

Karlsruher Institut für Technologie



**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Stuttgart**

Institut für Technische Thermodynamik

Praktikumsbericht

von
cand.-Ing. Kei Hirose

Abteilung: Elektrochemische Energietechnik

Betreuerin: Dipl.-Ing. Natalia Cañas

Gruppenleiter: Dr. rer.nat. Norbert Wagner

Abteilungsleiter: Prof. Dr. rer.nat. Andreas Friedrich

Praktikumszeit: 01.11.2011–31.03.2012

Erklärung

Hiermit bestätige ich die sachliche Richtigkeit des Praktikumsberichtes von Kei Hirose. Der Bericht wurde von mir geprüft und darf dem Praktikantenamt vorgelegt werden.

(Unterschrift der Betreuerin)

(Ort, Datum)

Vorwort

Das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) ist das Forschungszentrum der Bundesrepublik Deutschland für Luft- und Raumfahrt, Energie und Verkehr. Mit insgesamt 16 Standorten in Deutschland sind seine umfangreichen Forschung- und Entwicklungsarbeiten in nationale und internationale Kooperationen eingebunden. Des Weiteren ist das DLR als Raumfahrtagentur im Auftrag der deutschen Bundesregierung für die Planung und Umsetzung der deutschen Raumfahrtaktivitäten zuständig.

Die Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten des DLR beinhalten die Erforschung von Erde und Sonnensystem, die Forschung für den Erhalt der Umwelt und umweltverträgliche Technologien zum Fortschreiten der Mobilität sowie für Kommunikation und Sicherheit. Die Aktivitäten reichen von der Grundlagenforschung bis hin zur Anwendung



Abbildung 1: Luftbild Standort Stuttgart

Dieser Bericht entstand im Rahmen einer Tätigkeit als Praktikant vom November 2011 bis März 2012 am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt. Das Praktikum wurde in der Abteilung Elektrochemische Energietechnik in der Fachgruppe Batterietechnik absolviert.



Die Abteilung Elektrochemische Energietechnik beschäftigt sich unter Anderem mit der Entwicklung effizienter elektrochemischer Energiewandler, insbesondere Batterien, Brennstoffzellen und Elektrolyseure. Die Aufgaben erstrecken sich von Stackdesign, Herstellverfahren und Diagnostik bis hin zur Systemoptimierung.

Abbildung 2: Institut für Technische Thermodynamik

Des Weiteren sind die Arbeitsschwerpunkte in der Batterietechnik:

- Entwicklung von Lithium-Schwefel und Lithium-Luft-Batterien durch neue nano- und mikrostrukturierte Elektroden
- Untersuchung von Degradations-Phänomenen und Entwicklung von Vermeidungsstrategien
- Entwicklung von Elektroden mit erhöhter Sicherheit mittels kostengünstiger Herstellverfahren
- Zustandsdiagnostik (State of charge: SOC, State of health: SOH) für Zellen und Batteriesysteme mit in-situ Diagnostik und Frequenzanalyse
- Multi-Skalen-Modellierung und Simulation der Batterieprozesse mit Lebensdauervorhersage
- Zyklisierung und Komponentendesign



Abbildung 3: X-Ray Diffraction, XRD (links) Batterie rechts

Das DLR –Standort Stuttgart liegt in direkter Nachbarschaft zum Campus der Universität Stuttgart-Vaihingen. Abgesehen von der geographischen Anbindung verstärken die Kooperationen in Form von Arbeitsgemeinschaften und Forschungsprojekten, die Beteiligung am Lehrbetrieb der Universität, und die Ausbildung von Studenten und Doktoranden die Bindung des DLR-Standortes an die Stuttgarter Forschungsgelände.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	3
1.1 Motivation.....	3
1.2 Aufgabenstellung.....	3
2 THEORETISCHE ASPEKTE	5
2.1 Die Batterie.....	5
2.2 Die Lithium-Schwefel Batterie.....	5
2.3 Kenngrößen.....	9
2.4 Verluste im Betrieb.....	10
3 EXPERIMENTELLE ASPEKTE	13
3.1 Herstellung der Kathode	13
3.2 Elektrolyt	14
3.3 Separator.....	14
3.4 Die Test-Zelle.....	15
4 MESSMETHODEN.....	17
4.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie - EIS.....	17
4.1.1 Modellbildung.....	20
4.1.2 Modelle der Lithium-Schwefel Batterie.....	24
4.2 Röntgenbeugung - XRD.....	25
4.3 Rasterelektronenmikroskopie – REM.....	25
4.4 Rasterkraftmikroskop – AFM.....	25
5 ERGEBNISSE	27
5.1 Zyklische Alterung	27
5.2 EIS während dem Zyklieren.....	31
6 DISKUSSION	35
6.1 Ersatzschaltbild	35
6.2 Zyklische Alterung	36
6.3 EIS während des Zyklierens.....	40
6.4 Materialanalyse	47
6.4.1 Analyse im Rohzustand	47
6.4.2 Analyse im entladenen Zustand.....	48
6.4.3 Analyse im geladenen Zustand.....	49
6.4.4 XRD-Analyse	51
7 ZUSAMMENFASSUNG	53
8 ANHANG.....	55
8.1 Simulationen aus den zyklischen Alterungsuntersuchungen.....	55
8.2 Simulationen aus EIS Entladeuntersuchungen	59

8.3	Simulationen aus EIS Ladeuntersuchungen	62
9	VERZEICHNISSE	65
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	65
9.2	Literaturverzeichnis	69

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Speichern von Energieträgern wie z.B. Holz war schon immer ein essentieller Bestandteil der Entwicklungsgeschichte des Menschen. Mit jedem Fortschritt in der Speichertechnik wurde der Mensch unabhängiger von seiner Umwelt, was ihm in Zeiten der Versorgungslosigkeit die notwendige Sicherheit gab Extremsituationen zu überstehen.

Heute ist die Entwicklung leistungsfähiger elektrischer Speicher ein entscheidender Schlüsselfaktor für die individuelle Mobilität. Hohe Energie- und Leistungsdichte von Batteriesystemen sind Randbedingungen für die gewünschte Unabhängigkeit von kontinuierlicher Energieversorgung. Die Lithium-Schwefel (Li-S) Batterie liefert hierfür gute Voraussetzungen, da sie wegen ihrer hohen Energiedichte (drei Mal so hoch wie Lithium-Ionen Batterien) verspricht in Zukunft ein interessanter Kandidat für stationäre Energiespeicherung oder Elektromobilität zu werden. Sie wird sowohl aus wissenschaftlichen als auch aus ökonomischen und umwelttechnischen Aspekten, zunehmend von sehr vielversprechender Bedeutung. Die Li-S Batterie steht jedoch momentan noch am Anfang der Forschung. Die im Vergleich zur theoretischen-, gering erzielbare praktische Energie, Zyklenstabilität und hohe Degradation sind Probleme, die es für einen ausreichend wirtschaftlichen Einsatz noch weiter zu optimieren gilt.

Im Entwicklungsprozess müssen die Werkstoffe auf ihre Verlustmechanismen hin untersucht werden, um gezielte Modifikationen bei der Werkstoffzusammensetzung und im Herstellungsprozess vornehmen zu können. Darum spielt die elektrochemische Charakterisierung von Zellen unter realen Betriebsbedingungen bei der Entwicklung neuer Werkstoffe und Verbundstrukturen für die Li-S Batterie eine entscheidende Rolle. Für eine gezielte Analyse sind das Verständnis und die Modellierung aller relevanten ablaufenden Verlustprozesse unumgänglich. Durch aussagekräftige Modelle kann der Einfluss wichtiger Parameter (z.B. Materialzusammensetzung, Leitfähigkeiten) auf die Leistungsfähigkeit der Batterie untersucht werden. Allgemeines Ziel der Modellierung ist ein Ersatzschaltbildmodell, welches das Impedanzspektrum von Lithium-Schwefel Batterien und gleichzeitig die physikalischen Vorgänge repräsentiert. Meine Tätigkeiten am DLR im Rahmen eines Praktikums sollen in dieser Hinsicht einen Beitrag dazu leisten.

1.2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit werden zunächst Modellierungsansätze der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Identifikation von Parametervariation einer Lithium-Schwefel Batterie aus der Literatur herangezogen und deren physikalischer Hintergrund auf Sinnhaftigkeit untersucht. Weiterhin werden die wesentlichen Prozesse der Zelle an Hand der Impedanzspektroskopie betrachtet und ein entsprechendes Modell dazu abgeleitet. Dadurch sollen die Abhängigkeiten der einzelnen Verlustprozesse vom Betriebszustand und somit die dominierenden Verlustprozesse abhängig vom Arbeitspunkt ermöglicht werden.

Im nachfolgenden zweiten Kapitel erfolgt eine Einführung in die Li-Batterietechnik, mit Erläuterung zum Funktionsprinzip und Aufbau einer Li-S Batterie. Das darauf folgende Kapitel geht auf die Präparation und Aufbau von Schwefel-Kathoden bzw. der Batteriekomponenten sowie auf den Aufbau der Testzelle ein. Anschließend werden in Kapitel 4 die angewandten Messtechniken beschrieben. Des Weiteren werden die Ergebnisse von elektrochemischen Untersuchungen, die an entsprechenden Batterien durchgeführt wurden, gezeigt.

Der Bericht schließt mit einer Zusammenfassung ab.

2 Theoretische Aspekte

2.1 Die Batterie

Die Batterie ist eine elektrochemische Stromquelle. Je nach Applikation ist sie sowohl ein einzelnes galvanisches Element als auch die Serienschaltung mehrerer galvanischer Zellen. Sie wandeln die in ihr gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie um. In diesem Bericht wird wie im Sprachgebrauch ein einzelnes galvanisches Element auch als Batterie-Zelle bezeichnet [1].

Die Zelle besteht aus zwei Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten getrennt sind. Um einen internen Kurzschluss der beiden Elektroden zu verhindern wird zusätzlich ein ionendurchlässiger Separator benötigt. Die energieliefernde Reaktion, die Entladung, ist aus zwei räumlich getrennten, jedoch miteinander gekoppelten Elektrodenreaktionen zusammengesetzt. Die Elektrode, bei welcher die entsprechende Teilreaktion niedrigeres Redoxpotential aufweist ist die negative Elektrode, die andere die positive Elektrode. Die beiden Elektroden beinhalten das für die Entladereaktion benötigte Aktivmaterial (chemischen Speicher). An der negativen Elektrode findet an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt unter Elektronenfreigabe ein Oxidationsprozess des Aktivmaterials statt. Während dessen werden an der Grenzfläche der positiven Elektrode zum Elektrolyten bei einem Reduktionsprozess Elektronen aufgenommen. Im Inneren der Zelle wird der Ionenstrom vom Elektrolyten getragen. Um die Ladungsneutralität zu erhalten wird der erforderliche Elektronenstrom über einen äußeren Kreislauf abgegeben, sodass elektrische Arbeit verrichtet werden kann [2, 10].

Aufgrund der unterschiedlichen Funktionsweisen und Anwendungen werden drei Arten von galvanischen Zellen unterschieden, in denen chemische in elektrische Energie umgewandelt wird [1].

- Bei Primärzellen (nicht wiederaufladbare Batterien) kann die Energiewandlung nur einmal stattfinden, da die Zellreaktion irreversibel ist.
- Sekundärzellen (wiederaufladbare Batterie, auch Akkumulatoren) zeichnen sich durch reversible Zellreaktion aus, d.h. die Energiewandlung kann wiederholt werden und die Zelle lässt sich nach der Entladung wieder aufladen.
- In Tertiärzellen (Brennstoffzellen) kann die Energiewandlung kontinuierlich ablaufen, da die zur Zellreaktion benötigten Reaktanten kontinuierlich zugeführt werden.

2.2 Die Lithium-Schwefel Batterie

In letzter Zeit haben die Sekundärzellen in Form von Nickel Metallhybrid Batterien oder Lithium-Ionen Batterien größere Aufmerksamkeit erregt, da diese bereits aus der Consumer-Elektronik bekannte Technologie auch für den Einsatz in Kraftfahrzeugen vorbereitet werden sollen. Besonders im Fokus stehen momentan die Lithium-Ionen Batterien, da sie im Vergleich zu Nickel Metallhybrid Batterien höhere Energiedichten aufweisen.

In Tabelle 1 [3] sind diverse Akkumulatoren in Hinblick auf ihre theoretische- und praktisch erzielbare Energie aufgelistet; darunter auch die Li-S Batterie.

Tabelle 1. Kenndaten sekundärer Batteriesysteme [3].

Typ	Aktivmaterial	OCV [V]	Theoretische spezifische Energie [Wh/kg]	Praktische spezifische Energie [Wh/kg]
Bleiakkumulator	PB/PbO ₂	2,1	161	35
Nickel-Metallhydrid	Ni/MH	1,2	220	75
Lithium-Ionen	LiC ₆ /LiFePO ₄	3,2	580	100-150
Lithium-Ionen	LiC ₆ /LiCoO ₂	3,6	631	120-180
Lithium-Schwefel	Li/S	2,2	2500	350
Lithium-Luft	Li/O ₂	2,9	5200	-

Die Li-S Batterie besticht mit höherer Energiedichte und macht damit Ihre Überlegenheit gegenüber der gängigen Lithium-Ionen Batterien deutlich. Nach aktuellem Stand der Technik ergibt sich für die Li-S Batterie eine praktische spezifische Energie von 375-625 Wh/kg. Übersetzt in Kilometer des Elektrofahrzeuges ergibt sich dadurch eine Reichweite von etwa 500 km [3]. Die Stärken der Li-S Batterie liegen auch in ihrer Umweltverträglichkeit. Schwefel ist weder toxisch noch von Defizit bedroht, was sich im Hinblick auf die Produktion und schlussendlich auf die Entsorgung klar als Vorteil erweist.

Die genannten Qualitäten werden jedoch durch negative physikalische Aspekte geschmälert. Mit etwa 5×10^{-30} S/cm bietet Schwefel eine nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund ist man bemüht leitfähige Materialien wie Kohlenstoff-Pulver (Carbon Black) beizumischen um den Elektronentransport zu gewährleisten. Ein weiterer Nachteil liegt in der physikalischen Natur des Elementes. Schwefel ist ein Element mit vielen *polymorphen* Modifikationen. Diese sind aus gleichen Atomen aufgebaut, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung ihrer Gitterstruktur. D.h. bei gleichem Aggregatzustand kann Schwefel in mehreren Strukturformen auftreten, die sich wiederum in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden können. Noch hinzukommt die Tatsache, dass die verschiedenen Gitterstrukturen auf Temperatur und Druck reagieren, was allgemein die physikalische Eigenschaft von Schwefel stark temperaturabhängig macht [11].

Lithium hat sich als zukunftsweisendes Batterie-Material seit einigen Jahren auf dem Markt durchgesetzt. Der Vergleich zu gängigen Batterie-Materialien macht die technische Überlegenheit des Lithiums deutlich. Es hat das höchste elektrochemische Potential und der geringe Atomradius macht das Lithium sehr vielversprechend zur Verwendung als "Aktivspezies" der Batterie. In einer mit metallischem Lithium aufgebauten Zelle kann aus einer geringen Menge an Lithium eine große Anzahl an Ladungen generiert werden, die aufgrund des betragsmäßig hohen Standardpotentials eine große Energiemenge tragen. Andere Materialien (z.B. Natrium, Magnesium oder Aluminium)

scheiden wegen Stabilitätsproblemen und Unverträglichkeit gegenüber Elektrolyten aus [2]. Trotz der genannten vorteilhaften Eigenschaften sind Zellen mit einer Elektrode aus metallischem Lithium mit schlechter *Ladungseffizienz* geprägt. D.h. die auf den Zustand vor einer Entladung bezogene Ladungsmenge, die nach einem Zyklus wieder in der Batterie gespeichert werden kann ist mit Verlusten behaftet. Begründet ist diese Tatsache unter Anderem durch die lithiumseitige Ausbildung der sogenannten Solid Electrolyte Interface Schicht (SEI). Sie schützt das Lithium vor einer Reaktion mit dem Elektrolyten bleibt aber für Lithium-Ionen durchlässig. Die SEI besteht aus reagierten Aktivmaterial, welches nach der Ausbildung zur Ladungsspeicherung nicht mehr zur Verfügung steht. Ein weiterer Grund liegt in der sogenannten *Dendriten-* Bildung. Hier bilden sich während der Zyklierung metallische Lithiumnadeln, die durch Abschnürungseffekte oft nicht mehr mit ihrer vollen Aktivmasse zur Ladungsspeicherung zur Verfügung stehen. Trotz guter Eignung als Aktiv-Spezies der Batterie muss allerdings auf die hohe Reaktivität des Lithiums gegenüber Luft und Wasser hingewiesen werden. Dies macht den Umgang mit Lithium risikoreich, was auch die erst späte Markteinführung der Lithium-Batterien erklären dürfte [2].

