

# Schlussbericht nach Nr. 3.2 BNBest-BMBF98

## Projekt S-FLOW



<b>Zuwendungsempfänger:</b> Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem)	<b>Förderkennzeichen:</b> 03ET6084B
<b>Vorhabenbezeichnung:</b> „Wieder aufladbare Lithium-Batterie mit einer Schwefel-FLOW-Kathode“ Teilvorhaben: „Legierungsabscheidungen für die Schwefel-FLOW-Kathode“	
<b>Laufzeit des Teilvorhabens:</b>	01.04.2016 – 31.03.2019
<b>Laufzeit anderer Teilvorhaben:</b>	01.04.2016 – 30.09.2019
<b>Berichtszeitraum:</b>	01.04.2016 – 31.03.2019

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Schwäbisch Gmünd, 12.06.2019

Das beschriebene Vorhaben wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 03ET6084B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

# Inhalt

<b>I</b>	<b>ERZIELTE ERGEBNISSE.....</b>	<b>6</b>
I.1	AUFGABENSTELLUNG.....	6
I.2	VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE .....	6
I.3	PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS .....	6
I.4	WISSENSCHAFTLICHER/TECHNISCHER STAND, AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE.....	8
I.4.a	<i>Für Vorhaben benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte .....</i>	<i>8</i>
I.4.b	<i>Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste ..</i>	<i>8</i>
I.5	ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN .....	10
<b>II</b>	<b>EINGEHENDE DARSTELLUNG.....</b>	<b>11</b>
II.1	VERWENDUNG DER ZUWENDUNG UND ERZIELTE ERGEBNISSE, GEGENÜBERSTELLUNG DER VORGEgebenEN ZIELE.....	11
II.1.a	<i>AP1: Anforderungen und Zielspezifikationen .....</i>	<i>11</i>
II.1.b	<i>AP2: Entwicklung und Charakterisierung eines Katholyten auf Suspensionsbasis.....</i>	<i>17</i>
II.1.c	<i>AP3: Entwicklung und Charakterisierung einer Schicht für die Stromsammleroberfläche.....</i>	<i>34</i>
AP4:	<i>Eignung der Separatoren von FTI für Lithium-Schwefel-Batterien .....</i>	<i>39</i>
II.1.d	<i>AP5+6: Postmortem-Untersuchungen der Proben von VMB.....</i>	<i>44</i>
II.2	WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES .....	54
II.2.a	<i>Transferbox für REM-Aufnahmen von reaktiven Proben.....</i>	<i>54</i>
II.2.b	<i>Labornetzgerät.....</i>	<i>54</i>
II.2.c	<i>Heizbad HBR4 digital.....</i>	<i>55</i>
II.2.d	<i>In-Situ XRD-Zelle.....</i>	<i>55</i>
II.3	NOTWENDIGKEIT DER GELEISTETEN ARBEIT .....	55
II.4	VORAUSSICHTLICHER NUTZEN .....	56
II.5	BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT.....	56
II.6	VERÖFFENTLICHUNGEN DES ERGEBNISSES NACH NR. 6.....	57
II.7	LITERATURVERZEICHNIS .....	58

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Links: Elektrochemische Messzelle mit rotierender Scheibenelektrode und auswechselbarer Elektrode. Rechts: Vorrichtung zum Auswechseln des zu vermessenden Elektrodenmaterials mit Adapter an RDE-System EDI101.....	13
Abbildung 2: Zyklovoltammogramme von Ferrocene an Platin bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Platinscheibenelektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s. Ferrocenkonzentration: 1 mmol/L. ....	15
Abbildung 3: Stromdichte-Potential-Kurven zur Optimierung bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. Nickel-Schwefel-beschichtete Elektrode ohne Drehung der Scheibenelektrode. ....	17
Abbildung 4: links: Gemessene Stromdichte-Potential-Kurve des Polysulfidelektrolyt an einer Kobaltelektrode (blau) und deren Anpassungsergebnis mittels Gl.1 (rot). Rechts: Ergebnistabelle und Fehler der Anpassungsparameter, unter anderem die Quasiaustauschstromdichte $j_{0}^{*}$ (hier $j_0$ ).....	18
Abbildung 5: Vergleich der Quasiaustauschstromdichten der untersuchten Materialien nach 2 Durchläufen des Potentialbereichs der Stromdichte-Potential-Kurven. Die Proben werden unterschieden in ungealtert (fresh), gealtert (old) mit Vorbehandlung (treated; kathodische Entfettung; gemäß Anleitung der Fa. Schlötter [37]), ohne Vorbehandlung (untreated) und mit Papier (1000er) abgerieben (sanded). ....	20
Abbildung 6: Röntgenpulverdiffraktogramm der schwarzen Substanz auf Kupfer nach 1800 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Messung. ....	21
Abbildung 7: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven der für die Katalyse vorgeschlagenen Kobaltschicht (schwarz nach 2 und rot nach 1000 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurve) und der mit TiN besputterten Aluminiumfolie (rot nach 2 und hellrot nach 2000 Durchläufen).....	22
Abbildung 8: Oben: REM-Aufnahmen von elektrochemisch unbelasteter, kommerzieller Kobaltfolie (links); Nach der Aufnahme von 1500 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven in 0,125 M Li2S8-Elektrolyten (rechts). Unten: REM-Aufnahmen der elektrolytischen Kobaltbeschichtung ohne Stromdichte-Potential-Messung (direkt nach dem Beschichtungs- und Trocknungsprozess, links) und nach 8000 Stromdichte-Potential-Kurven (rechts). ....	23
Abbildung 9: Stromdichte-Potential-Kurven von zu Tabletten gepressten Partikeln mit Kobaltbeimung (schwarz (1. Durchlauf) bis orange (3100. Durchlauf)) und ohne Kobaltbeimung (grün (1. Durchlauf) bis blau (7400. Durchlauf)) mit Farbveränderung pro Durchlauf. Kobalt auf den Partikeln führt zu einer bedeutenden Verringerung der Überspannung und einem geringeren Rückgang. ....	24
Abbildung 10: REM-Aufnahme eines kobaltbeimten Partikels der Messung Db_Co_39 der HSAA in der Draufsicht (links) und nach einem FIB-Schnitt (rechts). Der Partikel ist nahezu vollständig porös im $\mu\text{m}$ -Maßstab und es verbleibt ein kleiner, ungeätzter Kern.....	26
Abbildung 11: Stromverlauf eines elektrochemischen Beladungsversuchs mittels rotierenden Aluminiumzylinders als Stromsammelner. Die Messung lief über zwei Stunden. Die Messung beginnt mit hohen Beladungsströmen, dieser fällt aber schnell ab und bleibt gering. Es wurde nur eine geringe Menge Schwefel abgeschieden. ....	27
Abbildung 12: REM-Aufnahme eines elektrochemisch mit Schwefel beschichteten Partikels (NE33, Tabelle 7) in der Draufsicht (links) und nach einem FIB-Schnitt (rechts). Die Oberflächenstruktur des Partikels und in den Poren wurde verändert. ....	27
Abbildung 13: Fotografien des Labordruckreaktors und der Heizvorrichtung. Linkes Bild: Von links nach rechts: Reaktorkopf mit Auslassventil, Temperaturfühler Typ J und Manometer; Innenschutzhülse aus Polyetheretherketon; Autoklav; Heizmanschette (Aluminium); Heizplatte; Heizsteuerung mit PID-Regler. Rechtes Bild: Vollständiger Aufbau des Versuchsstands zur Beladung der Partikel mit Druck und Temperatur. ....	28
Abbildung 14: REM-Aufnahme (links) und EDX-Mappings (Mitte: Co, rechts: S) eines mittels FIB zerschnittenen Trägerpartikels (mit Co-Beimung (HSAA) und Hochtemperatur-Schwefelbeladung. Sowohl die Co-Beimung der HSAA, als auch die Schwefelbeladung des fem zeigen eine homogene Verteilung in den Poren des Trägerpartikels. ....	29
Abbildung 15: Für I-Zellen-Tests verwendete PEEK-Zelle, als Explosionsbild (oben) und zur Messzelle dicht verschraubt (unten).....	30
Abbildung 16: Jede fünfte Lade- und Entladekurve von Testzellen mit Partikeln, die (pro Gramm Partikel) mit 20g Schwefel (hellgrün und rotbraun) und mit 10g Schwefel (blau und violett) beladen wurden. ....	32

Abbildung 17: Vergleich der Coulomb-Effizienzen von I-Zellen mit höherem (10 gS / 0,5 gPartikel) und niedrigerem Schwefelgehalt (5 gS / 0,5 gPartikel). Die überhöhte Coulomb-Effizienz von deutlich über 100% bei höherem Schwefelgehalt ist vermutlich auf den Shuttlemechanismus zurückzuführen. ....	32
Abbildung 18: Vergleich von je zwei Zellen mit kobaltbekeimten Partikeln (braun und gelb) mit zwei Zellen unbekeimter Partikel (hellblau und violett). Der Potentialunterschied zwischen Entladung und Ladung ist bei den Zellen mit elektrokatalytischer Kobaltbekeimung geringer, als ohne Kobalt. ....	34
Abbildung 19: Vergleich der Materialien mit niedrigen Quasiaustauschstromdichten (Stromsammlermaterial) nach unterschiedlicher Anzahl an Durchläufen des Potentialbereichs (2, 500, 1000). Die Proben werden unterschieden in: mit Vorbehandlung (treated), ohne Vorbehandlung (untreated) Die Kobaltabscheidung wurde gemäß Tabelle 6 durchgeführt. ....	35
Abbildung 20: Stromdichte-Potentialkurven von Aluminium (zweiter Durchlauf links; 500. Durchlauf rechts). Mit jedem Durchlauf der Messung wird der lineare Anteil des j-U-Verlauf zunehmend größer, die erreichten Stromdichten sinken bei gleichem Überpotential ab. ....	37
Abbildung 21: REM-Bilder von einer Titanitridoberfläche (links, unbelastet) und nach der Messung von 2500 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven (rechts).....	38
Abbildung 22: REM-Bilder von einer Titanoberfläche (links, unbelastet) und nach der Messung von 5000 Durchläufen von Stromdichte-Potential-Kurven (rechts).....	38
Abbildung 23: Rührscheibe für die S-FLOW-Demonstrationszelle, welche VARTA Microbattery zugesandt wurde.....	39
Abbildung 24: Oben: Entladekurven (untere Kurvenscharen) und Ladekurven (obere Kurvenscharen) der drei verschiedenen Zellen mit zwei Ronden (rot) und einer Ronde Freudenberg-Separator (blau) und mit zwei Ronden Celgard (grün). Sämtliche Partikel waren mit Kobalt bekeimt und mit Schwefelverhältnis 10:1=Schwefel:Partikel beladen. Unten: Wie oben, logarithmische Darstellung der Ladung, zur besseren Erkennbarkeit der Kurvenverläufe geringerer Kapazität. Zeit und Entladeschlussspannung wurden als Abbruchkriterium für Ladung und Entladung festgelegt.....	40
Abbildung 25: Entladekapazität von Zellen mit Freudenberg-Separator (rot: zwei Ronden; blau: eine Ronde) und Celgard2500 (grün) gegen die Zyklenzahl. Die Kapazität der Celgard-Zelle ist zwar zunächst höher, nimmt aber nach weniger als 20 Zyklen stark ab.....	41
Abbildung 26: Freudenberg-Separator lithiumseitig (links oben) mit leichten Schwefelablagerungen (helle Kristalle). Lithiumoberfläche, die in der Zelle mit dem Freudenberg-Separator in Kontakt war (rechts oben), EDX-Aufnahmen von dieser Lithiumoberfläche (links unten). Separator auf der partikelzugewandten Seite (rechts unten) mit Schwefelkristallen unterschiedlicher Größe und S-FLOW-Partikeln. ....	42
Abbildung 27: Oben: Celgard2500-Separator nach der Zyklisierung (lithiumseitig). Mitte: Starke Vergrößerung. Unten: Stark veränderte Lithiumoberfläche nach Zyklisierung mit Celgard2500. ....	43
Abbildung 28: REM-Aufnahme der Lithiumelektrodenüberreste (rechts oben). Es sind Fremdkristalle erkennbar (hell). EDX-Analysen, die an der weiß gekennzeichneten Stelle durchgeführt wurden (unten).....	45
Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm der Lithiumelektrodenreste. Die farbigen Markierungen zeigen die Zuordnung der Phasen zu den Reflexen des Diffraktogramms. Die grünliche Farbe des Lithiumrests entsteht durch Kupferoxid (CuO). Der Lithiumhydroxidanteil ist hoch. ....	46
Abbildung 30: Röntgendiffraktogramm der Lithiumelektrodenreste. Die farbigen Markierungen zeigen die Zuordnung der Phasen zu den Reflexen des Diffraktogramms. Die grünliche Farbe des Lithiumrests entsteht durch Kupferoxid (CuO). Der Lithiumhydroxidanteil ist hoch. Es ist ein hoher Anteil an Aluminium sowie Silizium detektierbar, vermutlich wegen der Trägerpartikel.....	46
Abbildung 31: Lithiumelektrodenüberreste mit S-FLOW-Trägerpartikeln. Oben: REM-Aufnahme. Unten: EDX-Spektren. Die Trägerpartikel sind Al- und Si-reich, das Ausgangsmaterial ist eine AlSi10Mg-Legierung (5). Die porösen Brocken (6) sind stark Sauerstoffhaltig, aufgrund der schlechten Detektierbarkeit des Lithiums kann auf Lithiumoxid/-hydroxid geschlossen werden.....	47
Abbildung 32: REM-Aufnahmen des MEET-Separators mit 35-facher (links) und 200-facher Vergrößerung (rechts). Es sind zahlreiche S-FLOW-Trägerpartikel vorhanden. ....	48
Abbildung 33: Spektrum einer EDX-Analyse, gemessen an einer partikelarmen Stelle des MEET-Separators. Es zeigt hauptsächlich Silizium und Sauerstoff, Eisen und Schwefel sind ebenfalls vorhanden. Die Spuren von Magnesium und Silizium rühren vermutlich von den wenigen miterfassten S-FLOW-Partikeln. ....	49
Abbildung 34: REM-Aufnahme des FTI-Separators, welcher dem fem zur Verfügung gestellt wurde. Der Separator wurde vor der Aufnahme bei 105°C und 5 mbar 24 Stunden getrocknet. ....	49

Abbildung 35: REM-Aufnahmen des FTI-Separators nach dem Zyklisieren in der Zelle in der Übersicht (oben) und mit vergrößert (unten). Es sind S-FLOW-Partikel zu erkennen, teils agglomeriert aber auch vereinzelt.....	50
Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Trägerpartikel nach der Zyklisierung in der Übersicht (links) und vergrößert (rechts). .....	50
Abbildung 37: EDX-Analyse der in Abbildung 36 markierten Punkte auf den Trägerpartikeln. Mit Spektrum 9 wurde ein Partikel ohne die Schicht vermessen, Spektrum 10 entstand bei Vermessung der Schicht auf den Partikeln. .....	51
Abbildung 38: Stromsammleroberfläche (oben rechts zu sehen) unter einer unebenen Partikelansammlung, die auf dem Stromsammler eingetrocknet ist. ....	52
Abbildung 39: Partikel, die auf dem Stromsammler eingetrocknet sind. Die hellen Partikel mit etwa 100 µm Durchmesser bestehen aus Schwefel. ....	52

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gantt-Diagramm der Arbeitspakete (AP), in denen das fem im diskutierten Vorhaben eingeplant war.....	7
Tabelle 2: Auflistung der Projektpartner, deren in diesem Dokument verwendeten Kürzel und Hauptaufgabe im Projekt S-FLOW.....	10
Tabelle 3: Komponenten des Elektrolyten für die Messung der Quasiaustauschstromdichte der Polysulfide, deren Funktion und Menge. TFSI: Bis-(trifluoromethane)-sulfonimide (> 99,95%, Sigma-Aldrich); DME: Dimethylether (99,8%); DOL: 1-3-Dioxolane (99,5%, Sigma-Aldrich). (LiNO <sub>3</sub> > 99,999%, Alfa Aesar; S8 > 99,998%, Sigma-Aldrich) .....	13
Tabelle 4: Materialien, die für das Screening der Elektrokatalyse und als Stromableiterkandidaten ausgewählt wurden und deren Lieferant, Herstellungsrezeptur oder –parameter. ....	15
Tabelle 5: Auflistung von untersuchten Materialien und Beschichtungen, deren Quasiaustauschstromdichten ( $j_{0}^{*}$ ) und deren Eignung für die Elektrokatalysatorbeschichtung der dispergierten Trägerpartikel. C steht für Kohlenstoff (Superior Formular BT), GC für glasartigen Kohlenstoff, SS für rostfreien Stahl (Stainless Steel) und StrNi für strukturierte Nickelabscheidung. ....	19
Tabelle 6: Zusammensetzung und Beschichtungsparameter der ausgewählten Kobaltbeschichtung für die katalytische Beschichtung der Trägerpartikel. ....	23
Tabelle 7: Pulverproben, die von der HSAA zur Verfügung gestellt wurden, deren Parameter und deren Verwendung. 25	
Tabelle 8: Beschichtungsparameter der gesputterten TiN-Beschichtung, die als Stromsammlermaterial ausgewählt wurde. Die Parameter wurden für die TiN-Beschichtung von Stahl und Aluminium mit unterschiedlichen Beschichtungszeiten und Substrattemperaturen durchgeführt.....	37

# I Erzielte Ergebnisse

## I.1 Aufgabenstellung

Ziel des Projekts S-FLOW ist es, eine neuartige Lithium-Schwefel-Semi-FLOW-Batterie zu entwickeln. In dieser neuartigen Batterie wird ein Katholyt auf Suspensionsbasis verwendet. Das gesamte Aktivmaterial ist hierbei an dispergierte Trägerpartikel gebunden, welche durch Konvektion statistisch elektrischen Kontakt zu einem Stromsammler haben. Die Trägerpartikel sind darüber hinaus mit Elektrokatalysatoren funktionalisiert, so dass die Elektrokinetik über den Effekt der stark erhöhten Elektrodenoberfläche hinaus verbessert wird [1]. Im Teilvorhaben des fem sind die Aufgaben die Entwicklung einer geeigneten Beschichtung für die Trägerpartikel, die elektrokatalytisch für die Polysulfidhalbzellreaktionen wirken, und einer Beschichtung für den Stromsammler, an der die Schwefel-Halbzellreaktionen nicht stattfinden [2].

## I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zu Beginn des Vorhabens wurden weltweit kaum Arbeiten in den Bereichen Schwefel-FLOW-Elektroden und Elektrokatalysatoren für die Polysulfid-Redoxreaktionen veröffentlicht. Die Entwicklung der Veröffentlichungen bezüglich Elektrokatalysatoren in der Li-S-Batterie wird in Abschnitt I.4.b diskutiert.

Im gesamten Gebiet der Lithium-Schwefel-Batterien war das Interesse seit Antragstellung unverändert groß, fortlaufende Literaturrecherchen lagen bei mehreren hundert Publikationen pro Jahr [3], [4].

## I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Tabelle 1 stellt die Arbeitspakete (AP), in denen das fem eingebunden war, und deren geplanten zeitlichen Verlauf dar. Die AP wurden erfolgreich abgeschlossen und die Ergebnisse werden in Abschnitt II.1 erläutert.



## I.4 Wissenschaftlicher/technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### I.4.a Für Vorhaben benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Da es sich um eine neuartige Konstruktion handelt, konnten für die S-FLOW-Zelle keine bestehende Konstruktionen oder Verfahren verwendet werden. Durch die Bearbeitung der (Teil-) Arbeitspakete wurden keine Schutzrechte verletzt.

Die galvanischen Abscheidungen, mit denen die Schichten für die Elektrokatalysator-identifizierung hergestellt wurden, waren größtenteils bekannt. Teilweise wurden kommerzielle oder wissenschaftlich bekannte Schichtsysteme verwendet, die Firma Kiesow Dr. Brinkmann hat beispielsweise Nickel- und Chromproben zur Verfügung gestellt. Die Kobaltbeschichtungen wurden gemäß Rezeptur aus der Literatur analog zu Nickelrezepturen hergestellt [5] (Abschnitt AP2b: Entwicklung einer elektrokatalytischen Beschichtung)

Die S-Beladung im Laborautoklaven (Abschnitt „Beladung mittels Schwefelsublimation“, S. 28) wurde zuvor in der Literatur beschrieben [6]. Die Prozedur weicht mit geringerer Temperatur, anderen porösen Trägermaterialien und der höheren Beladungszeit von der beschriebenen Prozedur ab.

TiN ist als chemische Gasphasenabscheidung bekannt und wird vielfach verwendet. Die Abscheidung des hier dargestellten Stromsammlers (Abschnitt „AP3: Entwicklung und Charakterisierung einer Schicht für die Stromsammeloberfläche“, S. 34) geschah in Anlehnung an Ergebnisse von früheren Arbeiten am fem [7] und der Literatur [8]–[10].

### I.4.b Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Für Literaturrecherchen wurde die Literatursuchmaschine Scopus verwendet, für Patentrecherchen die Patentsuchmaschine Espacenet.

Die Aktivität auf dem Gebiet der Schwefel-FLOW-Batterie-Forschung hat seit der Antragstellung stark zugenommen. Durch Scopus wurde mit den Begriffen FLOW, Polysulfide, Lithium (und deren Abwandlungen) gesucht. Nachfolgend werden für dieses Projekt relevante Veröffentlichungen beschrieben [3], [11]–[17]. Die ersten Lithium-Schwefel-Systeme mit fluidischen Schwefelelektroden wurden mit dispergiertem Stromableiternetzwerk aus Kohlenstoffpartikeln im Labormaßstab realisiert (Fan et al, [16]). Ein Unterschied zu

diesem Projektvorhaben ist, dass die Abscheidung von  $S_8$  beim Laden vermieden wird. In einer Publikation von Chen et al. [12] wird ein Kohlenstoffnetzwerk in einem nicht-wässrigen Elektrolyt dispergiert, es wird aber keine Funktionalisierung vorgenommen und die Energiedichte ist durch die Beschränkung auf den Potentialbereich zwischen den Spezies  $Li_2S_8$  und  $Li_2S_6$ , um die Herausforderungen der  $S_8$ - und  $Li_2S_2$ -Abscheidungen zu umgehen, stark begrenzt. In einer Veröffentlichung von Yang [17] wird ein Polysulfidelektrolyt durch einen porösen, stationären Stromsammler gepumpt. Es sind keine Partikel dispergiert, wie es in diesem Vorhaben vorgesehen ist und der Potentialbereich wurde limitiert auf die Spezies  $Li_2S_8$  bis  $Li_2S_4$ .

In diesem Projekt wurde der gesamte Potentialbereich ( $\sim 1,4$ - $2,7$  V), von festem  $S_8$  bis zu festem  $Li_2S$ , zyklisiert. In keiner der drei oben genannten Veröffentlichungen über fließende Schwefelelektroden wird ein funktionalisierter Stromsammler oder Elektrokatalysator erwähnt oder verwendet.

Eine Suche nach den Begriffen Katalysator oder Elektrokatalyse bei Li-S-Energiespeichern verringert das Ergebnis auf vier Treffer ([3], [18]–[21]), welche nach Antragstellung erschienen sind. Die Mehrzahl dieser Veröffentlichungen behandeln nickelbasierte Katalysatoren [18], [21] und keine enthält ein Screening von unterschiedlichen Katalysatormaterialien, wie es in diesem Projekt durchgeführt wurde.

Es wurde eine Patentrecherche durchgeführt und ein für dieses Teilvorhaben in geringem Umfang relevantes Patent gefunden [4]. Das Patent umfasst ganz allgemein binäre und ternäre Elektroden der Zusammensetzung  $X_aY_bZ_c$  (X Metalle, Y Metalle, Z Chalkogene), welche als Elektrokatalysator für die Polysulfidreaktionen dienen können [22]. Dieses Vorhaben, Trägerpartikel mit elektrokatalytisch aktiven Schichtsystemen zu beschichten, welche möglicherweise unter die hier aufgeführte Summenformel und Zusammensetzung fallen, ist jedoch nur dann von dem Patent betroffen, insofern Trägerpartikel aus einem oder mehreren der angeführten Elemente Verwendung finden. Die Verwendung von z.B. dispergierten Al-Si-Mikropartikeln, welche auf Zellebene eingesetzt werden sollen, fallen demnach nicht unter diesen Patentschutz, weshalb das Patent abschließend als nur geringfügig relevant für dieses Teilvorhaben betrachtet wird. Zudem ist fragwürdig, ob ein so allgemeingehaltenes Rezept patentrechtlich Bestand hat.

## I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern (Tabelle 2) verlief stets lösungsorientiert, unkompliziert und Anfragen wurden in angemessenen Zeiträumen bearbeitet. Durch den hohen Probenaustausch im Vorhaben ergaben sich zahlreiche Absprachen.

*Tabelle 2: Auflistung der Projektpartner, deren in diesem Dokument verwendeten Kürzel und Hauptaufgabe im Projekt S-FLOW*

<b>Partner</b>	<b>Abk.</b>	<b>Hauptaufgabe</b>
VARTA Microbattery	VMB	Demonstratoraufbau
Freudenberg Technology Innovation	FTI	Lithiumschutzmembran Separator
Forschungsinstitut f. Innovative Oberflächen - Hochschule Aalen	HSAA	Trägerpartikel, Entwicklung Katholyt

Die gute Zusammenarbeit im Konsortium führt zu einer Beantragung eines neuen Projekts, in dem die zielführendsten Errungenschaften aus S-FLOW weiter verfolgt werden sollen. Die Skizze wurde im System easy-Online am 27.02.2019 mit dem Titel „Quasi-All-Solid-State Lithium-Schwefel-Batterie mit gesteigerter Sicherheit, Energiedichte sowie Effizienz und Zyklenfestigkeit“ eingereicht.

