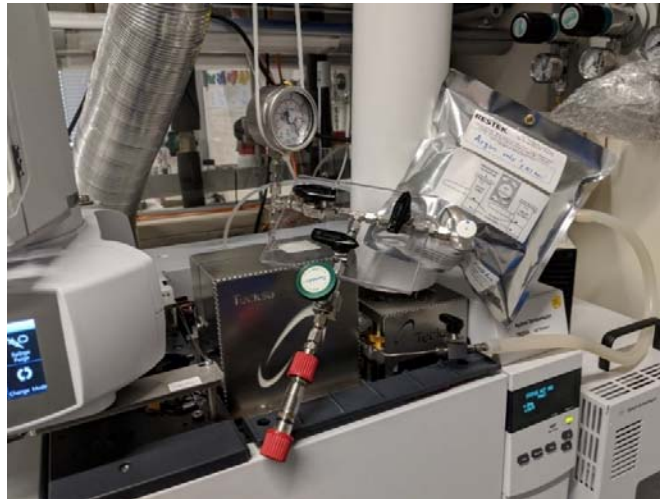


Abbildung 79: GC-MS mit Verbindungsstück und daran angeschlossene Testzelle

a) Untersuchung des konventionellen Li-S Etherelektrolyts

Am Fraunhofer ICT wurden im Berichtszeitraum in-situ MS-Messungen an Li-S Zellen zur Untersuchung der Elektrolytdekomposition durchgeführt. Um eine Verfälschung der analytischen Ergebnisse durch Wasserspuren in der Schwefelkathode zu vermeiden, wurden Schwefelkathoden auf Basis von mit CNT beschichteten Gas Diffusion Layers (GDL, hergestellt vom Fraunhofer IWS) verwendet. Diese erzielten hervorragende elektrochemische Ergebnisse und lassen sich vor Einsatz und Schwefelinfiltration bei 150 °C im Vakuum trocknen. Die Schwefelinfiltration erfolgte anschließend in einer mit Argon gefüllten Glovebox durch Schmelzinfiltation, so dass von einer praktisch wasserfreien Schwefelkathode ausgegangen werden kann.

Bei den in-situ MS-Messungen wurde eine entsprechende CNT-GDL Schwefelkathode über eine Kapillare mit einem MS luftdicht verbunden. Während des Zyklirens der Zelle wird ein Volumenstrom von wenigen dutzend Nanolitern pro Minute aus der Zelle gesaugt. Abhängig vom Ladezustand können so gebildete gasförmige Substanzen detektiert werden.

Abbildung 80 zeigt das Ergebnisdiagramm einer in-situ MS-Messung für eine Schwefelkathode mit ca. $3,9 \text{ mg cm}^{-2}$ Schwefel. Als Elektrolyt wurde 0,7M LiTFSi in DME/DOL mit 0,25M LiNO_3 eingesetzt. Die zugehörige Kapazitätsauswertung ist in Abbildung 81 aufgeführt. Durch die zahlreichen unterschiedlichen Massen, die jeweils für mehrere unterschiedliche chemische Verbindungen stehen können, ist eine Interpretation der Ergebnisse nicht trivial. Auffällig sind insbesondere lokale Druckmaxima (rote Kurve) am Ende des Ladevorgangs bzw. am Beginn der Entladung und am Ende des Entladevorgangs, die sich ebenfalls in zahlreichen anderen gemessenen Massenkurven abbilden. Für die Druckanstiege gibt es zwei mögliche Erklärungen. Sie können auf Schichtdickenänderung der Elektroden zurückzuführen sein und/oder auf gasförmige Substanzen die durch Elektrolytdekomposition entstehen. Eine kontinuierliche Zunahme des Ionenstroms einer Massenzahl ist ein Anzeichen, dass die Konzentration der entsprechenden Gasspezies generell ansteigt und somit entsprechendes Gas durch (elektro-)chemische Reaktionen gebildet wird. Signifikante Ergebnisse sind:

- Masse 76 bzw. 78: vermutlich CS_2 Bildung am Ende des Ladevorgangs
- ein genereller Anstieg von N_2 (Masse 7)
- Elektrolyt kann nachgewiesen werden (Masse 45)
- Abbauprodukte des Leitsalzes LiTFSI (Masse 133)
- Die Argonkonzentration (Masse 40) sinkt. Argon kommt aus der Glovebox bei der Zellausbauung.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Schichtdickenmessungen ergibt folgende Theorie. Am Ende des Ladevorgangs liegt ein Schichtdickenmaximum der/des Elektrodenstapel(s) vor. Dementsprechend wird ein MS-Signal (Gasbildung) zumindest zu einem Teil durch diese Volumenzunahme indiziert. Am Ende der Entladung ist jedoch die Schichtdicke des Elektrodenstapels minimal. Da hier trotzdem lokale Maxima bei der MS-Messung für die Gasbildung vorliegen, ist dies ein eindeutiges Signal für eine Bildung von gasförmigen Substanzen insbesondere am Ende des Entladevorgangs!

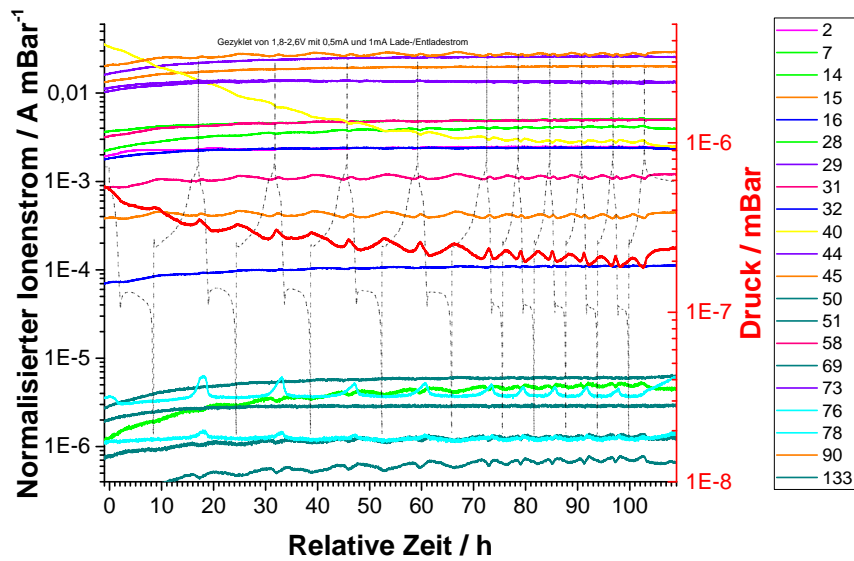


Abbildung 80 In-situ MS-Ergebnis einer Li-S Zelle mit GDL-CNT Schwefelkathode mit $3,9 \text{ mg cm}^{-2}$ Schwefel in Abhängigkeit des Ladezustands. Die Ionenströme der einzelnen Massen sind auf den Zellinnendruck normiert.