An der Grenze zwischen Anode/Elektrolyt bildet sich beim ersten Anlegen eines Potentials eine feste Elektrolytgrenzschicht aus, die zuvor erwähnte SEI – Schicht. Die Schichtbildung ist unvermeidbar, so ist man heute bemüht durch geeignete Wahl des Solvens und durch Zugabe von weiteren Zusätzen die Eigenschaften des Elektrolyten dahingehend zu beeinflussen, dass die SEI möglichst ionendurchlässig sowie möglichst langzeitstabil ist [2].

Der Separator hat die Funktion die Anode und die Kathode elektrisch zu isolieren um so einen möglichen Kurzschluss zu verhindern. Um die Wirkung der Batterie nicht zu stören muss er für Ionen weiterhin hoch permeabel sein. Auf Grund dieser Bedingungen muss der Separator gegen Redoxreaktionen sehr resistent sein und des Weiteren gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln und Leitsalzen des Elektrolyten eine ausreichende Langzeitstabilität zeigen [3]. Hochporöse 'Plastikfolien' aus Polyethylen oder Polypropylen bringen die gewünschten Eigenschaften mit und finden daher immer häufiger Verwendung.

In Abbildung 4 ist die prinzipielle Funktionsweise der Li-S Batterie aufgezeigt.

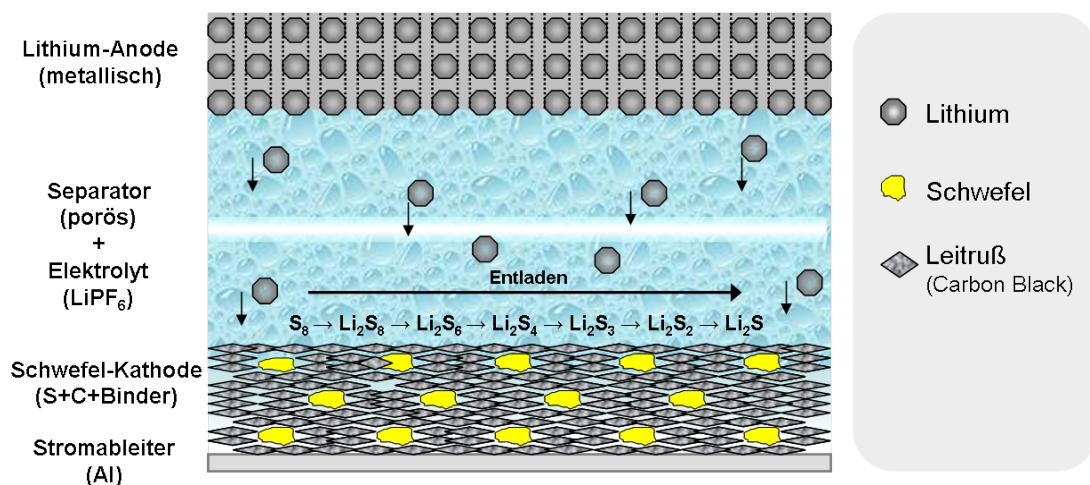


Abbildung 4: Schema einer Li-S Batterie bei Entladung

Bei Betrachtung der energieliefernde Reaktion, der Entladung, verlassen die Li⁺-Ionen die Anode und diffundieren in der Elektrolytflüssigkeit durch den porösen Separator zur Kathode, wo sie anschließend mit Schwefel zu Dilithiumsulfid Li₂S reagieren. Die Ladungsneutralität der Elektrodengitter wird durch Abgabe und Aufnahme von Elektronen über einen äußeren Stromkreis gewährleistet.

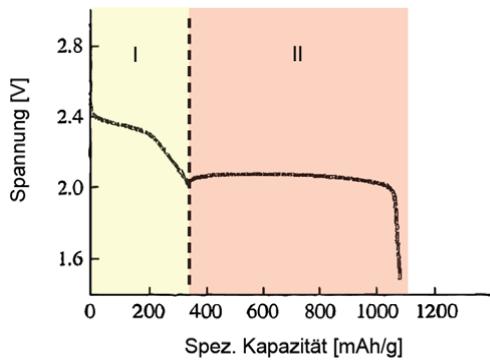
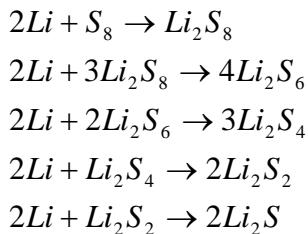


Abbildung 5: Entladekurve einer Li-S Batterie,

Bereich I: Bildung höherwertiger Li₂S_x, Bereich II: Reduktion zu Li₂S [9]

Bis zum Endprodukt Li₂S durchläuft der Reduktionsprozess vom Schwefel mehrere Phasen ab. Anfangs liegt der Schwefel in seiner stabilen Form als S₈ Ring vor. Diese reagieren im Folge der Elektronenaufnahme zunächst mehrstufig zu *Polysulfiden* Li₂S_x (x=4-8). Danach reagiert das LiS₄ weiter bis schlussendlich zu Li₂S.



Aufgrund ihrer Potentialabhängigkeit spiegelt sich der Reduktionsprozess des Schwefels an der Entladekurve wieder (Abbildung 5).

Die Polysulfide zeigen unterschiedliche Wechselwirkungen gegenüber dem Elektrolyt. Während das Endprodukt Li₂S unlöslich im Elektrolyt ist, sind die Polysulfide höherer Ordnung (Li₂S_x, x=3-8) im Elektrolyt löslich. Dadurch wird der Reduktionsprozess des Schwefels beeinflusst und hat auf Dauer eine niedrige Ausnutzung des Aktivmaterials (Schwefel) und somit einen Kapazitätsverlust zur Folge.

Beim Ladevorgang erfolgt der Oxidationsprozess der Polysulfide, d.h. an der Kathode reagiert Li₂S zu S. Angetrieben durch einen Konzentrationsgradienten diffundieren diese im Elektrolyt zur Anode, wo diese anschließend mit dem Lithium zu Polysulfiden niedriger Ordnung (z.B. Li₂S₄) reagieren. Anschließend tritt ein Effekt auf, welcher auch als 'Shuttle-Mechanismus' bezeichnet wird. Nach der Bildung der Polysulfide niedriger Ordnung diffundieren diese zurück zur Kathode, wo sie wiederum oxidiert werden. Insgesamt gewinnt der Ladevorgang dadurch an Kapazität, und hat bezüglich des Nutzungsverhältnisses zwischen Entladung und Ladung eine schlechte Ladungseffizienz zur Folge.

Als Endprodukt kommt es zu einer Bildung von Polysulfiden der Ordnung Li_2S_2 , welche wie bereits erwähnt im Elektrolyt unlöslich sind. Dies führt zu einer kathodenseitigen Ansammlung von Li_2S , was die Aktivoberfläche limitieren kann. Langfristig wird die Schwefel Ausnutzung und damit die spezifische Kapazität iterativ verringert.

2.3 Kenngrößen

Die Batterie wird sich im Sinne vom Energiespeicher für Traktionsantriebe in Zukunft erst dann durchsetzen können, wenn die damit erreichbare Reichweite und Stabilität in einer Größenordnung vorkommt, die mit der von herkömmlichen Verbrennungsmotoren mit Flüssigkraftstoff vergleichbar ist. Die *Energie- und Leistungsdaten* sind daher maßgeblich für die Optimierung der Lithium-Batterien.

Werden die Kenndaten auf ihre Masse bezogen, so erhält man die spezifische Energiedichte (Wh/kg) bzw. die Leistung (W/kg) des Akkumulators. Für ihre jeweilige Dichte werden die Energie- (Wh/l) bzw. Leistungsdichte (W/l) auf das Volumen bezogen [1]. Aus Atomgewicht M, Stoffmenge n (Mol) und der Faraday-Konstante F berechnen sich diese Größen zu

$$W_{th} = \frac{nFU_{th}}{M}$$

beziehungsweise

$$W_{th} = \frac{nFU_{th}}{V_M}$$

Die spezifische Leistungsdichte bestimmt die elektrische Belastbarkeit der Batterie. Diese ist von Bedeutung, sofern die Batterie beispielsweise zur Rekuperation von Bremsenergie genutzt werden soll. Die Ambitionen gehen dorthin eine hohe Energiedichte bei möglichst geringem Gewicht zu erreichen um hohe Reichweite des Automobils zu gewährleisten. Aus diesen Gründen sollten die Redoxreaktionen innerhalb der Batterie möglichst zügig ablaufen. Eine große Reaktionsoberfläche zwischen Elektrode/Elektrolyt, welches durch hohe Porosität des verwendeten Materials erreicht werden kann begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist jedoch zu beachten, dass eine hohe Porosität widerrum einem geringeren Anteil an Aktivmaterial gegenüber steht, und sich dadurch folglich nachteilig auf die Energiedichte auswirkt [1].

Setzt man die freie Reaktionsenthalpie ΔG , also den Anteil der chemischen Energie der Reaktionspartner der in Strom umgewandelt wird, und deren Molvolumen V_M ins Verhältnis so ergibt sich seine theoretische Energiedichte. Es wird hierbei die vollständige Ausnutzung der an der Reaktion beteiligten Reaktanden angenommen. Die praktische, also die reale Energiedichte liegt stets darunter, da durch den praktischen Einsatz der Batterie sowohl die Elektroden als auch die übrigen Komponenten (Elektrolyt, Stromkollektoren Gehäuse) mit Verlusten behaftet sind [1].

Die theoretische Zellspannung, also ist die theoretisch erzielbare Gleichgewichtsspannung der Batterie, erhält man aus der freien Reaktionsenthalpie und der umgesetzten Ladungsmenge nF :

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Die freie Reaktionsenthalpie ist abhängig von der Temperatur und Aktivität der Aktivteilchen bzw. der beteiligten Reaktanden. Unter Last ist deren Aktivität Schwankungen unterworfen. Fällt diese ab, sinkt auch die freie Reaktionsenthalpie und somit auch die Zellspannung. Dieses Szenario wird an Hand der Nernst-Gleichung beschrieben.

$$U_{Nernst} = U_{th} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

wobei α die Aktivität der Reaktanden bei der stattfindenden Redoxreaktion, R die molare Gaskonstante angibt. Wird die Zelle belastet, treten Verluste auf. Wegen beschränkte Leitfähigkeiten der verwendeten Materialien, begrenzte ionische Leitfähigkeiten und auf Grund der Tatsache, dass die elektrochemischen Reaktionen eine Aktivierung voraussetzen wird der Potentialverlauf der Zelle beeinflusst [1].

Um das technische Potential verschiedener Batterien zu vergleichen, verwendet man oft das Ragone-Diagramm (Abbildung 6).

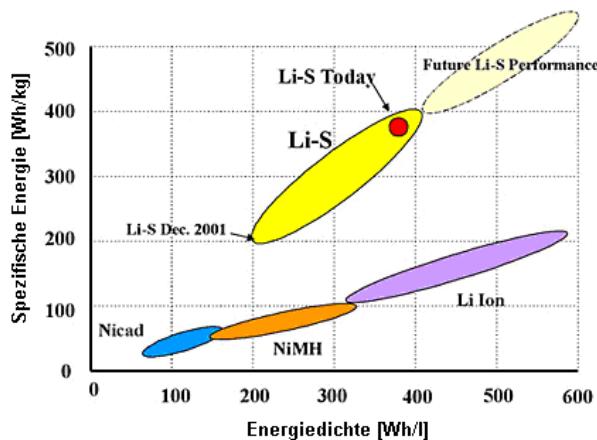


Abbildung 6: Ragone-Diagramm von unterschiedlichen Batterien [4]

2.4 Verluste im Betrieb

Das Verhalten der Messspannung in Abhängigkeit des fließenden Stromes stellt eine wichtige Eigenschaft der Zelle da. Sowohl durch Lade- als auch durch Entladeströme treten in der Zelle Verluste auf, die zu Überspannungen führen können. Diese sind auf unterschiedliche Verlustprozesse zurückzuführen. Im Einzelnen können diese stark vereinfacht in ohmsche Überspannungen Durchtrittsüberspannungen und Diffusionsüberspannungen aufgeteilt werden.

Ohmsche Überspannungen liegen der beschränkten elektrischen *Leitfähigkeit* der Batterie zugrunde. Die metallischen Stromkollektoren, das Aktivmaterial und insbesondere der Elektrolyt haben keine unendlich hohe Leitfähigkeit und sind somit verantwortlich für die ohmschen Verluste. Die durch Degradation bedingte SEI-Schicht ändert die Wechselwirkung bzw. die Zusammensetzung der

Grenzschichten. Dadurch variiert der Innenwiderstand und kann die ohmschen Verluste zusätzlich beeinflussen.

Die Durchtrittsüberspannungen resultieren aus der elektrochemischen *Durchtrittsreaktion*. Die Elektroden und der Elektrolyt weisen unterschiedliche Potentiale auf, wodurch sich an deren Grenzflächen Ladungsträger ansammeln und eine Art Doppelschicht-Kondensator ausbilden kann. Auf Grund des Überganges von ionischer zur elektronischen Leitung zeichnen sich die dadurch auftretenden Verluste in Form von Überspannungen aus. Physikalisch erzeugen diese Verluste, welche zum Einen kapazitive zum Anderen ohmsche Charakteristik beinhalten ein sogenanntes *RC-Verhalten*, d.h. Die Durchtrittsüberspannungen erreichen nicht sofort einen stationären Endwert sondern nähern sich diesen asymptotisch an.

An den Grenzflächen zwischen Elektrode/Elektrolyt werden je nach Stromrichtung Li-Ionen erzeugt oder neutralisiert. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient innerhalb des Elektrolyten, welches die Ionen zur Bewegung verursacht. Der daraus resultierende Ionen-Transport wird als *Diffusion* bezeichnet. Beispielsweise werden bei der Entladung anodenseitig Li-Ionen erzeugt. Der darauf aufbauende Konzentrationsgradient zwingt nun die Ionen zur Kathode zu diffundieren um den Konzentrationsgefälle zu kompensieren. Der Konzentrationsabfall an der Anode hat zur Folge dass die Zellspannung sinkt, da nach Nernst-Gleichung diese von der Aktivität und Konzentration der Reaktanden abhängt. Die Diffusionsüberspannung ist zusätzlich abhängig von Temperatur und dem Betrag der Stromstärke

3 Experimentelle Aspekte

3.1 Herstellung der Kathode

Die Hauptbestandteile der Kathode bilden Schwefel, Leitruß (Carbon Black, CB) und das Bindemittel Polyvinylidenflourid (PVDF). Mit entsprechenden Gewichtsanteilen von 50 wt.%, 30 wt.% und 10 wt.% werden die Komponenten für ca. 12 Std. im Rollenmixer gemischt. PVDF wird in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Ethanol vermischt und gelöst. Das Mischungsverhältnis ist: 0,40 wt.% Binder, 41,6 wt.% Ethanol und 57,9 wt.% DMSO. Dem wird für eine zusätzlich verbesserte elektrische Eigenschaft Polyethylenglycol (PEG), einem Plastifizierungsmittel, in geringen Mengen (0,1 wt.%) unterarbeitet.

Vor der Anwendung der Suspension wird für 12 Std. durchgemischt um eine homogene Zusammensetzung zu bekommen und um die Ausbildung von Agglomeraten zu unterbinden.

Im Laufe der hier durchgeführten Untersuchungen finden zwei verschiedene Schichtträgermaterialien Verwendung. Hierbei handelt es sich zum Einem um reine Al-Folie und zum Anderem um eine Al-Folie mit Kohlenstoff-Beschichtung der Firma Showa Denko. Diese Variation hat den technischen Hintergrund, dass die hergestellten Kathoden später auf unterschiedliche Art und Weise sowohl chemisch als auch elektrochemisch untersucht werden. Bei in-situ Untersuchungen am Röntgendiffraktometer (s. Kapitel 4) werden Kathoden mit einer dünnen Al-Folie (6 µm Dicke) auf Grund ihrer Durchlässigkeit gegenüber den Röntgen-Strahlen als Trägermaterial eingesetzt. Die Substrate von Showa Denko (SDK) zeigen hingegen keine ausreichende Transparenz, werden jedoch auf Grund ihrer mechanischen Stabilität und der besseren Haftung der Aktivschicht bei den Swagelokzellen (s. Kapitel 4), an Hand derer elektrochemische Untersuchungen vorgenommen werden bevorzugt. Das Trägermaterial von Showa Denko weißt eine Folienstärke von 25 µm auf.