Zudem sind im Zuge des Vorhabens weitere Kooperationen entstanden. Es wurde ein Projektantrag (AiF/IGF) zur Entwicklung einer Simulationssoftware (vor allem für Batteriemangementsoftware) entwickelt, mit der die Dendriten- und SEI-Bildung anhand von experimentellen Daten simuliert und emuliert werden sollen. Die Idee wurde in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Energiewirtschaft und Energiesystemtechnik (IEE) erarbeitet.

Die Suche nach Proben für das Screening von Schichtmaterialien wurde vom Arbeitskreis Prof. Dr. Andreas Bund an der TU Ilmenau, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, kollegial unterstützt. Die Firma Kiesow Dr. Brinkmann ist ein Galvanotechnikunternehmen aus dem Raum Bielefeld und hat großes Interesse an diesem Vorhaben gezeigt und einige Proben dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die vorgegebenen Ziele und erreichten Ergebnisse der Arbeitspakete (AP), in denen das Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie involviert war (AP1, AP2, AP3, AP7, Tabelle 1) werden einzeln beschrieben.

#### II.1.a AP1: Anforderungen und Zielspezifikationen

##### *i AP1a: Definition der Anforderungen*

Die folgenden Anforderungen für die elektrokatalytische Trägerpartikelbeschichtung wurden festgelegt:

- Hohe Quasiaustauschstromdichte für die Schwefel- und Polysulfid-Halbzellreaktionen
  - Niedrige Überspannung
  - Hohe elektrokatalytische Wirkung
- Niedrige Quasiaustauschstromdichte für die Zersetzung von Elektrolytkomponenten
- Hohe elektrische Leitfähigkeit
  - Hohe Leitfähigkeit der Schicht
  - Gute Stoßkontaktierung der Trägerpartikel untereinander
  - Gute Stoßkontaktierung der Trägerpartikel mit dem Stromsammler
- Stabilität (chemisch, elektrochemisch, mechanisch)
- Stabile Suspension ohne irreversible Agglomeratbildung
- Hohe spezifische Oberfläche
- Technisch machbarer Beschichtungsprozess des Katalysators auf die Trägerpartikel

Die elektrokatalytischen Dispersionspartikel benötigen zwingend eine hohe Quasiaustauschstromdichte (Begriffserläuterung in Abschnitt „AP2b: Entwicklung einer elektrokatalytischen Beschichtung“), damit die Schwefelreaktionen bevorzugt auf den Trägerpartikeln und nicht auf dem Stromsammler stattfinden. Die daraus folgende niedrige Überspannung für die Schwefel- und Polysulfid-Halbzellreaktionen sorgt für eine erhöhte Energieeffizienz.

Damit eine gute Reaktionsverteilung auf der Partikeloberfläche realisiert wird und um die ohmschen Verluste zu minimieren, ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit notwendig. Mechanische, elektrochemische und chemische Stabilität ist für geringe Abnutzung und lange Standzeit unabdingbar, darüber hinaus muss die Beschichtung mit moderatem technischen Aufwand hauffest beschichtbar sein. Eine hohe spezifische Oberfläche ist bei Katalysatoren in der Regel von Vorteil, da hierdurch mehr aktive Zentren generiert werden.

Aufgrund der ausführlichen Literaturrecherche und der definierten Anforderungen wurden zu Beginn des Vorhabens insbesondere Nickel [23], Kobalt [24], Molybdän [22], [25] und Wolfram [26] sowie deren Legierungen, Sulfide [27], [28] und Legierungssulfide als Kandidaten für die elektrokatalytische Trägerpartikelbeschichtung verfolgt. Zudem schien Indium-Zinn-Oxid ein vielversprechender Kandidat zu sein [29].

Für die Stromsammlerbeschichtung wurden folgende Anforderungen festgelegt:

- Geringe Quasiaustauschstromdichte für die Schwefel- und Polysulfidreaktionen
  - Hohe Überspannung
  - Niedrige elektrokatalytische Wirkung
- Geringe Quasiaustauschstromdichte für die Zersetzung von Elektrolytkomponenten
- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Hohe Leitfähigkeit der Schicht
- Gute Stoßkontaktierung der Trägerpartikel mit dem Stromsammler
- Stabilität (chemisch, elektrochemisch, mechanisch)
- Hohe spezifische Oberfläche
- Technisch machbarer Beschichtungsprozess der funktionalen Schicht

Die Stromsammlerbeschichtung ist elektrochemisch das Gegenteil der elektrokatalytischen Beschichtung. Sie muss eine mindestens 10- bis 100-fach geringere Quasiaustauschstromdichte (elektrokatalytische Aktivität) aufweisen als die elektrokatalytische Beschichtung, da die Reaktion sonst auf der Stromsammleroberfläche stattfindet und die elektrisch isolierenden Reaktionsprodukte den Stromsammler passivieren. Um die Stoßkontaktierung mit den funktionalisierten Partikeln zu ermöglichen, ist eine hohe spezifische Oberfläche von Vorteil.

Die Patentrecherche zeigte zu Beginn des Vorhabens eine mögliche Eignung von Chrom [13] und in Chrom eingebettete Siliciumcarbidpartikel [13] mittels elektrochemischer Dispersionsabscheidung für die Stromsammlerbeschichtung.

ii AP1b: Screening aller Zellkomponenten

Zu Beginn des Projekts wurde eine elektrochemische Testzelle mit Messapparatur mit 20 mL Elektrolytvolumen aufgebaut und getestet. Es wurden mit dem geschilderten Messaufbau Schichten und Materialien charakterisiert. Abbildung 1 (links) zeigt die verwendete Messzelle (Maßanfertigung der Fa. H. & K. Starke GmbH, Schwäbisch Hall), vollständig aufgebaut und zu Demonstrationszwecken ohne Elektrolyt. Die Standardelektrolytzusammensetzung für die Quasiaustauschstromdichte-Untersuchungen wird in Tabelle 3 angegeben.

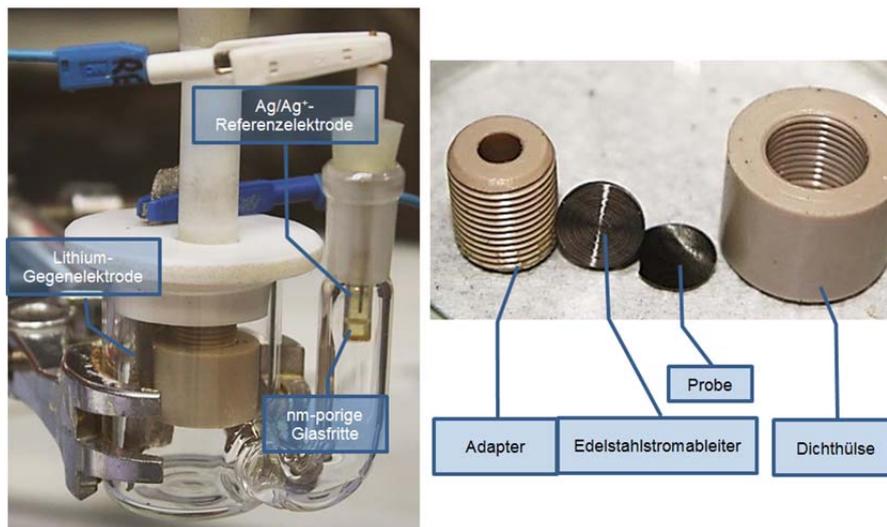


Abbildung 1: Links: Elektrochemische Messzelle mit rotierender Scheibenelektrode und auswechselbarer Elektrode. Rechts: Vorrichtung zum Auswechseln des zu vermessenden Elektrodenmaterials mit Adapter an RDE-System EDI101.

Tabelle 3: Komponenten des Elektrolyten für die Messung der Quasiaustauschstromdichte der Polysulfide, deren Funktion und Menge. TFSI: Bis-(trifluoromethane)-sulfonimide (> 99,95%, Sigma-Aldrich); DME: Dimethylether (99,8%); DOL: 1-3-Dioxolane (99,5%, Sigma-Aldrich). (LiNO<sub>3</sub> > 99,999%, Alfa Aesar; S<sub>8</sub> > 99,998%, Sigma-Aldrich)

Komponente	Menge	Funktion
Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> aus S <sub>8</sub> und Li <sub>2</sub> S	0,125 mol / L	Aktive Spezies
LiTFSI	1 mol / L	Leitsalz
LiNO <sub>3</sub>	0,75 mol / L	Passivierungsbildner
DME:DOL	50:50 vol%	Lösungsmittel

Es wurde eine rotierende Scheibenelektrode (EDI101 von Radiometer, Nagold) zum Austreiben von Gasblasen unter der Probe) für die zu testenden Kandidaten der Beschichtung des Stromsammlers und der elektrokatalytischen Beschichtung der Trägerpartikel verwendet (Abbildung 1 rechts; handgefertigt aus PEEK mit Probenaußendurchmesser von 10 mm und aktiven Flächen von 0,3761 cm<sup>2</sup> bzw. 0,3578 cm<sup>2</sup> , sowie E11.OGL.001 EDI TIP, vertrieben durch Fa. BellTech GmbH, Wesel, mit 8 mm Probenaußendurchmesser und 0,2827 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche). Als Gegenelektrode wurde metallisches Lithium<sup>1</sup> verwendet (etwa 5 cm x 2 cm x 1 cm), um die Lithiumionenkonzentration konstant zu halten (Abbildung 1 links).

In organischen, nicht-wässrigen Lösungsmitteln können keine regulären, wasserbasierten Standardreferenzelektroden verwendet werden. Mit optimierten Glasfritten (CoralPor 1000 Glass Fritts mit 7,8 nm Porengröße) und einer Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode [30], [31] (RE-7s [32] von ALS Co. Ltd, Tokyo, Japan) wurde in den ersten Experimenten ein stabiles Potential erreicht, später wurde eine Platin-Quasireferenzelektrode verwendet (es wurde nachgewiesen, dass die Referenzelektrode austauschbar ist, ohne die Aussage der Versuche zu verändern).

PEEK (Polyetheretherketon) ist chemisch sehr beständig und wurde daher als Hauptkonstruktionsmaterial ausgewählt. Die Versuche wurden in einer Handschuhkastenbox (Sylatech GmbH) unter Argonatmosphäre (Reinheit:  $p(\text{H}_2\text{O}) < 0,4$  ppm und  $p(\text{O}_2) < 0,4$  ppm) durchgeführt.

Ein validierender Test des gesamten Zellaufbaus mittels elektrochemisch sehr gut charakterisiertem Ferrocene<sup>2</sup> [33], [34]) verlief positiv (Abbildung 2). Das Zyklovoltammogramm hat die von Ferrocene bekannte Form und die Kurven höherer Umdrehungsgeschwindigkeiten zeigen den für laminare Strömung typischen sigmoidalen Verlauf. Mit der Testzelle konnten die erforderlichen elektrochemischen Messungen durchgeführt werden.

---

<sup>1</sup> Alfa-Aesar, > 99,9%

<sup>2</sup> Bis(cyclopentadienyl)-Eisen; > 98%

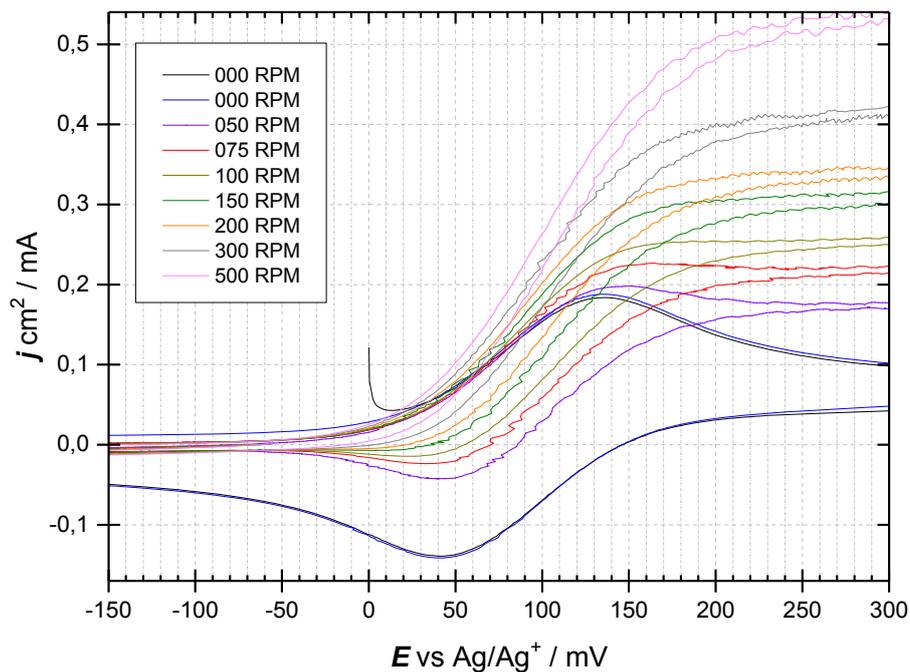


Abbildung 2: Zyklovoltammogramme von Ferrocene an Platin bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Platinscheibenelektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s. Ferrocenkonzentration: 1 mmol/L.

Tabelle 4: Materialien, die für das Screening der Elektrokatalyse und als Stromableiterkandidaten ausgewählt wurden und deren Lieferant, Herstellungsrezeptur oder -parameter.

Probe	Eigenschaften/Parameter
Al	Alfa Aesar; 0,1 mm Folie; > 99,99%; Vorbehandlung mit P3-Almecco 18 (Fa. Henkel)
C	Superior Formular BT (von HSAA) verpresst zu Tabletten (Im Labor von VMB),
Co	> 99,95%; 25 µm Folie; Alfa Aesar
Co-bath1	Ni-Substrat; (300 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup> ; 45 g/L $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>4</sup> ; 1 mL/L Natriumlaurylsulfat <sup>5</sup> ; 0,3 g/L Butindiol <sup>6</sup> ; 2,5 g/L Saccharin-Na <sup>7</sup> ); 10 min 1 A/dm <sup>2</sup> ; 60°C; 0,6 - 0,75 V
Co-bath2	Ni-Substrat; ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> 330 g/L; $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>2</sup> 42 g/L); 0,5 A/dm <sup>2</sup> ; 10 min; 60°C; 0,6 - 0,75 V

<sup>3</sup> Kobalt(II)-Sulfatheptahydrat > 98%; Fisher Chemical

<sup>4</sup> Borsäure; > 99.5%; Sigma Aldrich

<sup>5</sup> ≥ 98,5%; Sigma Aldrich

<sup>6</sup> > 99%; Fluka Chemical

<sup>7</sup> > 99%; Merck

Probe	Eigenschaften/Parameter
Co-S	(300 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup> ; 45 g/L $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>4</sup> ; 1 mL/L Natriumlaurylsulfat <sup>5</sup> ; Butindiol <sup>6</sup> 0,3 g/L; Saccharin-Na <sup>7</sup> 2,5 g/L; $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ <sup>8</sup> 75 g/L); 45 s bei 3 V, danach 1 A/dm <sup>2</sup> ; Raumtemperatur
Cr (0,8% S)	Cu-Substrat; (220 g/L Chromsäureanhydrid <sup>9</sup> ; 0,75 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>10</sup> ; 40 ml/L Hartchrombadzusatz S1); 50°C; 10 min 30 A/dm <sup>2</sup> [35]
Cr (1,5% S)	Cu-Substrat; aus Cr(III); TU Ilmenau (Martin Leimbach, Parameter unter Verschluss)
Cr (7,0% S)	TU Ilmenau (Violeta Gruia, Parameter unter Verschluss)
Cu	> 99,99%, Elektrolytkupfer
Fe	Eisen, gewalzt, entfettet und geschmirgelt
Fe-C	unlegierter Stahl, entfettet und geschmirgelt
GC	Glasartiger Kohlenstoff (Glassy Carbon); Belltech GmbH
ITO	Ni-Substrat; $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2 = 90/10$ wt-% Target; Kurt J. Lesker company, Clairton, USA 300 nm Layer; 2:50 min 200 W, Radio frequency mode; Raumtemperatur
Ni	> 99,6%; 32 µm Folie; Schlenk Metallfolien GmbH
Ni-S	(250 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>11</sup> ; 40 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>12</sup> ; 35 g/L $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>4</sup> ; 75 g/L $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ); 5 min 2 A/dm <sup>2</sup> ; 50°C
Pt	> 99,95%; C. Hafner GmbH + Co. KG
SS	Blech von VMB; 1.4305, enthält Cr und Ni; geschmirgelt
StrNi	Ni-Substrat, (200 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>11</sup> ; 20 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>12</sup> ; 30 g/L $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>4</sup> ; 50 g/L $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 10 mL/L Fluorad FC95 5%)
Ti	Reintitan (grade 1 > 99,495%); 1 mm Blech; Zapp Medical Alloys GmbH
TiN	Al-Substrat > 99,5 %; 2,5 µm TiN
Zn	aus saurem Elektrolyten, AZUR HT4 (7-8 µm) von KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG

<sup>8</sup> ≥ 99,0%; Sigma Aldrich

<sup>9</sup> Chromsäureanhydrid, analysenrein ≥99,0%, Sigma-Aldrich

<sup>10</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98%, Sigma Aldrich

<sup>11</sup> > 99,5%; Sigma Aldrich

<sup>12</sup>  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 98% (Battery Manufacturing), Sigma Aldrich

## II.1.b AP2: Entwicklung und Charakterisierung eines Katholyten auf Suspensionsbasis

### iii AP2b: Entwicklung einer elektrokatalytischen Beschichtung

Die Bewertung der katalytischen Aktivität erfolgt mittels Aufnahme chronopotentiometrischer (Stromdichte-Potential-) Kurven. Für elektrochemische Reaktionen mit Durchtritt von nur einem Elektron kann mittels Tafelgeraden die Austauschstromdichte einer Reaktion ermittelt werden. Durch die Komplexität der Schwefel- und Polysulfidreaktionen kann dieser genaue Wert für die jeweiligen Einzelreaktionen nicht ermittelt werden. Die Kurven führen ausgewertet zur „Quasiaustauschstromdichte“ des Elektrodenmaterials. Ist  $j_0^*$  größer, so ist die katalytische Aktivität für die positive Elektrodenreaktion höher und das Katalysatormaterial ist besser für den Einsatz in einer S-FLOW-Zelle geeignet.

Für die Messung der elektrochemischen Stromdichte-Potential-Kurven wurde eine Vorschubrate von 50 mV/s verwendet, da so die Tafelgeraden besonders symmetrisch verlaufen (Abbildung 3).

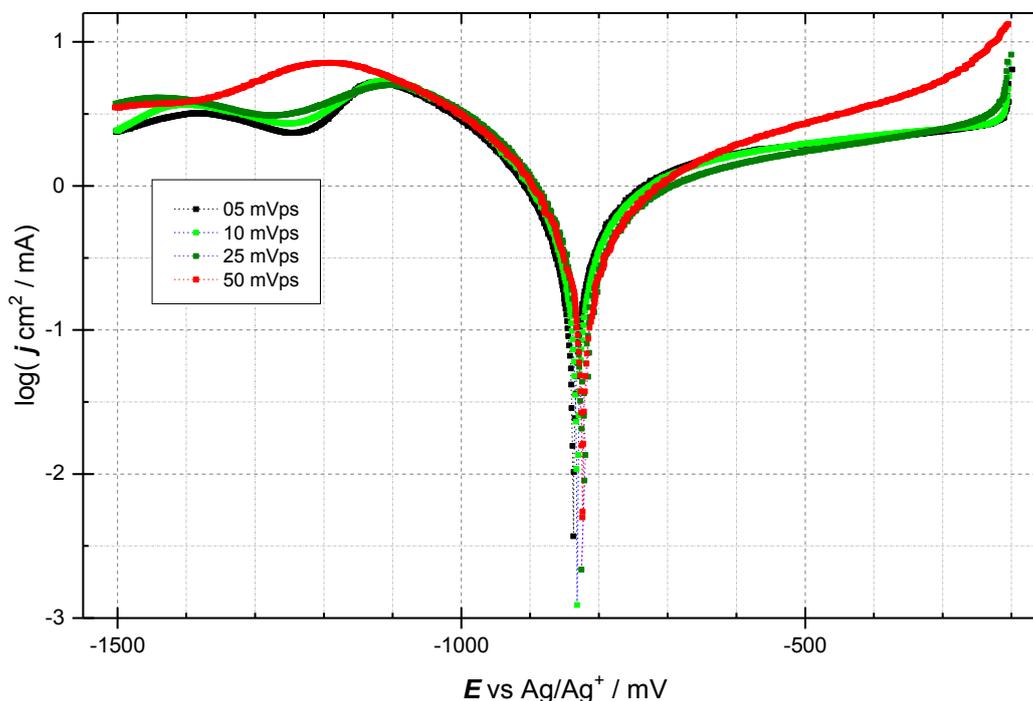


Abbildung 3: Stromdichte-Potential-Kurven zur Optimierung bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten. Nickel-Schwefel-beschichtete Elektrode ohne Drehung der Scheibenelektrode.

Mittels Anpassung der gemessenen Kurven mit der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 1) wurde eine bedeutend genauere und verlässlichere Aufbereitung der Messdaten möglich, als durch herkömmliche Tafelgeraden. Die in dieser Arbeit diskutierten „Quasiaustauschstromdichten“ ( $j_0^*$ ) sind das Resultat vollständiger Butler-Volmer-Anpassungen mit Konzentrationspolarisation, durchgeführt mit Wolfram Mathematica (Gl. 1, Abbildung 4).

$$j(E) = j_0^* \cdot \left( \frac{\exp(\beta_a \cdot (E - E_{eq})) - \exp(-\beta_a \cdot (E - E_{eq}))}{1 + \frac{j_0^* \cdot \exp(\beta_a \cdot (E - E_{eq}))}{j_{la}} - \frac{j_0^* \cdot \exp(-\beta_a \cdot (E - E_{eq}))}{j_{lc}}} \right)$$

Gleichung 1: Butler-Volmer-Gleichung mit Konzentrationspolarisation unterschiedlicher Ionen für die kathodischen und anodischen Grenzstromdichten.

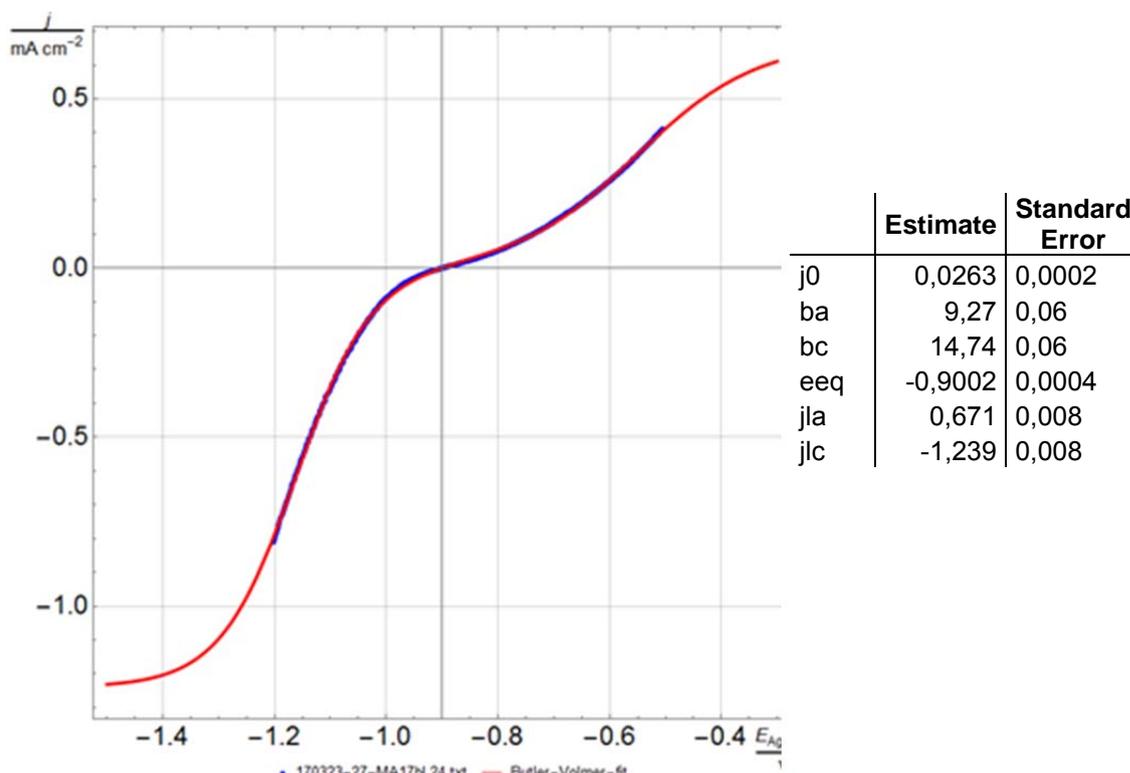


Abbildung 4: links: Gemessene Stromdichte-Potential-Kurve des Polysulfidelektrolyt an einer Kobaltelektrode (blau) und deren Anpassungsergebnis mittels Gl.1 (rot). Rechts: Ergebnistabelle und Fehler der Anpassungsparameter, unter anderem die Quasiaustauschstromdichte  $j_0^{**}$  (hier j0).

Es wurden Beschichtungen und Folien unterschiedlicher Materialien untersucht (Tabelle 5). Die ablaufenden Reaktionen weisen an den verschiedenen Materialien signifikant unterschiedliche Stromdichten auf. Ein Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von metallischem Kobalt und mit Titannitrid (TiN) überzogenem metallischem Aluminium (Abbildung 7) zeigt, dass die Elektrodenkinetik durch verschiedene Elektrodenbeschichtungen oder geschickte Materialwahl im Sinne des Projektansatzes beeinflussbar ist.

Tabelle 5: Auflistung von untersuchten Materialien und Beschichtungen, deren Quasiaustauschstromdichten ( $j_0$ ) und deren Eignung für die Elektrokatalysatorbeschichtung der dispergierten Trägerpartikel. C steht für Kohlenstoff (Superior Formular BT), GC für glasartigen Kohlenstoff, SS für rostfreien Stahl (Stainless Steel) und StrNi für strukturierte Nickelabscheidung.