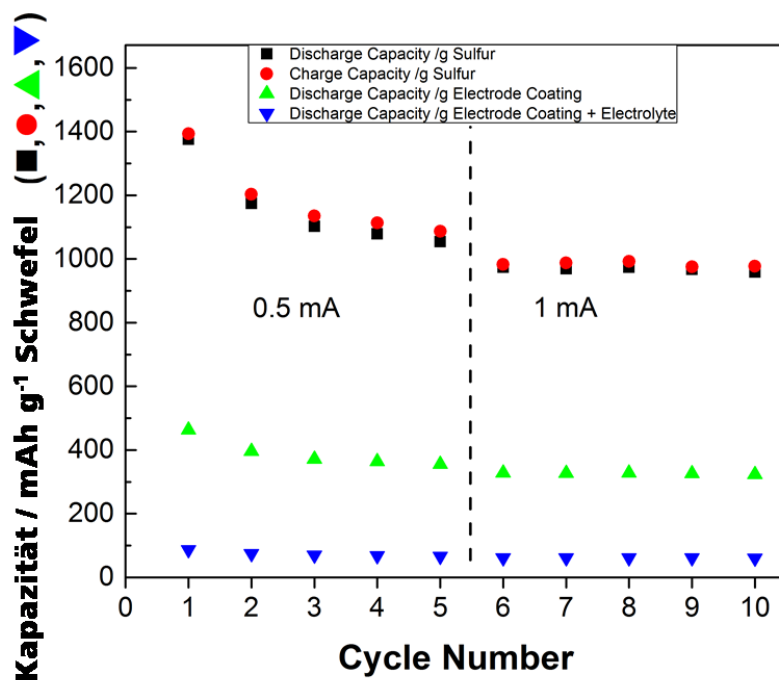


Abbildung 81 Zugehörige Kapazitätsauswertung der Schwefelkathode aus Abbildung 21.

Für eine detailliertere Untersuchung wurden in-situ MS-Messungen während eines CVs mit Fokus auf eine Masse durchgeführt. Als Hintergrundsignal ist jeweils Argon aufgeführt, welches von der Zellemblierung aus der Glovebox stammt. Das Argon Signal nimmt während der Messung zwangsläufig ab, da die Messzelle durch das MS

mit geringen Raten evakuiert und kein Argon nachgebildet wird bzw. nachströmen kann. Die unterschiedlichen Farben bezeichnen jeweils Messpunkte an signifikanten Reaktionsschritten. Wird eine Zunahme des Ionenstroms festgestellt, obwohl das Argonreferenzsignal sinkt, so ist dies ein direkter Hinweis, dass die entsprechende Gasspezies gebildet wurde.

Abbildung 82 zeigt beispielhaft eine Messung für Masse 58 (Methoxyethen). Methoxyethen wird beim Entladen zwischen 2,1 und 1,8 V und insbesondere zwischen 1,8 und 1,08 V gebildet.

E1* KCV10 1-3 V vs Li/Li⁺ Cycle 1 - M/Z 58 Comparison

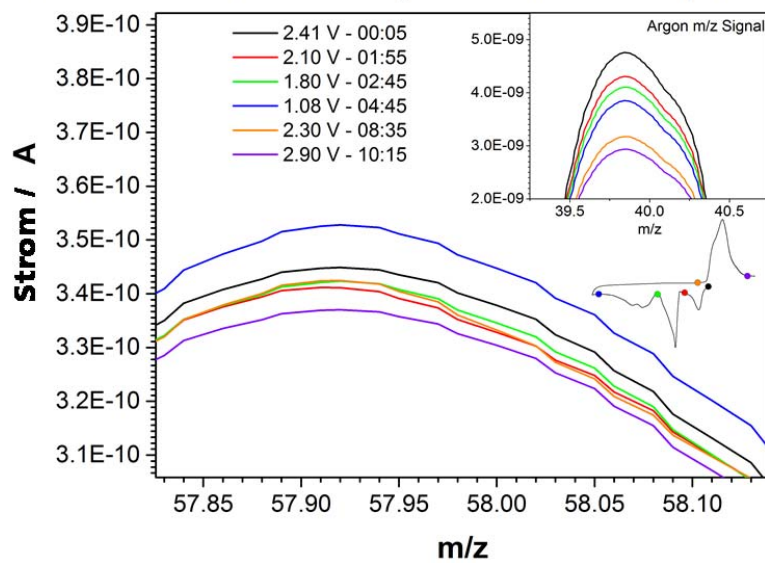


Abbildung 82 Ionenstrom von $m/z=58$ (Methoxyethen) während einer CV-Messung von 1,0-3,0 V mit dem korrespondierenden Argon Hintergrundsignal.

Abbildung 83 zeigt eine Messung für Masse 2 (Wasserstoff). H_2 wird beim Entladen zwischen 2,1 und 1,8 V und insbesondere zwischen 1,8 und 1,08 V gebildet.

E1* KCV10 1-3 V vs Li/Li⁺ Cycle 1 - M/Z 2 Comparison

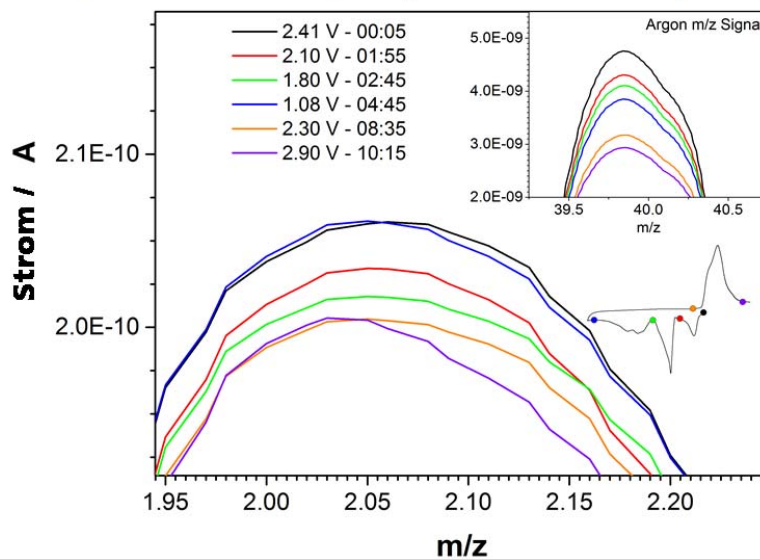


Abbildung 83 Ionenstrom von $m/z=2$ (Wasserstoff) während einer CV-Messung von 1,0-3,0 V mit dem korrespondierenden Argon Hintergrundsignal.

Zusammengefasst führen insbesondere Entladungen unter 1,8 V zur Bildung von gasförmigen Substanzen. Dennoch kann auch eine geringe Bildung gasförmiger Substanzen zwischen 2,1 und 1,8 V beobachtet werden. Dies ist kritisch, da Li-S Zellen typischerweise bis 1,8 V entladen werden. Um die Gasbildung in Li-S Zellen weiter zu reduzieren, sollte die Entladeendspannung so hoch wie möglich ($>1,8$ V) gesetzt werden. Dies reduziert jedoch die mögliche erzielbare Entladekapazität.