Mit Hilfe eines automatisiert-maschinell gesteuerten Sprüh-Verfahren wird die Suspension auf das Substrat aufgetragen. Das Herzstück der Suspensions-Anlage bildet der Sprühkopf, die Düse. An der Düse treffen die Druckluft und die zu sprühende Suspension aufeinander (externe Mischung), wo die Suspension zunächst zerstäubt und dann auf das sich unter der Düse befindliche Substrat gerichtet wird. In Abhängigkeit von der Viskosität der Suspension werden Luftdruck und Suspensionsdruck im Bereich von 0,5 – 2 bar bzw. im Bereich von 1 - 2 bar von Hand eingestellt. Es liegt im Interesse der Düse, dass die Suspension eine möglichst geringe Viskosität aufweisen sollte, da sonst die Zerstäubung nicht optimal verlaufen und schlussendlich die Düse verstopt werden kann.



Abbildung 7: Beschichtete Kathode auf Showa Denko Substrat

Mittels eines vorprogrammierten Ablaufdiagrammes fährt die Düse mäanderförmig über das Substrat, wobei Geschwindigkeit und der Bewegungsablauf vom Benutzer definiert werden können. Ist der Sprühvorgang abgeschlossen folgt die Trocknung im Ofen. Anschließend werden aus der nun fertigen Beschichtung (Abbildung 7) die Kathoden mit 10 mm Durchmesser ausgestanzt.

Die Herausforderung liegt in der möglichst homogenen Beschichtung der Substrate. So müssen die ausgestanzten Kathoden untereinander möglichst vergleichbare Charakteristika d.h. Gleichmäßige Schichtdicken und gleichwertige Porositäten aufweisen können um später annähernd reproduzierbare Experimentalzellen aufbauen zu können.

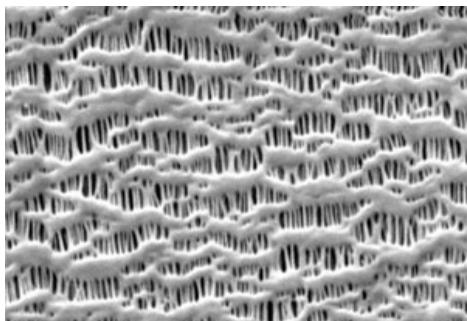
Es stellte sich heraus, dass ein eingestellter Luftdruck von etwa 1 bar einen kräftigen Sprühstrahl zur Folge hatte und das Substrat während der Sprühvorganges stark beansprucht wurde. So kam es besonders unter Verwendung von 6 µm Al-Folie dazu, dass der Suspensions-Strahl die Folie uneben erscheinen ließ, was der gewünschten Homogenität der Schicht-Oberfläche deutlich verschmälert. Daraufhin wurde der Luftdruck runter reguliert (0,5 bar) wonach bessere Ergebnisse erzielt wurden. In Abbildung 7 ist eine fertig beschichtete Kathode zu sehen.

3.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt setzt sich zusammen aus einem Leitsalz und einem Lösungsmittel. Für den Einsatz in Li-Batterien ist es unerlässlich, dass insbesondere die verwendeten Lösungsmittel wasserfrei ausgeführt sind. Hier kommt als Lösungsmittel Triethylenglycoldimethylether (TEGDME) zum Einsatz. Unter den Leitsalzen findet heute hauptsächlich LiPF₆ Verwendung. Unter Ar-Atmosphäre im Glove Box wird der Elektrolyt mit einer Konzentration von C_{LiPF₆} = 1 mol/L hergestellt [3].

3.3 Separator

Der Separator ist als hochporöse, elektrisch nicht leitende Plastikfolie aus Polyethylen oder Polypropylen ausgeführt (Abbildung 5). Manche Separatoren sind mehr-lagig und haben neben der isolierenden Aufgabe noch eine weitere Sicherungsfunktion. Bei hohen Temperaturen (130 °C-160 °C) schmilzt der Separator und die Poren verschließen sich, wodurch nur noch ein minimaler Stromfluss ermöglicht wird. Die Zelle wird demnach nicht weiter erwärmt und schützt sich so vor weiteren Schäden. In dieser Arbeit wurde ein Polypropylen Separator der Firma Celgard (Celgard® 2500) verwendet (Abbildung 8).



Basic Film Properties	Unit of Measure	Typical Value
Thickness	µm	25
Gurley (JIS)	Seconds	200
Porosity	%	55
PP Pore Size (Avg. Diameter)	µm	0.064
TD Shrinkage @ 90° C / 1 Hour	%	0
MD Shrinkage @ 90° C / 1 Hour	%	5
Puncture Strength	Grams	335
Tensile Strength, MD	Kg/cm²	1055
Tensile Strength, TD	Kg/cm²	135

Abbildung 8: REM Bild von PP Celgard Separator und Tabelle mit Celgard 2500 Eigenschaften¹

3.4 Die Test-Zelle

In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Li-S Batterien Experimentalzellen aufgebaut. Der Aufbau der Zellen bestehend aus Anode, Kathode, Separator und Elektrolyt ermöglicht die flexible Variation der Elektrodenmaterialien. Somit lassen sich Zellen mit z.B. unterschiedlich dicken Elektroden präparieren. Des Weiteren können auch verschiedene Elektrolyte getestet werden. Dies ermöglicht eine gezielte Veränderung an dem Aufbau der Zelle vorzunehmen um diese anschließend an Hand von Messungen zu studieren. Es ist wichtig, dass bei den Untersuchungen für alle Zellen die gleichen Rahmenbedingungen gelten. Hierzu benötigt man Testgehäuse (s. Abbildung 9), die reproduzierbare Messungen ermöglichen. Weiterhin sollte es möglich sein, die Zellen unter normaler Raumatmosphäre, d. h. nicht zwingend unter Schutzatmosphäre zu charakterisieren. Ein solches Testgehäuse stellt das *Swagelok*-Gehäuse, eine modifizierte Swagelok-Verbindung der sogenannten Firma Swagelok, dar.

Die Swagelokzelle, die am DLR in der Batterietechnik eingesetzt wird, ermöglicht einen Spannungsabgriff an zwei verschiedenen Positionen (2-Elektrodenaufbau). Um starke exotherme Reaktionen mit Wasser und Sauerstoff zu vermindern, wurden diese unter Luftausschluss in der Glovebox präpariert. Mit recht dicken Handschuhen ist man am Isolator versucht möglichst präzise und genau zu arbeiten, um einen vergleichbaren Aufbau von mehreren Zellen zu bekommen.

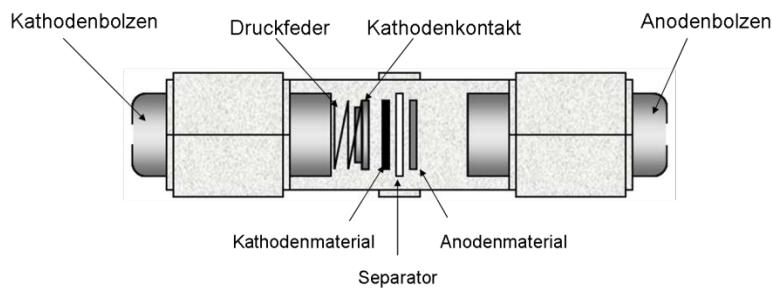


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Swagelokzelle

¹ <http://www.celgard.com/Monolayer-PP.aspx>

Das Gehäuse besteht aus Polytetrafluorethylen (PTFE), einem Material welches die Zelle gegen die Stromleitung isoliert und somit einen Kurzschluss verhindert. Der Anodenbolzen besteht aus Stahl, der den Stromfluss zwischen Kabelabgriff und dem Stromableiter ermöglicht. Auf der Innenseite des Stempels wird das Aktivmaterial (Lithium) aufgebracht. Kathodenseitig besteht der Kontakt zwischen Stromabnehmer und Aktivmaterial aus mehreren Komponenten. Im Inneren liegt der kreisförmige Kathodenkontakt an dem das Elektrodenmaterial auf dem Stromableiter angrenzt. Das Kathodenmaterial wird hier durch eine Feder, die zwischen Kathodenkontakt und dem ganz außen anliegenden Kathodenbolzen gespannt ist, mit einem gewissen Druck zusammen gepresst. Auf die Innenseite des Kathodenmaterials wird der Separator platziert, der das interne Kurzschließen der beiden Elektroden verhindern soll. Dieser wird anschließend mit einigen Tropfen Elektrolyt beträufelt, die für die Ionenleitfähigkeit sorgen. Die äußere Seite des Kathodenbolzens ermöglicht die externe Kontaktierung der Zelle mit Messkabel. Für die Abdichtung und Fixierung der Bolzen dienen zwei Dichtringe aus PTFE, die durch PTFE-Muttern fest fixiert werden. Die fertige Experimentalzelle ist gasdicht, sodass sie unter normaler Atmosphäre vermessen werden kann

Das Zusammenbauen der Experimentalzellen ist ein recht anspruchsvoller Arbeitsschritt, der exaktes Arbeiten voraussetzt um einheitliche Zellen zu präparieren.

4 Messmethoden

4.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie - EIS

Um die Lithium-Schwefel Batterie detaillierter charakterisieren zu können wurde die Elektrochemische Impedanzmessung (EIS) eingesetzt, bei der die verschiedenen physikalisch-chemischen Prozesse wie Diffusion, elektrochemische Reaktionen untersucht werden um daraus Rückschlüsse auf Strukturen oder Passivierung von Schichten zu ziehen.

Nacheinander werden ganzzahlige Perioden sinusförmiger Anregungssignale verschiedener Frequenz der Zelle aufgelegt und das resultierende Systemantwort darauf gemessen. Die Frequenz des periodischen Anregungssignals wird über einen großen Frequenzbereich variiert. Es werden grundsätzlich zwei verschiedene Messmethoden unterschieden:

- Galvanostatisch: es wird ein elektrischer Strom eingeprägt und die Spannungsantwort gemessen
- Potentiostatisch: es wird eine elektrische Spannung angelegt und die Stromantwort gemessen.

Aus dem Verhältnis der Amplitude und der Phasenverschiebung lässt sich der komplexe Widerstand wie folgt bestimmen.

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\Delta \underline{U}(\omega)}{\Delta \underline{I}(\omega)} = \frac{u_0(\omega)}{i_0(\omega)} e^{j(\varphi_u(\omega) - \varphi_i(\omega))} = |\underline{Z}(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} = \underline{Z}'(\omega) + j \underline{Z}''(\omega)$$

$\Delta \underline{U}(\omega)$: Aufgeprägte Spannung (Potentiostatisch)

$\Delta \underline{I}(\omega)$: Gemessene Stromschwankung

$|\underline{Z}(\omega)|$: Betrag der Impedanz

$\varphi(\omega)$: Phase

$\underline{Z}'(\omega)$: Realteil der Impedanz

$\underline{Z}''(\omega)$: Imaginärteil der Impedanz

ω : Kreisfrequenz

Die prinzipielle Versuchsanordnung der Impedanzspektroskopie ist in Abbildung 10 dargestellt. Abbildung 11 zeigt das Messprinzip anhand einer UI-Kennlinie für den Fall einer unter Last stehenden Zelle am Arbeitspunkt (I_{Last} ; U_{Last})

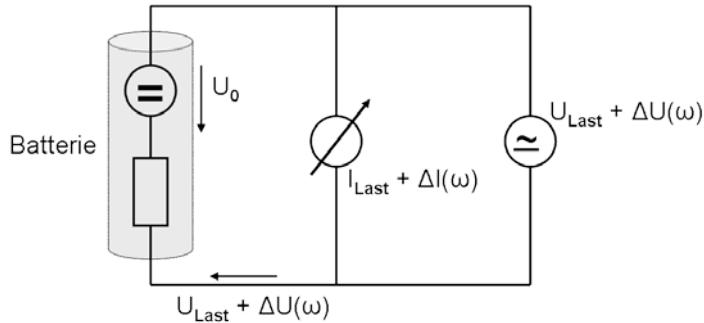


Abbildung 10: Impedanzmessung an einer Zelle

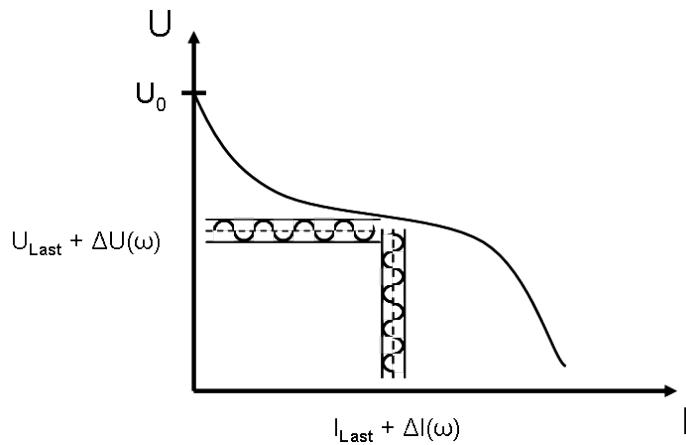


Abbildung 11: Messkurve im Arbeitspunkt

Um einen guten Kompromiss zwischen Datenqualität und nicht allzu großer Anregungsamplitude zu erhalten wurde für diese Arbeit eine Anregung mit 5 mV Amplitude vorgenommen.

Beim Auftrag der Messwerte in die komplexe Widerstandsebene erhält man die aus der Literatur bekannte Darstellung der Impedanzkurve (Nyquist-Diagramm). In Abbildung 12 ist eine an der zu untersuchenden Zelle aufgenommene Impedanzkurve dargestellt.

Betrachtet man das Impedanzspektrum so ist erkennbar, dass die Zelle im hochfrequenten Bereich ($\omega \geq 1$ MHz) einen Innenwiderstand R_0 besitzt (Bereich a). Dieser wird im Allgemeinen durch die limitierte Leitfähigkeit der Stromableiter, der Elektroden sowie des Elektrolyten verursacht. Wenn auch nur ansatzweise zu erkennen, verbirgt sich bei einer Frequenz von etwa 100kHz (Bereich b) ein schwach ausgeprägter Halbkreis. Dieser hochfrequente Prozess wird einer anodenseitigen Reaktion zugeschrieben, der Ausbildung der SEI-Schicht. Der zweite, größere Halbkreis (Bereich c) wird durch einen Ladungsdurchtritt verursacht. Bei niedrigen Frequenzen, unterhalb von 50 Hz ist in der Impedanzkurve die Ausbildung eines kapazitiven Verhaltens zu beobachten (Bereich d), welches durch das endliche Reservoir an Reaktanden verursacht wird. Generell ist der niederfrequente Bereich der Impedanzspektroskopie schwerlich zu untersuchen. Zum einen machen das kapazitive Verhalten

der Zelle bei kleinen Frequenzen und zum anderen die überproportional lange Messdauer eine genauere Bestimmung der Verluste mittels Impedanzspektroskopie zeitintensiv und schwierig.

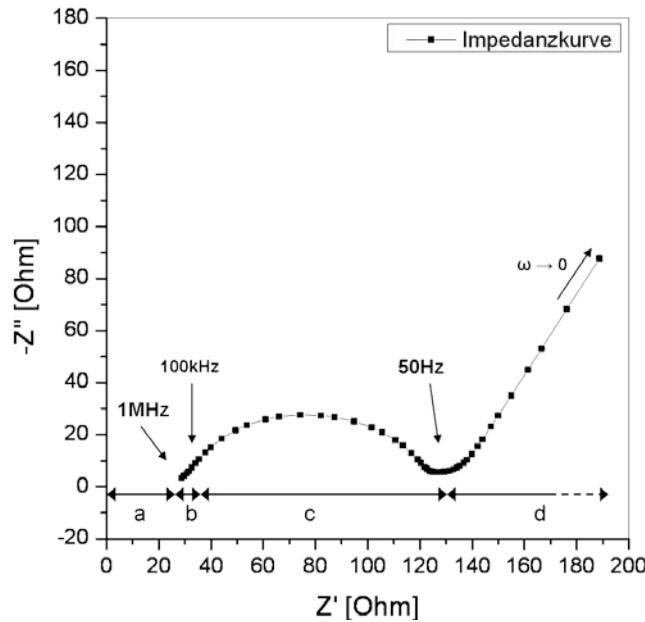


Abbildung 12: Beispiel einer gemessenen Impedanzkurve einer Li-S Zelle,
Anregungsspannung = 5mV.