Material	in mA/cm <sup>2</sup>	Eignung	Kommentar
Al	0.025	×	Chemisch passiviert innerhalb von 2-10 Zyklen
C	nicht ausgewertet	×	äußerst geringe $j_0$
Co	0.066	✓	Beschichtung <i>bath1</i> und Folie vergleichbar, hohe $j_0$ , langzeitstabil
Co-S	nicht reproduzierbar	×	Ablösung der Schicht durch Untersuchung
Cr (0,8% S)	0.067	×	Hohe Schwankungen in den Messwerten, Oberfläche wird matt
Cr (1,5% S)	0.031	×	Hohe Schwankungen in den Messwerten, $j_0$ sinkt während der Messung
Cr (7,0% S)	0.337	✓	$j_0$ sinkt während der Messung
Cu	0.884	×	Chemisch instabil, CuS und Cu <sub>2</sub> S in XRD identifiziert
Fe	0.122	×	Schlecht reproduzierbar, chemisch instabil
Fe-C	0.123	×	Chemisch instabil
GC	nicht reproduzierbar	×	Hohe Schwankungen in den Messwerten, Oberfläche wird matt
ITO	0.046	×	teuer, schlecht reproduzierbar
Ni	0.622	✓	höhere $j_0$ aber chemisch instabiler als Co
Ni-Co-S	nicht reproduzierbar	×	Schicht verliert Haftung in Elektrolyt
Ni-S	0.817	×	Geringe $j_0$ nach einigen Monaten Lagerung in Ar, Risse durch Elektrolytkontakt
Pt	0.020	×	Teuer, keine Vorteile, chemisch instabil
SS	0.052	×	$j_0$ gering, starker Anstieg während der Messung
StrNi	0.039	×	$j_0$ sinkt während der Messung, elektrochemisch instabil
Ti	nicht reproduzierbar	×	Chemisch passiviert innerhalb von 25 Zyklen
TiN	0.024	×	Sehr gut reproduzierbar, stabil, niedrige $j_0$ , Kandidat für Stromsammler
Zn	nicht reproduzierbar	×	Ohmscher Verlauf, Passivierung

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven der vermessenen Materialien. Kobalt zeigt eine der höchsten und Titannitrid-Beschichtung (TiN) eine sehr geringe  $j_0^*$ .

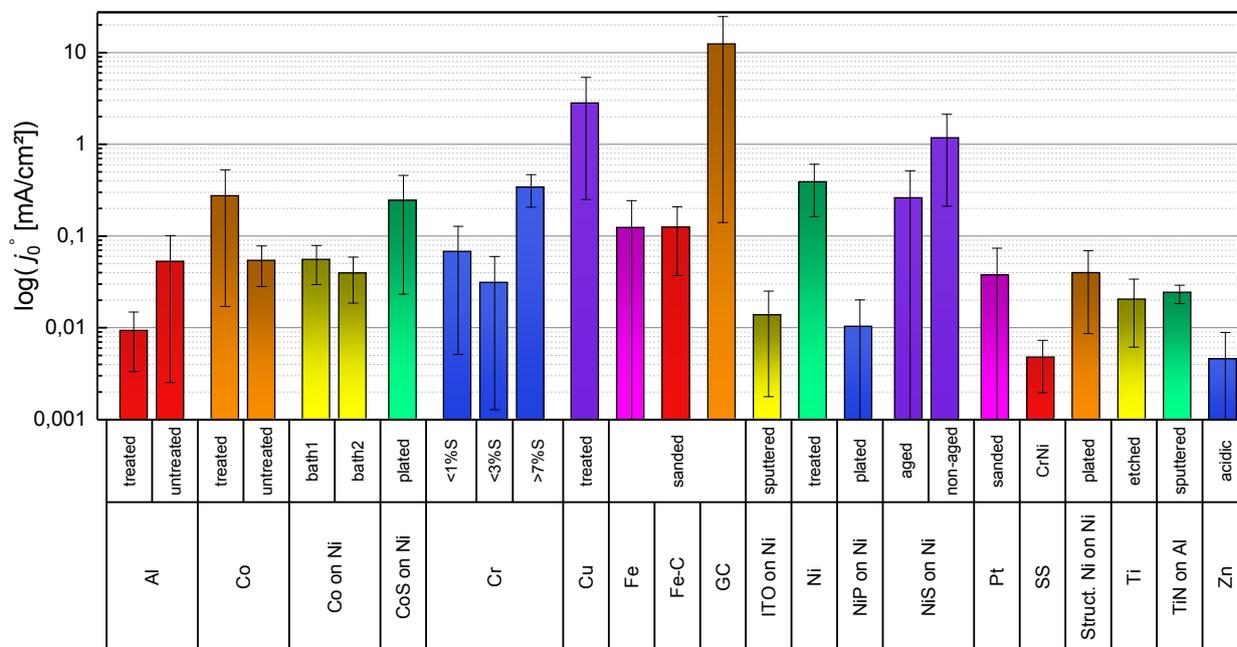


Abbildung 5: Vergleich der Quasiaustauschstromdichten der untersuchten Materialien nach 2 Durchläufen des Potentialbereichs der Stromdichte-Potential-Kurven. Die Proben werden unterschieden in ungealtert (fresh), gealtert (old) mit Vorbehandlung (treated; kathodische Entfettung; gemäß Anleitung der Fa. Schlötter [37]), ohne Vorbehandlung (untreated) und mit Papier (1000er) abgerieben (sanded).

Andere Materialien, die vergleichbare oder höhere  $j_0^*$  aufweisen, sind wegen ungenügender elektrochemischer oder mechanischer Stabilität oder der Abnahme von  $j_0^*$  nach einigen Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven ungeeignet. Beispielsweise ist Kupfer das Material mit höchstem  $j_0^*$  während der ersten  $j$ - $U$ -Kurven, erhält aber einen dunklen Überzug durch das Zyklieren und XRD-Messungen (Röntgendiffraktometer D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS) lassen als Reaktionsprodukte kupfersulfidhaltige Mischkristalle (CuS, CuS<sub>2</sub>) vermuten (Abbildung 6). Die hohe gemessene  $j_0^*$  ist somit auf Korrosion zurückzuführen, ähnliche strukturelle Veränderungen wurden auch bei Nickel, schwefelhaltiger Nickelabscheidung (Ni-S, Risse durch längeren Kontakt mit Elektrolyten) nachgewiesen. Platin, Eisen und unlegierter Stahl (Fe-C) zeigen optische Veränderungen

(dunklere Oberfläche) nach Stromdichte-Potential-Messungen und die Austauschstromdichte verändert sich.

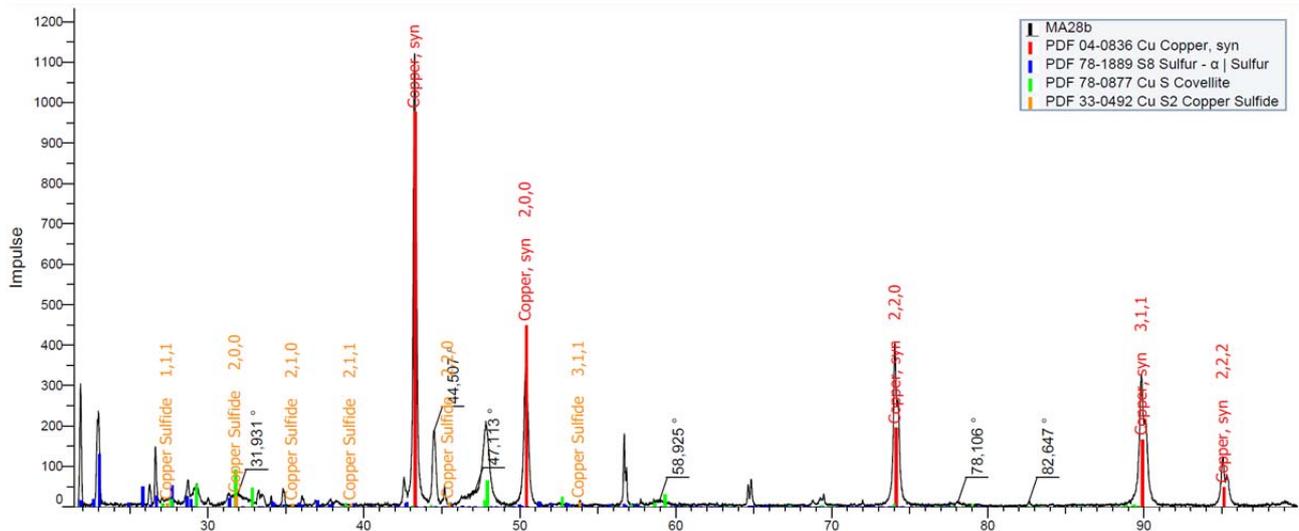


Abbildung 6: Röntgenpulverdiffraktogramm der schwarzen Substanz auf Kupfer nach 1800 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Messung.

Da die Messungen an schwefelhaltigen Kobalt- (Co-S) und Nickel-Kobalt-(Ni-Co-S)-beschichtungen, glasartigem Kohlenstoff (GC), strukturierter Nickelabscheidung (StrNi), Edelstahl (SS), Indium-Zinn-Oxid (ITO), und elektrochemischen Chrombeschichtungen bis 1,5% Schwefelgehalt keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferten, wurden diese Materialien ausgeschlossen.

Die Vermutung, dass sulfidische Materialien eine höhere katalytische Wirkung vorweisen und gleichzeitig elektrochemisch beständig sind, konnte nicht bestätigt werden. So zeigten drei verschiedene Chromschichten mit unterschiedlichem Schwefelgehalt zwischen 0,1 und 7,1 Masse-%) oder die (Ni-S- und Co-S-) Beschichtungen ungenügende elektrochemische Beständigkeit im Elektrolyten (Rissbildung an schwefelhaltiger Nickelschicht auf Watts-Nickel-Basis, mit Thioharnstoff elektrochemisch abgeschieden; schlechter reproduzierbare, schwefelhaltige Kobaltschicht, mit Thioharnstoff elektrochemisch abgeschieden).

Einige Materialien zeigten passiviertes oder ohmsches Verhalten, teils bereits im ersten Messdurchgang (Zn, C), teils bereits nach sehr wenigen (Al, Ti) und teils nach einigen Durchläufen der Stromdichte-Potential-Messungen (Chrombeschichtung mit Schwefelgehalt > 7 %).

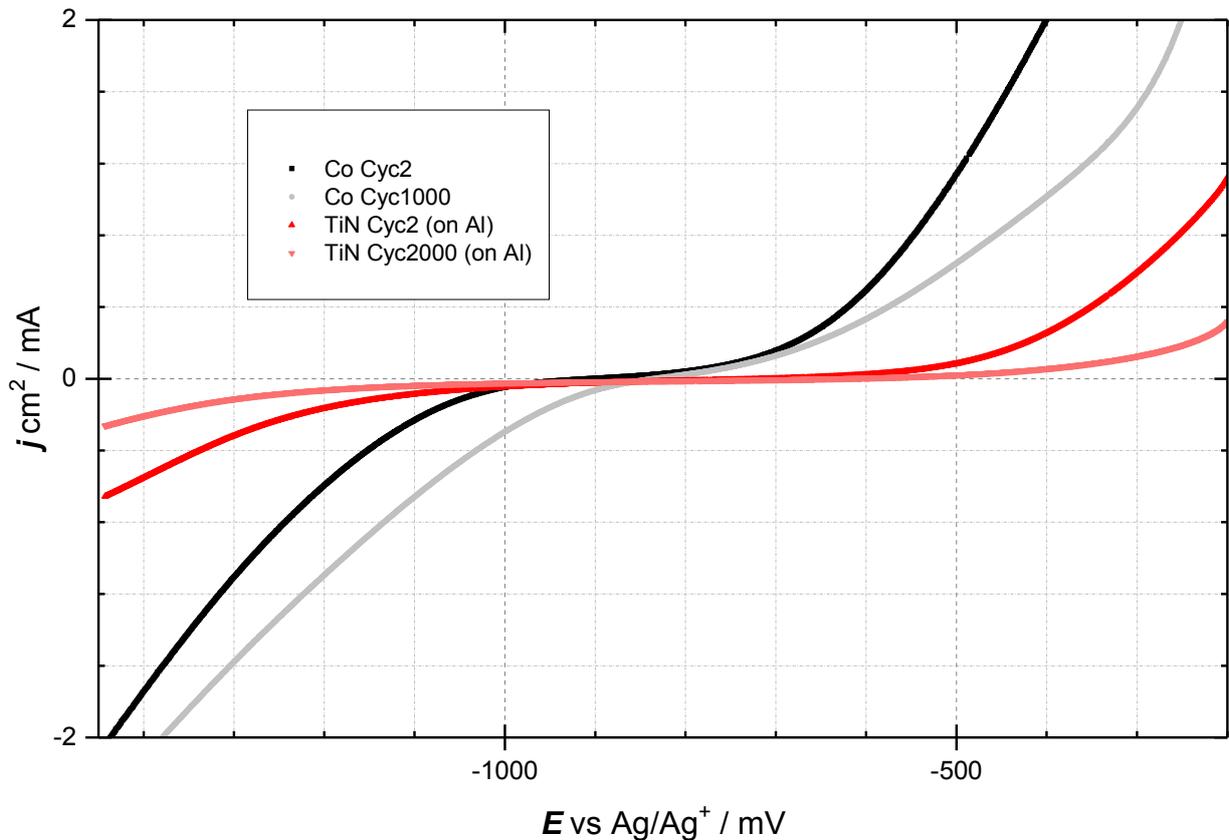


Abbildung 7: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven der für die Katalyse vorgeschlagenen Kobaltschicht (schwarz nach 2 und rot nach 1000 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurve) und der mit TiN besputterten Aluminiumfolie (rot nach 2 und hellrot nach 2000 Durchläufen).

Die Oberfläche der untersuchten Kobaltfolie veränderte sich nicht sichtbar während des Zyklisierens, wie REM-Aufnahmen (Zeiss Auriga 60 mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse der Elemente B bis U oder Gemini SEM 300) vor und nach den Stromdichte-Potential-Kurven bestätigen (Abbildung 8). Es wurden zwei verschiedene Bäder für die Kobaltbeschichtung getestet, ein Bad ohne Zusätze zeigt verbesserte Haftung und bessere Reproduzierbarkeit der  $j_0^*$ . Die Badrezeptur des einfacheren und hafteren Kobaltelektrolyten wurde der Hochschule Aalen übermittelt (Tabelle 6). Die Co-Schicht (0,0387 mA/cm<sup>2</sup>) verhielt sich ähnlich wie Co-Folie (0,05312 mA/cm<sup>2</sup>), sowohl die Elektrokatalyse als auch die Zyklenstabilität betreffend. Die TiN-Schicht zeigt eine geringere Austauschstromdichte (0,024 mA/cm<sup>2</sup>) und ist damit nicht als Elektrokatalysator-, sondern als Stromsammlermaterial interessant (vgl. Abschnitt „AP3a: Entwicklung einer Schicht mit

einer hohen Überspannung für die Schwefelhalbzelle zur Beschichtung des Stromsammlers“).

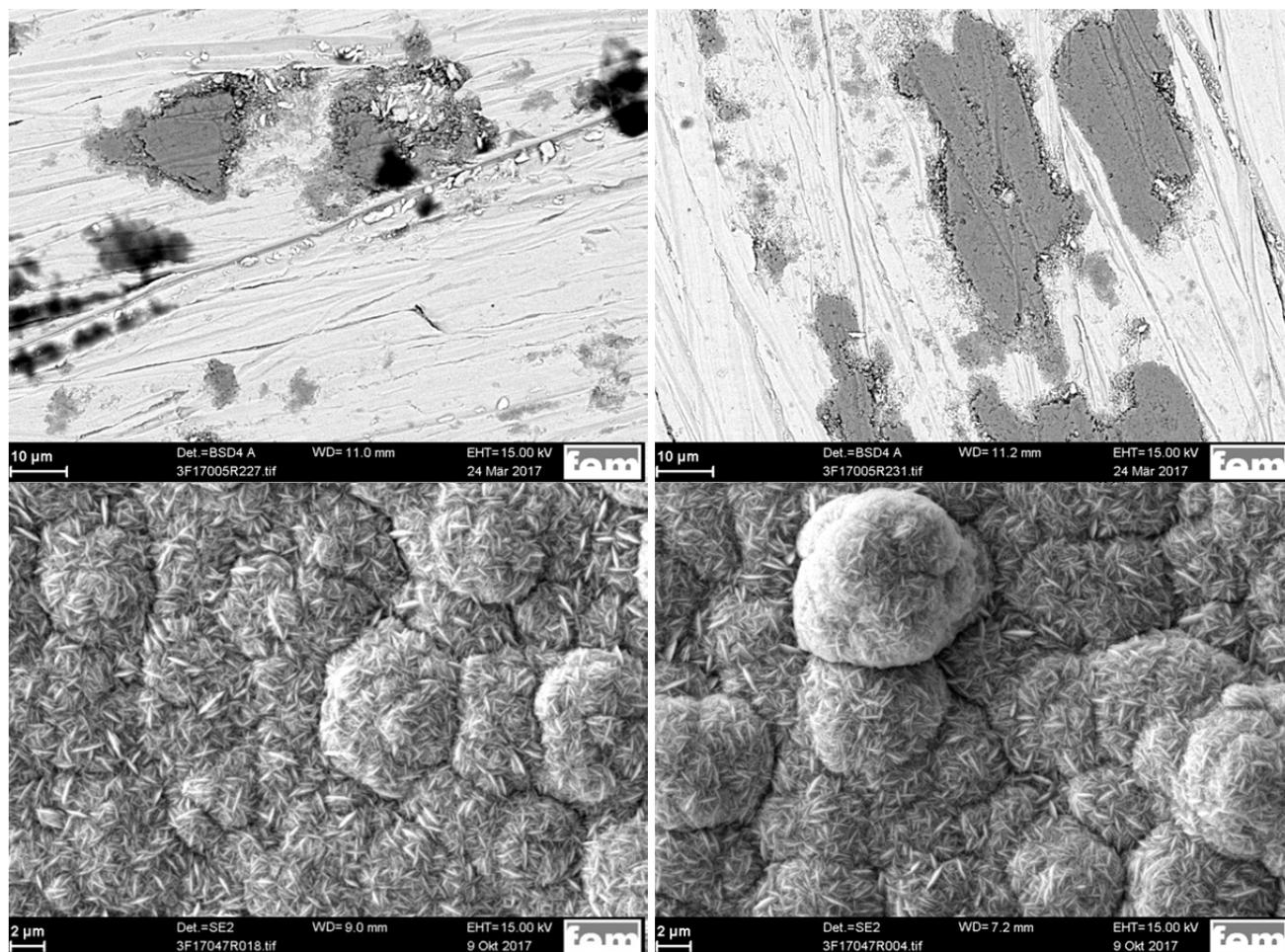


Abbildung 8: Oben: REM-Aufnahmen von elektrochemisch unbelasteter, kommerzieller Kobaltfolie (links); Nach der Aufnahme von 1500 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven in 0,125 M Li2S8-Elektrolyten (rechts). Unten: REM-Aufnahmen der elektrolytischen Kobaltbeschichtung ohne Stromdichte-Potential-Messung (direkt nach dem Beschichtungs- und Trocknungsprozess, links) und nach 8000 Stromdichte-Potential- Kurven (rechts).

Tabelle 6: Zusammensetzung und Beschichtungsparameter der ausgewählten Kobaltbeschichtung für die katalytische Beschichtung der Trägerpartikel.

Substanz / Parameter	Wert
CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O (g/L)	300
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g/L)	45
T (°C)	50-60
J (A/dm <sup>2</sup> )	0,5
t (min)	10

Die Beschichtungsparameter wurden an die HSAA übermittelt, damit wurde AP2b abgeschlossen.

An der HSAA wurden gasverdünste AlSi10Mg-Partikel porös geätzt und mit einem chemischen Kobalt-Beschichtungsverfahren bekeimt (Abschnitt AP2d). Diese Partikel wurden zum Teil zu Tabletten gepresst. Hierzu wurden die Partikel, in der Kugelmühle gemahlen<sup>13</sup> und in den Laboren von VMB mit Hilfe von VMB bei 10-15 kN zu Tabletten verpresst. Diese Tabletten konnten in der oben beschriebenen Versuchsanordnung auf ihr elektrochemisches Verhalten gegenüber Polysulfiden untersucht werden. Es wurden Tabletten aus Partikeln mit und ohne Kobaltbekeimung untersucht, um die elektrokatalytische Wirkung der Kobaltkeime direkt an den Partikeln nachzuweisen. Die Partikel mit Co zeigen höhere Stromdichten in den j-U-Kurven, als die ohne Co (Abbildung 9).

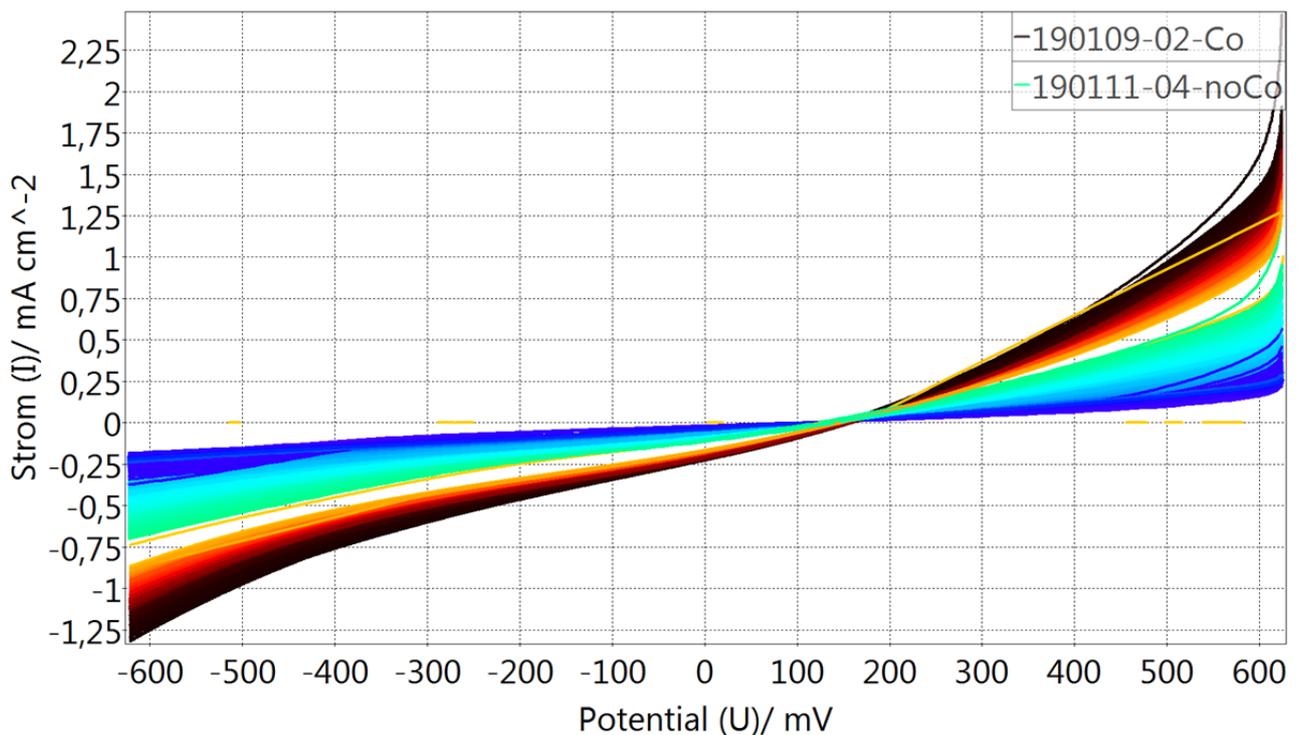


Abbildung 9: Stromdichte-Potential-Kurven von zu Tabletten gepressten Partikeln mit Kobaltbekeimung (schwarz (1. Durchlauf) bis orange (3100. Durchlauf)) und ohne Kobaltbekeimung (grün (1. Durchlauf) bis blau (7400. Durchlauf)) mit Farbveränderung pro Durchlauf. Kobalt auf den Partikeln führt zu einer bedeutenden Verringerung der Überspannung und einem geringeren Rückgang.

<sup>13</sup> Kugelmühle, Planeten Monomühle „Pulverisette 6“ von Fritsch mit Zirkonoxidmahlbecher (80mL) und – kugeln (8 Stück verwendet)

#### iv AP2d: Beladung der elektrokatalytischen Trägerpartikel mit Schwefel

Für die Bearbeitung von AP2 d), der Beladung der elektrokatalytischen Trägerpartikel, kommen zwei verschiedene Ansätze in Frage, die Beladung des Schwefels im flüssigen oder gasförmigen Zustand mittels Druck und Hitze im Laborreaktor und die elektrochemische Abscheidung des Schwefels auf die Partikel, welche von HSAA übermittelt wurden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Pulverproben, die von der HSAA zur Verfügung gestellt wurden, deren Parameter und deren Verwendung.

Name	geätzt	Co-Beschichtungszeit / min	Verwendung
KPMT006	ja	25	schwefelbeladen, an HSAA
KPMT010	ja	ohne	schwefelbeladen, REM, I-Zellen und Tabletten gepresst für j-U-Kurven
MM001	ja	25	schwefelbeladen, an HSAA
MT002	ja	25	schwefelbeladen, an VMB
MT004	ja	25	Tabletten gepresst für j-U-Kurven
MT005	ja	25	REM, schwefelbeladen, I-Zelle
MT006	ja	25	schwefelbeladen, REM, I-Zellen
MT009	ja	5	archiviert
MT010	ja	45	archiviert
NE32	nein	ohne	schwefelbeladen, REM
NE33	ja	ohne	schwefelbeladen, REM

#### 1 Elektrochemische Beladung

Durch die elektrochemische Schwefelbeschichtung der Partikel wird sichergestellt, dass vor allem aktive Zentren der Partikel mit einer dünnen Schwefelschicht beladen werden, ohne dass die Schwefelschicht zu dick und damit isolierend wirkt. Die für AP2b und AP3a verwendete Messzelle wurde auch hier eingesetzt. Statt der Konstruktion, die einen Probenwechsel ermöglicht, wurde ein Aluminiumstab mit Gewinde gefertigt, der durch Eigenrotation und zusätzlichen Einsatz eines Magnetrührers für Konvektion sorgt und die Partikel während der elektrochemischen Schwefelbeladung stoßkontaktiert. Die Beladungsversuche wurden mit geätzten und mit Kobalt bekeimten Partikeln des Versuchs Db\_Co\_39 der Hochschule Aalen durchgeführt (Abbildung 10).