Li-S Elektrolyten auf Basis von DME/DOL und LiNO₃ Additiv sind nicht stabil. Es wird kontinuierlich Stickstoff gebildet. Weitere Produkte wie Methoxyethen, Wasserstoff und CS₂ entstehen in bestimmten Spannungsbereichen. Die Instabilität des Elektrolyten kann auch durch Austrocknen der Zellen beobachtet werden. Ein Einsatz von entsprechenden Elektrolyten in Li-S Zellen, wie in vielen hundert Li-S Veröffentlichungen erfolgt, ist daher nicht sinnvoll und zielführend.

b) Untersuchung von Li-S Elektrolyten mit fluoriertem Ether

TMS/TTE Elektrolyten zeigen eine gute elektrochemische Performance in Li-S Zellen und ermöglichen deren erfolgreichen Einsatz auch bei geringen Elektrolyt:Schwefel Verhältnissen ab rund 3:1. Dementsprechend avancierten TMS/TTE Elektrolyten zum Standard im Projekt SepaLiS und waren für analytische Messungen zur Feststellung der Stabilität von besonderer Bedeutung.

An in Li-S Zellen durch Zyklieren gealterten TMS/TTE Elektrolyten wurden **GC-MS Messungen** mit diversen Detektoren durchgeführt (vgl. Abbildung 84a). Durch Einsatz von TCD, FID, FFD oder PID Detektoren konnte die Bildung von Spuren an H₂, CH₄ und N₂ sicher nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 84b), wobei der Stickstoff vermutlich nicht elektrochemisch entstanden ist, sondern in der Argon Glovebox mit max. Konzentrationen von 1000 ppm beim Bau der Testzellen aufgenommen wurde.

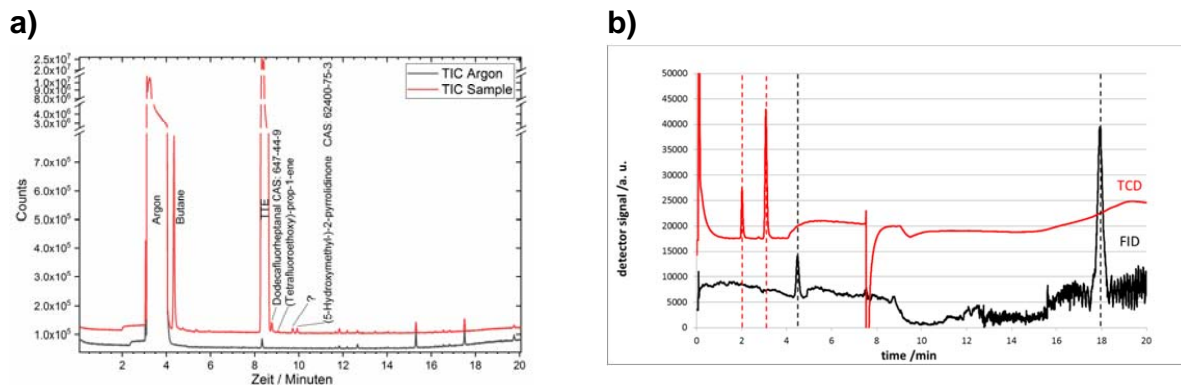


Abbildung 84: GC-MS-Messungen an gezykeltem TMS/TTE Elektrolyt a) Das Argon Signal verdeckt Signale von H₂ (Retentionszeit von 2 min) N₂ (Retentionszeit von 3 min) und CH₄ (Retentionszeit von 4,5 mi) die in b) durch zusätzliche Detektoren genauer aufgelöst werden konnten.

Durch **Online-MS-Messungen** sollte die Theorie überprüft werden, ob begrenzte Ladeströme eine Gasbildung des bereits sehr stabilen TMS/TTE während des Zyklierens weiter reduzieren. Der Ladestrom wurde hierbei konstant bei ~0,1C gehalten und der Entladestrom wurde zwischen 0,1 und 0,67C variiert. Abbildung 85a und b) zeigen die elektrochemischen Daten der Messung und c-f) die online-MS-Messungen. Im Ergebnis sind praktisch alle aufgenommenen Massensignale konstant, wodurch die hohe elektrochemische Stabilität des TMS/TTE Elektrolyten nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zu anderen Messungen bei denen auch mit höheren Ladeströmen gemessen wurde, findet praktisch keine Gasbildung statt. Dies ist ein deutliches Indiz, dass insbesondere die qualitativ schlechtere Abscheidung des Lithiums während des Ladens bei höheren Strömen die Hauptursache für Gasbildung ist.