Die im Rahmen dieser Untersuchung durchgeföhrten Messungen decken den Frequenzbereich zwischen 60 mHz bis 1 MHz ab mit einer Anregungsspannung von 5 mV. Die Untersuchungen erfolgen an einer IM6-Potentiostaten der Firma Zahner GmbH & Co.KG (Abbildung 13). mit der dazugehörigen Software THALES, welche die gängigsten elektrochemischen Analysemethoden (EIS, CV) ermöglicht. Im Übrigen bietet die Software die Möglichkeit physikalische Modelle zu gestalten und diese an Messdaten zu fitten (s. Kapitel 4.1.1).



Abbildung 13: IM6-Potentiostat mit der THALES Bedienungsoberfläche

4.1.1 Modellbildung

Um das elektrochemische System mit Hilfe eines gemessenen Impedanzspektrums zu analysieren, nimmt man in der Regel ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild (ESB) zur Hand. Damit können die ablaufenden Prozesse durch physikalische Parameter separiert und beschrieben werden. Zur Aufstellung eines ESB gibt es eine Vielzahl von möglichen Elementen. Hier sind im Folgenden die grundlegenden und für diese Arbeit notwendigen Elemente definiert.

Der frequenzunabhängige Innenwiderstand kann durch einen Ohmschen Widerstand R_0 abgebildet werden. Eine Spule L vertritt das induktive Verhalten der Zelle, welches im sehr hochfrequenten Bereich ($\omega \gg 1 \text{ MHz}$) der Impedanzkurve zu beobachten ist. Dieser wird in Serie zu R_0 geschaltet. Die Impedanz des Ladungsüberganges und die der sich bildende Doppelschichtkapazität ist ein Halbkreis und werden durch ein RC-Glied bzw. bei einem gestauchtem Halbkreis über ein RQ-Element nachgebildet. Schließlich müssen Diffusionsprozesse beschrieben werden, welche physikalisch durch die Warburg-Impedanz (Z_w) beschrieben werden. Die Abbildung 14 zeigt das sich daraus bildende Beispiel eines physikalischen Modells [1].

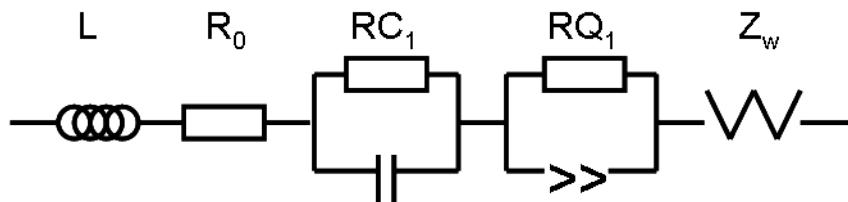


Abbildung 14: Elektrisches Ersatzschaltbild

Die Induktivität lässt sich darstellen durch den komplexen Impedanzausdruck

$$Z_L(\omega) = j\omega L$$

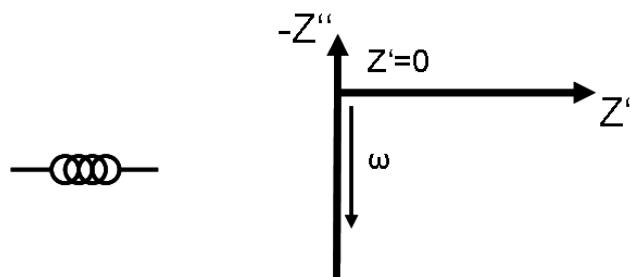


Abbildung 15: links Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve der induktiven Spule

Bemerkbar machen sich Induktivitäten bei hohen Frequenzen durch störende Leitungseinflüsse, die die Impedanzmessung manipulieren. Die Geometrie der Batteriezelle oder besser der Stromableiter weisen induktives Verhalten auf, da der Stromkollektor geometrisch bedingt induktiv wird und die gemessene Impedanzkurve verfälscht.

Werden elektrische Ladungen oder Ionen in einem Leitermaterial in auf Grund einen elektrischen Feldes bewegt, so zeigt sich der *ohmsche Widerstand* R . Dieser verhält sich nach dem ohmschen Gesetz unter Belastung frequenzunabhängig,

$$Z_R = R$$

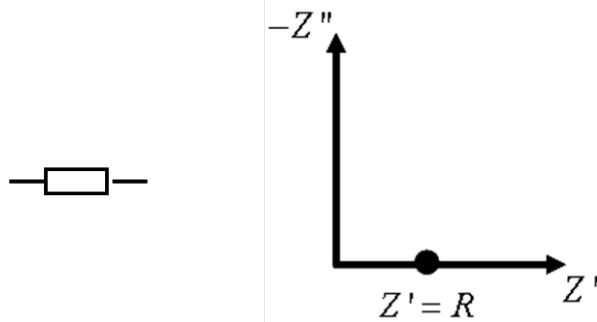


Abbildung 16: links Ersatzschaltbildelement, recht: Impedanzortskurve des ohmschen Widerstandes

Die ideale Kapazität zeigt, anders wie beim ohmschen Widerstand ein frequenzabhängiges Verhalten. Sie wird konventionell zur Darbietung der elektrochemischen Doppelschicht (Helmholzschicht) eingesetzt, die zwischen unterschiedlich leitenden Medien, z.B. Elektrode/Elektrolyt entstehen. Praxisnah bewirkt eine Erschwerung des Ladungstransfers eine Anhäufung an Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen Elektrode/Elektrolyt, wodurch diese polarisiert wird. Die dadurch entstehende elektrische Doppelschichtkapazität ergibt die Impedanz

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$$

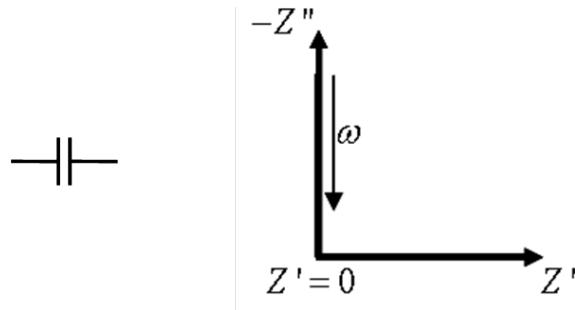


Abbildung 17: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve des idealen Kondensators

Die Impedanzortskurve beinhaltet lediglich einen Imaginär-Teil, wie in Abbildung 17 dargestellt. Für $\omega \rightarrow \infty$ konvergiert der Verlauf gegen den Ursprung (entspricht einem Kurzschluss). Für tiefe Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ divergiert die Kurve dagegen ins negative Unendliche.

Werden der Widerstand R und der Kondensator C parallelgeschaltet wird das *RC-Glied* oder auch *RC-Element* gebildet. In der Elektrochemie spiegeln die *RC-Elemente* jeweils einen (Elektroden-)Verlustprozess wieder. Die Impedanz eines *RC-Elementes* ist

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

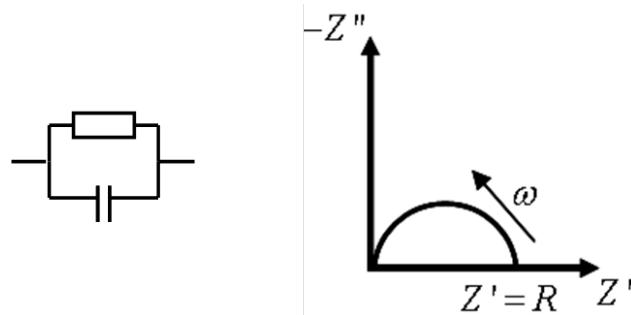


Abbildung 18: links Ersatzschaltbildelement, rechts Impedanzortskurve des R-C Elementes

Die die Nyquistkurve bildet den Verlauf der komplexen Impedanz Z_{RC} als Halbkreis in der komplexen Ebene ab. Die Kurve hat Schnittpunkte mit der reellen Achse bei $Z(\omega=0) = R_0$ und $Z(\omega \rightarrow \infty) = 0$. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht dem Wert des ohmschen Widerstandes. Der Scheitelpunkt des Halbkreises ergibt sich aus der Grenzfrequenz f_g des RC-Gliedes

$$f_g = \frac{1}{2\pi RC}$$

Ein Stromfluss bei hohen Frequenzen erfolgt hauptsächlich über den Kondensator, bei niedrigen Frequenzen fast ausschließlich über den Widerstand, da der Kondensator kurzschließt.

Unter Berücksichtigung von Porositäten und die drei-dimensionale Ausdehnung der Batterie-Elektroden weicht die Geometrie und die komplexe Mikrostruktur von der zwei dimensionale Vorstellung einer idealen Kondensatorplatte ab. Des Weiteren existieren auf Grund der Inhomogenitäten der Stoffkonzentrationen und Temperaturverteilungen in realen Systemen lokal verschiedene R- und C- Werte. In der Realität treten also weitere Faktoren auf, weshalb das Impedanzspektrum keinen sauberen sondern einen abgeflachten Halbkreis aufzeigt. Um solche Impedanzverläufe dennoch beschreiben zu können, wurde das *Constant Phase Element* (CPE) oder auch das Q-Element eingeführt. Die Parallelschaltung eines CPE mit einem Widerstand bezeichnet man als RQ-Element. Die komplexe Impedanz eines RQ-Elements lautet dementsprechend:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RQ)^n}$$

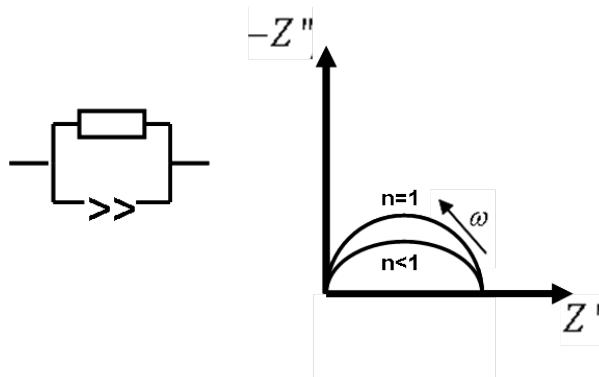


Abbildung 19: links: Ersatzschaltbildelement. rechts Impedanzortskurve des RQ -Elementes

Dabei ist n der Stauchungsfaktor. Die Impedanzortskurve des RQ-Elementes für verschiedene n ist in Abbildung 19 zu sehen. Für kleine n wird der Halbkreis flacher. Für $n=1$ sind das Q und C-Element identisch.

Diffusionsprozesse, die in der Dynamik von Lithium-Zellen eine besondere Rolle spielen, werden in der Elektrochemie häufig mit einer sogenannten *Warburg Impedanz* modelliert. Das Warburg-Element beschreibt den Diffusionsvorgang im endlichem Ladung-Reservoir (Typ Finite Space). Die Impedanz der Warburg Impedanz (FSW) lautet in diesem Fall:

$$Z_w = R_D \frac{\coth((j\omega C_D R_D)^n)}{(j\omega C_D R_D)^n}$$

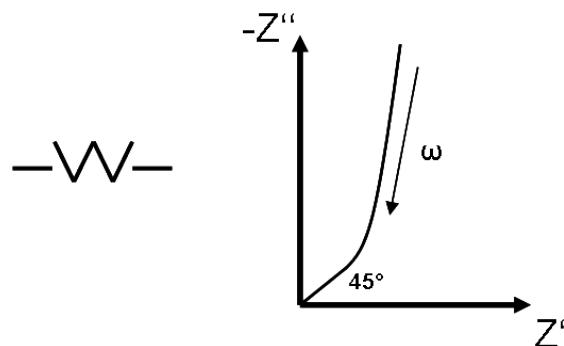


Abbildung 20: links: Ersatzschaltbild, rechts: Impedanzortskurve des FSW-Elementes

mit der Diffusionskapazität C_D und R_D der Diffusionswiderstand. Der Exponent n ($n = 0,5$) ist ein Maß dafür wie ideal der Diffusionsprozess ablaufen kann. Im dynamischen Verhalten der Lithium Zellen spielt die Diffusion im Elektrolyten oder auch in Festkörpern eine wichtige Rolle, da sie stark von Materialeigenschaften abhängt und wegen der begrenzten Anzahl an Ladungsträgern maßgeblich für die Kinetik ist.

Die physikalischen Parameter des elektrischen Ersatzschaltbildes sind anfangs unbekannt. Um Messdaten authentisch modellieren zu können müssen diese Parameter untersucht und bestimmt werden. Im Rahmen der Modellierung werden Parameteranpassungen durchgeführt (Fitting). Dies bedeutet, dass mit Hilfe einer Software versucht wird, die Parameter des physikalischen Modells so zu errechnen, sodass dessen Impedanzspektrum das gemessene Impedanzspektrum unter Minimierung eines Gütemaßes optimal überdeckt. Hier ist zu beachten, dass einem Messergebnis nie ein eindeutiges Modell (ESB) zugeordnet werden kann. Es gibt stets mehrere Möglichkeiten. Allgemein gilt je mehr Elemente zur Approximation der Messdaten verwendet werden, desto genauer werden diese, was jedoch im Gegenzug mit erheblich höheren Implementierung und Rechenaufwand verbunden ist. Man neigt dazu das Modell so schlicht und einfach wie möglich zu halten [1]. Grundsätzlich darf sich das Modell nie nur auf ein Messergebnis 'stützen', sondern muss immer sowohl physikalisch als auch chemisch begründet und interpretierbar sein.

4.1.2 Modelle der Lithium-Schwefel Batterie

Auf Grundlage der Spektren lassen sich Modelle erstellen, die das dynamische Verhalten der Zellen bestmöglich abbilden und somit der Charakterisierung und Optimierung der Zelleigenschaften dienen. Hierzu ist es nötig, die in der Zelle ablaufenden Prozesse im entsprechenden Frequenzbereich näher zu betrachten und zunächst die aus der Literatur bekannten Modelle zu untersuchen.

Aus [6,7] sind folgende physikalische Modellansätze bekannt. In dem Modell wird der hochfrequente Prozess der Batterie nicht abgebildet, d.h. das induktive Verhalten wird in diesem ESB nicht berücksichtigt.

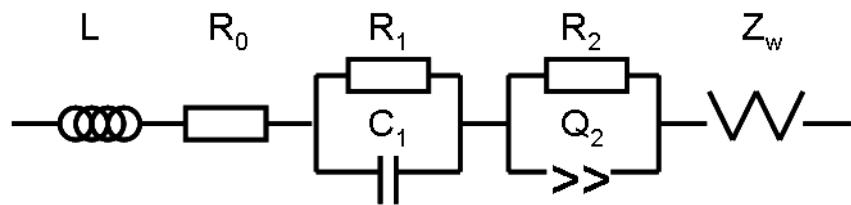


Abbildung 21: Ersatzschaltbild mit zusätzlichem FS- Warburg Element [6]

Nach [6] wird R_0 als der Elektrolyt-Widerstand gesehen, welcher im hohen Frequenzbereich als ohmscher Verlust in der Impedanzkurve zu erkennen ist. Der Widerstand R_1 beschreibt die Ausprägung des ersten großen Halbkreis-Bogens im Spektrum und das Konstant-Phasen-Element Q_1 bezieht sich auf den Ausbau einer Kapazität welcher der Bildung der Oberflächenschichten zugeschrieben wird. R_2 ist bestimmt für den Grad an elektrochemischen Reaktionen, die an der Schwefel-Kathode stattfinden und Q_2 entspricht der Doppelschichtkapazität an der porösen Kathodenoberfläche. In dem Modell ist weiterhin noch ein FSW-Element enthalten, welcher hier eingesetzt wird um den kapazitiven Ast, welcher der Diffusionsbeschränkung zugeteilt wird, im niederfrequenten Bereich zu simulieren.

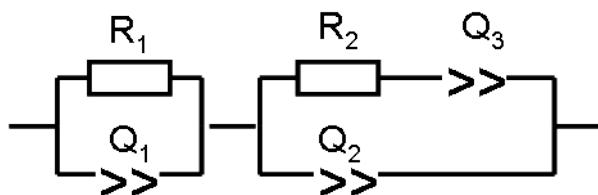


Abbildung 22: Ersatzschaltbild mit zusätzlichem Q [8]

Das Modell in Abbildung 22 aus [8] beinhaltet statt eines FSW-Elementes ein zusätzliches Q-Element, welcher jedoch hier ebenfalls wieder genutzt wird um den kapazitiven Ast im niederfrequenten Bereich zu fitten. Dieses Element bezieht sich dabei auf die Diffusion der Polysulfide in der Elektrolytlösung.

Die Modelle aus Abbildung 21, 22 werden hauptsächlich verwendet um die Impedanzortskurven im sehr hohen oder im sehr niedrigen Ladungsbereich der Li-S Batterie zu simulieren. In dem Bereich ist der niederfrequente Bereich besonders kapazitiv ausgeprägt, wodurch man sich veranlasst fühlt diesen durch Diffusionsmodell Ansätze physikalisch abzubilden.