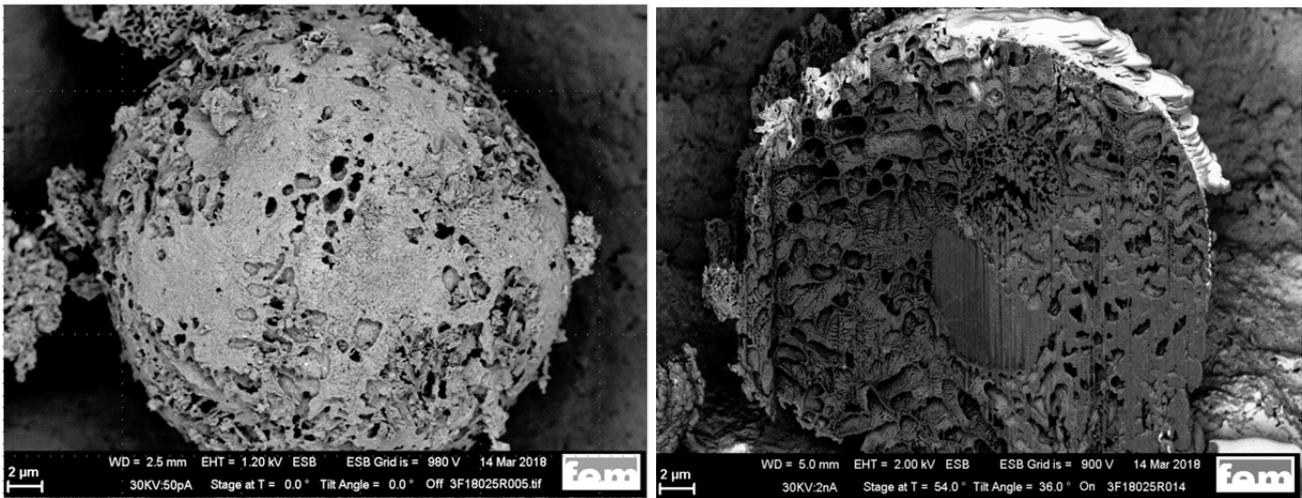


Abbildung 10: REM-Aufnahme eines kobaltbeimten Partikels der Messung Db\_Co\_39 der HSAA in der Draufsicht (links) und nach einem FIB-Schnitt (rechts). Der Partikel ist nahezu vollständig porös im  $\mu\text{m}$ -Maßstab und es verbleibt ein kleiner, ungeätzter Kern.

Die elektrochemischen Beladungsversuche (Abbildung 11) führten zu geringen Strömen und somit zu langen theoretischen Beladungszeiten und zeigten bei höherem Aufwand im Versuchsaufbau geringere Schwefelanteile in der CS-Elementaranalyse (CS-200, LECO Corporation, Saint Joseph, USA). In Abbildung 12 ist eine REM-Aufnahme eines auf elektrochemische Weise beladenen Partikels dargestellt. Die hierbei auftretende Veränderung der Oberfläche und der Porenstruktur ist aufgrund des geringen Stroms vermutlich auf eingetrockneten Elektrolyten nach der Beladung zurückzuführen und nicht auf eine tatsächliche elektrochemische Abscheidung des Schwefels in den Partikel. Die mittels CS-Analyse gemessenen Schwefelanteile betragen  $15,3 \pm 0,2\%$ , wobei auch diese Methode nicht zwischen elektrochemisch abgeschiedenem Schwefel und eingetrocknetem Polysulfidelektrolyt unterscheiden kann.

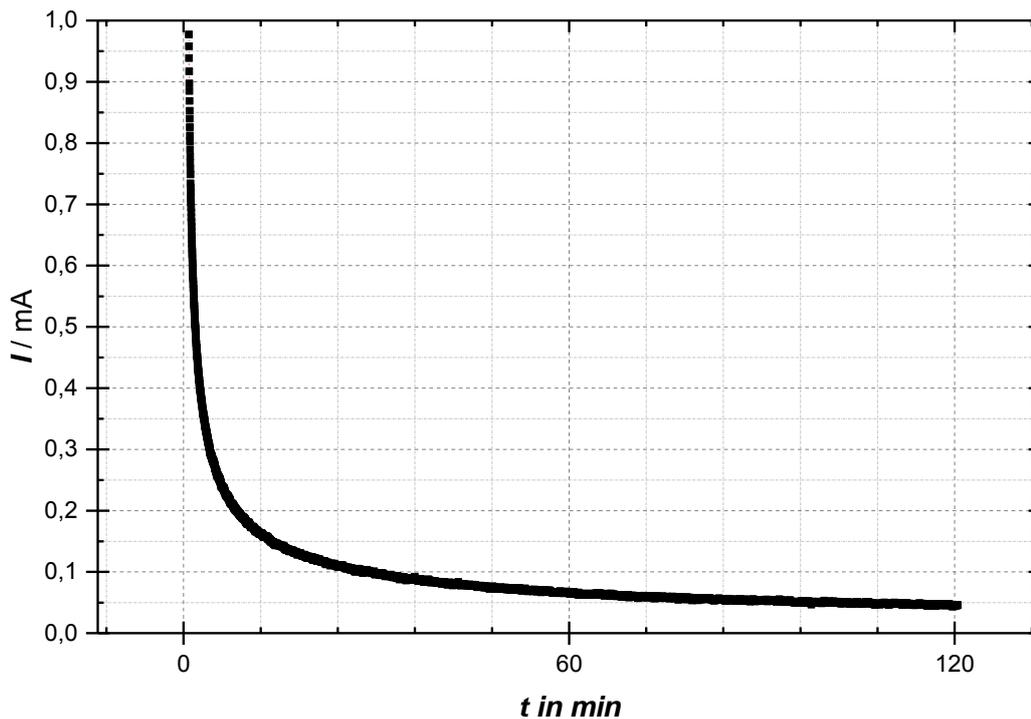


Abbildung 11: Stromverlauf eines elektrochemischen Beladungsversuchs mittels rotierenden Aluminiumzylinders als Stromsammeler. Die Messung lief über zwei Stunden. Die Messung beginnt mit hohen Beladungsströmen, dieser fällt aber schnell ab und bleibt gering. Es wurde nur eine geringe Menge Schwefel abgeschieden.

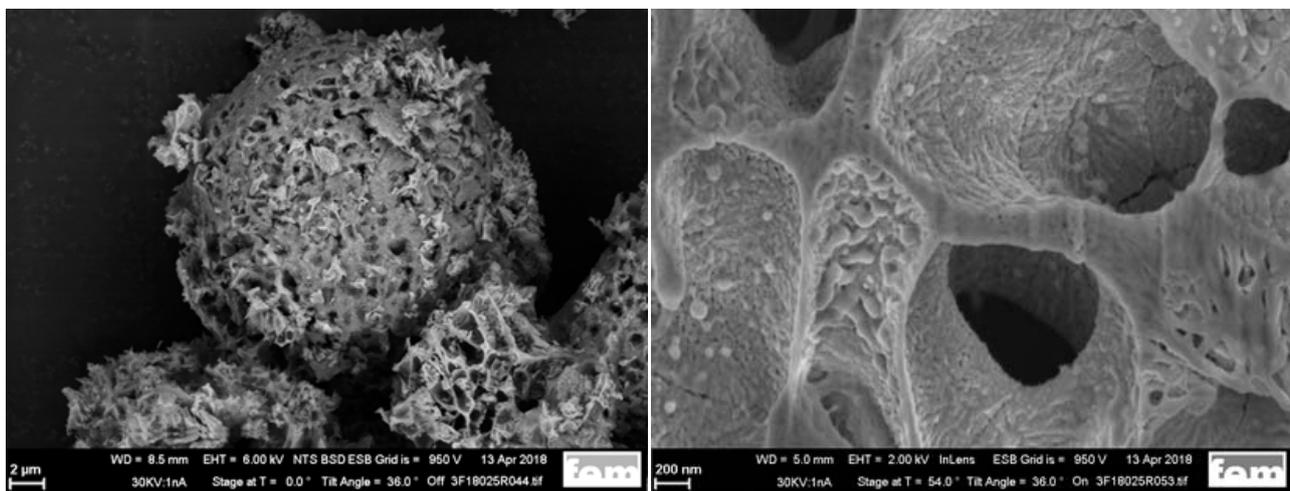


Abbildung 12: REM-Aufnahme eines elektrochemisch mit Schwefel beschichteten Partikels (NE33, Tabelle 7) in der Draufsicht (links) und nach einem FIB-Schnitt (rechts). Die Oberflächenstruktur des Partikels und in den Poren wurde verändert.

## 2 Beladung mittels Schwefelsublimation

Ein Laborreaktor (Autoklav) wurde angeschafft, um die Partikel mittels Druck und Hitze zu beladen. Es wurde eine exakte Heizansteuerung und eine Heizmanschette konstruiert (Abbildung 13). Für die Beladung wurden Partikel und Schwefel gemörsert und homogen in den Laborreaktoraufbau (Autoklaven) gegeben ( $m(S):m(\text{Partikel}) = 20 \text{ g}:1 \text{ g}$  und  $10 \text{ g}:1 \text{ g}$ ). Die Beladung der Trägerpartikel im Laborautoklaven wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $70^\circ\text{C}$  bis  $140^\circ\text{C}$  getestet. Ab  $100^\circ\text{C}$  wurde eine gute Schwefelverteilung in den Poren der Partikel erreicht, die bis  $130^\circ\text{C}$  noch leicht verbessert wurde. Nach der Temperierung über mindestens 24 Stunden wurden die teilweise verklebten Partikelagglomerate erneut gemörsert und untersucht.

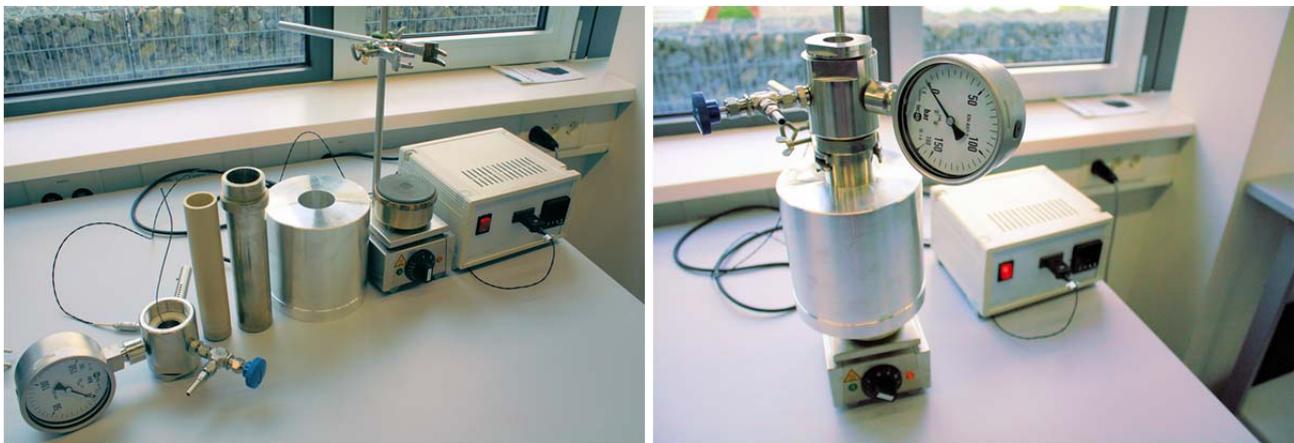


Abbildung 13: Fotografien des Labordruckreaktors und der Heizvorrichtung. Linkes Bild: Von links nach rechts: Reaktorkopf mit Auslassventil, Temperaturfühler Typ J und Manometer; Innenschutzhülse aus Polyetheretherketon; Autoklav; Heizmanschette (Aluminium); Heizplatte; Heizansteuerung mit PID-Regler. Rechtes Bild: Vollständiger Aufbau des Versuchsstands zur Beladung der Partikel mit Druck und Temperatur.

In REM-FIB-EDX-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop; Focused Ion Beam (Ionenstrahlätzen); Energiedispersive Röntgenspektroskopie) ist gut zu erkennen, dass die Co-Keime (Abbildung 14 Mitte) gut in den Poren des Partikels verteilt sind (HSAA) und der Schwefel (rechts) homogen an den Porenwänden des Partikels abgelagert wurde.

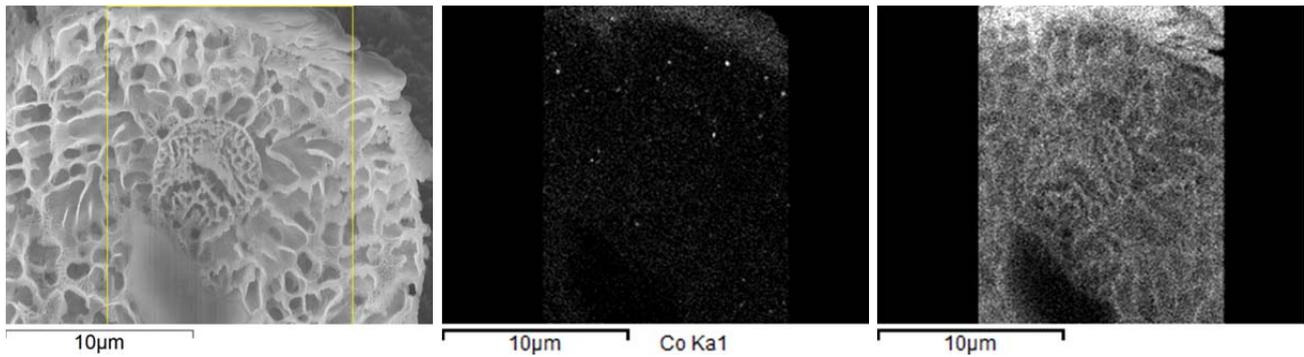


Abbildung 14: REM-Aufnahme (links) und EDX-Mappings (Mitte: Co, rechts: S) eines mittels FIB zerschnittenen Trägerpartikels (mit Co-Bekeimung (HSAA) und Hochtemperatur-Schwefelbeladung. Sowohl die Co-Bekeimung der HSAA, als auch die Schwefelbeladung des fem zeigen eine homogene Verteilung in den Poren des Trägerpartikels.

Ein Schwefelüberschuss (S:Partikel=20 g:1 g Einwaage, Schwefelanteil > 91 %) hat einen negativen Effekt auf die Pulverhomogenität. Daraufhin wurden Versuche mit einem Schwefel-Partikel-Verhältnis von S:Partikel=10 g:1 g (Schwefelanteil =  $(91 \pm 1)$  %) durchgeführt und deutlich homogenere Verteilungen erreicht. Die homogene Benetzung der Poren mit Schwefel bleibt dabei erhalten, wie sich durch weitere EDX-Messungen an mehreren Chargen beladener Partikel bestätigte.

### 3 Probentransfer

Aufgrund der einfacheren und ungiftigeren Handhabung der Apparatur, technischen Umsetzbarkeit und der besseren Ergebnisse wurde entschieden, die Druckbeladung zu verwenden. Die Versuche zur Beladung der Partikel (AP2d) und deren Charakterisierung (AP2e) sind erfolgt. Die Partner HSAA und VMB haben schwefelbeladene Partikel in ausreichender Menge erhalten.

1. MA200B8, etwa 10g
  1. Geätzte Partikel mit Co-Bekeimung: Db\_Co\_39 (HSAA)
  2. S:Partikel=20g:1g
  3. Zwei Tage bei 100 °C beladen
  4. Gemörsert
2. MA200C1, etwa 30g
  1. Geätzte Partikel mit Co-Bekeimung: MM001 (HSAA)
  2. S:Partikel=20g:1g
  3. Zwei Tage bei 130°C beladen
  4. Gemörsert

3. MA211A2, etwa 4g
  1. Geätzte Partikel mit Co-Bekeimung: KPMT006 (HSAA)
  2. S:Partikel=10g:1g
  3. Zwei Tage bei 130°C beladen
  4. Gemörsert
4. MA211A6, etwa 10g
  1. Geätzte Partikel mit Co-Bekeimung: MT002 (HSAA)
  2. S:Partikel=10g:1g
  3. Drei Tage bei 135°C beladen
  4. Gemörsert

Sollten weitere Partikel benötigt werden oder weitere Änderungen beispielsweise des Schwefelgehalts nötig sein, ist dies für Chargenmengen von bis zu 50 mL Partikelmischung realisierbar, was etwa 2 g Partikeln mit 20 g Schwefel entspricht.

*v AP2e: Charakterisierung der schwefelbeladenen Trägerpartikel in einer oberflächenfixierten Anordnung (Labor-Swagelok-Zelle)*

Es wurden aus PEEK I-Zellen konstruiert und hergestellt (Abbildung 15), um die Funktion der Partikel in einer stationären Anwendung zu testen. Als Dichtungen wurden PTFE-Dichtungen der Firma Swagelok (B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH, ArtikelNr T-12M3-1 und T-12M4-1) verwendet. Der Elektrolyt wurde nach Rezeptur der HSAA präpariert. Es wurden verschiedene Parameter in den Zellen untersucht.



*Abbildung 15: Für I-Zellen-Tests verwendete PEEK-Zelle, als Explosionsbild (oben) und zur Messzelle dicht verschraubt (unten).*

Es wurden Labor-Swagelok-Zellen mit einer einfachen Schüttung an Co-bekeimten und beladenen Partikeln vermessen. Diese Zellen waren wie folgt aufgebaut:

1. fixierter, abgedichteter Edelstahlstempel als Stromableiter
2. Lithiumfolie, 1 mm Dicke, 10 mm Durchmesser
3. Separator von FTI (Freudenberg), Versuch 33<sup>14</sup>, >12 h in Elektrolyt gequollen
4. Li-S-Batterie-Elektrolyt (DME:DOL=1:1 Volumenanteile, 1 mol/L LiTFSI, 0,75 mol/L LiNO<sub>3</sub>, keine Polysulfide; unterschiedliche Volumina pro Zelle, siehe Bildunterschriften)
5. Schüttung an beladenen Trägerpartikeln MA200B8 (Beschreibung in Abschnitt „AP2d: Beladung der elektrokatalytischen Trägerpartikel mit Schwefel“; je etwa 100 µg Partikel)
6. gefederter, abgedichteter Edelstahlstempel als Stromableiter

Die Zelle wurde mit einem Constant-Current-Constant-Voltage-(CCCV)-Programm (Ladeschlussspannung:  $U_{\max} = 2,7 \text{ V}$ ; Entladeschlussspannung:  $U_{\min} = 1,4 \text{ V}$ ) als Li-S-Batterie zyklisiert. Es wurden unterschiedliche Ströme gewählt, um die elektrokatalytische Wirkung zu charakterisieren ( $0,05 \mu\text{A} \leq I_{\text{Lad}} = I_{\text{ELA}} \leq 1 \mu\text{A}$ ). Nach einer maximalen Entlade/Ladezeit pro Halbzyklus wurde der nächste Halbzyklus begonnen.

#### 1 Schwefeleinwaage bei Beladung

Wie erläutert wurden unterschiedliche Schwefelmassen für die Beladung der Partikel verwendet. Diese unterschiedlichen Beladungen zeigten neben den visuell sichtbaren Unterschieden auch sehr unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften in den Labor-Zellen. Die Zellen mit hoher Schwefeleinwaage (10 g:0,5 g=Schwefel:Partikel) hatten eine ausgeprägte Entladekurve im ersten Zyklus, wiesen aber bedeutend schlechtere Zellcharakteristiken als mit niedrigerer Schwefeleinwaage (5 g:0,5 g) auf (Reproduzierbarkeit, Zyklenfestigkeit, Entladekapazität, Überspannung; Abbildung 15).

---

<sup>14</sup> Von FTI übersendeter Separator mit Versuchsnummer 33 (versendet am 20.07.17), alle Versuche am fem wurden mit dieser Charge durchgeführt, da ausreichend Material zur Verfügung gestellt wurde. Von Freudenberg wurden ebenfalls vorherige Proben (Versuche 3 und 30) zur Verfügung gestellt, welche technisch noch nicht so ausgereift waren wie Versuch 33 und daher archiviert wurden.

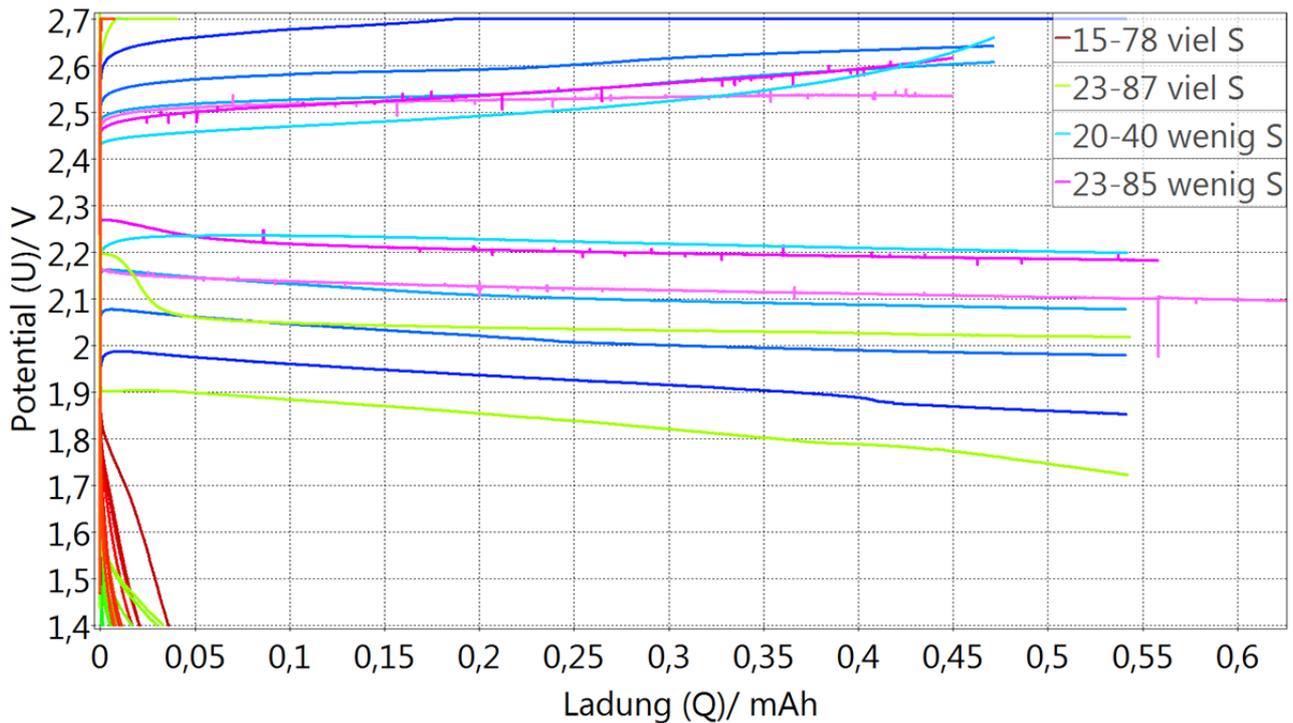


Abbildung 16: Jede fünfte Lade- und Entladekurve von Testzellen mit Partikeln, die (pro Gramm Partikel) mit 20g Schwefel (hellgrün und rotbraun) und mit 10g Schwefel (blau und violett) beladen wurden.

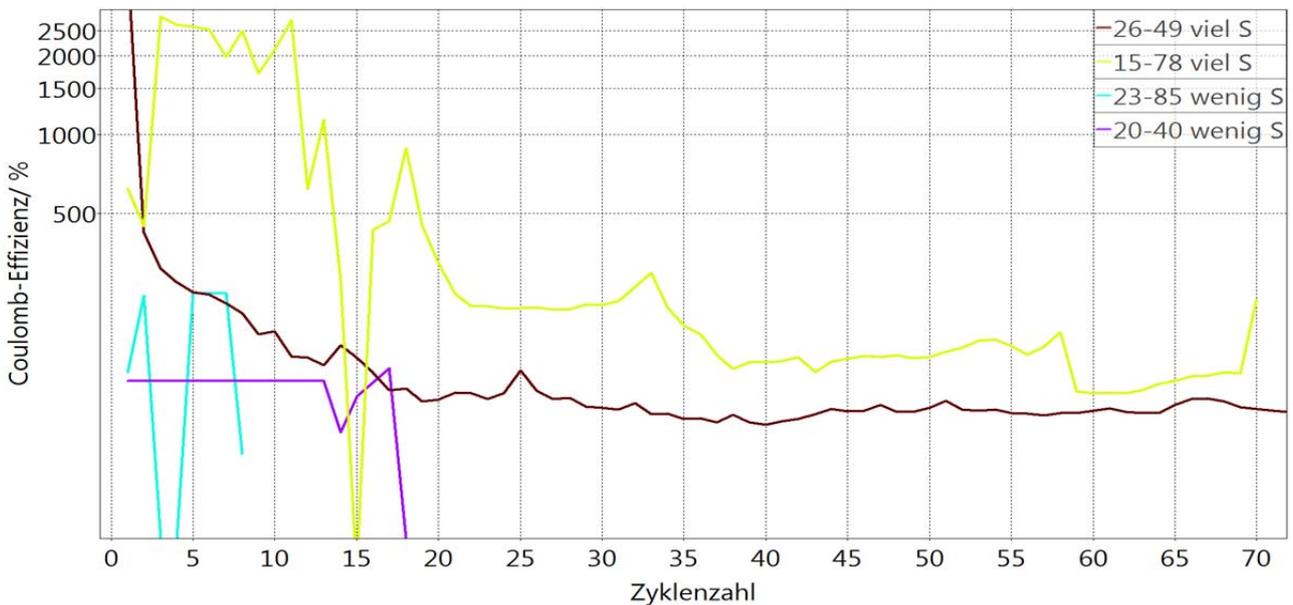


Abbildung 17: Vergleich der Coulomb-Effizienzen von I-Zellen mit höherem (10 gS / 0,5 gPartikel) und niedrigerem Schwefelgehalt (5 gS / 0,5 gPartikel). Die überhöhte Coulomb-Effizienz von deutlich über 100% bei höherem Schwefelgehalt ist vermutlich auf den Shuttlemechanismus zurückzuführen.