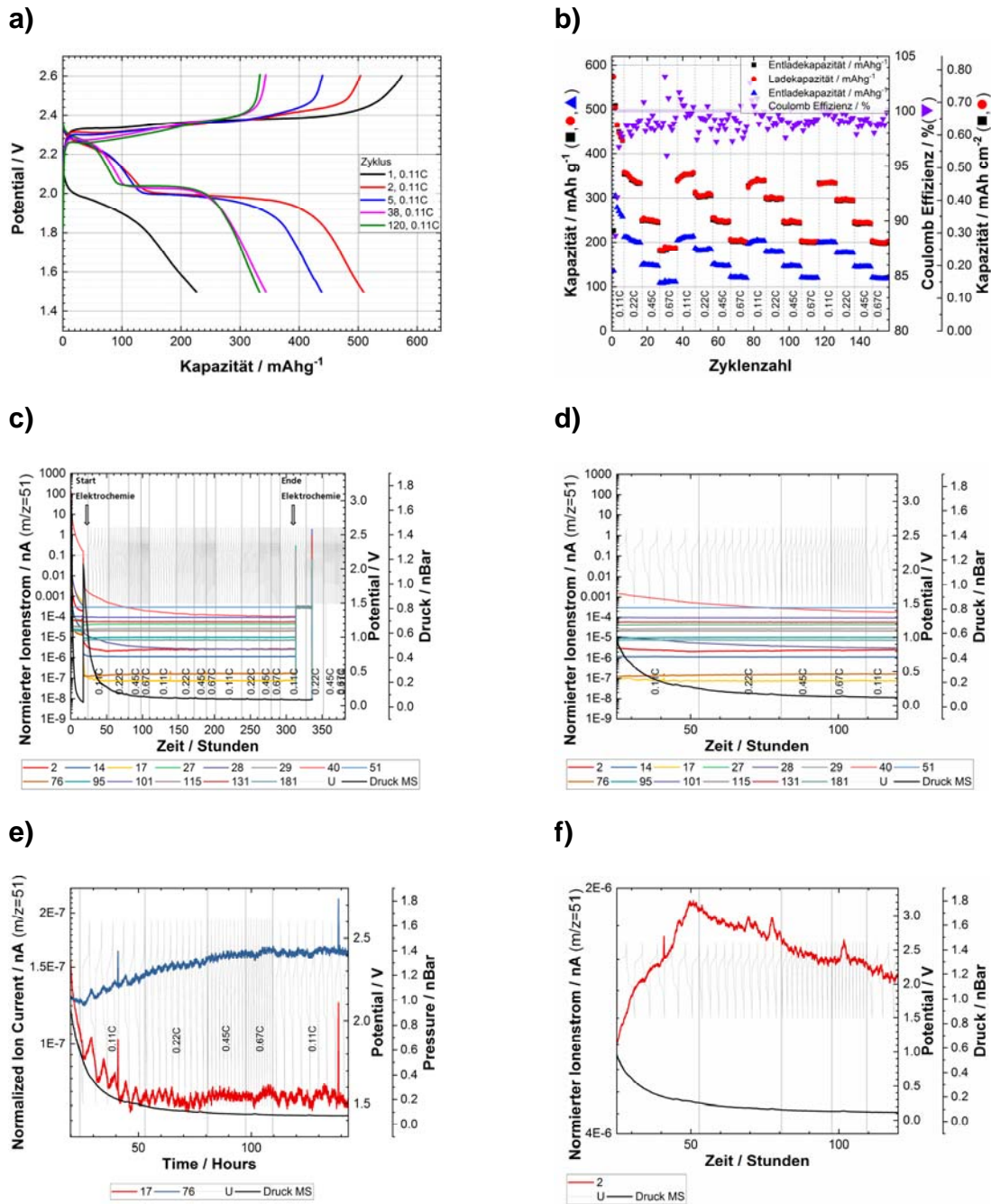


Abbildung 85: a) Lad- und Entladekurven und b) zugehöriges Kapazitätsdiagramm einer Li-S Zelle bei der parallel c) eine online-MS-Messung zur Gasanalyse durchgeführt wurde. d) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus c), e) und f) zeigen einen Messausschnitt für die ersten Zyklen mit Fokus auf die Massen $m/z=17, 76, 2$ für H_2O, CS_2 und H_2

Nur durch einen Fokus auf einzelne Massen konnte eine Spurenbildung von Wasserstoff und CS_2 in den initialen Zyklen festgestellt werden (Abbildung 85e, f). Eine periodische Detektion von H_2O ($m/z=17$) während des Ladens könnte spekulativ durch

Wasserkontamination der Schwefelkathode bei der Herstellung kommen, die bei Volumenänderungen der Kathode beim Zyklieren freigesetzt wird.

Abbildung 86 zeigt wie Abbildung 85 eine online-MS-Messung an einer Li-S Zelle während der Zyklierung mit TMS/TTE Elektrolyt und einen mit Nafion und Al_2O_3 beschichteten Separator, hergestellt von der Firma Brückner. Der entsprechende Separator wurde mit dem Ziel entwickelt die Sicherheit der Li-S Zellen mit TMS/TTE Elektrolyt zu verbessern und wurde daher analytisch untersucht. Im Gegensatz zu den unbeschichteten Separatoren (vgl. Abbildung 85) musste eine geringe aber konstante Bildung von H_2 festgestellt werden, welche möglicherweise durch das Nafion selbst oder Wasserspuren in der Nafionschicht ausgelöst wurden. Am Ende des Versuchs wurde die Zellspannung auf 3 bzw. 3,5 V gezwungen und für 4 h potentiostatisch gehalten. Dabei zeigte sich durch das höhere Potential keine zusätzliche Gasbildung durch elektrochemische Instabilität. In Folge von Kurzschlüssen während des Ladens (vgl. Abbildung 85d) kam es jedoch zu einer signifikanten Bildung von CS_2 mit $m/z=76$.

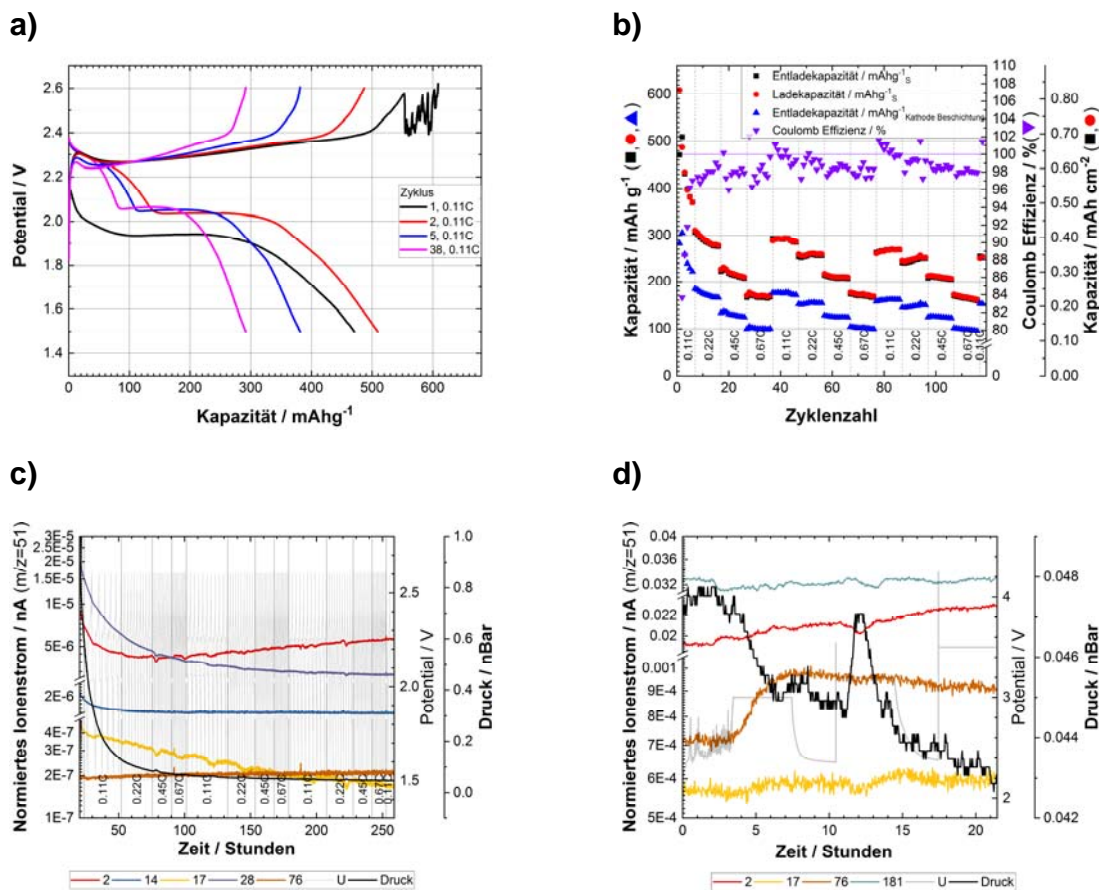


Abbildung 86: a) Lade- und Entladekurven und b) zugehöriges Kapazitätsdiagramm einer Li-S Zelle mit Nafion und Al_2O_3 beschichteten Separator der Fa. Brückner bei der parallel c) eine online-MS-Messung zur Gasanalyse durchgeführt wurde. d) Untersuchung der Gasbildung bei hohen Zellspannungen von 3,0 bzw. 3,5 V.

Zusammengefasst zeigt ein mit Nafion beschichteter Separator eine höhere Gasbildungsrate im System Li-S mit TMS/TTE Elektrolyt als ein unbeschichteter Separator bei dem der Elektrolyt bei Einsatz eines konstanten Ladestroms fast inert ist.