4.2 Röntgenbeugung - XRD

Die Eigenschaft der Röntgenstrahlen, unterschiedliche Materialien zu durchdringen, wird bei der Röntgendiffraktometrie (XRD) analytisch genutzt. Die XRD, oder auch X-Ray Diffraction, basiert auf dem Prinzip der Interferenz. Treffen parallele monochromatische Röntgenstrahlen unter dem Glanzwinkel Θ (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene) auf die Probe, werden diese an den Gitterebenen der Probe gebeugt. Dadurch verschieben sich parallele Strahlen in ihrer Phasenlage. Verschiebt sich die Phasenlage um ganze Vielfache n der Wellenlänge und liegt der Gitterabstand d im Bereich der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, so kommt es bei Erfüllung der Bragg-Bedingung zu konstruktiver Interferenz.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Das bedeutet parallele Strahlen unterschiedlicher Phase führen zu einer Verstärkung oder Abschwächung in ihrer Intensität. Je nach Kristallstruktur entstehen so charakteristische Reflexionsmuster im Röntgenspektrum, dessen 'Peak'-Positionen vom Material und Gitterstruktur abhängig sind. Die Beugungsreflexe des zu untersuchenden Stoffes werden mit hinterlegten Daten (The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®) Data Base) überprüft um die Verbindung und Struktureigenschaften des Materials unter anderen zu bestimmen.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie – REM

Für die morphologische und analytische Untersuchung von Oberflächen ist die Rasterelektronenmikroskopie (EIS), aufgrund der hoch erzielbaren Auflösung heutzutage unerlässlich geworden. Sie ermöglicht die Abbildung von sowohl glatten als auch, auf Grund der großen Tiefenschärfe, von rauen Oberflächen und erlaubt einen dreidimensionalen Eindruck der Morphologie. Das REM ist Elektronenmikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl erzeugt und in einem bestimmten Schema über die zu untersuchende Probe geführt wird um abschließend die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe zur Erzeugung eines Bildes auszunutzen. Die Wechselwirkungen geben charakteristische Signale von sich und werden über Detektoren empfangen und visualisiert [5].

4.4 Rasterkraftmikroskop – AFM

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl: Atomic Force Microscop (AFM)) erlaubt es Oberflächen in atomarer Auflösung (nano-Bereich) abzubilden. Die Stärken des AFM sind die Untersuchungen von elektrisch leitend- und nichtleitender Oberflächen. Des Weiteren lassen sich mit AFM Oberflächeneigenschaften (z.B. Reibungskraft, Elastizität, Leitfähigkeit) analysieren. Somit ist die Auswahl an messbaren Proben besonders vielfältig. Die Probe wird mechanisch abgetastet und reagiert auf atomare Kräfte. Die Visualisierung der Probenoberfläche geschieht durch zeilenweises Rastern der Oberfläche. Im Vergleich zu dem REM hat die AFM meist eine geringere Abtastgeschwindigkeit. Außerdem hängt die Bildqualität stark von der Oberflächenstruktur ab [12].

5 Ergebnisse

Zur Untersuchung und Entwicklung eines physikalischen Modells wurden Messdaten einer Experimentalzelle mit metallischem Lithium als Anodenmaterial und 50%-haltiger Schwefel als Kathodenmaterial verwendet. Des Weiteren wurde der Separator (Celgard 2500) und LiPF₆ (1M) in ein Tetra (Ethylene Glykol) Dimethyl Ether (TEGDME) Elektrolyt eingesetzt. Die Lade- Entlade Untersuchungen wurden bei konstanter Stromdichte von 300 mAh/gS in einem Spannungsbereich zwischen 2.8 - 1.5 V durchgeführt. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 1MHz bis 60mHz mit einer potentiostatischen Anregungsspannung von 5 mV aufgezeichnet.

Die Messdaten umfassen zum Einen Untersuchungen der zyklischen Alterung, wobei jeweils das EIS-Spektrum im geladenen und im entladenen Zustand im Zeitraum von 50 Zyklen (~3 Tage) beobachtet wurde. Zum Anderen wurde speziell die 1. Entladekurve und die erste Ladekurve näher betrachtet. Hier wurden mehrere definierte Potentialniveaus der Kurve angefahren und anschließend EIS-Spektren aufgenommen.

5.1 Zyklische Alterung

Zunächst werden auf die Beobachtungen der EIS-Spektren im entladenen Zustand der Zelle eingegangen. In Abbildung 23 sind die gemessenen Ortskurven der ersten fünf Zyklen dargestellt.

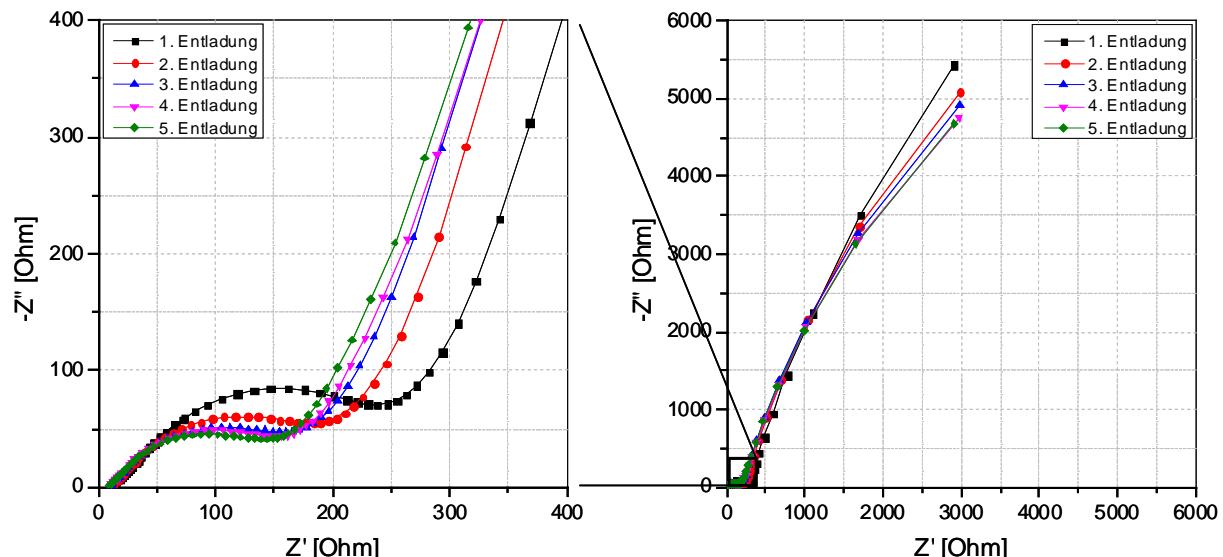


Abbildung 23: EIS-Spektren der ersten fünf Zyklen im entladenen Zustand
links: HF-Teil, rechts NF-Teil

Im mittleren Frequenzbereich (~300 Hz) ist in den Impedanzspektren ein deutlicher halbkreisförmiger Prozess (P₂) sichtbar, an dem sich im NF-Bereich (ab ~40 Hz) ein noch weit aus größerer Verlustprozess (P₃) überlagert. Noch hinzu kommt in höheren Frequenzbereich (~500 kHz) ein weiterer überlagerter kleiner Prozess (P₁). In Abbildung 24 sind die genannten Prozesse schematisch dargestellt.

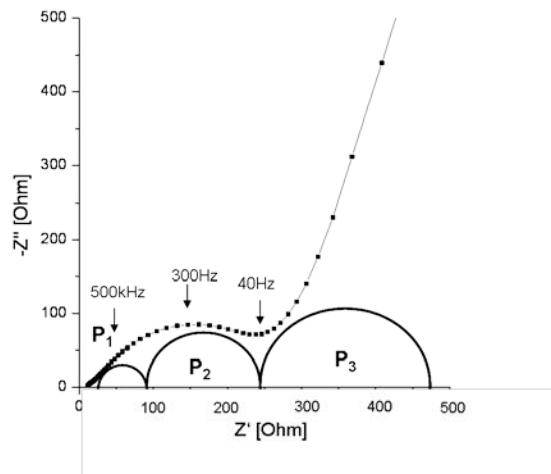


Abbildung 24: Einteilung der Prozesse

Darüber hinaus ist eine stetige Abnahme der Impedanzen erkennbar, welche sich bis hin zu höheren Zyklen weiter fortsetzt. Diese Variation wird besonders im HF-Bereich deutlich. Die Änderung eines Impedanzspektrums zum Vorherigen nahm sukzessiv ab, d.h. während in den Anfangszyklen (Abbildung 23) eine relativ gut messbare Änderung zu beobachten war, haben sich die Spektren nach 20 Zyklen einem Sättigungsbereich angenähert, ab wann sich Impedanzen nur geringfügig ändern (Abbildung 25). Dieser Zustand der Zelle blieb bis nach etwa 35 Zyklen stabil, da ab dem Moment die Impedanzwerte wieder angestiegen sind.

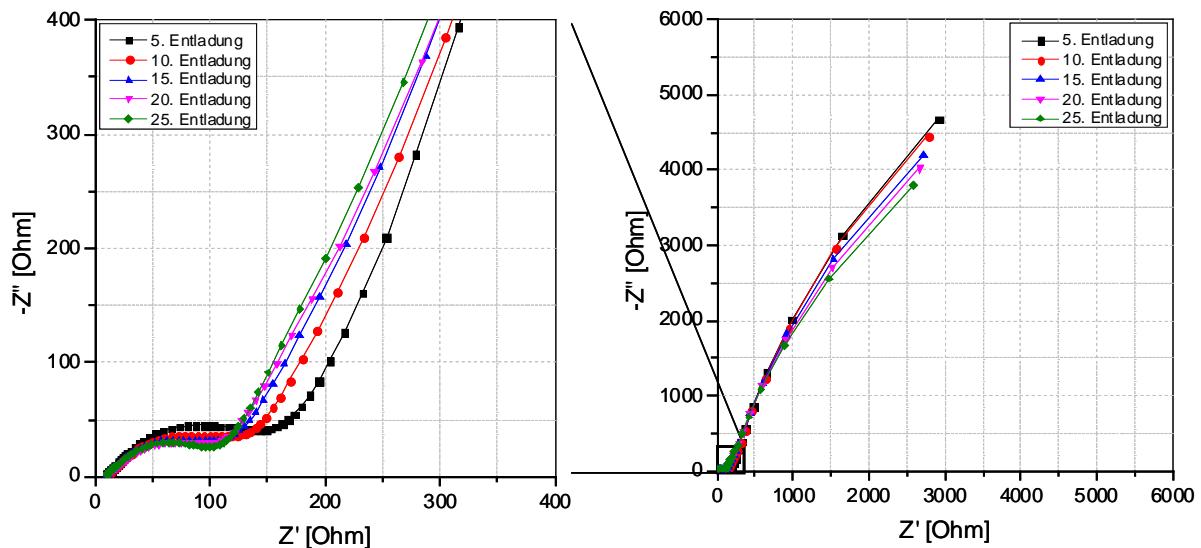


Abbildung 25: EIS-Spektren nach 25 Zyklen im entladenen Zustand
links: HF-Teil, rechts NF-Teil

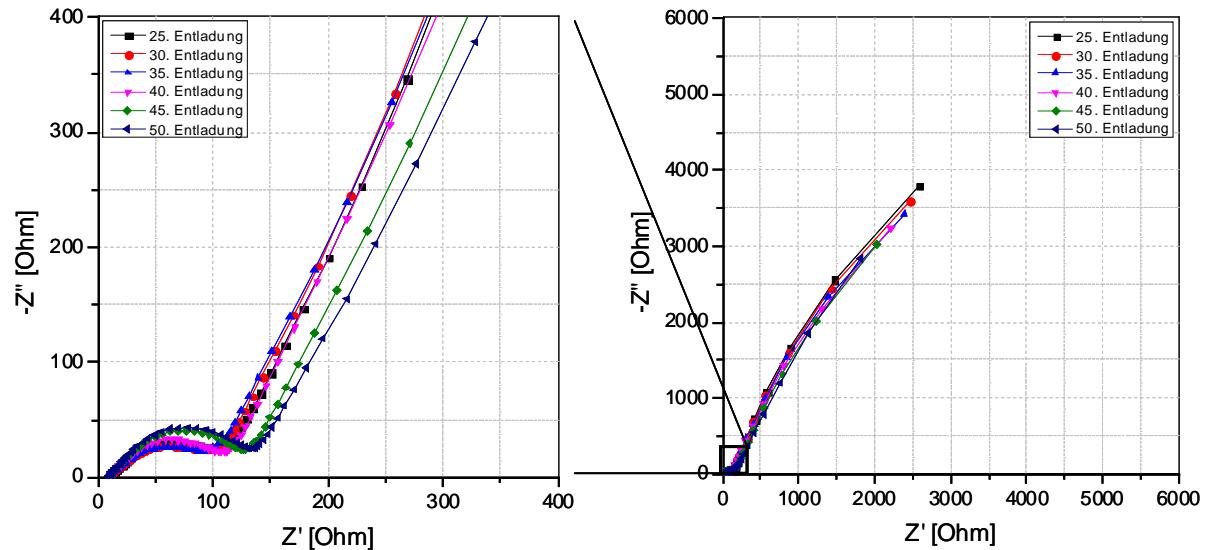


Abbildung 26: EIS-Spektren nach 50 Zyklen im entladenen Zustand
links: HF-Teil, rechts: NF-Teil

Ähnlich wie bei der Betrachtung im entladenen Zustand zeigt sich im Verlauf mehrerer Zyklen bei geladenem Zustand der Zelle eine kontinuierliche Regression der Impedanzen (Abbildung 27). Diese ist jedoch nicht in dem Maße ausgeprägt. Im HF-Bereich ist eine weniger charakteristische Abnahme der Verlustprozesse zu erkennen. Entsprechend der Kennlinien der Entladungen kippt dieses Verhalten nach etwa 35 Zyklen, wonach sich die Prozesse in den Ortskurven wieder vergrößern.

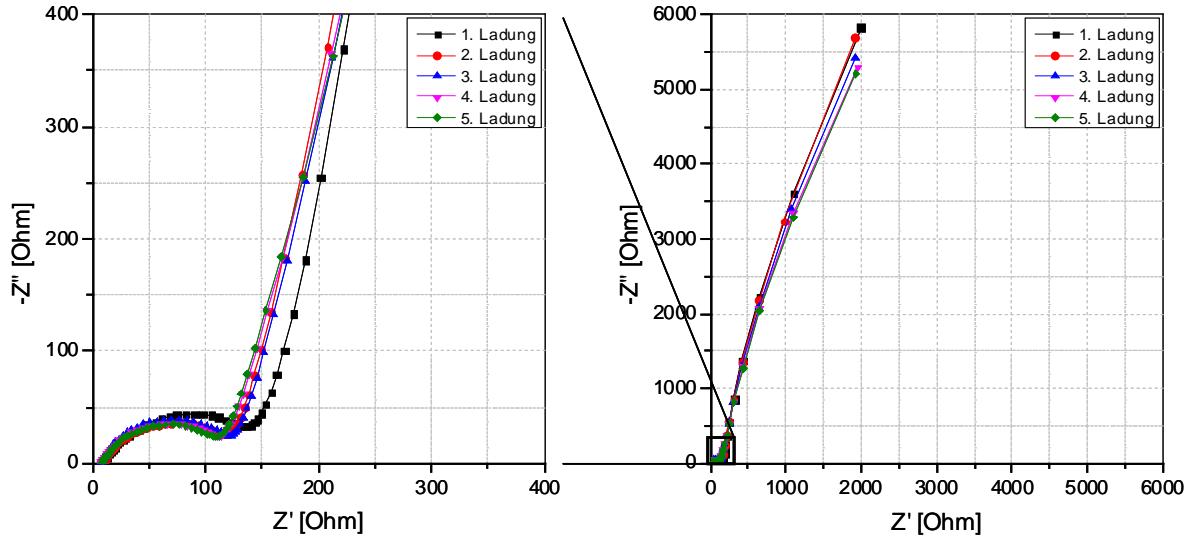


Abbildung 27: EIS-Spektren der ersten fünf Zyklen im geladenen Zustand
links: HF-Teil, rechts: NF-Teil