Die Coulomb-Effizienz der Zellen (Abbildung 16) mit geringerem Schwefelgehalt liegt bei knapp über 100%, was einer wieder aufladbaren Zelle entspricht. Die Coulomb-Effizienzen der schwefelreichen Partikel liegt weit über 100%, die Reaktion ist nicht reversibel.

Als Grund für die geringere Zyklenfestigkeit und deutlich höhere Lade- als Entladekapazität der schwefelreicheren Partikel wird der Shuttlemechanismus vermutet, bei dem der überschüssige Schwefel im Elektrolyt gelöst durch Diffusion an die Lithiumelektrode gelangt, dort mit dieser reagiert (zu sehen als ausgeprägte Ladekurve, Coulomb-Effizienz von deutlich über 100% und dem Erreichen der Zeitbegrenzung des Ladeschrittes) und die Lithiumoberfläche passiviert (dies erklärt den Kapazitätsrückgang nach wenigen Zyklen). Die optimierte Schwefeleinwaage mit 5 g/0,5 g=Schwefel/Partikel wurde somit mit I-Zellen-Versuchen bestätigt.

## 2 Elektrochemisches Verhalten mit bzw. ohne Kobaltbekeimung

Die HSAA hat Partikel (Tabelle 7) zur Verfügung gestellt, die nach dem Ätzen nicht mit Kobalt bekeimt worden waren. Eine Menge von 0,5 g dieser Partikel wurde gemäß den Ergebnissen aus Abschnitt „Beladung mittels Schwefelsublimation“ jeweils mit 5 g Schwefel beladen und in I-Zellen auf elektrochemische Unterschiede untersucht. Die höhere Überspannung der Zellen ohne Kobalt als mit Kobaltbekeimung (Abbildung 17) erbringt einen weiteren Nachweis für die elektrokatalytische Wirkung des Kobalts. Zudem nimmt die Kapazität der kobaltfreien Partikel nach geringerer Zyklenzahl ab, als die der kobalthaltigen, wenn auch die Zellen hohe Kapazitätsschwankungen aufweisen.

Die Verringerung der Überspannungen durch den Kobaltkatalysator legt nahe, dass Kobalt nicht nur in den Stromdichte-Potential-Kurven hohe Austauschstromdichten aufweist, sondern auch in einer Vollzelle als Elektrokatalysator wirkt. Darüber hinaus wurden in den Laboren von VMB Tabletten aus geätzten (HSAA), schwefelbeladenen (fem) Partikeln hergestellt. Im Vergleich zwischen Stromdichte-Potential-Kurven kobaltbekeimter (HSAA) Partikel und Partikeln ohne Kobalt lässt ein deutlicher Überspannungsunterschied erkennen (Abschnitt AP2b, Abbildung 9). Auch in diesem Experiment wird die elektrokatalytische Wirkung nachgewiesen.

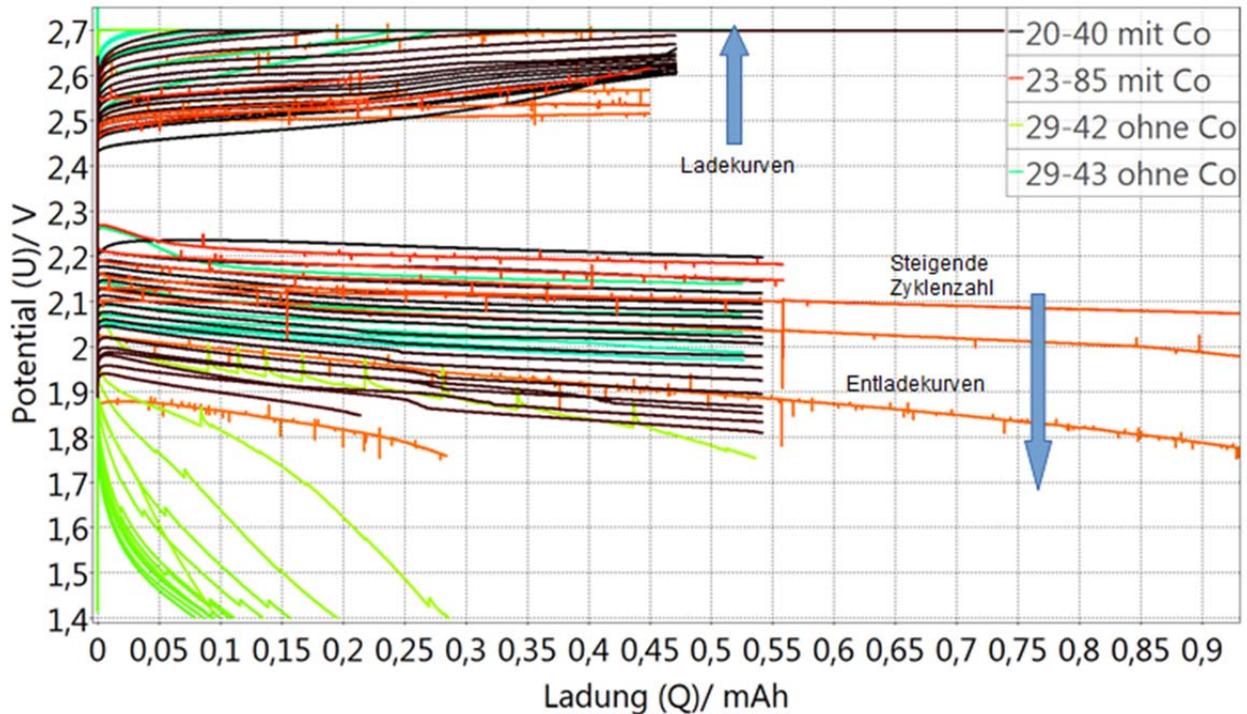


Abbildung 18: Vergleich von je zwei Zellen mit kobaltbekeimten Partikeln (braun und gelb) mit zwei Zellen unbekeimter Partikel (hellblau und violett). Der Potentialunterschied zwischen Entladung und Ladung ist bei den Zellen mit elektrokatalytischer Kobaltbekeimung geringer, als ohne Kobalt.

### 3 Separator: FTI/Celgard 2500

Die Untersuchung der Separatoren ist in Abschnitt AP4: Eignung der Separatoren von FTI für Lithium-Schwefel-Batterien (Seite 39) beschrieben.

#### II.1.c AP3: Entwicklung und Charakterisierung einer Schicht für die Stromsammeleroberfläche

##### vi AP3a: Entwicklung einer Schicht mit einer hohen Überspannung für die Schwefelhalbzellreaktion zur Beschichtung des Stromsammlers

Für den Stromsammler wird ein Material mit chemischer und elektrochemischer Stabilität und einer niedrigen  $j_0^*$  benötigt. Es wurden Beschichtungen und Folien unterschiedlicher Materialien auf ihre Quasiaustauschstromdichte untersucht. Der Unterschied der gemessenen

nen  $j_0^*$  zeigte bereits in Abschnitt AP2b, dass die Elektrodenkinetik durch verschiedene Elektrodenbeschichtungen oder geschickte Materialwahl im Sinne des Projektansatzes beeinflussbar ist. Für bessere Vergleichbarkeit wurde die Mess- und Auswertungsprozedur analog verwendet.

Abbildung 19 zeigt den Vergleich der  $j_0^*$  einiger Stromsammelkandidaten (gebeiztes Aluminium, TiN-Schicht auf Aluminium) nach unterschiedlichen Zyklenzahlen der Stromdichte-Potential-Kurven. Hierzu wird der Vergleich mit Kobalt als empfohlenes Katalysatormaterial gezogen.

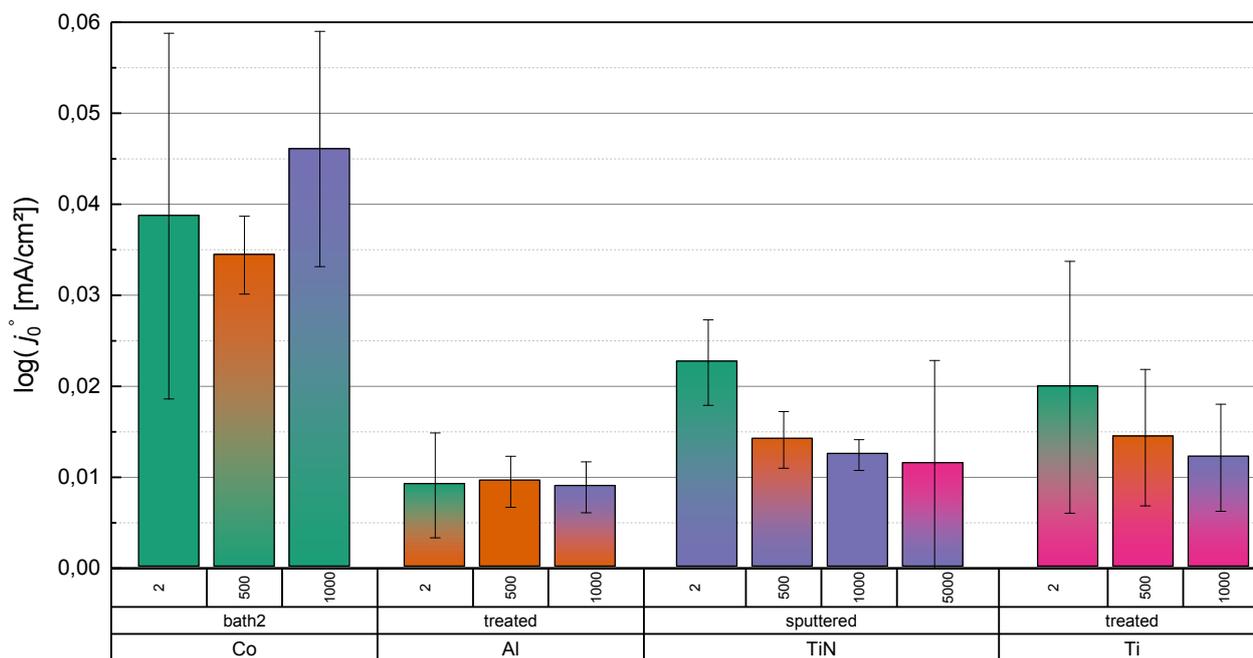


Abbildung 19: Vergleich der Materialien mit niedrigen Quasiaustauschstromdichten (Stromsammelmaterial) nach unterschiedlicher Anzahl an Durchläufen des Potentialbereichs (2, 500, 1000). Die Proben werden unterschieden in: mit Vorbehandlung (treated), ohne Vorbehandlung (untreated) Die Kobaltabscheidung wurde gemäß Tabelle 6 durchgeführt.

Es wurden verschieden legierte Stähle untersucht, da diese zunächst wegen geringer  $j_0^*$  auffielen (Abbildung 5). Die  $j_0^*$  der Stähle sind höher als die des Aluminiums. Der rostfreie Stahl mit den Legierungszusätzen Cr und Ni (rostfreier Stahl, SS) weist anfänglich eine sehr geringe  $j_0^*$  auf, die aber nach wenigen Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven stark ansteigt. Die gemessenen  $j_0^*$  des unlegierten Stahls (Fe-C;  $j_0^* = (0,122) \pm 0,086$ )  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  und des Eisens (Fe,  $j_0^* = (0,12 \pm 0,1)$ )  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ) sind im mittleren Feld der vermessenen Material-

lien und zeigen jeweils visuelle Veränderungen der Probenfarbe und –oberfläche nach der Messung. Die untersuchten Eisenmaterialien sind demnach nicht für den Einsatz als Stromsammler geeignet.

Aluminium weist auch nach einigen Messdurchläufen niedrige  $j_0^*$  auf. Die niedrigen  $j_0^*$  von Al sind allerdings auf die Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen, die als homogene Barriere die Reaktion mit den gelösten Polysulfiden verhindert. Die Oxidschicht auf Aluminium ist technisch gut bekannt, bildet sich allerdings spontan [36]–[39] aus und wirkt elektrisch isolierend. Innerhalb weniger Zyklen kann eine Veränderung der  $j$ - $U$ -Kurve von elektrokinetischem zu ohmschen Verlauf nachgewiesen werden (Abbildung 20). Obwohl Aluminium als Konstruktionsmaterial einfach verfügbar wäre und damit nicht als Beschichtung entwickelt werden muss, wäre eine Oberflächenfunktionalisierung des Aluminiums mit schützender Anodisierung geringer Schichtdicke notwendig. Die Schichtdicke der Oxidschicht müsste gering genug sein, damit keine elektrische Passivierung stattfindet, es muss aber eine homogene Barriere die Reaktion mit den gelösten Polysulfiden verhindern.

Die im Sinne des Projektansatzes entwickelte Stromsammlerbeschichtung ist eine Titanitrid (TiN)-Schicht und wurde mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD – Physical Vapour Deposition, siehe Tabelle 8) auf Aluminiumfolie und Stahlsubstraten abgeschieden. TiN ist eine in der Industrie vielfach eingesetzte Beschichtung, die sehr hart (Vickers Mikrohärte HV 0,025/10: 2350 – 2500 [8]) und gut elektrisch leitfähig ( $20 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  [40], [41]) ist. Eine solche Beschichtung zeigt eine chemisch stabile Barriere und trotzdem einen geringen elektrischen Widerstand, wie für den Stromsammler gefordert.

Tabelle 8: Beschichtungsparameter der gesputterten TiN-Beschichtung, die als Stromsammelmateriale ausgewählt wurde. Die Parameter wurden für die TiN-Beschichtung von Stahl und Aluminium mit unterschiedlichen Beschichtungszeiten und Substrattemperaturen durchgeführt

Parameter	Wert (Aluminium)	Wert (Edelstahl)
Anlage:	LH Z400 (modifiziert)	
Kathode:	Rundkathode PK75	
Target:	Ti 99,9%	
Kathodenleistung:	300 W = 6,8 W/cm <sup>2</sup>	
Abstand Target-Substrat:	ca. 4 cm	
pRest:	< 3 x 10 <sup>-5</sup> mbar	
pArbeit:	3 x 10 <sup>-3</sup> mbar	
pN2:	ca. 5 x 10 <sup>-4</sup> mbar	
TSubstrat:	200°C	300°C
tBeschichtung:	35 min	45 min

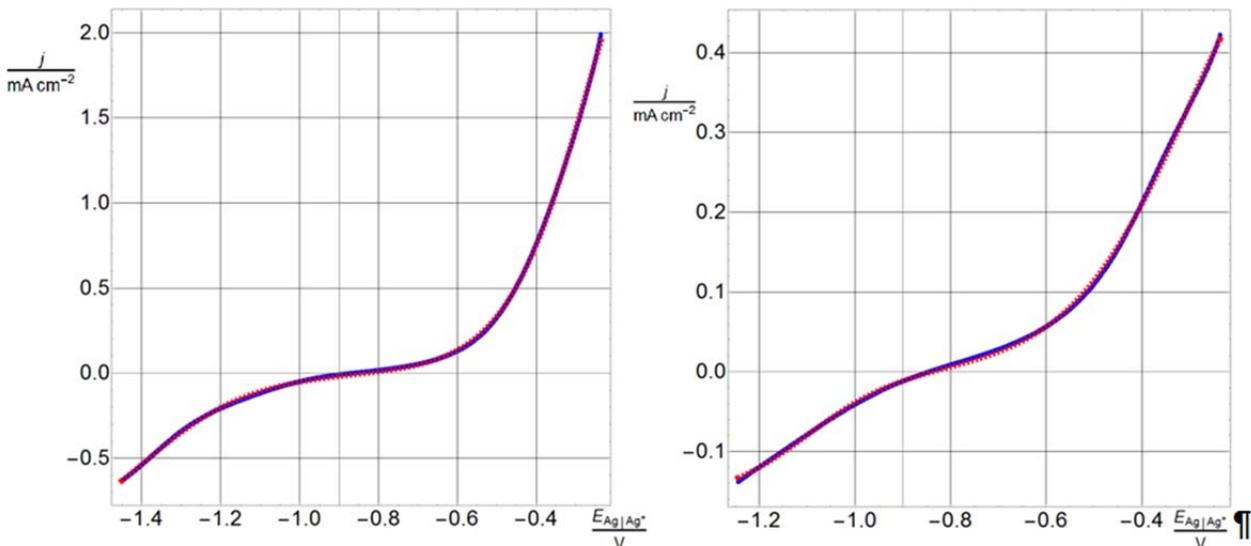


Abbildung 20: Stromdichte-Potentialkurven von Aluminium (zweiter Durchlauf links; 500. Durchlauf rechts). Mit jedem Durchlauf der Messung wird der lineare Anteil des j-U-Verlauf zunehmend größer, die erreichten Stromdichten sinken bei gleichem Überpotential ab.

Abbildung 7 (S. 22) verdeutlicht den Unterschied der Stromdichte-Potential-Kurven von Kobalt und Aluminium mit TiN-Beschichtung. Es ist erkennbar, dass bei höherer Überspannung die Reaktionsströme an Al-TiN deutlich geringer sind, als die an Kobalt, wie für den Demonstrator in diesem Projekt gefordert. Die Oberflächenmorphologie des TiN auf Aluminium bleibt nach der Messung der Stromdichte-Potential-Kurven unverändert (REM-

Aufnahmen, Abbildung 21). Dies ist auf die elektrochemische Barriere des Halbleiters zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wird die Oberfläche von metallischem Titan durch die Messung verändert (Abbildung 22).

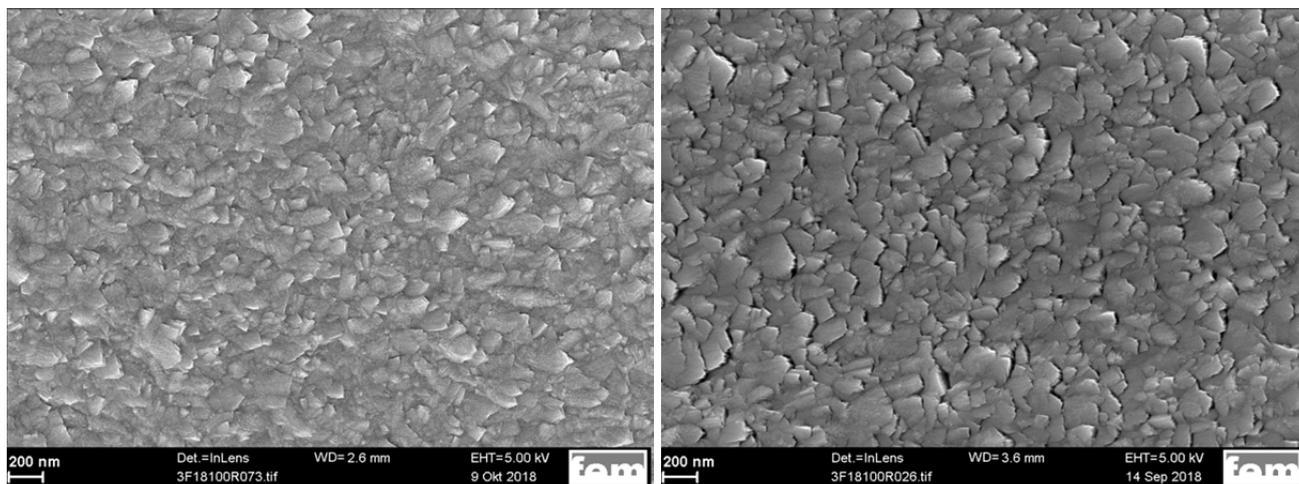


Abbildung 21: REM-Bilder von einer Titannitridoberfläche (links, unbelastet) und nach der Messung von 2500 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven (rechts).

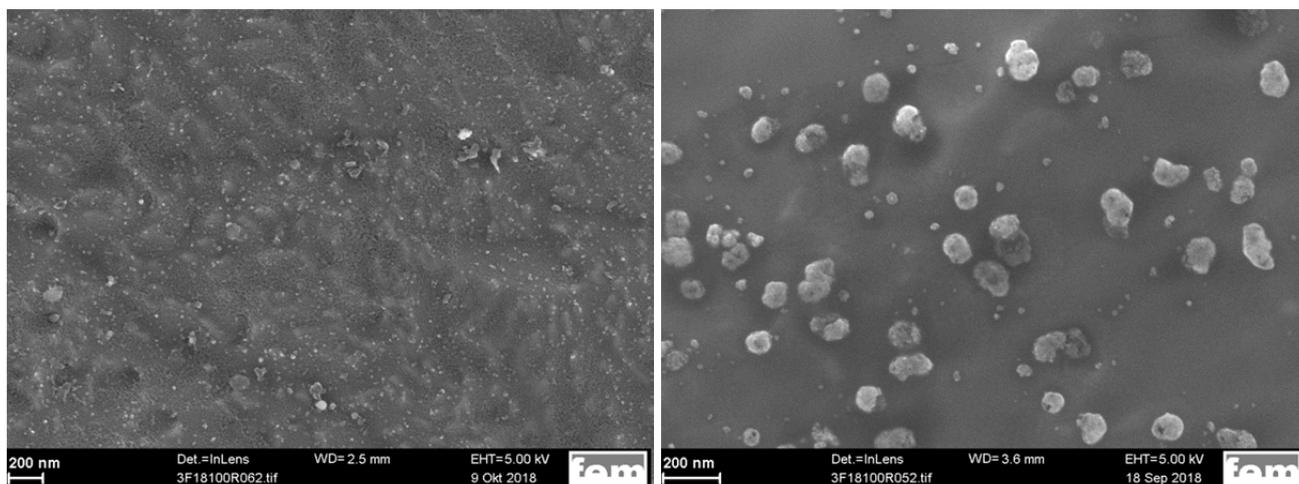


Abbildung 22: REM-Bilder von einer Titanoberfläche (links, unbelastet) und nach der Messung von 5000 Durchläufen von Stromdichte-Potential-Kurven (rechts).

VMB wurde ein TiN-Beschichteter Rührer (mit Bohrlöchern zur Verbesserung der Rühreigenschaften) aus Edelstahl zur Verfügung gestellt (Abbildung 23), welcher in dortigen Versuchen sehr gute Korrosionsbeständigkeit, gute Leitfähigkeit und Abrasionsbeständigkeit aufwies.

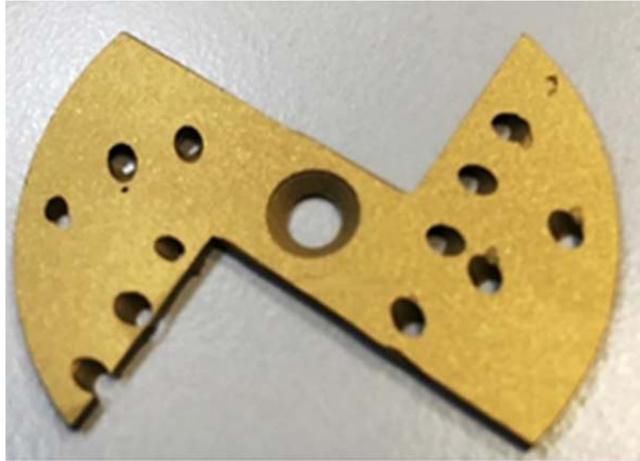


Abbildung 23: Rührscheibe für die S-FLOW-Demonstrationszelle, welche VARTA Microbattery zugesandt wurde.

#### AP4: Eignung der Separatoren von FTI für Lithium-Schwefel-Batterien

Zusätzlich zu den am fem geplanten Arbeitspaketen wurden unterstützend für das Konsortium einige Messungen für AP4 durchgeführt. Von FTI wurden Separatoren mit den Versuchsnummern 3, 30 und 33 (versendet am 20.07.17) übersandt. Alle Versuche am fem wurden mit der Charge 33 durchgeführt, da ausreichend Material zur Verfügung gestellt wurde. Die vorherigen Proben (Versuche 3 und 30), welche technisch noch nicht so ausgereift waren wie Versuch 33, wurden ohne Untersuchung archiviert.

Um die Eignung der Separatoren des Partners FTI für Lithium-Schwefel-Batterien elektrochemisch zu charakterisieren, wurden am fem I-Zellen (wie in Abschnitt „AP1b: Screening aller Zellkomponenten“ beschrieben) vermessen. Es ist ein erheblicher Unterschied zwischen den Überspannungen mit Celgard- und FTI-Separatoren erkennbar (Abbildung 24). Die mit Celgard-Separatoren vermessenen Zellen zeigen eine erheblich geringere Potentialdifferenz zwischen Lade- und Entladekurve, als die Zelle mit einer Lage Freudenberg-Separator.

Dies lässt auf einen höheren Widerstand des Freudenberg-Separators schließen. Der stark erhöhte Innenwiderstand der Zelle mit zwei FTI-Separatoren übereinander ist vermutlich auf die Dicke des Separators zurückzuführen. Der FTI-Separator ist etwa 100 µm dick, der Celgard2500-Separator 25 µm. Zudem ist eine gute Vernetzung des Polymers hilfreich, um den Polysulfid-Shuttle-Mechanismus zu unterbinden, steigert aber bei Undurchlässigkeit für LiTFSI-Leitsalz und führt somit zu einer hohen Überspannung.