Weiterhin wurden CV-Messungen mit begleitender online-MS an einer Zelle mit Lithium-Metall-Anode und Kohlenstoffkathode mit TMS/TTE Elektrolyt durchgeführt und dabei die Spannung zwischen 1,5 und 2,6 V bzw. 3,5 und 5,2 V variiert und jeweils 4 Zyklen gefahren. Zwischen 1,5 und 2,6 bzw. 3,5 V wurde praktisch keine Gasbildung festgestellt. Die 4 Zyklen bis 5,2 V wurden jedoch aus Versehen mit hoher Vorschubgeschwindigkeit gefahren. Dabei entstanden hohe Ströme von bis zu 60 mA cm^{-2} in dessen Folge signifikant Gas gebildet wurde. Es wurden neben Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Wasserstoff und eine erhöhte TMS-Konzentrationen im Gasraum detektiert (Abbildung 87).

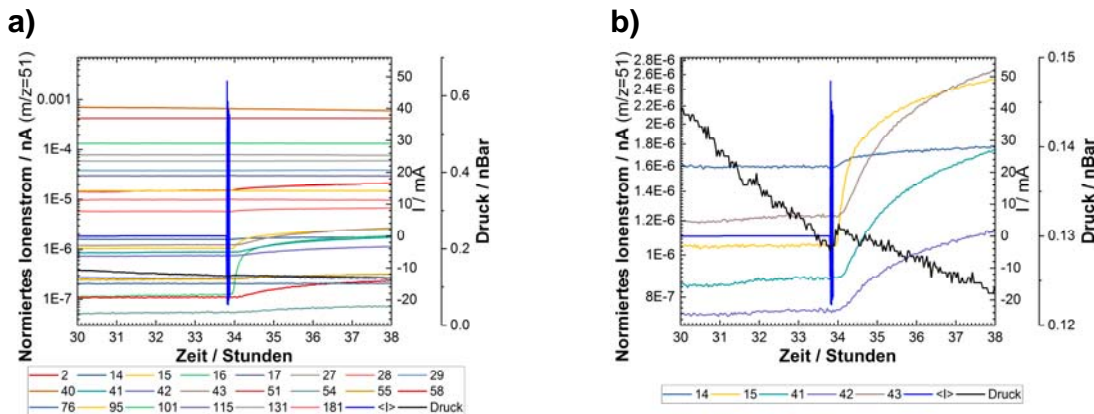


Abbildung 87 a) Online-MS-Messung während einer CV-Messung an einer Li-C Zelle mit TMS/TTE Elektrolyt und b) Nahansicht bei Durchführung der 4x Schritte bis 5,2 V

Eine Sorge oder Fragestellung bzgl. Li-S Zellen ist häufig, ob sich H_2S bilden kann. Darauf fokussierte online-MS-Messungen (vgl. Abbildung 88) zeigen eindeutig, dass bei einem Einsatz von TMS/TTE Elektrolyt kein H_2S während des Ladens und Entladens, unabhängig vom gewählten Strom, gebildet wird. Der Signalverlauf der zugehörigen Masse $m/z=34$ bleibt praktisch konstant.

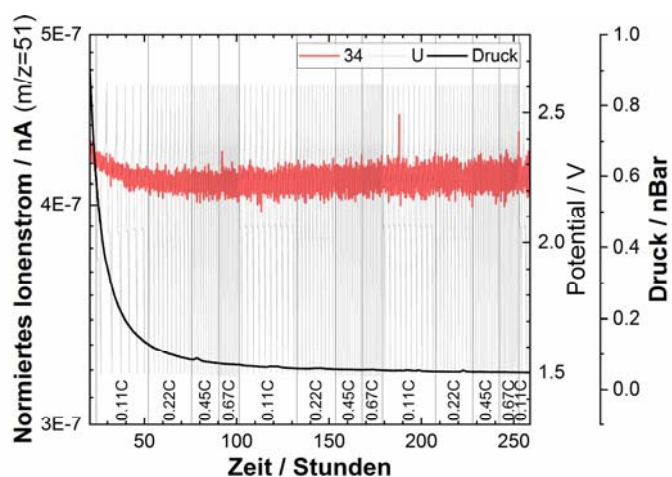


Abbildung 88 Online-MS-Messung an einer Li-S Zelle während des Zyklierens mit TMS/TTE Elektrolyt – Fokus auf $m/z=34$ (H_2S)

Es wurden im Projekt weitere analytische Messung an diversen Elektrolyten mit fluorinierten Ethern durchgeführt. Da die Stabilität oder die elektrochemische Performance jedoch deutlich unterhalb des Niveaus von TMS/TTE lag, werden diese hier nicht weiter aufgeführt.

Gasuntersuchung nach Sicherheitstests

Die Firma SGS führte in SepaLiS diverse Sicherheitstests an Li-S Zellen durch. Dabei fiel ein stechender Geruch nach den Versuchen in der Testkammer auf. Das Fraunhofer ICT lieferte eine dichte Messzelle, in der Überreste eines Prüflings nach einem Sicherheitstest gegeben wurden. Die Messzelle wurde anschließend durch GC-Messungen mit Schwefel selektiven Detektoren untersucht. Dabei konnte durch Vergleich mit einem H₂S Referenzgas eindeutig H₂S neben weiteren Kohlenwasserstoffen in der Probe ermittelt werden (vgl. Abbildung 89). SO₂ und COS wurden jedoch nicht identifiziert. Im Ergebnis macht die Bildung von H₂S nach sicherheitskritischen Ereignissen die Situation noch herausfordernder.

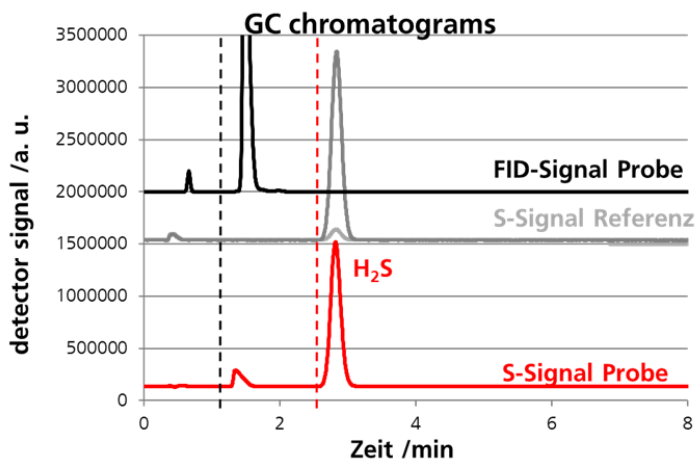


Abbildung 89 Gaschromatogramme an einem Zellüberrest nach einem Sicherheitstest im Vergleich zu einem H₂S-Referenzgas zeigen eine Übereinstimmung.

AP0: Öffentlichkeitsarbeit/Organisation/Koordination

Organisation

Vom IWS wurden verschiedene Entwürfe für ein Logo kreiert. Während des Projekttreffens in München wurde sich auf einen Entwurf geeinigt, der während öffentlicher Präsentationen und in Projektberichten zu verwenden ist.



Weiterhin wurde durch das Fraunhofer IWS ein Austauschserver installiert und gepflegt, bei dem alle beteiligten Partner Zuarbeiten hinsichtlich Bericht oder Publikationen ablegen bzw. unkompliziert austauschen können. Die aktuellen Ergebnisse wurden im Abstand von ca. 6 Monaten in Form eines Meetings ausgetauscht und diskutiert, wobei ein Protokoll über die wesentlichen Punkte als Zusammenfassung bzw. als Dokumentation für geplante Arbeiten verfasst und auf dem Austauschserver abgelegt wurde. Auf AP-Ebene wurden mehrere Telefonkonferenzen mit SGS, EK und BMW zum Thema Sicherheitstests und Zellformat abgehalten.