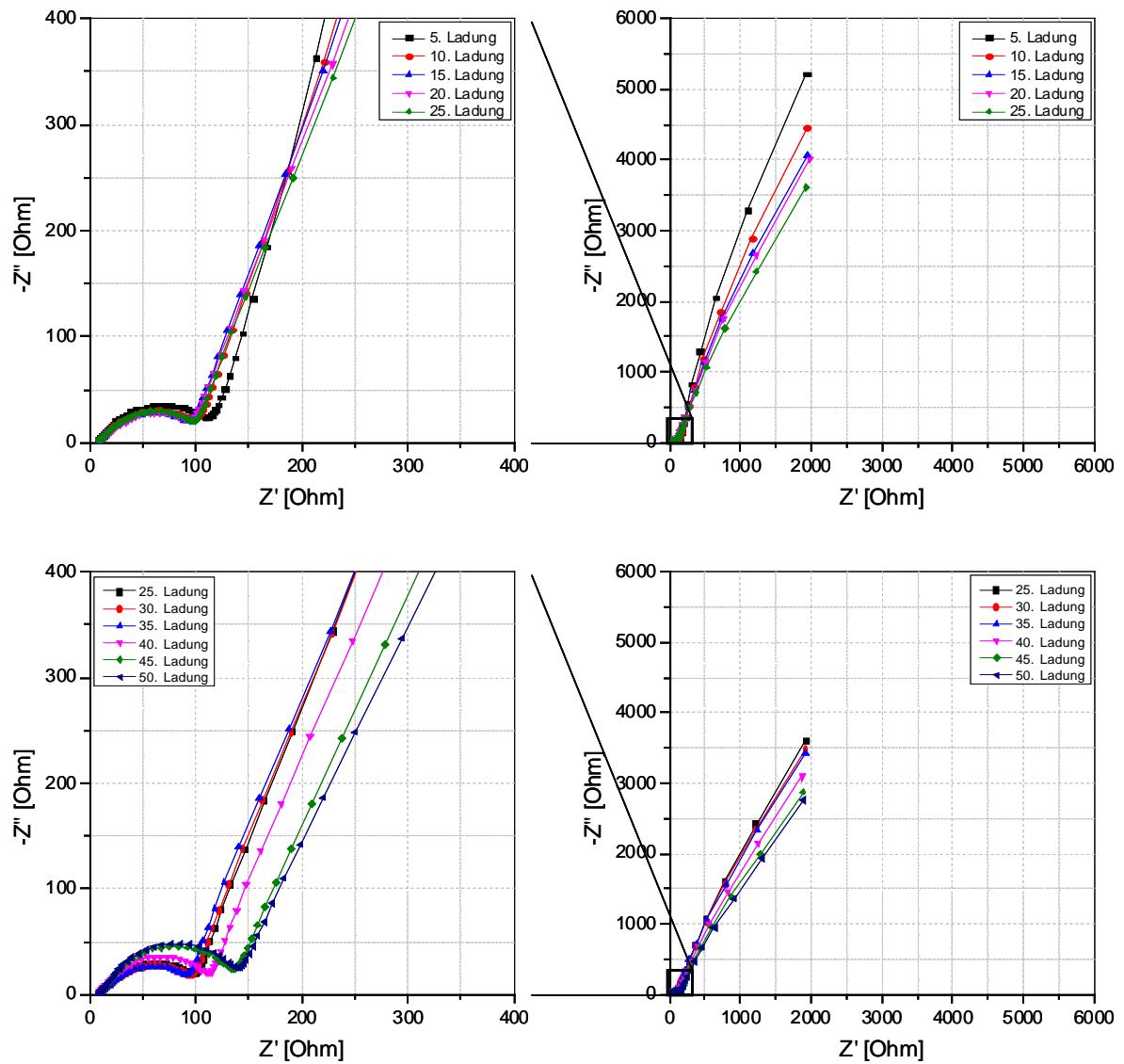


Abbildung 28: EIS-Spektren nach 50 Zyklen im geladenen Zustand

links: HF-Teil, rechts: NF-Teil

5.2 EIS während dem Zyklieren

Um ein entschlüsseltes Verständnis für Reduktionsprozesse an der Schwefel-Kathode zu erlangen wurden EIS-Messungen während der ersten Entladung untersucht. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der Impedanzspektren, die in einem Frequenz-Fenster von 1Mhz bis 60 mHz gemessen und in äquidistanten Ladungsintervallen (50 mC) aufgenommen wurden.

Wie aus Literatur [6, 7, 8,9] bekannt und in Kapitel 2.2 bereits erwähnt zeichnet sich die Entlakurve auf Grund der stufenweise ablaufenden Reduktion des Schwefels über Polysulfid-Intermediate durch Spannungsplateaus aus. Demnach ließe sich die Entladevorgang in zwei Bereiche aufteilen (Abbildung 5). Hinsichtlich der Vielfalt der zu beobachtenden Verlustprozesse und deren Entwicklung, die sich aus den Impedanzspektren ergaben, lässt sich die Entladekurve dagegen in vier charakteristische Bereiche aufteilen (s. Abbildung 29).

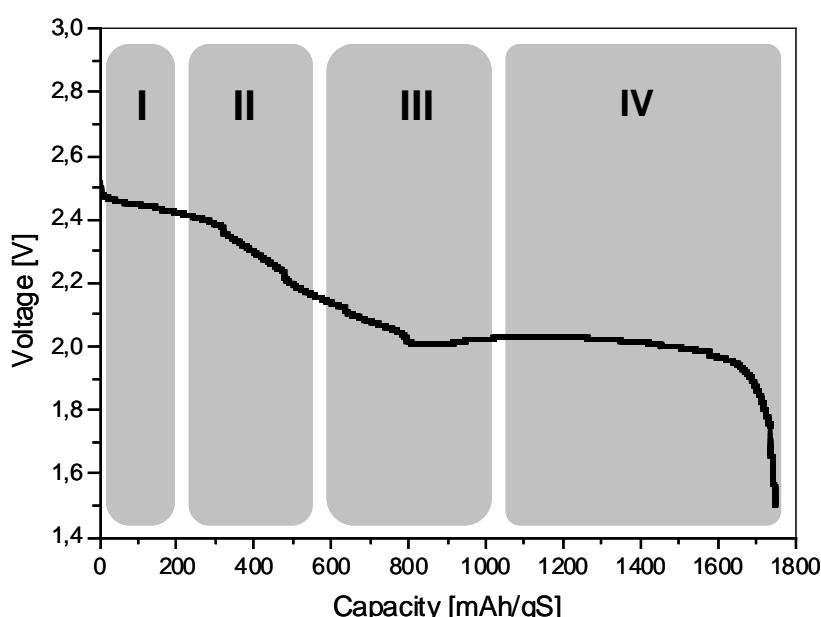


Abbildung 29: Aufteilung der Entladekurve in charakteristische Bereiche

Der **Bereich I** markiert den Zustand der Zelle, bei welcher das Impedanzspektrum den Prozess (P_2) im mittleren Frequenzbereich deutlich zeigt. Dieser wird begleitet durch einen gering ausgeprägten kapazitiven Ast, welcher den Ansatz des niederfrequenten Verhaltens (P_4) ausdrückt. Aufgrund der Skalierung hier nur schwer zu erkennen verbirgt sich im hochfrequenten Bereich ein weiterer leicht angedeuteter Prozess (P_1).

Im **Bereich II** macht sich im Impedanzspektrum der Ansatz einer weiteren Entwicklung P_{3a} bemerkbar. Dieser zeigt sich zwischen P_2 und dem kleinen kapazitiven Ast (P_4) zu erkennen. Dieser Hergang ist in diesem Bereich beschränkt, da anschließend im **Bereich III** der Verlauf P_{3a} verschwindet. Hier zeigt P_4 Veränderungen in seiner Ausführung.

Ab etwa der Hälfte der Entladekapazität, **im Bereich IV**, tritt zwischen P_2 und P_4 wieder ein neuer Prozess P_{3b} zum Vorschein. P_{3b} zeigt bis hin zum Ende der Entladung sehr ausgiebige Veränderung. Je weiter man sich der Entladung nähert desto signifikanter wird P_{3b} und desto mehr P_4 weiter in den niederfrequenten Bereich verdrängt, bis schließlich dieser am Ende der Entladung im Frequenz-

Fenster nicht zu erkennen ist. Es erfordert hierbei eine genaue Betrachtung der Frequenzen um den stark ausgeprägten Prozess richtig zu deuten, d.h. ihn dem P_{3b} (nicht P_4) zu zuordnen.

Während der Entladung nimmt die Impedanz von P_2 tendenziell ab.

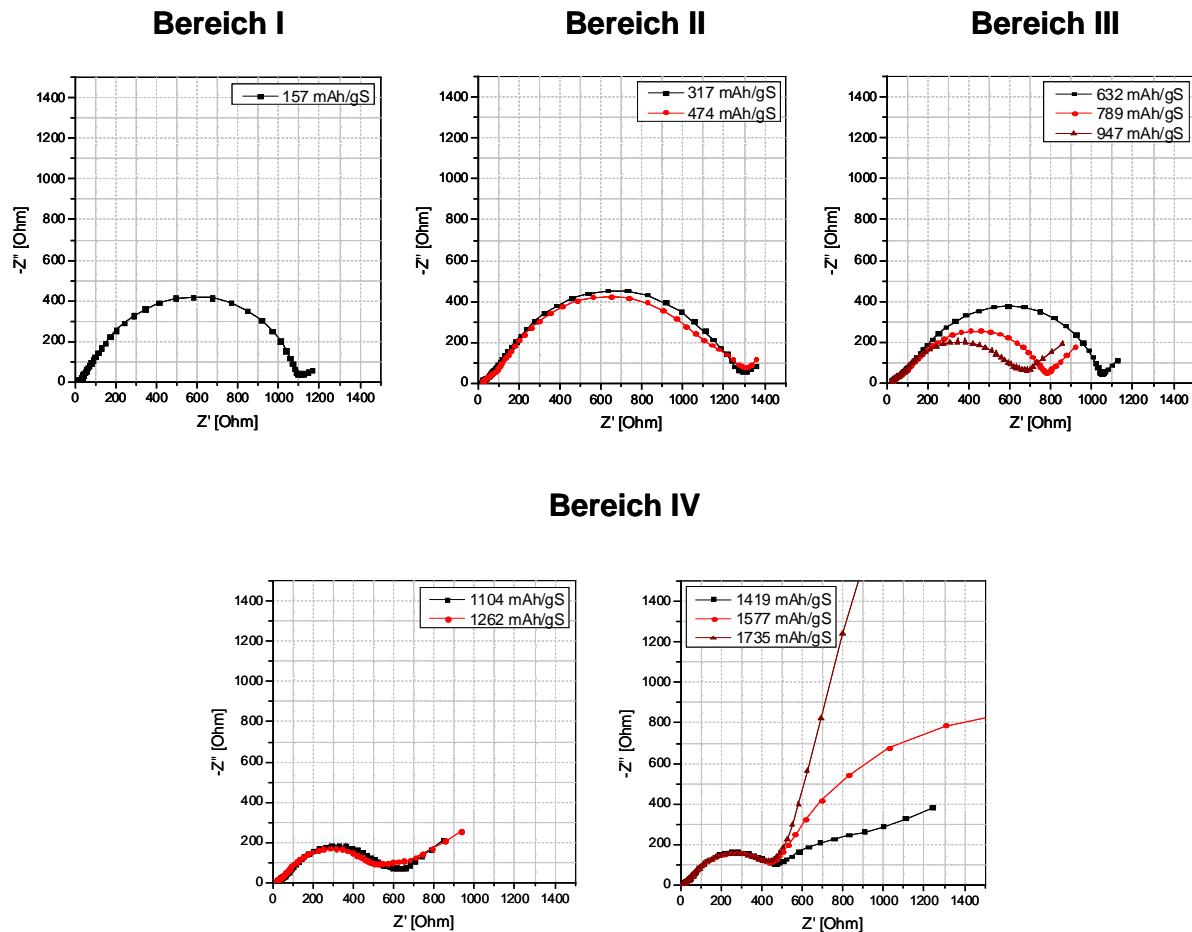


Abbildung 30: EIS-Spektren während der Entladung bei verschiedenen Ladungszuständen

Bei der Ladekurve lässt sich hinsichtlich der Entwicklung die Impedanzen die Kennlinie in drei charakteristische Bereiche unterteilen.

Basierend auf den Kenntnissen aus Abschnitt 5.1 ist bereits bekannt, dass im entladenen Zustand der Zelle die Impedanzkurve neben P_1 , P_2 einen sehr auffälligen Prozess P_{3b} aufweist. Dieser geht im Verlauf der Ladung (Abbildung 32) innerhalb eines breiten Ladungsbereiches, im **Bereich I**, zunächst wieder zurück, wodurch P_4 wieder im definierten Frequenzbereich in Erscheinung tritt.

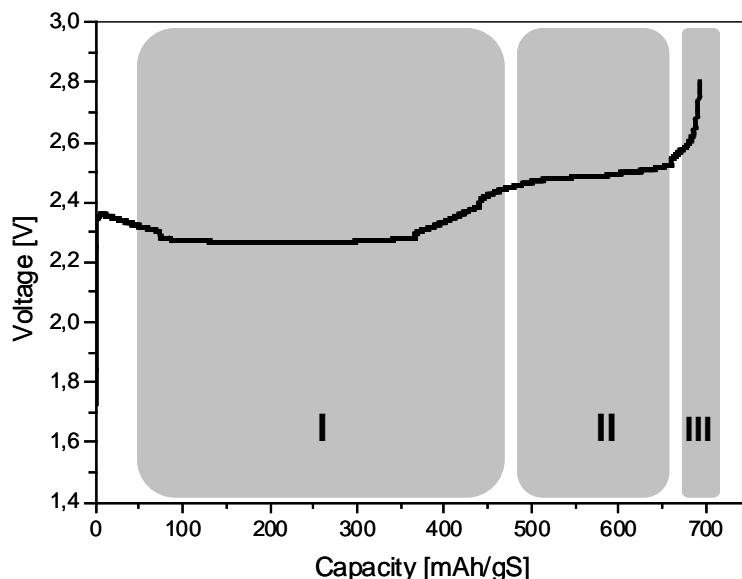


Abbildung 31: Aufteilung der Ladekurve in charakteristische Bereiche

Im **Bereich II** befindet sich die Zelle auf seinem oberen Plateau der Ladekennlinie, wo die Impedanz von P_{3b} praktisch nicht mehr wahrnehmbar ist. Wird dieses Plateau verlassen bildet sich zwischen P_2 und P_4 im **Bereich III** erneut der P_{3a} aus. P_{3a} bildet sich daraufhin bis zum Ende der Ladung relativ schnell sehr stark aus, sodass im geladenen Zustand der Zelle, der P_{3a} den P_4 in den nicht mehr sichtbaren Bereich der Impedanzkurve verschoben hat (s. dazu Abschnitt 5.1).

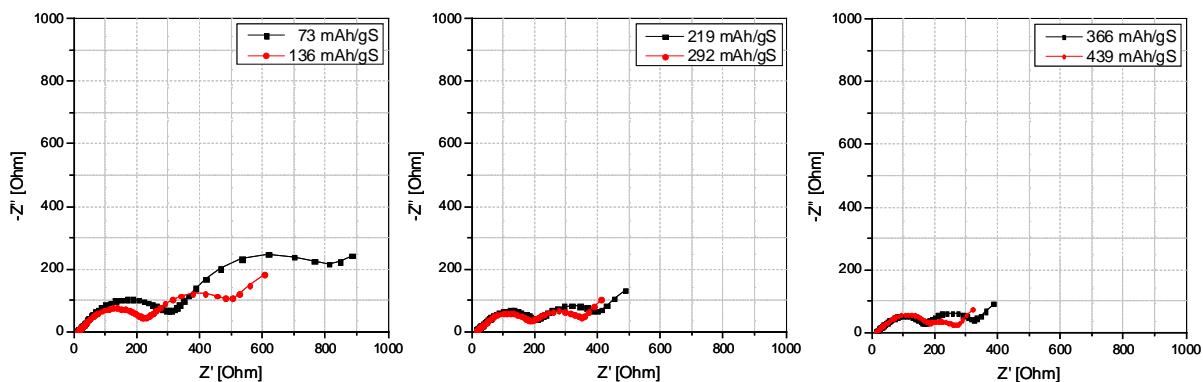
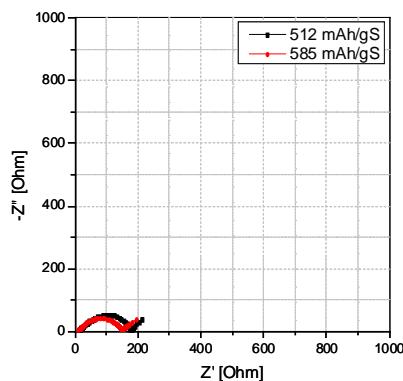
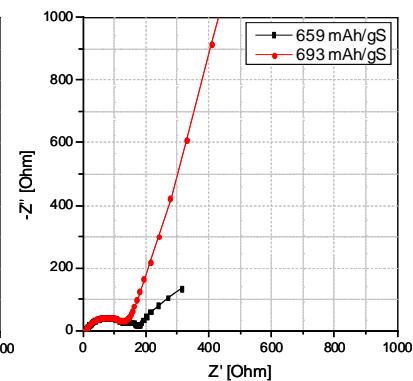
Bereich I**Bereich II****Bereich III**

Abbildung 32: EIS- Spektren während der ersten Ladung bei verschiedenen Ladungszuständen

6 Diskussion

6.1 Ersatzschaltbild

Misst man hinunter bis 1 mHz so stellt sich heraus, dass weder ein Warburg- Verhalten noch ein rein kapazitives Verhalten zu sehen ist. Der bisher nur als kapazitiver 'Ast' bezeichnete P_4 zeigt bei 1mHz Widerstandsverhalten, da die Impedanz für $\omega \rightarrow 0$ den Realteil anstrebt. Daraus ergibt sich für die Modellierung die Überlegung, einer Reihenschaltung von mehreren RQ-Elementen.