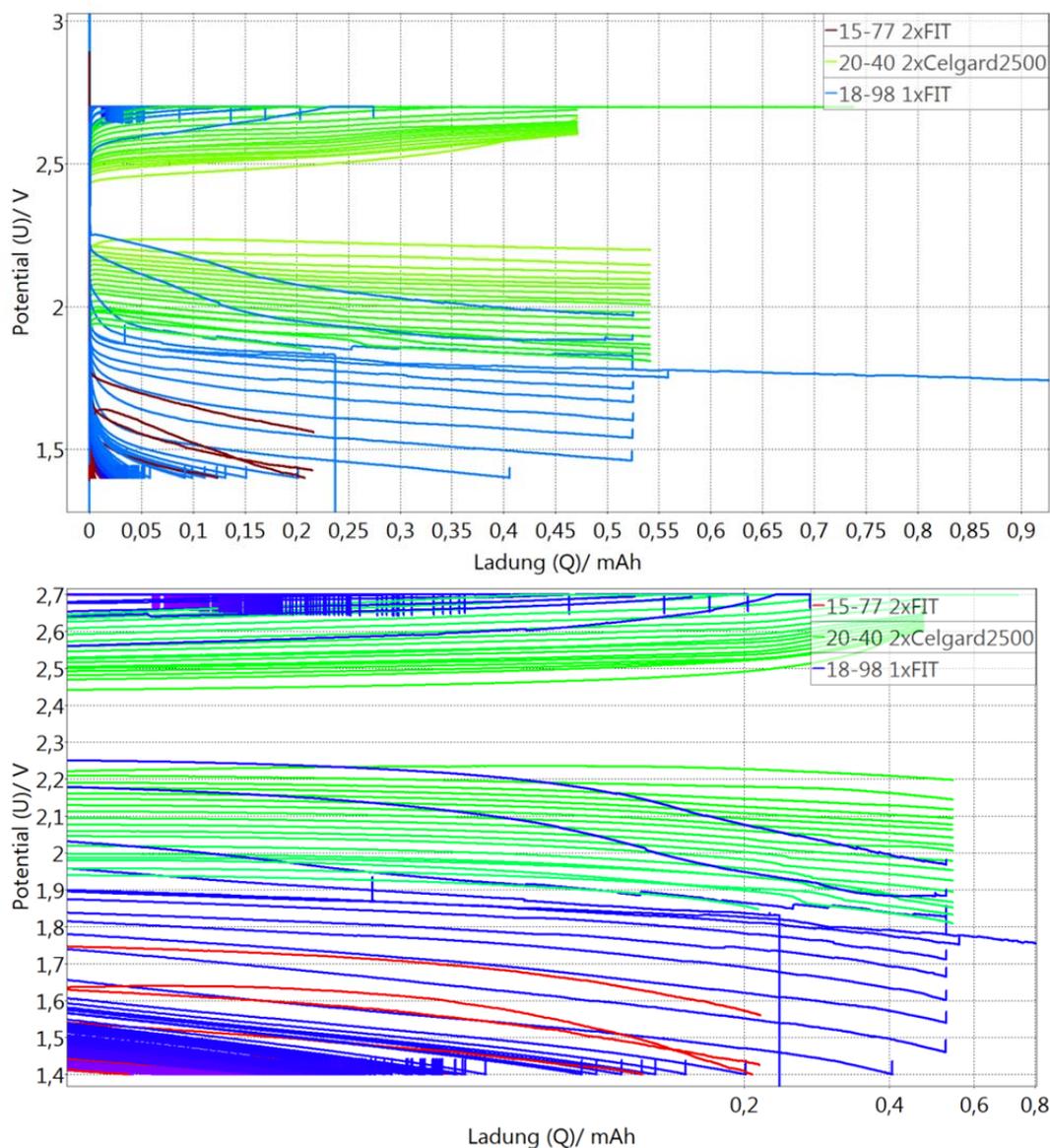


Abbildung 24: Oben: Entladekurven (untere Kurvenscharen) und Ladekurven (obere Kurvenscharen) der drei verschiedenen Zellen mit zwei Ronden (rot) und einer Ronde Freudenberg-Separator (blau) und mit zwei Ronden Celgard (grün). Sämtliche Partikel waren mit Kobalt bekeimt und mit Schwefelverhältnis 10:1=Schwefel:Partikel beladen. Unten: Wie oben, logarithmische Darstellung der Ladung, zur besseren Erkennbarkeit der Kurvenverläufe geringerer Kapazität. Zeit und Entladeschlussspannung wurden als Abbruchkriterium für Ladung und Entladung festgelegt.

In diesem Teil-Vorhaben soll ein Separator mit niedrigerer Schwefel- und Polysulfid-durchlässigkeit entwickelt werden. Die Zellen mit Freudenberg-Separatoren wiesen zwar eine geringere Initialkapazität auf, die Langlebigkeit ist bei geringerem Kapazitätsverlust aber deutlich besser (Abbildung 25).

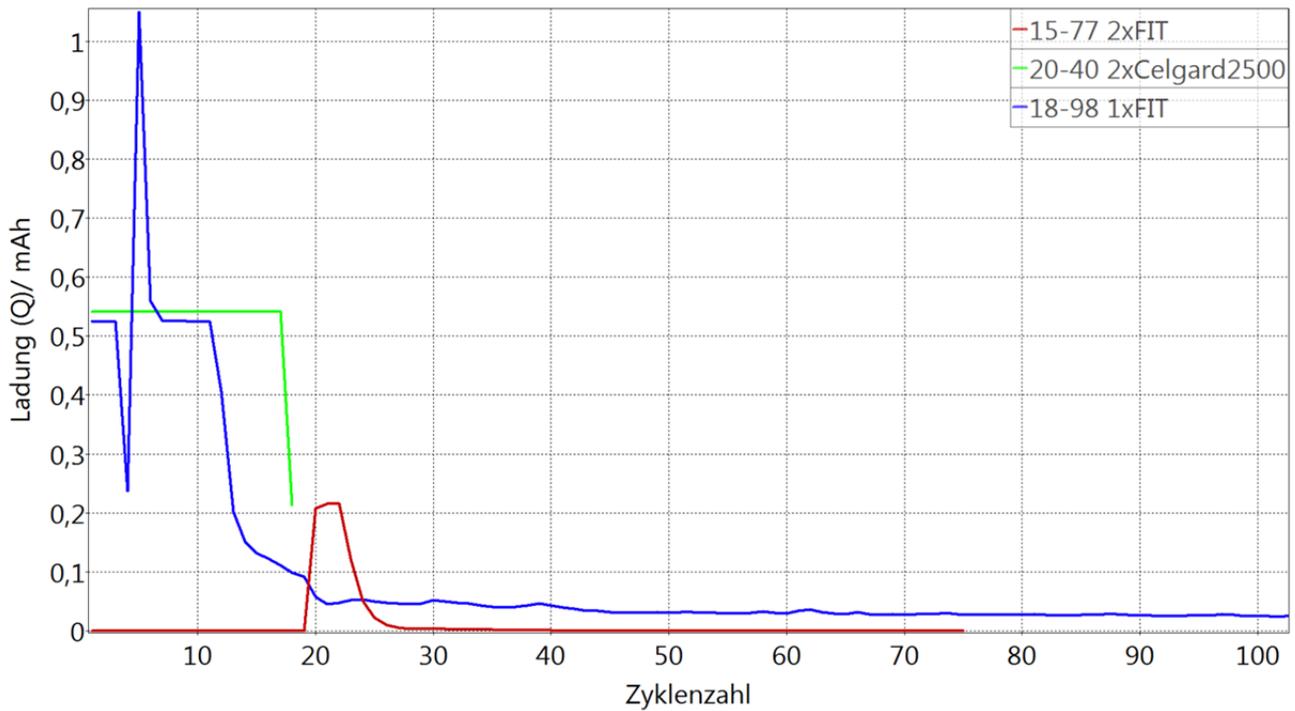


Abbildung 25: Entladekapazität von Zellen mit Freudenberg-Separator (rot: zwei Ronden; blau: eine Ronde) und Celgard2500 (grün) gegen die Zyklenzahl. Die Kapazität der Celgard-Zelle ist zwar zunächst höher, nimmt aber nach weniger als 20 Zyklen stark ab.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Separatoren und der Lithiumoberfläche nach dem Zyklisieren der Zelle wird die Barrierschutzwirkung der Separatoren verglichen. Nach dem Zyklisieren zeigen sich einige wenige Schwefelkristalle auf der lithiumzugewandten Seite des FTI-Separators (Abbildung 26, links oben). Auf der Lithiumoberfläche ist das eingedrückte Negativ der Separatorfasern zu erkennen. An einigen Faserberührungspunkten hat eine Reaktion mit schwefelhaltigem Elektrolyt eingesetzt und die Lithiumoberfläche beschädigt (rechts oben). An den hellen Flecken wurde Schwefel in EDX-Spektren (links unten) nachgewiesen. Die dunkle Oberfläche zwischen diesen hellen Flecken ist die Lithiumoberfläche ohne größere Mengen an anderen Elementen. Die Schutzwirkung des FTI-Separators funktioniert demnach mit Ausnahme einiger polysulfiddurchlässiger Kanäle.

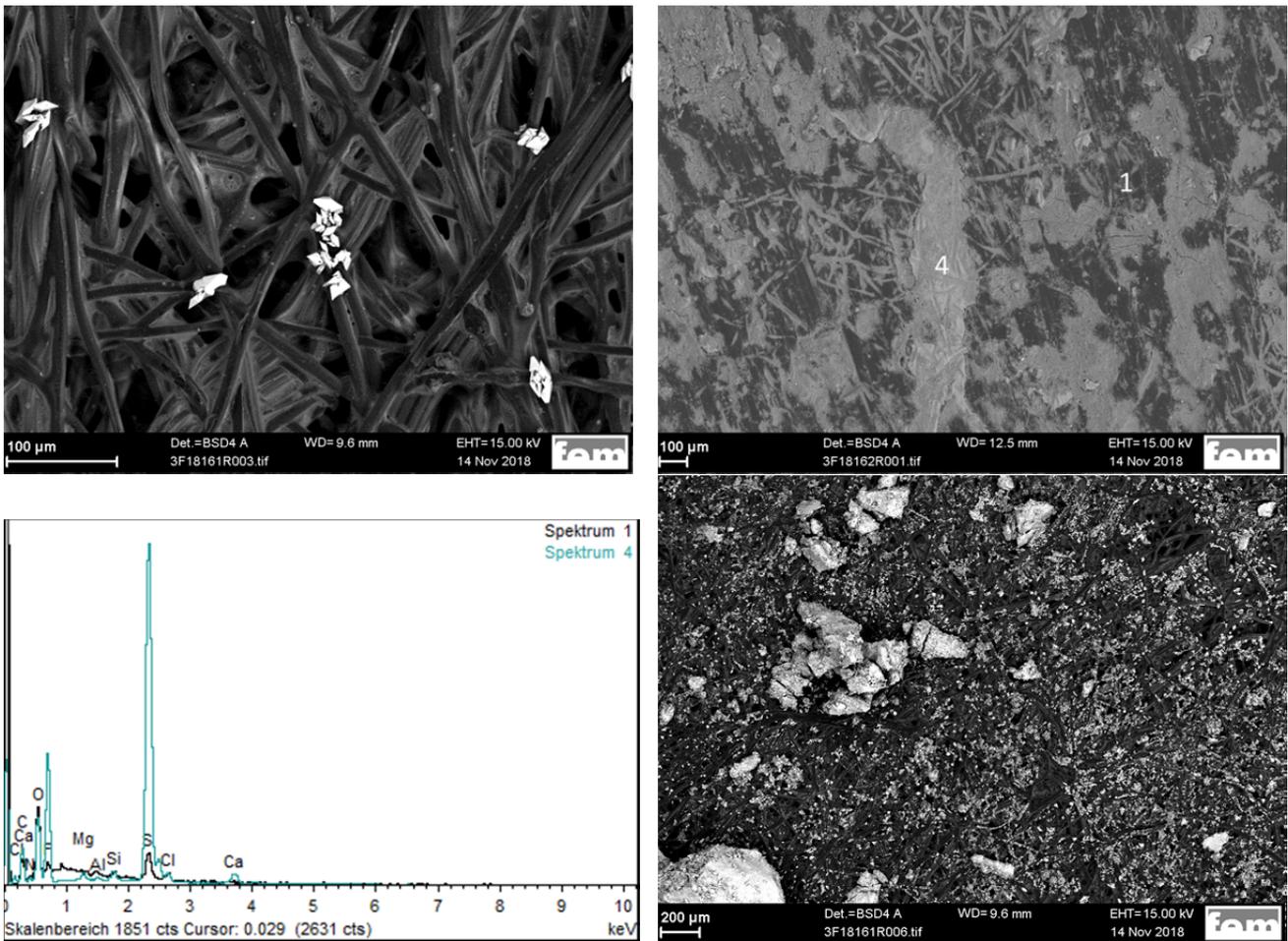


Abbildung 26: Freudenberg-Separator lithiumseitig (links oben) mit leichten Schwefelablagerungen (helle Kristalle). Lithiumoberfläche, die in der Zelle mit dem Freudenberg-Separator in Kontakt war (rechts oben), EDX-Aufnahmen von dieser Lithiumoberfläche (links unten). Separator auf der partikelzugewandten Seite (rechts unten) mit Schwefelkristallen unterschiedlicher Größe und S-FLOW-Partikeln.

Die Schutzwirkung des Celgard 2500-Separators ist deutlich geringer einzuschätzen. Abbildung 27 zeigt große Mengen an Schwefelkristallen auf dem Separator (oben und mittig stark vergrößert) und starke Oberflächenveränderungen durch Lithiumreaktion mit schwefelhaltigen Reaktionsprodukten.

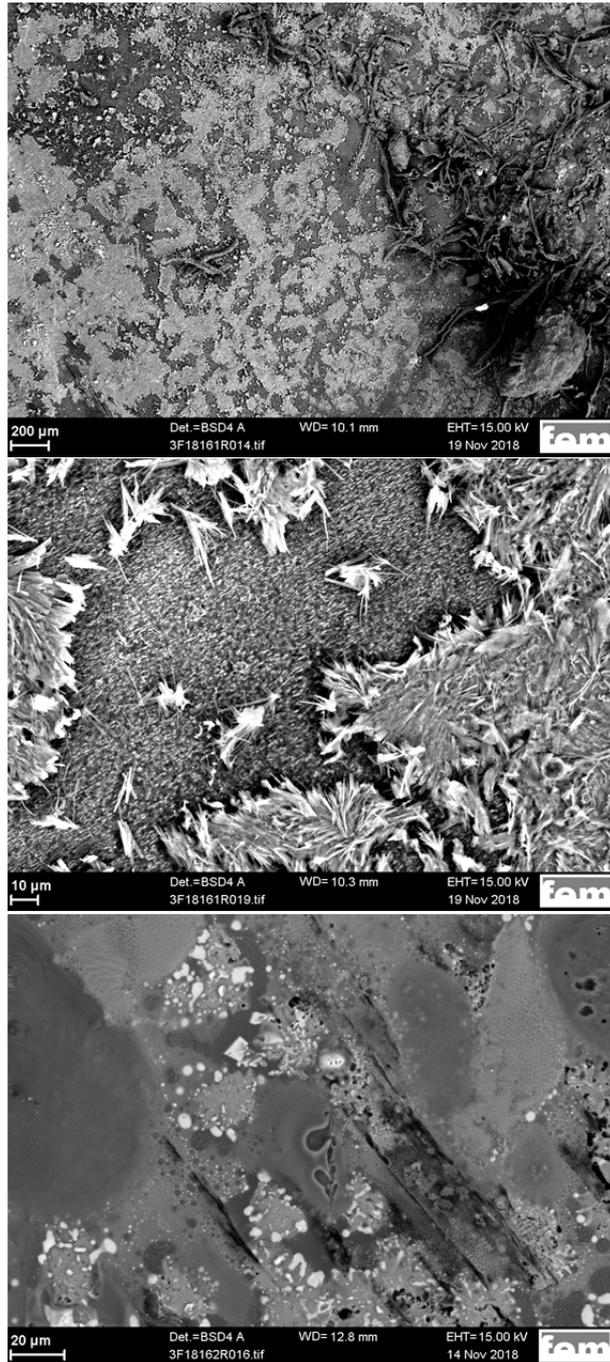


Abbildung 27: Oben: Celgard2500-Separator nach der Zyklisierung (lithiumseitig).  
Mitte: Starke Vergrößerung. Unten: Stark veränderte Lithiumoberfläche nach  
Zyklisierung mit Celgard2500.

Zusammengefasst ist die Schutzwirkung des getesteten Freudenberg-Separators funktional, der Innenwiderstand ist in einer Laborzelle bislang optimierungsbedürftig. Die Ergebnisse wurden FTI zur Verfügung gestellt. Daraufhin ist bei FTI geplant, Separatoren mit deutlich geringeren Dicken zu realisieren (zunächst 50  $\mu\text{m}$ , später 30  $\mu\text{m}$ ). Zudem soll

getestet werden, ob bei geringerer Vernetzung einen geringeren Innenwiderstand bei akzeptabler Polysulfiddurchlässigkeit ermöglicht.

#### II.1.d AP5+6: Postmortem-Untersuchungen der Proben von VMB

Zusätzlich zu den am fem geplanten Arbeitspaketen wurden unterstützend für das Konsortium folgende Untersuchungen für AP5/6 durchgeführt. Nach der Untersuchung der ersten S-FLOW-Zelle durch VMB (VMB Microbatteries) wurden dem *fem* für die Untersuchung des Zellversagens Proben zugesandt, die aus VMB Zelle 1 hervorgingen. Die Untersuchung der Proben wird unten erläutert.

##### *vii Proben*

Die Proben waren im Einzelnen:

- Reste der Lithiummetallelektrode (VMB, SFLOW)
- Separator (VMB/Projekt MEET)
- Separator (FTI/Projekt SFLOW)
- Trägerpartikel (HSAA, SFLOW)
- Rührer bzw. der Stromableiter (VMB, SFLOW)

##### *viii Untersuchungen*

Mit den Proben wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

- SOP 7-REM-4 (2016-10) Nachweis der Elemente B bis U mittels Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse mit dem „Gemini 300“
- XRD: Qualitative Bestimmung des Phasenbestandes mit Röntgendiffraktometrie (D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS) in Bragg-Brentano-Geometrie, Abgleich der Reflexe mit der ICDD-PDF-2 Datenbank.

## ix Charakterisierungen

### 1 Negative Elektrode

Das grünlich-graue Pulver wurde mittels REM (Rasterelektronenmikroskopie, Abbildung 28), EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) und XRD (Röntgendiffraktometrie, Abbildung 29) untersucht.

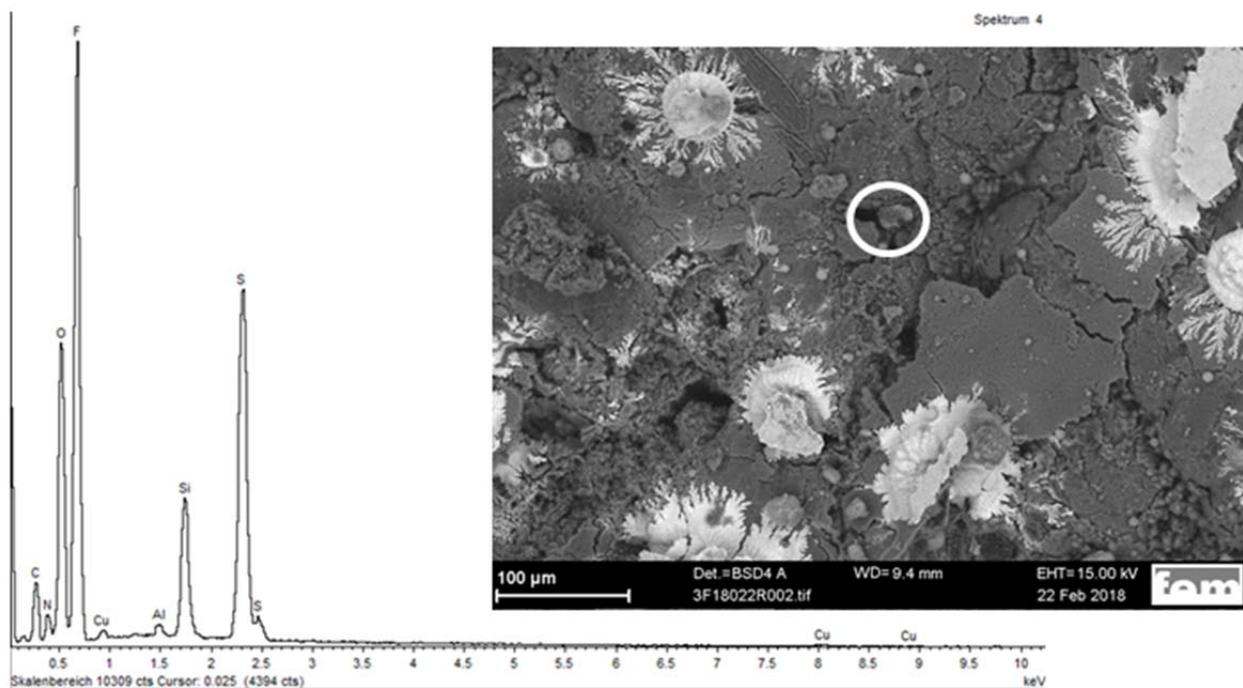


Abbildung 28: REM-Aufnahme der Lithiumelektrodenüberreste (rechts oben). Es sind Fremdkristalle erkennbar (hell). EDX-Analysen, die an der weiß gekennzeichneten Stelle durchgeführt wurden (unten).

In den Resten der Lithiumelektrode befinden sich auch die Trägerpartikel der positiven Elektrode in größerer Menge (Abbildung 30). Sollten diese bereits während des Zellbetriebs mit Lithium in Kontakt gekommen sein, ist dies vermutlich der Grund für das Versagen der Zelle (interner Kurzschluss).

Um die Phasenbestandteile des Pulvers aufzuschlüsseln, wurden zudem XRD-Messungen (Abbildung 30) durchgeführt (Röntgendiffraktometer D8 Discover Da Vinci von Bruker AXS). Die Proben wurden in einem Achatmörser aufgemahlen und das Pulver auf Si-Einkristallprobenträger mit Schliiffett präpariert.

(Coupled TwoTheta/Theta)

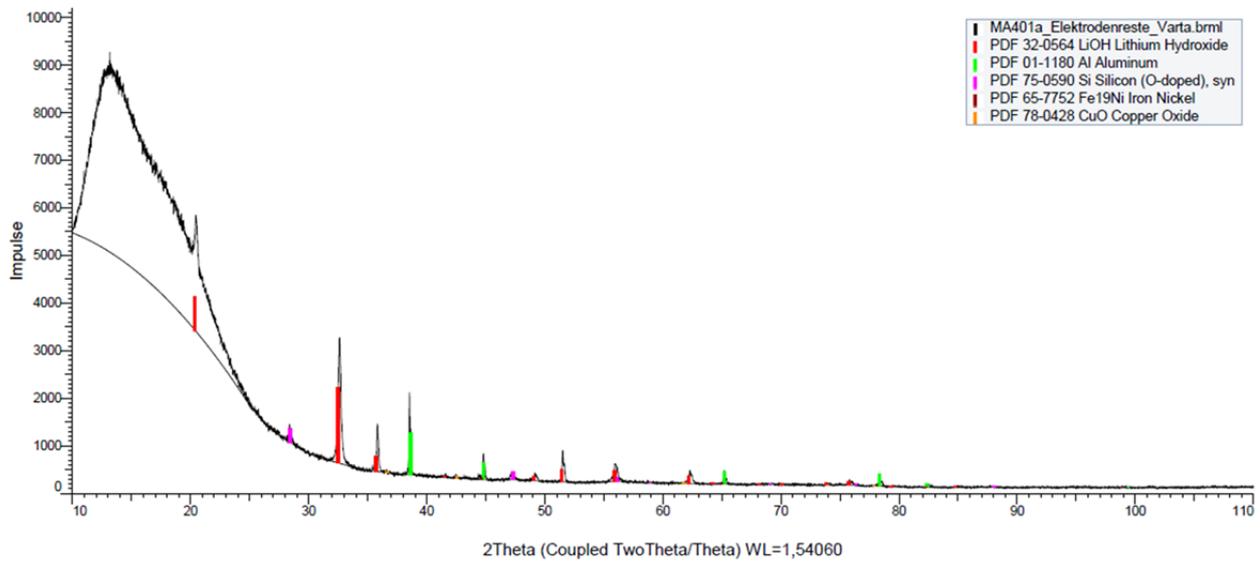


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm der Lithiumelektrodenreste. Die farbigen Markierungen zeigen die Zuordnung der Phasen zu den Reflexen des Diffraktogramms. Die grünliche Farbe des Lithiumrests entsteht durch Kupferoxid (CuO). Der Lithiumhydroxidanteil ist hoch.