Meilensteine

Zu a) Geeignete Kathodenrezeptur

Am ICT wurden Kathodenrezepturen über einen Trockenprozess entwickelt. Die Zellperformance wurde in einer einlagigen Pouchzelle untersucht, wobei parallel dazu die Dickenänderung der Zelle monitoriert werden konnte. Die Schwefelbeladung lag dabei bei $5,5 \text{ mg/cm}^2$ und damit deutlich über dem angestrebten Zielwert von 3 mg/cm^2 . Die erzielte Kapazität bei C/10 lag bei $\sim 1100 \text{ mAh/g}$ und erfüllt damit ebenfalls den Zielwert. Mit einem Schwefelanteil von 70 % überschreitet die Kathode auch hier die Zielvorgabe von 60 %. Die Zelle wurde unter flächigem Druck betrieben (1 kg/cm^2). Die Funktionsfähigkeit unter flächigem Druck ist damit nachgewiesen worden. Die Kathodenrezeptur erfüllt somit die Meilensteinvorgaben in allen Belangen.

Zu b) Skalierbares und geeignetes Separatorkonzept

Trägermembran:

Die porösen Polyethylen-Separatoren (BM) erwiesen sich durchweg grundsätzlich als geeignetes Substrat mit guter Haftung darauf applizierter Schichten und ausreichender Formstabilität gegenüber flächigem Druck. Die Kompatibilität mit der Li-S-Zellchemie wurde in vielen Zelltests verifiziert. Die Materialien werden bereits auf Pilot- und Produktionsanlagen produziert und die Skalierbarkeit ist somit gegeben.

Organische Ionenleiter:

Für Nafionbeschichtungen auf PE-Membranen konnte gezeigt werden, dass sich das präolithierte Polymer großflächig und skalierbar über einen Rolle-zu-Rolle Auftrag auf Separatoren beschichten lässt. Es wurden Leitfähigkeiten von $3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt. Damit liegt Nafion über den Zielvorgaben von 10^{-4} S/cm . Die Dichtigkeit

gegenüber Polysulfiden und Gasen konnte in Zelltests mit wenig Elektrolyt und mittels Gurleytests bestätigt werden. Einzig die Diffusion von Elektrolytmolekülen durch die Nafionschicht kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Als großer Vorteil dieser Membran wurde jedoch bestätigt, dass auf LiNO_3 als Additiv verzichtet werden kann. LiNO_3 ist das meistverwendete Additiv zur Unterdrückung des Polysulfid-Shuttles. Gleichzeitig ist es für Degradationsvorgänge und Gasentwicklung verantwortlich. Eine Zelle auf Basis der Nafion-Membran verspricht somit deutliche Stabilitätsvorteile, die in vorläufigen Tests bereits bestätigt werden konnten und erfüllt weitestgehend die Meilensteinkriterien.

Anorganische Ionenleiter:

Das Konzept eines keramischen Ionenleiters als Separatorbeschichtung wird zum aktuellen Bearbeitungsstand als kritisch betrachtet. Die Verarbeitung von LLZO-Partikeln in dichte Polymer-Kompositschichten ist auch mit hohem Keramik-Anteil möglich, jedoch lagen in allen Versuchen die Widerstände für den Ionentransport weit über dem Zielwert.

Auf dieser Datenbasis schlägt das Konsortium vor, die Arbeiten zur Nafion-Beschichtung weiterzuführen und dieses Konzept in Prototypzellen zu überführen. Alternativ, bzw. in Ergänzung schlägt das IWS ein neues Elektrolytsystem vor, dass durch eine Lösungsmittelkombination (Sulfolan, Perfluorether) die Polysulfidlöslichkeit unterdrückt und eine deutlich stabilere Anodengrenzschicht mit nachweislich reduzierter Gasbildung erzeugen kann. Damit ergeben sich 2 parallele Konzepte, die eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität versprechen und die sich beide in Prototypzellen implementieren lassen. Die Entscheidung, welches der Konzepte am vielversprechendsten für die Zielerreichung ist, soll nach weiteren Sicherheits- und Performance-Tests erfolgen.

Zu c) Verfahrens- und Anlagenkonzept für die Fertigung von Anoden/Separator-Assemblies.

Ein Anlagenkonzept zur Fertigung eines Anoden/Separator-Verbunds wurde entwickelt. Das Konzept sieht vor, zunächst Lithiumfolie von einer Rolle abzuwickeln und mit einem Stromableiter zu laminieren. Danach wird von beiden Seiten ein Separator auf die Anode laminiert und am Rand versiegelt. Vorversuche zur Siegelbarkeit der Separatoren wurden erfolgreich durchgeführt. Die beweglichen Teile werden über Servomotoren angesteuert. Auch hier wurden bereits erste Tests erfolgreich durchgeführt. Das erste Konzept wurde bereits in eine Konstruktionszeichnung überführt und erste Baugruppen des Konzepts sind bereits in der Fertigung. Da viele Teile selbst gefertigt werden müssen, ist eine gewisse Mittelumwidmung (IWS) erforderlich.

Zu d) Geeignetes Zellgehäusekonzept entwickelt

Nach der Einigung auf ein Zellformat (Pouch M) wurde ein darauf angepasstes Gehäusekonzept von ElringKlinger entwickelt. Das Konzept sieht vor, die am IWS gefertigten Pouchzellen in eine von BMW zur Verfügung gestellte Gehäuse-Can zu verbauen. Diese Cans haben den Vorteil, dass sie mit den räumlichen Vorgaben des derzeitigen i3 von BMW kompatibel sind. Speziell entwickelt wurden der Gehäusedeckel mit entsprechenden Sicherheitsfeatures und ein Verspannungskonzept für die Pouchzellen innerhalb der Can. Zwei Pouchzellen werden mit den Ableitern in Reihe an den Gehäusedeckel verschweißt und unter Druck in die Can überführt.

Zu e) Untersuchungsergebnisse zur Sicherheit von Li-S-Zellen, um die Schutzmaßnahmen wirtschaftlich zu dimensionieren und die Prüfverfahren für Lithium-Ionen-Zellen anzupassen. Testmethoden unter berücksichtigen der Risiko-Situation sollen erarbeitet sein, die Schutzmaßnahmen sollen auch auf der Ebene des Zellverbundes definiert sein.

Zu Beginn des Projekts wurden umfassende Prüfverfahren mit Hinblick auf die geplante Anwendung im Automobilbereich aufgestellt. Sowohl Generation 0 als auch Generation 1 Zellen wurden umfangreich getestet. Gen 0 Zellen zeigten durchweg im Vergleich mit Lithium-Ionen Zellen wesentliche Sicherheitsvorteile. Gen 1 Zellen (alternatives Elektrolytsystem) zeigten spezifische Reaktionen bei Temperaturen über 100 °C und die zugrundeliegenden Mechanismen und Gegenmaßnahmen sind noch zu erarbeiten. Für den Fall, dass keine Gegenmaßnahmen identifiziert werden können, wird das Elektrolytsystem der Gen0 Zellen für den Aufbau der Demonstratorzellen in der zweiten Projektphase zugrunde gelegt.