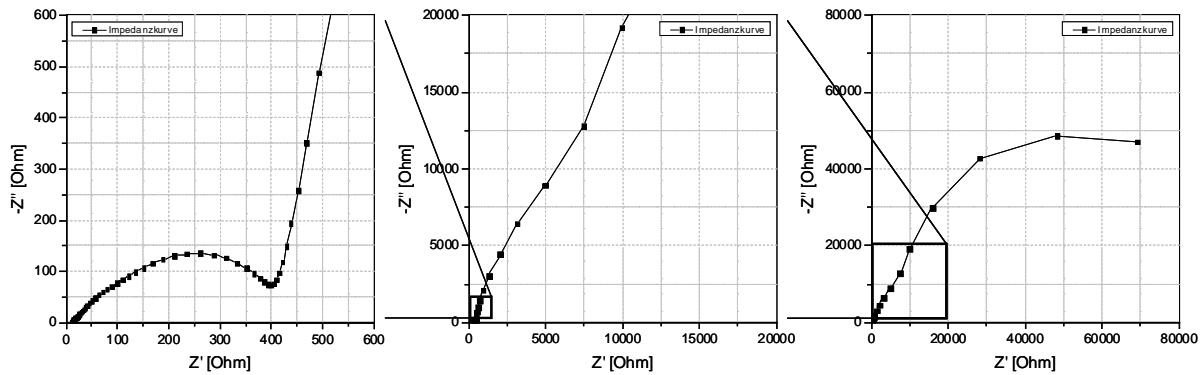


Abbildung 33: Messergebnisse bei 1mHz

Die Überlegung legt zu Grunde, dass im definierten Frequenzbereich im Impedanzspektrum eine Reihe von Reaktionen und Prozessen abgebildet werden, die durch aneinanderreihen von Halbkreisen bildlich dargestellt werden können (s. Abbildung 34).

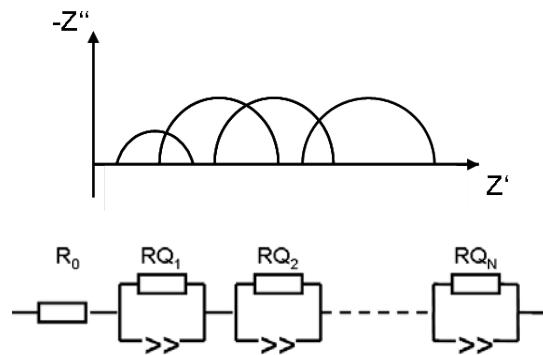


Abbildung 34: Ersatzschaltbild und Schema der Ortskurven

Das Ersatzschaltbild, welches hier verwendet wird, besitzt keine Warburg-Impedanz. Dieser wird stattdessen durch ein RQ-Element ersetzt. Weiterhin besitzt das ESB keine Spule, das induktive Verhalten wird hier also nicht berücksichtigt. Die Messergebnisse aus der 1mHz –Messung lieferten die Erkenntnis, dass vier Prozesse zu beobachten sind. Das ESB wurde dementsprechend, angeführt durch einen ohmschen Widerstand R_0 , mit vier RQ-Elementen (s. Abbildung 36) aufgebaut. In Abbildung 35 sind die daraus resultierenden Simulationsergebnisse zu sehen.

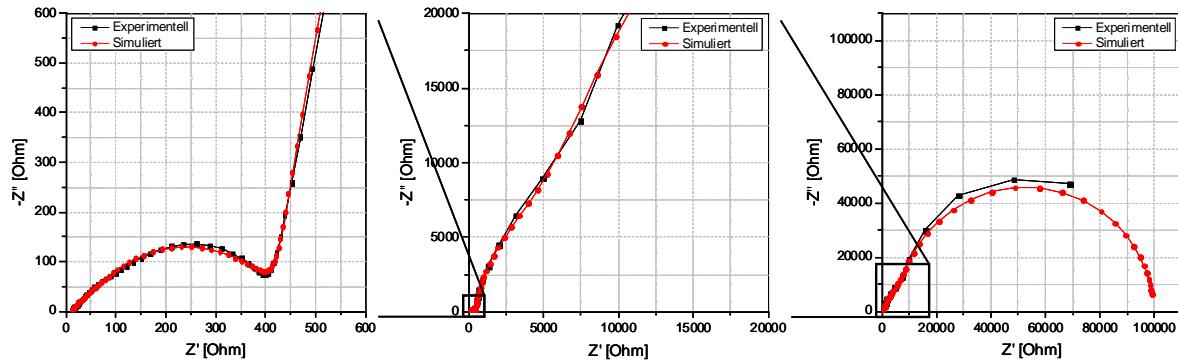


Abbildung 35: Experimentelle und simulierte Kurven des EIS-Spektrums bis 1 mHz

Aus den Simulationsergebnissen ging eine gute Näherung der experimentellen Impedanzortskurve hervor. Die Verwendung von RQ-Elementen ermöglicht einen noch präziseren fit als mit RC-Elementen.

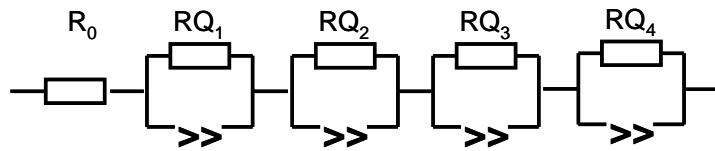


Abbildung 36: Das Ersatzschaltbild

Die Beobachtungen in den vorangegangenen Messungen beziehen sich auch den elektrochemischen Zustand der Zelle im ungezyklenen Umstand. Die 1 mHz –Messung gab Aufschluss über das Impedanzverhalten insbesondere im niederfrequenten Bereich. Im Folgenden wird das Ersatzschaltbild aus Abbildung 36 auf die übrigen EIS-Untersuchungen überführt.

6.2 Zyklische Alterung

In den EIS-Spektren sowohl im geladenen als auch entladenen Zustand finden jeweils nur drei RQ-Elementen Verwendung, da wie aus den Ergebnissen in Abschnitt 5.1 hervorging, im gemessenen Frequenzbereich lediglich drei Prozesse aufgezeichnet wurden. In Abbildung 37 ist das Simulationsergebnis beispielsweise an Hand der Impedanzkurve nach der ersten und der zweiten Ladung und Entladung dargestellt.

Das Modell erweist sich hier als angemessen, da die simulierte Kennlinieline wie in Abbildung 37 zu sehen ist, eine gute Approximation der gemessenen Impedanzkurven ergab.

Die Mess-Ergebnisse deuteten im Verlauf der durchlaufenden Zyklen allgemein auf eine Abnahme der Impedanzen hin (Abschnitt 5.1). Um mit Hilfe der Simulationsergebnissen ein klareres Verständnis für die Veränderung des Schwefels und den elektro-chemischen Ablauf der Zelle während der Zyklen zu erhalten wurden die physikalischen Parameter, die aus dem physikalischen Modell entspringen, ausgewertet. Der Umfang der Auswertung wie in Abbildung 37 umfasst hierbei die Untersuchungen der Impedanzkurven bis hin zu 50 Zyklen.

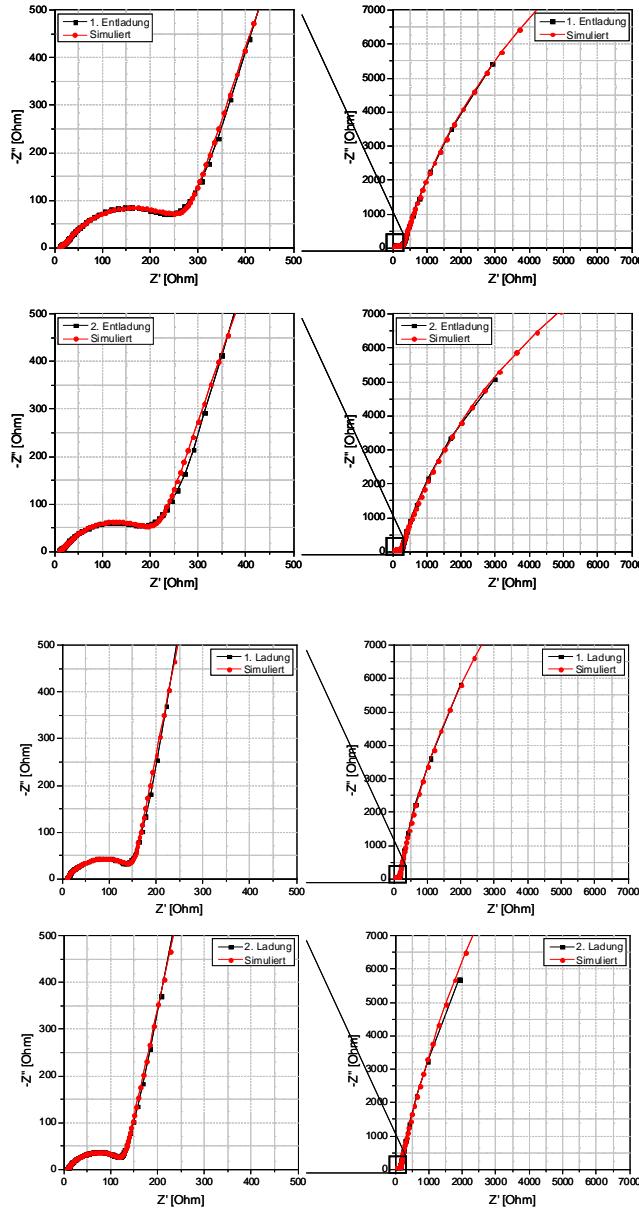


Abbildung 37: Simulationen der ersten und zweiten Lade-/Entladeimpedanzen

In dem Ersatzschaltbild stellt der Widerstand R_0 den ohmschen Beitrag des Elektrolyten dar. Der Widerstand R_1 vom ersten RQ-Element ist der Durchtrittswiderstand, welches den ersten gering ausgeprägten Elektroden Prozess P_1 hervorbringt und der anodenseitigen Oberflächenreaktion zugeordnet wird. R_2 beschreibt den Ladungsdurchtritt an der Kathodenoberfläche und führt zum stets beobachtbaren Verlustprozess P_2 . R_3 trägt dazu bei, dass sich P_3 ausbildet und charakterisiert die chemischen Reaktionsstufen zur Bildung von Polysulfiden und Endprodukten. In Kombination mit einem CPE-Element, das die Rauigkeit der Partikeloberfläche der jeweiligen Elektrode mitberücksichtigt, bilden sie die RQ-Elemente. Diese bilden die Prozesse bzw. Reaktionen ab, die in den Impedanzspektren zu sehen sind.

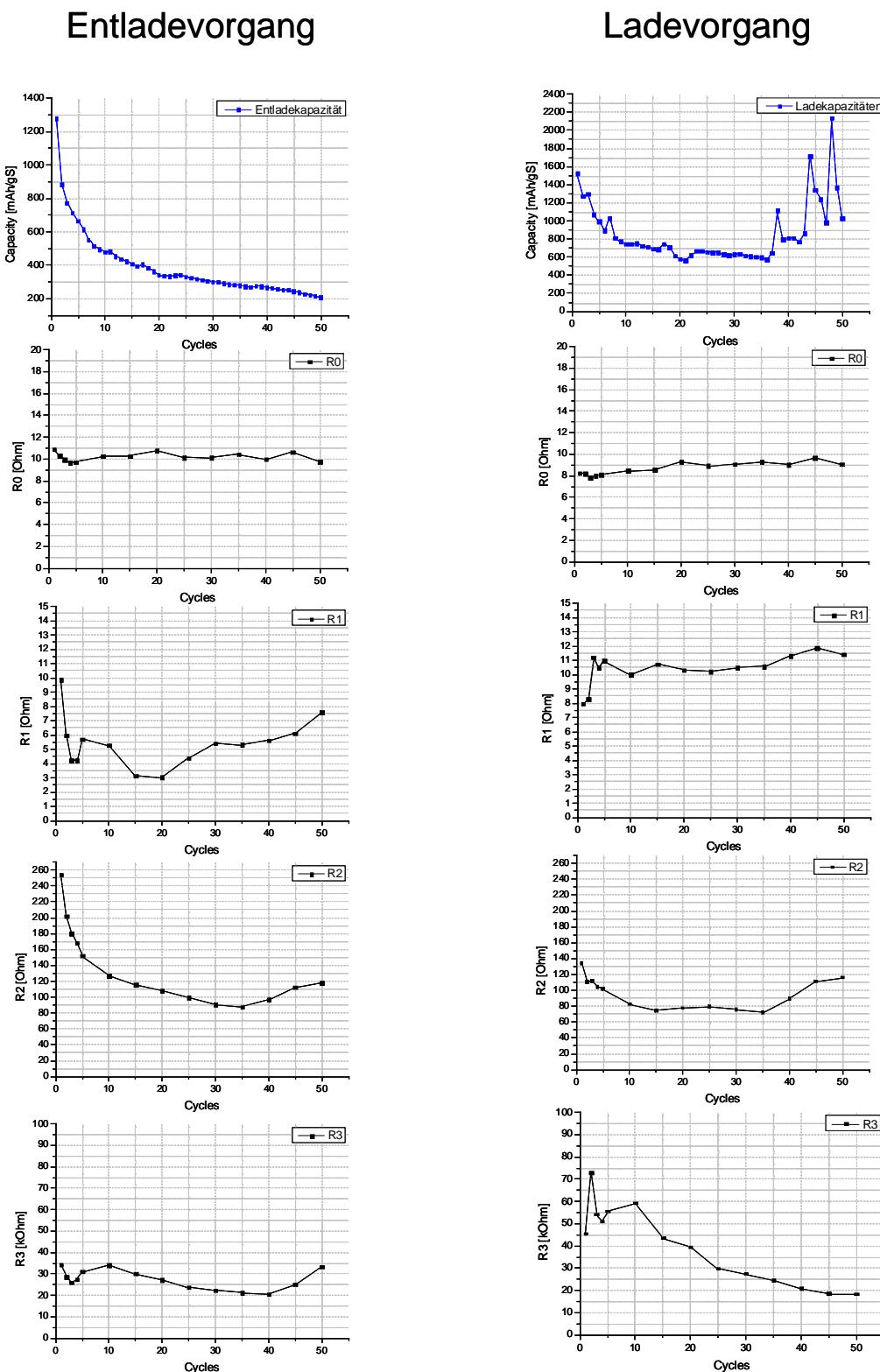


Abbildung 38: Auswertung der physikalischen Parameter der zyklischen Alterungsuntersuchungen

Der Elektrolytwiderstand R_0 bleibt im Laufe der Zyklen relativ konstant. Die geringfügigen Schwankungen, die er unterliegt können in der unterschiedlichen Polysulfid-Konzentration im Elektrolyten begründet sein. Der Durchtrittswiderstand R_1 an der Anode welcher in Form von P_1 in der

Impedanzkurve nur schwach zur Geltung kommt ist hingegen einer stärkeren Variation unterworfen. Tendenziell über 50 Zyklen zeigt dieser jedoch einen leichten Anstieg. Die Veränderung kann anfangs aus einer ungleichmäßigen Ausbildung der SEI-Schicht resultieren. Gegen Ende steigen die Werte sowohl im geladenen als auch im entladenen Zustand aufgrund von Degradationserscheinungen an der Lithiumoberfläche an. Die Werte für R_2 bestätigen die bereits gemachten Beobachtungen hinsichtlich der sukzessiv fallenden Impedanzen (s. Abschnitt 5.1). Li₂S und S, deren Verhalten sich in R_2 wieder spiegeln, haben auf Grund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit einen Einfluss im Impedanzspektrum. Die Negativ-Tendenz des R_2 im geladenen Zustand mag darin begründet sein, dass nach und nach immer weniger Schwefel gebildet wird, weil die gelösten Polysulfide im Elektrolyt nicht komplett reagieren. Daraus folgt, dass während der Entladung entsprechend iterativ weniger Li₂S sich bilden. Auf diese Weise wird der Ladungsdurchtritt an der Kathodenoberfläche den Schwefelmodifikationen gegenüber verschlechtert, was den Abfall des R_2 erklären würde. Sowohl im geladenen als auch im entladenen Zustand steigen die Werte ab den 40. Zyklus wieder. Die Erhöhung der Ladekapazitäten (ab den 36. Zyklus) schließt auf eine unerwartete höhere Bildung von Schwefel hin, was die negative Tendenz unterbricht und den R_2 wieder ansteigen lässt. Obwohl die Entladekapazität weiterhin abnimmt, steigt der R_2 ebenfalls an. Die Ursache für diese Steigung mag darin begründet sein, dass die Schwefelpartikel, die sich bei der Ladung gebildet haben, nicht weiter reagiert können, z. B. wegen Ablagerungen an dem Separator.