(Coupled TwoTheta/Theta)

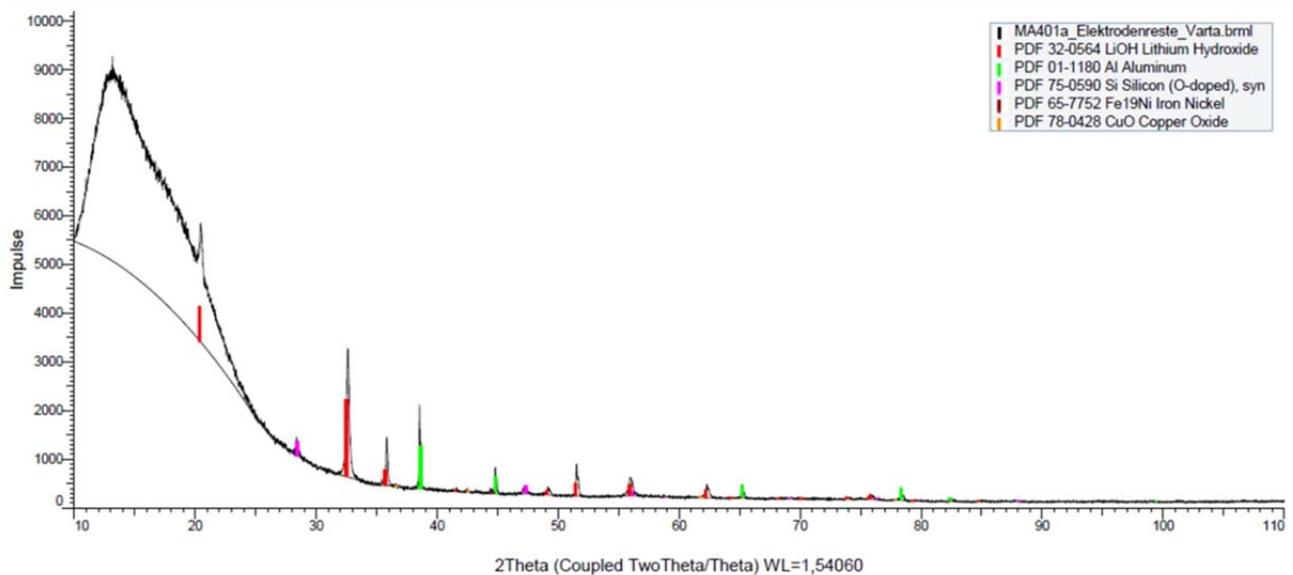


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramm der Lithiumelektrodenreste. Die farbigen Markierungen zeigen die Zuordnung der Phasen zu den Reflexen des Diffraktogramms. Die grünliche Farbe des Lithiumrests entsteht durch Kupferoxid (CuO). Der Lithiumhydroxidanteil ist hoch. Es ist ein hoher Anteil an Aluminium sowie Silizium detektierbar, vermutlich wegen der Trägerpartikel.

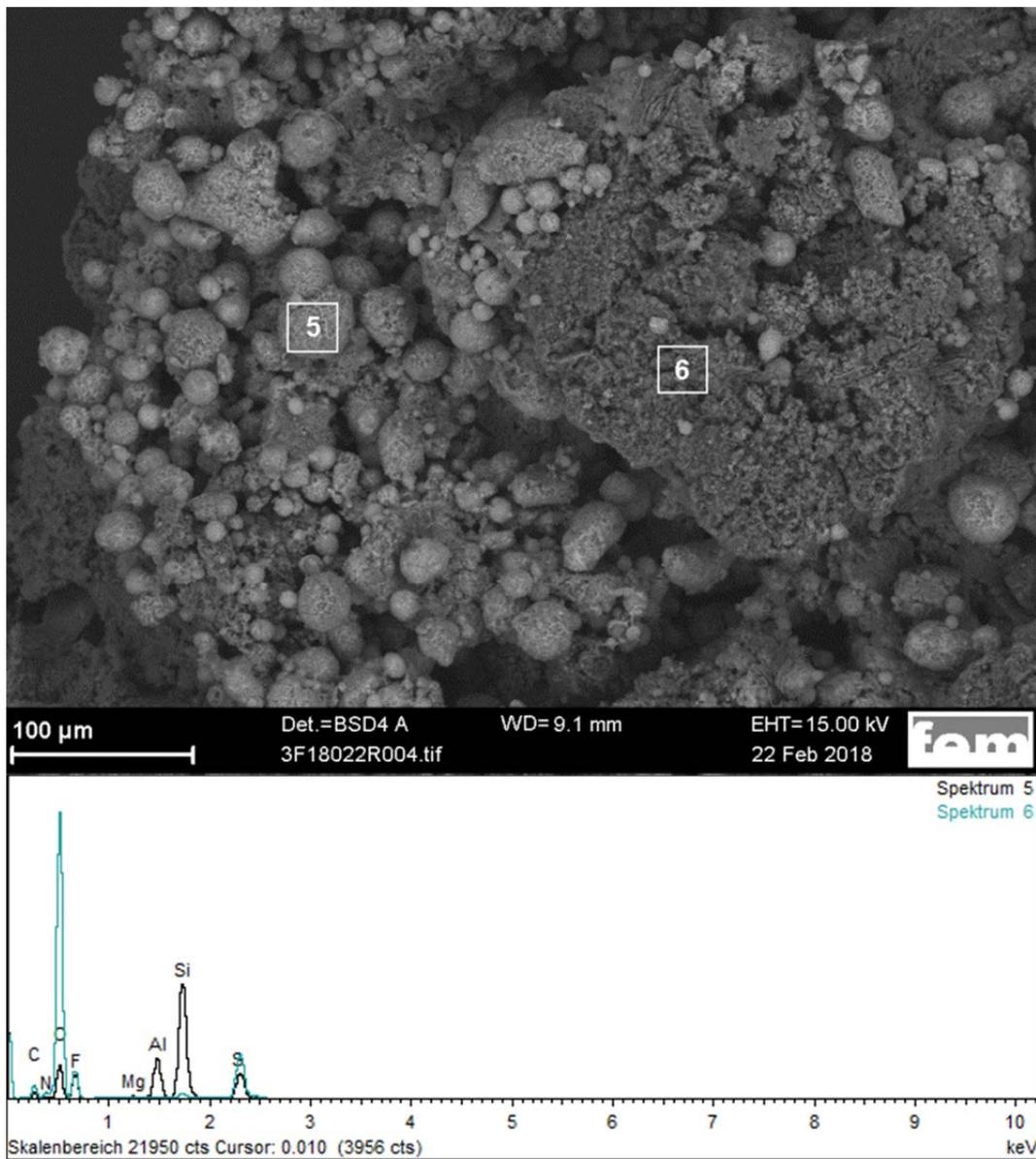


Abbildung 31: Lithiumelektrodenüberreste mit S-FLOW-Trägerpartikeln. Oben: REM-Aufnahme. Unten: EDX-Spektren. Die Trägerpartikel sind Al- und Si-reich, das Ausgangsmaterial ist eine AlSi10Mg-Legierung (5). Die porösen Brocken (6) sind stark sauerstoffhaltig, aufgrund der schlechten Detektierbarkeit des Lithiums kann auf Lithiumoxid/-hydroxid geschlossen werden.

Aus dem Diffraktogramm geht folgender qualitativer Phasenbestand hervor:

- hoher Anteil an amorpher Phase
- Lithiumhydroxid LiOH
- Al metallisch
- Silizium
- Fe<sub>19</sub>Ni (sehr geringer Anteil)
- Kupferoxid (sehr geringer Anteil), wegen zu geringer Menge kann Stöchiometrie CuO oder CuO<sub>2</sub> nicht spezifiziert werden.

## 2 Separator MEET

In Abbildung 32 sind REM-Aufnahmen des Separators mit Lithiumkontakt zu sehen. Es sind Trägerpartikel zu erkennen. In der stärker vergrößerten Aufnahme ist die Struktur des MEET-Separators nach dem Zyklisieren erkennbar. Abbildung 33 zeigt die EDX-Analyse einer möglichst partikelfreien Stelle des Separators.

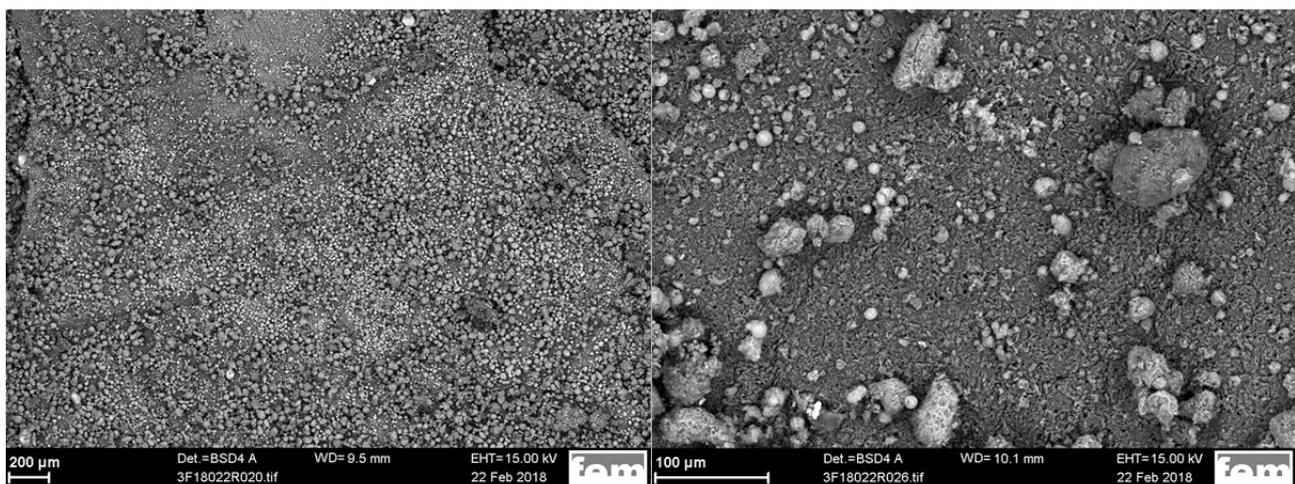


Abbildung 32: REM-Aufnahmen des MEET-Separators mit 35-facher (links) und 200-facher Vergrößerung (rechts). Es sind zahlreiche S-FLOW-Trägerpartikel vorhanden.

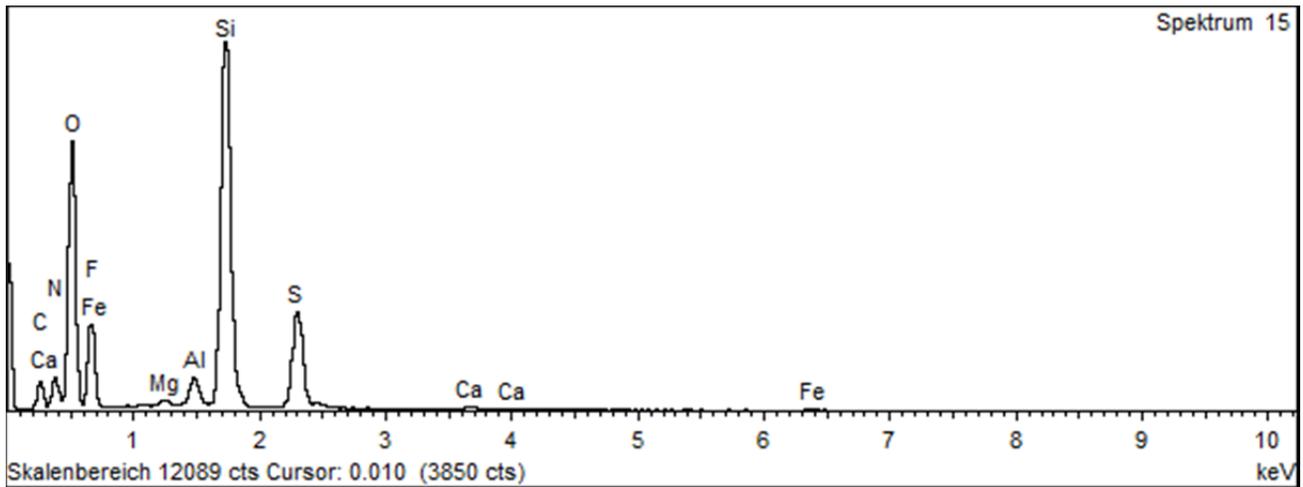


Abbildung 33: Spektrum einer EDX-Analyse, gemessen an einer partikelarmen Stelle des MEET-Separators. Es zeigt hauptsächlich Silizium und Sauerstoff, Eisen und Schwefel sind ebenfalls vorhanden. Die Spuren von Magnesium und Silizium rühren vermutlich von den wenigen miterfassten S-FLOW-Partikeln.

### 3 Separator von FTI

Zwischen MEET-Separator und dem S-FLOW-Katholyt mit den Trägerpartikeln kam in dieser Zelle der Separator des Projektpartners Freudenberg Technology Innovation (FTI) zum Einsatz. Abbildung 34 zeigt den von FTI zur Verfügung gestellten Separator (Versuchsnummer 33) vor der Benutzung in der S-FLOW-Zelle zum Vergleich, Abbildung 35 nach der Zyklisierung durch VMB. Es sind S-FLOW-Partikel zu erkennen, teils agglomeriert aber auch vereinzelt.

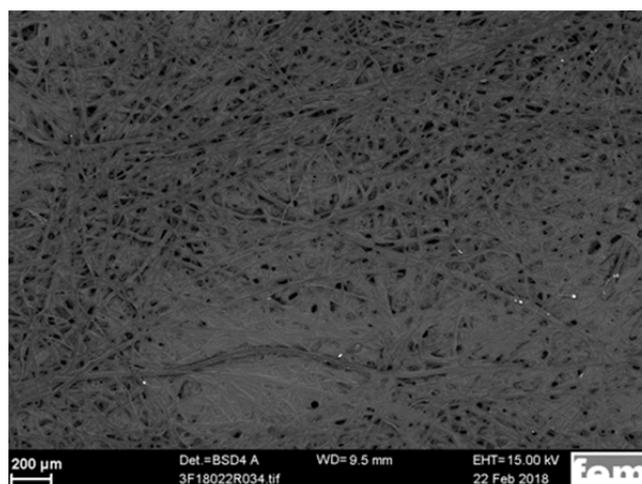


Abbildung 34: REM-Aufnahme des FTI-Separators, welcher dem fem zur Verfügung gestellt wurde. Der Separator wurde vor der Aufnahme bei 105°C und 5 mbar 24 Stunden getrocknet.

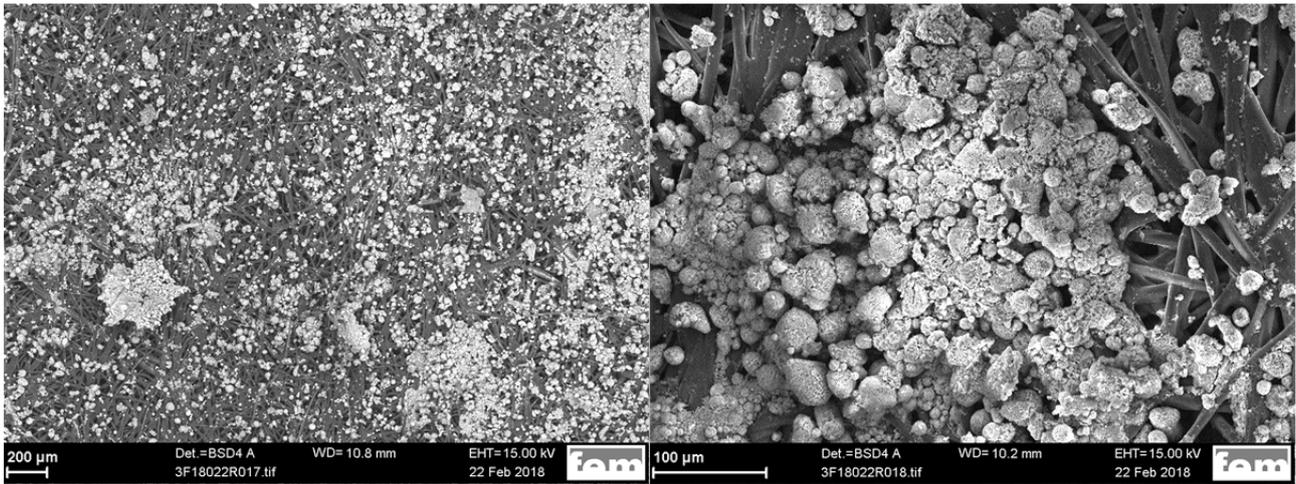


Abbildung 35: REM-Aufnahmen des FTI-Separators nach dem Zyklisieren in der Zelle in der Übersicht (oben) und mit vergrößert (unten). Es sind S-FLOW-Partikel zu erkennen, teils agglomeriert aber auch vereinzelt.

Eine Bruchstelle der unbenutzten Separatorfasern zeigt im EDX-Spektrum beinahe ausschließlich Kohlenstoff, während im Falle des verwendeten Separators ein Siliziumsignal hinzukommt.

#### 4 S-FLOW-Partikel

Die zyklisierten Trägerpartikel der S-FLOW-Zelle wurden mittels REM und EDX analysiert. REM-Aufnahmen (Abbildung 36) zeigen, dass die Partikel nur geringe Veränderungen der Porosität und der Form zeigen. Die Partikel scheinen also den mechanischen und tribologischen Anforderungen in der Zelle gerecht zu werden.

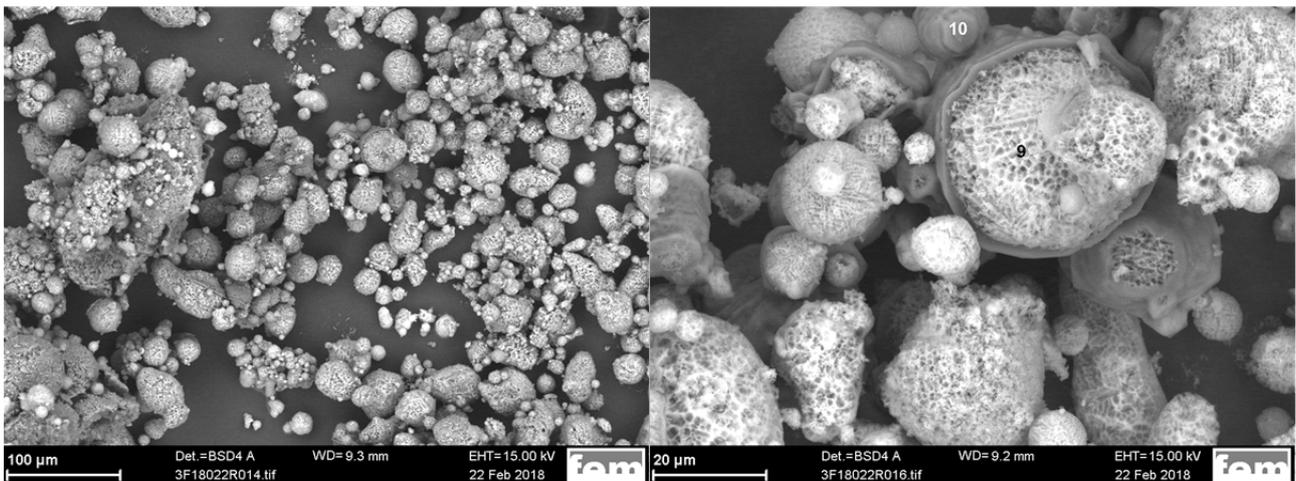


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Trägerpartikel nach der Zyklisierung in der Übersicht (links) und vergrößert (rechts).

Abbildung 37 zeigt die EDX-Analysen der in Abbildung 36 markierten Punkte. Auf den Partikeln ist eine dünne Schicht zu erkennen, welche Elemente aufweist, die im Elektrolyten vorkommen (Spektrum 10; C, O im Lösungsmittel; S, F, N in Leit- und Aktivsalz). Die Zusammensetzung der Partikel spiegelt sich im EDX-Spektrum 9 wieder, es sind starke Signale von Aluminium und Silizium vorhanden, sowie ein schwaches Magnesium-Signal. Zudem wurden geringe Mengen an Sauerstoff, Schwefel und überproportional auch Fluor detektiert. Fluor ist im Leitsalz des Elektrolyten enthalten und dieser kann mit Wasser oder Feuchtigkeit zu Flusssäure (HF) reagieren. Diese scheint den Partikel zum Teil angegriffen zu haben, was das erhöhte Signal von Fluor ohne die anderen Elektrolytbestandteile im (Partikel-)Spektrum 9 erklärt.

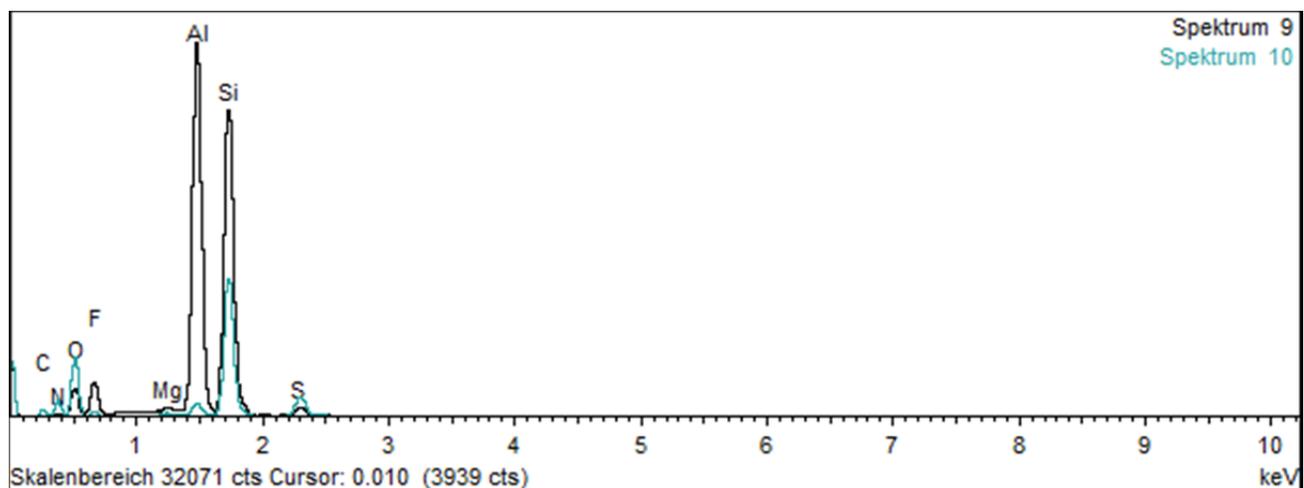


Abbildung 37: EDX-Analyse der in Abbildung 36 markierten Punkte auf den Trägerpartikeln. Mit Spektrum 9 wurde ein Partikel ohne die Schicht vermessen, Spektrum 10 entstand bei Vermessung der Schicht auf den Partikeln.

In Spektrum 10 sind Schwefel und Sauerstoff in größeren Mengen enthalten. Zusätzlich sind Stickstoff und Kohlenstoff vorhanden. Dies weist auf eingetrockneten Elektrolyten hin.

Zudem ist zu beobachten, dass der Elektrolyt auf der Oberfläche dieser VMB-Partikelprobe als oberflächliche Schicht eintrocknet, nicht aber in den Poren. Der Schwefel soll im Projektansatz in den Poren entstehen und nicht auf der Partikeloberfläche.

## 5 Stromsammler

Auf dem Stromsammler befinden sich große, scheinbar eingetrocknete Agglomerate von S-FLOW-Trägerpartikeln (Abbildung 38). Die Stromsammleroberfläche selbst ging aus dem Versuch weitgehend glatt und unverändert hervor.

In das Partikelagglomerat sind amorph-massige, elementare Schwefelteilchen eingebettet (Abbildung 39, Messpunkt 19). Dies ergeben EDX-Messungen an den unporösen, helleren Partikeln im Agglomerat.

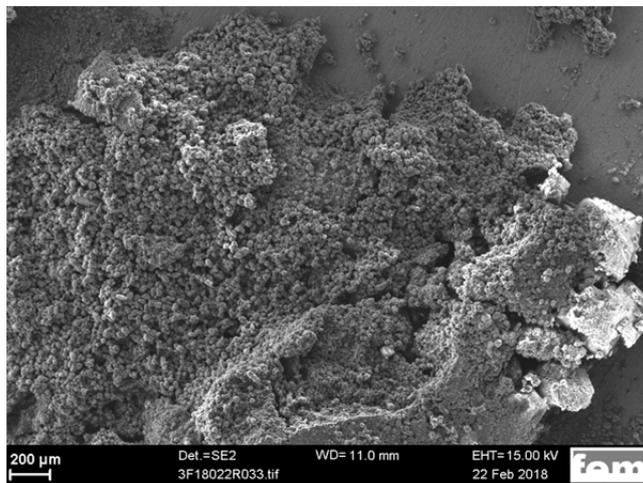


Abbildung 38: Stromsammleroberfläche (oben rechts zu sehen) unter einer unebenen Partikelansammlung, die auf dem Stromsammler eingetrocknet ist.

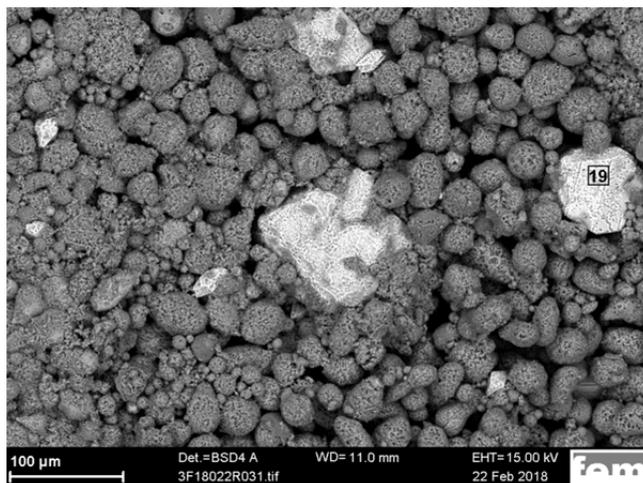


Abbildung 39: Partikel, die auf dem Stromsammler eingetrocknet sind. Die hellen Partikel mit etwa 100 μm Durchmesser bestehen aus Schwefel.

## x *Schlussfolgerung*

Eine klare Aussage, weshalb genau diese untersuchte Zelle versagt hat, lässt sich anhand dieser Untersuchung nur vermuten. Es sollte auf zeitnahe Probenahme in möglichst inerter Atmosphäre geachtet werden, bei der die Einzelkomponenten der Zelle sauber separiert bleiben. Aufgrund des Befundes, dass die Trägerpartikel auch im Lithiumpulver nachgewiesen wurden, liegt der Schluss nahe, dass eine mangelhafte Separation der Trägerpartikel vom Lithium einen internen Kurzschluss der Zelle hervorgerufen und somit zum Versagen der Zelle geführt hat. Die mangelhafte Separation der Partikel vom metallischen Lithium scheint nicht auf die Separatoren selbst, sondern auf fehlende Haftung auf dem Lithium zurückzuführen zu sein, da die Separatoren keine Verschleißspuren aufwiesen. Die Partikel sind ebenfalls unverändert aus der Zelle hervorgegangen, sie sind also als elektrochemisch und mechanisch stabil zu betrachten.