Die Umsetzung der Konzepte in großformatigen Prototypzellen für die umfassende Evaluierung erfolgte planmäßig und eine erhebliche Anzahl an Prototypzellen konnte zur Testung an die Projektpartner versandt werden.

II. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind

Personalkosten: Durchführung der umfangreichen wissenschaftlichen Arbeiten (siehe Sachbericht)

Reisekosten: u.a. innerdeutsche Reisekosten zu Projekttreffen in München, Dettingen und Siegsdorf, Reisekosten nach Köln zum Statusseminar Batterie 2020

Material: Für die Durchführung der wissenschaftlichen Arbeiten und den umfangreichen Aufbau von Prototypzellen war die Beschaffung von Verbrauchsmaterialien nötig, u.a.: Zellkomponenten, Elektrolyte, Lithium-Anoden

Invest: Für die Durchführung der wissenschaftlichen Arbeiten (insbesondere AP 4) war die Beschaffung einer Glovebox notwendig und wurde planmäßig durchgeführt. Gegenüber dem ursprünglichen Plan, wurde die Konstruktion und der Bau von Anlagentechnik für die Anodenverarbeitung (AP 4.2) durch IWS-Mitarbeiter durchgeführt und geplante Investmittel in Personalmittel in Abstimmung mit dem PTJ umgewidmet.

III. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Der Messaufwand für die elektrochemische Evaluierung aller im Projekt hergestellten und für vielversprechend befundenen Materialien sowie die Anpassung der Parameter für die Aufskalierung der Elektroden-Prozessierung hat mehr Personal in Anspruch genommen als ursprünglich veranschlagt. Aus den bisherigen Ergebnissen ergab sich eine minimale Abweichung der Strategie zum Schutz von Lithium von Seiten des IWS und eine benötigte Umwidmung von Mitteln, bestätigt durch den Projektträger, für die Umsetzung des Verfahrens- und Anlagenkonzepts für die Fertigung von Anoden/Separator-Assemblies.

IV. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Verwertungsmöglichkeiten von Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Das Projekt basierte auf 2 Patenten (Elektrolytsystem, Separatorkonzept) des Fraunhofer IWS, die im Rahmen von SepaLiS an Kleinserien von Zellen angewendet und bewertet wurden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Schlüsselkomponenten die Sicherheit und Stabilität der Zellen entscheidend verbessern können. Die Schutzrechte werden durch das Fraunhofer IWS aufrechterhalten und können zur Verwertung durch Zellhersteller auf Basis von Lizenzvereinbarungen genutzt werden.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Fraunhofer hat das Know-How zur Zellfertigung und patentierte Schlüsseltechnologien für die Li-S-Technologie erarbeitet. Trotz einer signifikanten Weiterentwicklung ist der Reifegrad der Li-S-Technologie für eine Industrialisierung jedoch noch nicht ausreichend.

Ein wachsender Bedarf von Unternehmen entlang der Wertschöpfung besteht jedoch darin, mögliche zukünftige Batteriesysteme frühzeitig zu bewerten, um mögliche Auswirkungen für ihre eigenen Produkte und Dienstleistungen abschätzen zu können. Hier kann Fraunhofer im Rahmen von bilateralen Projekten ein breites F&E-Portfolio anbieten. Durch das SepaLiS-Projekt profitiert dieses Angebot insbesondere durch das Know-How zur Komponentenfertigung und dem Prototypzellbau, sowie dem erworbenen elektrochemischen Know-How. Aktuell werden Projekte zur Bewertung von Li-S-Zellen mit zwei Automobilzulieferern verhandelt. Im europäischen Umfeld bestehen direkte Kooperationen mit einem Anwender in der Luft- und Raumfahrt, sowie Unternehmen, die selbst F&E für die Li-S-Technologie betreiben.

Mit dem Potential kostengünstiger und leichter zu sein als Li-Ionen-Zellen steht die Li-S-Technologie weiterhin auf den Roadmaps der großen Zellhersteller (z.B. LGChem und Samsung SDI). Das SepaLiS-Projekt hat Ansätze gezeigt, wie die volumetrische Energiedichte durch verdichtete Kathoden und eine erhöhte Stabilität der Anodengrenzfläche weiter gesteigert werden kann. Die patentierten Elektrolyt- und Separatorkonzepte können dabei Schlüsselkomponenten für den Durchbruch der Technologie darstellen. Das Fraunhofer IWS hat zum Ziel, durch Weiterentwicklung und Anwendungsdemonstration, sowie durch Einbindung deutscher Unternehmen die Li-S-Technologie zur Marktreife zu bringen.

Die Kompetenzen der Fraunhofer Institute wurden durch SepaLiS weiter ausgebaut und werden aktiv in Folgeprojekte eingebracht. Für die Weiterentwicklung der Li-S-Technologie wurden u.a. die BMBF-Projekte HiPoLiS und MaLiBa (Koordination IWS), sowie das EU-Projekt LISA (IWS als Partner) eingeworben. Über das ExzellentBattery-Zentrum Dresden erfolgt die Vernetzung mit regionalen Partnern in Dresden und übergreifend mit Experten aus den Zentren in München, Ulm und Münster.

V. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Lithium-Schwefel-Technologie ist ein weltweit relevantes Forschungsthema mit einer seit 2009 zunehmenden Anzahl an Publikationen/Jahr. Wissenschaftliche Arbeiten konzentrieren sich fast vollständig auf Forschung auf Materialebene und nutzen kleine Laborzellen für die Untersuchungen. Diese Zellen lassen keine realistischen Rückschlüsse auf anwendungsrelevante Parameter wie Sicherheit, Leistungsfähigkeit und Energiedichte zu. Der häufig eingesetzte Überschuss an Elektrolyt und Lithium führt zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse. Ausnahmen sind Arbeiten der Firma OxisEnergy, die Pouchzellen mit hoher Energiedichte entwickelt. Im Rahmen der Projektlaufzeit ist es OxisEnergy erstmalig gelungen, auf Zellebene den Zielwert von

400 Wh/kg, allerdings bei geringer Zyklenlebensdauer, zu überschreiten. Die Firma verfolgt Pläne für die Kommerzialisierung. In den EU-Projekten ALISE, LIMECUT und LISA arbeitet das IWS mit OxisEnergy zusammen. Das SepaLiS-Projekt zeigt Alternativen auf, mit einem Elektrolytssystem, das höhere Stabilität und hohe vol. Energiedichten ermöglicht. Verwandte Elektrolytssysteme mit geringer Polysulfidlöslichkeit werden zunehmend in der Literatur beschrieben. Das IWS hat hier Alleinstellungsmerkmale durch spezifische, patentierte Rezepturen.

VI. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

Das IWS bereitete den 5. Li-S-Batterie-Workshop vor, der am 21.-22.11.2016 in Dresden stattfand. Für diese Veranstaltung waren mehrere Beiträge aus dem SepaLiS-Konsortium vertreten. Auch zum 6. Li-S Workshop 2017 und zum 7. Li-S Workshop 2018 gab es mehrere Beiträge des SepaLiS Projekts.

Das Projekt SepaLiS wurde zudem im Tagungsband des diesjährigen Batterieforum Deutschland vorgestellt. Bei der AABC Europe in Mainz wurde ein Vortrag mit ersten Projektergebnissen gezeigt (2017+2018).

Ein weiterer Projektbeitrag wurde zur LiSM3 Konferenz in London (2017) und in Chicago (2018) vorgestellt. Der Vortrag und die Vortragsfolien sind öffentlich zugänglich. Das Projektkonsortium war weiterhin mit Vorträgen auf der Battery Show Europe, dem Batterie 2020 Meeting in Köln und der Kraftwerk Batterie Tagung in Münster (2018) vertreten. Weitere Beiträge sind für die Projektdarstellung auf der BMBF-Homepage (<https://www.werkstofftechnologien.de/projekte/energie-und-batterieforschung/leichte-und-sichere-batterien-auf-basis-der-lithium-schwefel-technologie/>) und durch ein Poster auf der „Materialinnovationen2018“-Konferenz des BMBF erfolgt. Das Fraunhofer ICT hat Ergebnisse des Projekts SePaLiS in einer Spezialausgabe des Journals of the Electrochemical Society veröffentlicht.

Journal of The Electrochemical Society, 165 (1) A6091-A6106 (2018)

A6091



JES FOCUS ISSUE ON LITHIUM-SULFUR BATTERIES: MATERIALS, MECHANISMS, MODELING, AND APPLICATIONS


Electrolyte Decomposition and Electrode Thickness Changes in Li-S Cells with Lithium Metal Anodes, Pre lithiated Silicon Anodes and Hard Carbon Anodes

K. Hancock,^a J. Becherer,^a M. Hagen,^{a,*} M. Joos,^a M. Abert,^a D. Müller,^a P. Fanz,^a S. Straach,^b and J. Tübke^a

^aFraunhofer Institute for Chemical Technology (ICT), 76327 Pfaffzettel, Germany

^bFraunhofer Institute for Organic Electronics, Electron Beam and Plasma Technology (FEP), 01277 Dresden, Germany

Dresden, 25.06.2018


Prof. Dr. Christoph Leyens
Institutsleiter

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Neue Separatorbeschichtungen und adaptiertes Zelldesign für zyklenstabile Lithium-Schwefel-Zellen (SepaLiS)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Holger Althues, Dr. Felix Hippauf (IWS) Dr. Markus Hagen (ICT)	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2018
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V. Hansastr. 27 c 80686 München	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 829625
	10. Förderkennzeichen 03XP0031A
	11. Seitenzahl 105
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 10
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 89
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Lithium-Schwefel-Batterien zeichnen sich durch hohe gravimetrische Energiedichten im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien aus, was sie bei gleichem Energieinhalt bis zu 40 % leichter macht. Der größte Nachteil aus jetziger Sicht ist die geringe Zyklenstabilität der Li-S-Zellen. Die Fraunhofer Institute IWS und ICT haben sich im Projekt SepaLiS zusammen mit den Projektpartnern zur Aufgabe gemacht, die Lithium-Schwefel-Technologie entscheidend weiterzuentwickeln und hinsichtlich anwendungsrelevanter Parameter zu untersuchen. Mit Materialinnovationen im Bereich der Separatormembran, der Kathoden und Elektrolyte konnte dabei die Zyklenstabilität der Zellen entscheidend verbessert werden. Neue Elektrolyte wurden elektrochemisch auf ihre Performance und analytisch durch Einsatz von online-Massenspektrometrie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) auf ihre Stabilität untersucht. Die Entwicklung und Evaluierung aller Komponenten erfolgte an Prototypzellen, die eine anwendungsnahe Bewertung von Performance und Sicherheit erlauben. Gegenüber nahezu allen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet wurde im Rahmen des Projektes mit stark reduziertem Elektrolytvolumen (3 µl pro mg Schwefel) gearbeitet. Unter diesen Bedingungen konnten mit dem Referenzelektrolyten nur 10 reversible Lade-/Entladezyklen erreicht werden, während das neue Elektrolytsystem über 200 Zyklen ermöglichte. Die Degradationseffekte (insbesondere die Zersetzungsreaktionen, die zur Gasentwicklung führen) konnten für die verschiedenen Elektrolyte mittels Gasanalytik aufgeklärt werden. Ein neues Membrankonzept auf Basis eines ionenselektiven Polymers, trennt die Kathodenbestandteile wirkungsvoll von der Anode und trägt somit entscheidend zur Stabilität und Sicherheit der Zellen bei. Für die Fertigung der Zellkomponenten wurden zudem Prozesse entwickelt, die eine effiziente Bereitstellung von Separator und Elektroden als Rollenware erlauben und die Produktion erheblich beschleunigen. In der zweiten Projektphase wurden die aussichtsreichsten Lösungen zusammengeführt und in mehr als 60 Prototypzellen mit je 25 Ah Kapazität vereint. Alle Komponenten (beschichtete Separatoren, Kathoden, Anoden, Elektrolyt) wurden dafür in ausreichender Menge produziert und für die Zellfertigung bereitgestellt. Für die Einzelzellen wurde eine Energiedichte von 230 Wh/kg und 350 Wh/L bestimmt. Dieses Zellsystem weist eine vergleichsweise hohe Stabilität und Sicherheit auf, so dass die nötigen Untersuchungen für den UN 38.3 Test bestanden wurden. Zudem zeichnet sich großes Potential zur weiteren Steigerung von Energiedichte und Leistungsfähigkeit ab, welche in Folgeprojekten herausgearbeitet werden soll.	
19. Schlagwörter Elektrochemische Energiespeicher, Lithium-Schwefel, Schwefelkathode, Lithiummetall, Elektrolytdekomposition	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title New separator coatings and adapted cell design for Lithium-Sulfur-Battery-cells with enhanced cycle life (SepaLiS)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Holger Althues, Dr. Felix Hippauf (IWS) Dr. Markus Hagen (ICT)	5. end of project 31.12.2018
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V. Hansastr. 27 c 80686 München	9. originator's report no. 829625
	10. reference no. 03XP0031A
	11. no. of pages 105
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 10
	14. no. of tables 6
	15. no. of figures 89
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Lithium-Sulfur-Batteries exhibit high gravimetric energy density when compared to Lithium-Ion-Batteries, resulting in weight reduction of 40 % at the same energy content. The most serious challenge is the low cycle life of Li-S-cells. Fraunhofer ICT and IWS have been developing Li-S prototype cells together with the SepaLiS project partners towards enhanced cycle life and prototype evaluation. Material innovations on separator, cathode and electrolyte lead to improvements on cell level. On-line analytics were applied to investigate decomposition reactions of various electrolytes. Prototype cells of 5 and 25 Ah have been produced based on the new components and by using a minimized electrolyte content (about 3 µl/mg-S). The cycle life has been extended to over 200 cycles by the new electrolyte concept while the reference system failed after 10 cycle. The cell safety was enhanced by a new coated separator concept and UN 38.3 tests have been passed.	
19. keywords Electrochemical energy storage, Lithium-sulfur, sulfur cathode, lithium metal, electrolyte decomposition	
20. publisher	21. price