## II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Bei Ausgaben für Gebrauchsgegenstände wird auf den finanziellen Abschlussbericht der Rechnungsstelle am fem verwiesen.

Es wurden im Zuge des Antrags vier größere Anschaffungen getätigt. Der Einsatz der Geräte ist in zukünftigen (nicht-kommerziellen, öffentlich geförderten) Forschungsprojekten geplant.

### II.2.a Transferbox für REM-Aufnahmen von reaktiven Proben

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine Transfereinheit für den Transport von Proben in Inertgasatmosphäre in ein Rasterelektronenmikroskop angeschafft und verwendet. Sämtliche in diesem Bericht dargestellten REM-Aufnahmen von Proben, die in Normalatmosphäre instabil sind, wurden mit dieser Transfereinheit ermöglicht. Die Transfereinheit wird auch für andere Forschungsprojekte verwendet, da die Untersuchung von Lithium nur unter vollständigem Ausschluss von Luft und Wasser möglich ist. Beispielsweise die Oberfläche von galvanisch abgeschiedenen Lithiumschichten im Projekt AiF 19134 N konnten nur mit Hilfe der Transfereinheit elektronenmikroskopisch charakterisiert werden [42]. Dies wird auch in Zukunft ein wichtiges Forschungsfeld bleiben. Entsprechende Anträge hierzu werden aktuell vorbereitet.

### II.2.b Labornetzgerät

Es wurde ein Labornetzgerät für die Entfettung von Substraten für elektrochemische Beschichtungen angeschafft und verwendet. Sämtliche in diesem Vorhaben durchgeführten Probenvorbehandlungen (kathodische Entfettungen, in einigen Abbildungen „treated“; gemäß Anleitung der Fa. Schlötter [43]) wurden mit diesem Gerät entfettet.

Das Labornetzgerät wird auch für andere Forschungsprojekte verwendet, da auch hier gereinigte und entfettete Substratoberflächen gebraucht werden. Beispielsweise für die Abscheidung von Lithium auf Nickeloberflächen im Projekt AiF 19134 N war eine Vorbehandlung des Nickelsubstrats notwendig. Auch für zukünftige Forschungsprojekte, in denen Lithium auf Metalloberflächen abgeschieden werden sollen, wird das Labornetzgerät benötigt. Entsprechende Anträge hierzu werden aktuell vorbereitet.

## II.2.c Heizbad HBR4 digital

Die Temperatur des Abscheidungsbad es ist ein entscheidender Parameter für das Gelingen einer galvanischen Abscheidung. Es wurde ein Heizbad für die Temperierung des Abscheidungsbad es für elektrochemische Beschichtungen angeschafft und verwendet. Sämtliche in diesem Vorhaben durchgeführten galvanischen Beschichtungen wurden mit dem Heizbad HBR4 digital temperiert.

Das Heizbad wird auch für andere Forschungsprojekte verwendet, in denen der Vorbehandlungselektrolyt temperiert werden muss. Beispielsweise für die Abscheidung von Lithium auf Nickeloberflächen im Projekt AiF 19134 N war für die Vorbehandlung des Nickelsubstrats eine Temperierung vorgeschrieben (kathodische Entfettung; Anleitung der Fa. Schlötter [43]). Auch für zukünftige Forschungsprojekte, in denen galvanisch abgeschieden werden soll, wird das Heizbad benötigt. Entsprechende Vorhaben sind geplant.

## II.2.d In-Situ XRD-Zelle

Trotz des relativ eingeschränkten Einsatzes der in-situ-Zelle in diesem Projekt ist geplant, die Zelle in weiteren Forschungsprojekten einzusetzen. Der FLOW-Ansatz konnte trotz Spezialkonstruktion nicht erfolgreich gezeigt werden, vermutlich, da der Edelstahlstromableiter korrodiert und somit nichtleitend wird. Hier kann in Zukunft TiN als Stromsammelbeschichtung appliziert werden. Die elektrochemische Nutzung für die Schwefelelektrode zeigte geringe Kapazität und geringfügigen elektrochemischen Stoffumsatz auf. Für Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien (für die die Spezialzelle ursprünglich konstruiert und getestet ist, [44], [45]) ist der Einsatz für beantragte, öffentlich geförderte Projekte geplant.

## II.3 Notwendigkeit der geleisteten Arbeit

Unserer Erkenntnis nach gibt es neben dieser Arbeit keine größere Testreihe bezüglich der Elektrokatalyseeigenschaften verschiedener Materialien an Polysulfiden oder für Li-S-Batterien. Da diese Erkenntnis das wissenschaftliche Gebiet der Li-S-Batterie stark voran bringt und eventuell deren Kommerzialisierung ermöglicht, ist das Vorhaben auch in der Nachbetrachtung notwendig gewesen. Von dem im beantragten Folgeprojekt verworfenen

FLOW-Prinzip abgesehen sind viele Erkenntnisse seitens aller vier Partner als wertvoll einzuschätzen und werden weiterverfolgt.

## II.4 Voraussichtlicher Nutzen

Der voraussichtliche Nutzen der Erkenntnisse seitens des fem ist hoch einzustufen. Die Erkenntnis, dass eine elektrokatalytische Beeinflussung der Schwefel- und Polysulfidreaktionen mit Kobalt<sup>15</sup> möglich ist, ist ein Schritt in Richtung einer umweltfreundlicheren wieder aufladbaren Batterie mit hoher spezifische Energie, Leistung und Kapazität. Dies betrifft S-FLOW-Zellen gleichermaßen wie sämtliche andere Bauweisen, die Li-S-, Na-S- oder Mg-S-Batteriechemie verwenden. Die Entwicklung der TiN-Stromsammlerbeschichtung, die chemisch und mechanisch beständig ist und an der die Schwefelreaktionen nicht bevorzugt stattfinden, kann eventuell auch ohne FLOW-Prinzip von Bedeutung sein.

Dennoch sind weitere wissenschaftliche Herausforderungen zu bewältigen, um eine kommerzielle Li-S-Batterie realisieren zu können (daher ist ein Folgeprojekt geplant).

## II.5 Bekannt gewordener Fortschritt

Innerhalb des Vorhabenszeitraums gab es etwa 174 (Scopusrecherche: "Li-S" (o.Ä.) und "electrocata\*" vom 17.04.19) neue Publikationen, wobei in sieben [46]–[52] davon Materialien verwendet wurden, die das Element Kobalt als Elektrokatalysator vorschlagen (als Co(0) oder in chemischen Verbindungen). Die genannten Untersuchungen schlagen jeweils ein Material als Katalysator vor und enthalten kein Screening, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Damit ist das Vorhaben als Vorreiter dieses Forschungsbereichs anzusehen. Die genannten Veröffentlichungen unterstreichen die Aussagekraft der Projektergebnisse.

---

<sup>15</sup> Die Gewinnung von Kobalt ist wegen der fragwürdigen Methoden des Rohstoffabbaus als kritisch anzusehen. Allerdings ist die katalytische Kobaltmenge auf den Partikeln vernachlässigbar gegenüber Lithiumionenbatterieaktivmaterialien (sogar kobaltarmen NCM811). Die Abschätzung an REM-Aufnahmen der (bislang nicht auf geringste Kobaltmenge optimierten Partikel) ergab eine 10 bis 40-fache Co-Masseneinsparung der S-FLOW-Partikel gegenüber LIB. Durch eine geometrische Optimierung kann dieser Faktor noch bedeutend vergrößert werden, zum Beispiel durch kleinere Kobaltkeime.

## II.6 Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6.

Die Projektzwischenergebnisse wurden an der Technischen Universität Ilmenau im IWT- (Institut für Werkstofftechnik-) Kolloquium und mehrfach im Arbeitsgruppenseminar (Prof. Dr. Bund) vorgetragen.

Zudem wurden aus den Projektergebnissen Konferenzbeiträge für die *ZVO-Oberflächentage* in Berlin vom 13. bis 16.9.17, am *6. Workshop Li-S-Batterien* am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden am 6. und 7.11.17, am *68<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* in Providence, Rhode Island, USA, 27.8. bis 1.9.17 sowie am *69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* in Bologna, IT, 2. bis 7.9.18, präsentiert.

Die Ergebnisse dieses Projektes und deren Darstellung erreichten den 3. Preis der Preisausschreibung *EnergieCampus der Stiftung Energie & Klimaschutz* für Doktoranden.

Eine Kurzbeschreibung des Vorhabens wurde in den *Energiewirtschaftlichen Tagesfragen* gedruckt [53], eine Veröffentlichung in der anerkannten internationalen Fachzeitschrift *Journal of The Electrochemical Society* in englischer Sprache wird angestrebt und wird derzeit überarbeitet.

Die Projektzwischenergebnisse wurden im Rahmen des Freitagseminars am 23.06.2017 im fem vorgestellt. Auf der Webseite des fem ist eine Kurzfassung der Projektergebnisse öffentlich.

Eine Geheimhaltung der Ergebnisse seitens des fem ist nicht erforderlich.

## II.7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Sörgel, M. Roth, T. Sörgel, und A. Hirnet, „Projektantrag S-Flow: Wieder aufladbare Lithium-Batterie mit einer Schwefel- FLOW-Kathode“, Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem), Schwäbisch Gmünd, Projektantrag, 2016.
- [2] S. Sörgel und R. Freudenberger, „Teilvorhabensbeschreibung: S-FLOW Legierungsabscheidungen für die Schwefel-FLOW-Kathode“, Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem), Schwäbisch Gmünd, Teilvorhabensbeschreibung, 2014.
- [3] S. Sörgel, „Project meeting presentation: Wieder aufladbare Lithium- Batterie mit einer Schwefel-Flow-Kathode“, Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, 2016.
- [4] S. Meinhard, O. Kesten, und T. Sörgel, „Project meeting presentation: Wieder aufladbare Lithium- Batterie mit einer Schwefel-Flow-Kathode“, FINO, Hochschule Aalen, Aalen, Projektpräsentation, Apr. 2019.
- [5] T. W. Jelinek, Hrsg., *Praktische Galvanotechnik: ein Lehr- und Handbuch ; mit Tabellenteil und einem Anhang „Chemische Verbindungen in der Galvanotechnik“*, 4., erw. Und völlig neu bearb. Aufl., Unveränd. Nachdr. Saulgau/Württ: Leuze, 1988.
- [6] J. Hassoun u. a., „A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery“, *Journal of Power Sources*, Bd. 202, S. 308–313, 2012.
- [7] M. Fenker, M. Balzer, und H. Kappl, „Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering – Tests and improvements“, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 1, S. 27–32, Sep. 2006.
- [8] J. Aromaa u. a., „A comparative study of the corrosion performance of TiN, Ti(B,N) and (Ti,Al)N coatings produced by physical vapour deposition methods“, *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 140, S. 722–726, Juli 1991.
- [9] H. Altun und H. Sinici, „Corrosion behaviour of magnesium alloys coated with TiN by cathodic arc deposition in NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions“, *Materials Characterization*, Bd. 59, Nr. 3, S. 266–270, März 2008.
- [10] S. Korablov, B. Basavalingu, und M. Yoshimura, „Wet corrosion of nitride PVD films in supercritical solutions“, *Corrosion Science*, Bd. 47, Nr. 6, S. 1384–1402, Juni 2005.
- [11] I. Ruggeri, C. Arbizzani, und F. Soavi, „A novel concept of Semi-solid, Li Redox Flow Air (O<sub>2</sub>) Battery: A breakthrough towards high energy and power batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 206, S. 291–300, 2016.
- [12] X. Chen u. a., „A low-dissipation, pumpless, gravity-induced flow battery“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 9, Nr. 5, S. 1760–1770, 2016.
- [13] R. Prasada Rao, J. M. Yuen, und S. Adams, „Rechargeable lithium semi-flow battery using Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>“, *Solid State Ionics*, Bd. 288, S. 253–256, 2016.
- [14] H. Chen und Y.-C. Lu, „A High-Energy-Density Multiple Redox Semi-Solid-Liquid Flow Battery“, *Advanced Energy Materials*, Bd. 6, S. 1–9, 2016.
- [15] R. Prasada Rao und S. Adams, „Membranes for rechargeable lithium sulphur semi-flow batteries“, *Journal of Materials Science*, Bd. 51, Nr. 11, S. 5556–5564, 2016.
- [16] F. Y. Fan u. a., „Polysulfide flow batteries enabled by percolating nanoscale conductor networks“, *Nano Letters*, Bd. 14, Nr. 4, S. 2210–2218, 2014.

- [17] Y. Yang, G. Zheng, und Y. Cui, „A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage“, *Energy & Environmental Science*, Bd. 6, Nr. 5, S. 1552–1558, 2013.
- [18] R. Fang *u. a.*, „An integrated electrode/separator with nitrogen and nickel functionalized carbon hybrids for advanced lithium/polysulfide batteries“, *Carbon*, Bd. 109, S. 719–726, 2016.
- [19] J. Gao *u. a.*, „Vertically Oriented Arrays of ReS<sub>2</sub> Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis“, *Nano Letters*, Bd. 16, Nr. 6, S. 3780–3787, 2016.
- [20] H. Al Salem, G. Babu, C. V. Rao, und L. M. R. Arava, „Electrocatalytic Polysulfide Traps for Controlling Redox Shuttle Process of Li–S Batteries“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 137, S. 11542–11545, 2015.
- [21] G. Babu, K. Ababtain, K. Y. S. Ng, und L. M. R. Arava, „Electrocatalysis of Lithium Polysulfides: Current Collectors as Electrodes in Li/S Battery Configuration“, *Scientific Reports*, Bd. 5, S. 8763, März 2015.
- [22] L. M. R. Arava, G. Babu, K. Y. S. Ng, und K. Ababtain, „Electrocatalysis of lithium polysulfides: current collectors as electrodes in Li/S Battery configuration“, 2014.
- [23] J. J. Cheng *u. a.*, „Sulfur-Nickel Foam as Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries“, *ECS Electrochemistry Letters*, Bd. 4, Nr. 2, S. A19–A21, 2014.
- [24] G. Hodes, J. Manassen, und D. Cahen, „Photo-electrochemical energy conversion: electrocatalytic sulphur electrodes“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 7, Nr. 2, S. 181–182, 1977.
- [25] H. Wang *u. a.*, „High electrochemical selectivity of edge versus terrace sites in two-dimensional layered MoS<sub>2</sub> materials“, *Nano Letters*, Bd. 14, Nr. 12, S. 7138–7144, 2014.
- [26] I. E. L. Stephens, C. Ducati, und D. J. Fray, „Correlating Microstructure and Activity for Polysulfide Reduction and Oxidation at WS<sub>2</sub> Electrocatalysts“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 6, S. A757–A768, 2013.
- [27] D. He, D. Wu, J. Gao, X. Wu, X. Zeng, und W. Ding, „Flower-like CoS with nanostructures as a new cathode-active material for rechargeable magnesium batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 294, S. 643–649, 2015.
- [28] G. Hodes und J. Manassen, „Electrocatalytic Electrodes for the Polysulfide Redox System“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 127, Nr. 3, S. 544, 1980.
- [29] H. Yao *u. a.*, „Improving lithium-sulphur batteries through spatial control of sulphur species deposition on a hybrid electrode surface.“, *Nature communications*, Bd. 5, Nr. May, S. 3943, 2014.
- [30] G. Inzelt, A. Lewenstam, und F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [31] A. J. de Bethune, D. J. G. Ives, und G. J. Janz, *Reference electrodes: Theory and practice*, Bd. 39, Nr. 2. 1962.
- [32] „RE-7S Non Aqueous (Silver) reference Electrode“. BAS Inc.; ALS, 2016.
- [33] N. G. Tsierkezos, „Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K“, *Journal of Solution Chemistry*, Bd. 36, Nr. 3, S. 289–302, 2007.
- [34] C. Postal, „The Electrochemistry of Ferrocene in Non-Aqueous Solvents“, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 221, S. 165–174, 1987.

- [35] M. Schlötter, „Hartchrombad SLOTOCHROM S“, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG Talgraben 30 73312 Geislingen/Steige Deutschland, Geislingen, Aug. 2010.
- [36] W. Hübner und C. T. Speiser, *Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums*, 4., vollst. überarb. und erw. Aufl. Düsseldorf: Aluminium-Verl, 1988.
- [37] C. Kammer und Deutsches Institut für Normung, Hrsg., *Aluminium-Taschenbuch. 3: Weiterverarbeitung und Anwendung*, 17., vollst. überarb. Aufl. Berlin: Beuth, 2014.
- [38] P. G. Sheasby und R. Pinner, *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. Vol. 1: by Peter G. Sheasby and R. Pinner*, 6. ed. Metals Park, Ohio: ASM International, 2001.
- [39] E. Ghali und R. W. Revie, *Corrosion and Its Control of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Engineering, and Performance*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [40] V. Winter, „Elektrische Heizbarkeit und Mikrostrukturierbarkeit einer Mischkeramik aus Aluminiumoxid und Titanitrid“, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6173, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Karlsruhe, 1998.
- [41] M. Pritschow, „Titanitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechnik“, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2007.
- [42] S. Sörgel, „Electrodeposited Dendrite-Free, Nano-Columnar 3D Lithium Anodes and Their Application in Lithium Sulfur Batteries with 3D Sulfur Cathodes“, *JEPT – Journal of Electrochemistry and Plating Technology*, Juni 2018.
- [43] M. Schlötter, „Entfetter SLOTOCLEAN EL KG“, Dr. Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen, 2004.
- [44] EL-CELL GmbH, „User Manual ECC-Opto-STD“, 2015. .
- [45] „Test cell for optical and X-ray characterization in the reflective mode with face-to-face arrangement of electrodes“, *EL-CELL.com*, 15-Jan-2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std>. [Zugegriffen: 15-Jan-2019].
- [46] W. Hu *u. a.*, „Separator Decoration with Cobalt/Nitrogen Codoped Carbon for Highly Efficient Polysulfide Confinement in Lithium-Sulfur Batteries“, *ChemSusChem*, Bd. 10, Nr. 18, S. 3557–3564, Sep. 2017.
- [47] Y.-Q. Lu *u. a.*, „Novel Sulfur Host Composed of Cobalt and Porous Graphitic Carbon Derived from MOFs for the High-Performance Li–S Battery“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 10, Nr. 16, S. 13499–13508, Apr. 2018.
- [48] J. Li *u. a.*, „Mesoporous Co–N–C composite as a sulfur host for high-capacity and long-life lithium–sulfur batteries“, *Journal of Materials Science*, Bd. 53, Nr. 18, S. 13143–13155, Sep. 2018.
- [49] Y.-X. Mo *u. a.*, „Core–Shell Structured S@Co(OH)<sub>2</sub> with a Carbon-Nanofiber Interlayer: A Conductive Cathode with Suppressed Shuttling Effect for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 11, Nr. 4, S. 4065–4073, Jan. 2019.
- [50] H. Yuan *u. a.*, „Conductive and Catalytic Triple-Phase Interfaces Enabling Uniform Nucleation in High-Rate Lithium-Sulfur Batteries“, *Advanced Energy Materials*, Bd. 9, Nr. 1, S. 1802768, Jan. 2019.
- [51] S. Li *u. a.*, „Cobalt-embedded carbon nanofiber as electrocatalyst for polysulfide redox reaction in lithium sulfur batteries“, *Electrochimica Acta*, Bd. 304, S. 11–19, Mai 2019.

- [52] H. Zhang *u. a.*, „Cobalt nitride nanoparticles embedded in porous carbon nanosheet arrays propelling polysulfides conversion for highly stable lithium–sulfur batteries“, *Energy Storage Materials*, Dez. 2018.
- [53] M. J. Ante, „S-Flow: Wieder aufladbare Lithium-Schwefel-Batterie mit einer Schwefel-Dispersions-Elektrode“, *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, Bd. 68, Nr. 3, S. 42–43, 2018.

# Ergänzung zum Schlussbericht

## Projekt S-FLOW

### III.5 Präsentationsmöglichkeiten

Auf folgenden Fachveranstaltungen und Konferenzen wurden Beiträge zum Projekt eingereicht und akzeptiert:

- ZVO-Oberflächentage in Berlin vom 13. bis 16.09.2017,
- 6. Workshop Li-S-Batterien am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden am 06. und 07.11.2017,
- 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Providence, Rhode Island, USA, 27.08. bis 01.09.2017,
- 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Bologna, Italien, 02. bis 07.09.2018.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel „Wieder aufladbare Lithium-Batterie mit einer Schwefel-FLOW-Kathode“ Teilvorhaben: „Legierungsabscheidungen für die Schwefel-FLOW-Kathode“	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Ante, Mirko Sörgel, Şeniz Opitz, Martin Freudenberger, Renate	5. Abschlussdatum des Vorhabens März 2019
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation geplant: TIB; <i>J. o. Electrochem. Soc</i>
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, fem Katharinenstr. 17, 73525 Schwäbisch Gmünd	9. Ber. Nr. Durchführende Institution keine
	10. Förderkennzeichen 03ET6084B
	11. Seitenzahl 66
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 53
	14. Tabelle 8
	15. Abbildungen 39
16. Zusätzliche Angaben nicht zutreffend	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) 68. Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Providence (Rhode Island, US), 09/2017 69. Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Bologna (IT), 09/2018 6. Lithium-Schwefel Workshop, Dresden, 06.11.2017 58. DGO-Jahrestagung (ZVO-Oberflächentage), Berlin, 16.10.2017	
18. Kurzfassung  Ziel des Projekts S-Flow ist es, eine neuartige Lithium-Schwefel-Semi-Flow-Batterie zu entwickeln. In dieser neuartigen Batterie wird ein Katholyt auf Suspensionsbasis verwendet. Das gesamte Aktivmaterial ist hierbei an dispergierte Trägerpartikel gebunden, welche durch Konvektion statistisch elektrischen Kontakt zu einem Stromsammler haben. Die Trägerpartikel sind darüber hinaus mit Elektrokatalysatoren funktionalisiert, so dass die Elektrokinetik über den Effekt der stark erhöhten Elektrodenoberfläche hinaus verbessert wird. Im Teilvorhaben des fem sind die Aufgaben die Entwicklung einer geeigneten Beschichtung für die Trägerpartikel, die möglichst elektrokatalytisch für die Polysulfid-Halbzellreaktionen wirken, und einer Beschichtung für den Stromsammler, an der die Schwefel-Halbzellreaktionen nicht stattfinden. Die Methodik ist ein Screening verschiedener Materialien mittels Stromdichte-Potential-Kurven und Auswertung der Austauschstromdichte sowie anschließender Stabilitätsbeurteilung. Als Ergebnis geht Kobalt als stabiles, elektrokatalytisch aktives Material hervor, und eine Titanitrid (TiN)-Beschichtung zeigt bei hoher elektrochemischer und mechanischer Stabilität eine gute elektrische Leitfähigkeit und geringe Austauschstromdichten und ist somit geeignet als Stromsammlermaterial. Ein direktes Beispiel für den wissenschaftlichen Nutzen des entwickelten Stromsammlers ergab sich in der Inbetriebnahme der In-Situ-XRD-Zelle, da ab Werk ein Stahl-Pin eingesetzt worden war, welcher an Polysulfiden korrodiert. Eine mit TiN beschichtete Stromsammleroberfläche könnte hier in Zukunft Abhilfe schaffen.	
19. Schlagwörter Lithium-Schwefel-Batterie; Elektrokatalyse; Polysulfide; Stromableiter; Akkumulator; FLOW-Elektrode	
20. Verlag nicht zutreffend	21. Preis nicht zutreffend

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN not applicable	2. type of document (e.g. report, publication) summary report
3. title  Rechargeable Lithium Sulfur Battery with a Sulfur-FLOW-cathode, Alloy Depositions for the Sulfur-FLOW-cathode	
4. author(s) (family name, first name(s))  Ante, Mirko Sörgel, Şeniz Opitz, Martin Freudenberger, Renate	5. end of project March 2019
	6. publication date planned
	7. form of publication planned; TIB; <i>J. o. Electrochem. Soc</i>
8. performing organization(s) (name, address)  Research Institute for Precious Metals + Metal Chemistry Katharinenstr. 17, 73525 Schwaebisch Gmuend	9. originator's report no. none
	10. reference no. 03ET6084B
	11. no. of pages 66
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 53
	14. no. of tables 8
	15. no. of figures 39
16. supplementary notes not applicable	
17. presented at (title, place, date)  68. Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Providence (Rhode Island, US), 09/2017 69. Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem., Bologna (IT), 09/2018 6. Lithium-Schwefel Workshop, Dresden, 06.11.2017 58. DGO-Jahrestagung (ZVO-Oberflächentage), Berlin, 16.10.2017	
18. abstract  Aim of the project S-Flow is the development of an innovative Lithium-Sulfur-Semi-Flow-Battery. Through this battery, a catholyte dispersion is pumped. The active material is coated on carrier particles, which have electric contact to a current collector statistically by convection. The carrier particles are functionalized with an electrocatalyst, accelerating the sulfur half-cell reactions. In the fem project part, the major tasks are the development of the electrocatalytic coating for the carrier particles and of a coating for the current collector where no sulfur-/polysulfide reactions take place. To reach the goals, a screening of different materials was conducted, evaluating the exchange current densities from current density potential curves and assess their stability. This work shows, that a cobalt electrodeposit is a stable material with a high exchange current density proposed as electrocatalytic material, and sputtered titanium nitride TiN hinders the polysulfide and sulfur electrochemistry while being electrically conductive and highly stable in the same time. Therefore TiN is a suitable coating for the current collector. A scientific use for the current collector is given in any case where an electric conductor is needed in a polysulfide containing environment, an example is the in-situ-XRD cell, in which a stainless steel current collector pin is not stable and should be coated with TiN in the future.	
19. keywords Lithium-Sulfur-Battery; Electrocatalysis; Polysulfides; Current Collector; Secondary Batteries; FLOW electrode	
20. publisher not applicable	21. price not applicable