An den Endpunkten der Kennlinie ist R_3 besonders ausgeprägt (10^2 - 10^3 kΩ). Die Schwankungen die R_3 unterworfen ist, sind hierbei kritisch zu betrachten, da für den NF-Bereich eine beschränkte Anzahl an Stützstellen zur anschließenden Auswertung, also Simulation zur Verfügung steht. Aus den Messergebnissen geht hervor, dass R_3 eine Abhängigkeit gegenüber R_2 aufweist, da wie in Abbildung 28 eine Änderung des R_2 eine Verschiebung des R_3 zur Folge hat. Der tendenzielle Abfall von R_3 sowohl im entladenen also auch im geladenen Zustand gibt Hinweis darauf, dass es sich um die Entwicklung der jeweiligen Endprodukte (Li₂S bei Entladung, S bei Ladung) handelt, welche alterungsbedingt stetig an Effizienz verlieren.

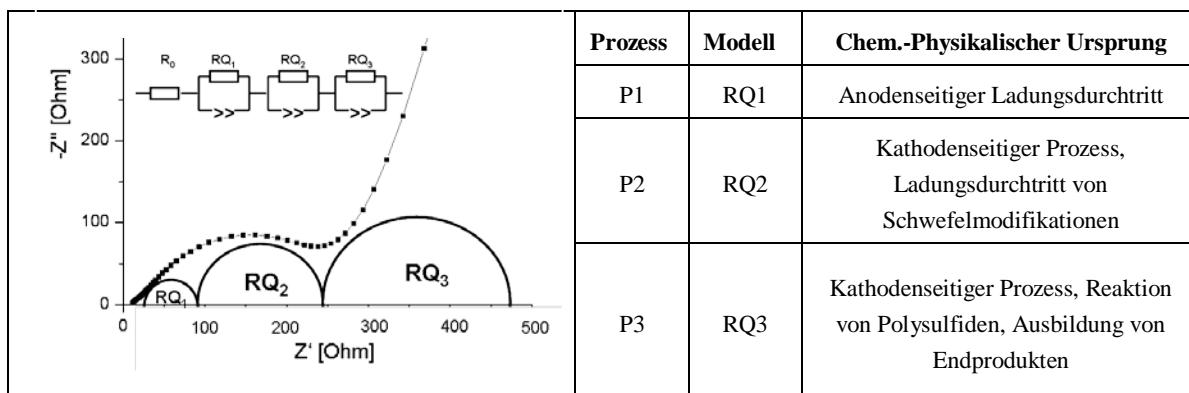


Abbildung 39: Nyquistplot und Modell der Li-S Batterie, Tabelle mit den in der Zelle ablaufenden Prozessen

6.3 EIS während dem Zyklieren

Entladevorgang

Während der Entladung sind unterschiedliche Anzahlen an Prozessen ersichtlich. Entsprechend wurde das vorherige Modell darauf modifiziert. Auch hier erwies sich das Modell als zuverlässig. So ergaben die Simulationen im niederfrequente und um hochfrequenten Bereich eine gute Anpassung an die gemessene Kurve.

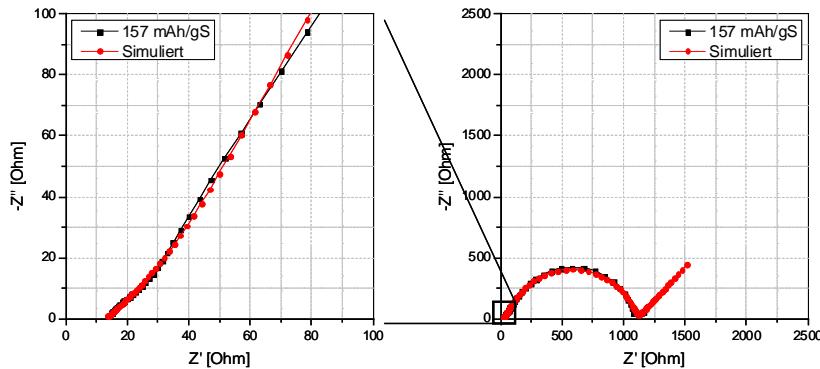


Abbildung 40: EIS Entlade-Spektrum im Bereich I

Das im Bereich I gemessene Impedanzspektrum in Abbildung 40 zeigt P_1 und P_2 ausschlaggebend. Der Ansatz des P_4 , welcher der Diffusion der Polysulfid-Intermediate zugeordnet wird ist aufgrund der geringen Bildung derer noch nicht fortgeschritten und dementsprechend gering beteiligt. An dieser Stelle kann es zu Unklarheiten führen ob es sich bei dem schwach ausgeprägten Ast um P_4 oder evtl. $P_{3a/b}$ handelt. Stützt man sich jedoch auf die bisherigen Beobachtungen so wird $P_{3a/b}$ den Reaktionsstufen bei der Bildung/Ausbildung von Endprodukten (Li_2S , S) zugeordnet, die dem P_2 überlagert sind (s. Abbildung 39). In Abbildung 40 ist eine Momentaufnahme am Anfang der Entladung dargestellt, bei welcher dem P_2 noch keine sichtbar überlagerten Reaktionen sichtbar sind. Somit ist davon auszugehen, dass der NF-Anteil der Diffusion, also dem P_4 zu ordnen ist.

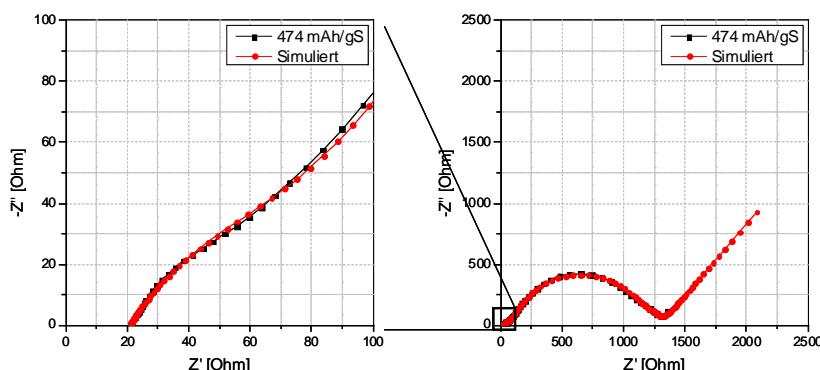


Abbildung 41: EIS Entlade-Spektrum im Bereich II

Wird die Entladung fortgesetzt kommt im Bereich II ein Prozess zum Vorschein (P_{3a}), welcher dem P_2 überlagert ist. Da während der Entladung der Zelle der Schwefel mehrere parallele Reaktionsstufen bis

zum Endprodukt Li_2S durchläuft, ist es denkbar, dass dem Prozess P_2 , welcher bereits der Reaktionen an der Kathodenoberfläche zugewiesen wurde, Prozesse überlagert sind, die frequenzverschoben im Impedanzspektrum dargestellt werden. Hier in Bereich II ist die Überlegung, dass die überlagerte Entwicklung ein Widerstandsverhalten und somit einen Beitrag der Schwefelreduktion abbildet. Es kann sich um den Reaktionsschritt $2\text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$ handeln, der während der Reduktion von Schwefel zu Li_2S langsamer wird, da nach Bereich II sich P_{3a} wieder abbaut. Im Bereich III ist P_{3a} evtl. vorhanden aber im Frequenzspektrum nicht zusehen – dementsprechend nicht auswertbar.

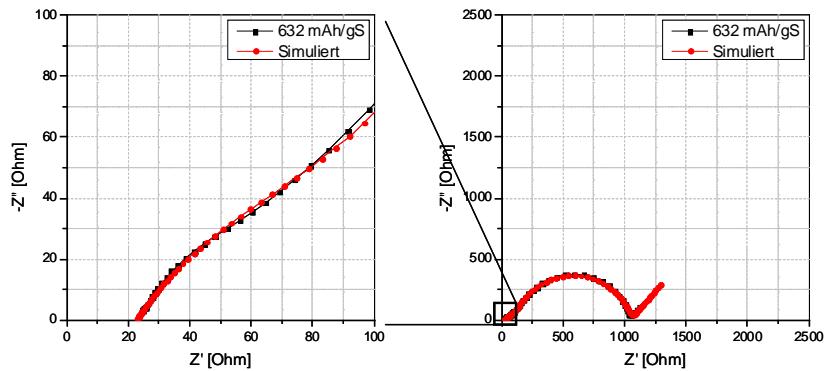


Abbildung 42: EIS Entlade-Spektrum im Bereich III

Bereich IV stellt das Gebiet dar, bei welcher sich wieder ein dem P_2 überlagerter Prozess (P_{3b}) ausbaut. Dieser beschreibt die Ausbildung von Li_2S , die etwa mittig auf dem Plateau anfängt [6, 7, 8, 9]. In den Messergebnissen baut sich ebenfalls der P_{3b} langsam jedoch kontinuierlich aus. Das Widerstandsverhalten des P_{3b} wird hierbei deutlicher je weiter man sich dem Entladepunkt nähert. Der P_4 rückt dabei weiter in den Hintergrund und wird am Ende im Frequenzbereich nicht mehr aufgezeichnet. Die Ergebnisse aus den in-situ XRD Ergebnissen bestätigen ebenfalls die Bildung von Dilithiumsulfid im Bereich IV.

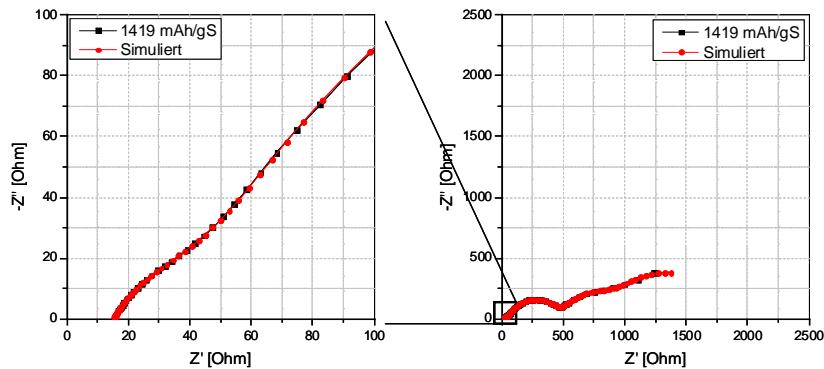


Abbildung 43: EIS Entlade-Spektrum im Bereich IV

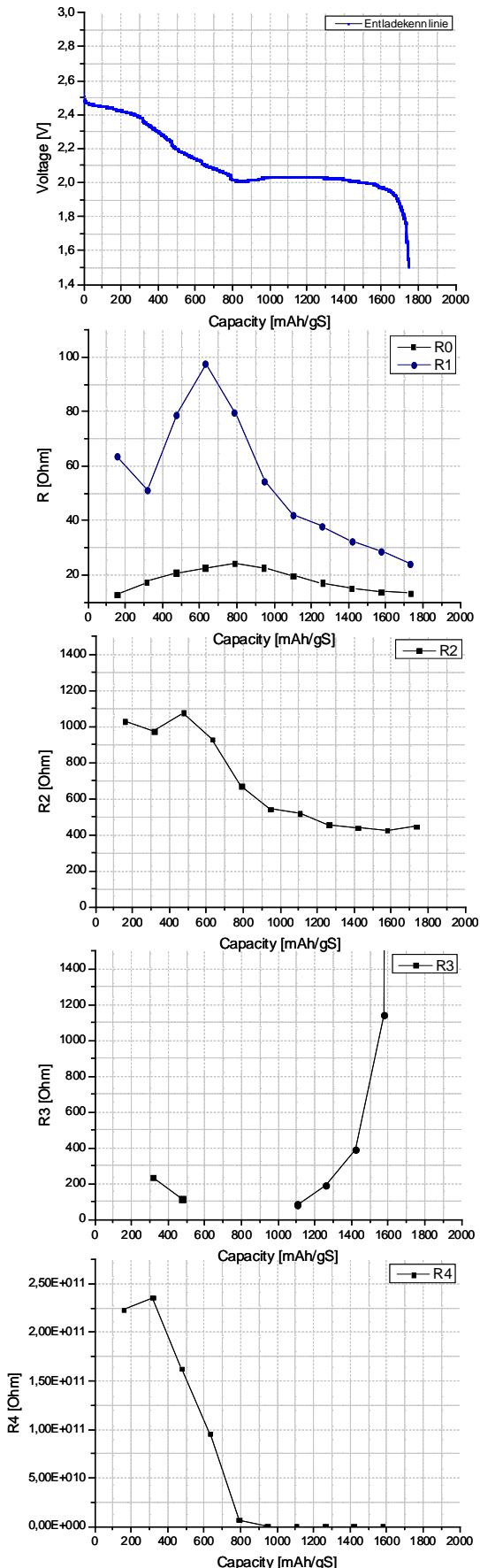


Abbildung 44: Auswertung der physikalischen Parameter aus den EIS Entladeuntersuchungen

Die physikalischen Parameter aus der Auswertung der Simulationsergebnissen sind in Abbildung 44 aufgeführt. Die Diagramme zeigen während der Entladung die Abhängigkeiten der Widerstände (R_0 - R_4) vom Ladungszustand der Zelle. Daraus wird zunächst ersichtlich, dass alle Parameter gewissen Schwankungen unterworfen sind. Die Fluktuation des R_0 wird aufgrund der Ausbildung von Polysulfiden durch die Schwefelreduktion verursacht, die im Elektrolyten gelöst werden. Die Polysulfidkonzentration ändert sich während der Entladung, zeigt in Abbildung 44 (R_0) bei etwa 800 mAh/gS, einen Hochpunkt. Demnach ist an diesem Moment der Entladung die Konzentration von löslichen Intermediate im Elektrolyt am höchsten. Im weiteren Verlauf der Reduktion reagiert der Schwefel zu Li_2S was zu einem Rückgang von R_0 führt.

Angesichts der Variation des R_1 , welches eine ähnliche Tendenz wie R_0 aufweist, ist annehmbar, dass die Polysulfidkonzentration ebenfalls auf den anodenseitigen Durchtrittswiderstand Einfluss nimmt (P_1). So ist es theoretisch möglich, dass die Polysulfide die Ausbildung einer stabilen SEI-Schicht behindern und somit die Leistungsfähigkeit der Lithium-Anode einschränken. Als Folge dessen resultiert ein Anstieg des R_1 , ähnlich wie R_0 .

Kathodenseitig ergibt die Auswertung generell eine Abnahme des Widerstandes R_2 (P_2). Der leichte Umschwung kurz nach dem ersten Plateau auf der Potentialkurve resultiert aus der Überlagerung mit einer weiteren Reaktion mit Widerstandscharakteristik (P_{3a}). Dieser tritt für einen kurzen Ladungsintervall in Erscheinung und könnte während dessen einen zusätzlichen Beitrag zu R_2 liefern. Letztendlich lässt der tendenzielle Abfall des R_2 schließen, dass der Ladungsdurchtritt an der Oberfläche für die Schwefelmodifikationen höherer Ordnung erschwert und im Laufe der Ausbildung von Modifikationen niedriger Ordnung begünstigt wird. Die Begründung dafür könnte die isolierende Wirkung des Schwefels liefern, da solange der (elementare) Schwefel nicht vollständig reagiert ist, seine geringe elektrische Leitfähigkeit den Ladungsdurchtritt beschränkt. Mit fortschreitender Schwefelreduktion stabilisiert sich R_2 wieder und deutet auf das Endprodukt der Schwefelreaktion (Li_2S) hin. Die Ausbildung des Li_2S auf dem zweiten Plateau lässt sich im Impedanzbereich erneut durch R_3 darstellen, welcher den P_{3b} repräsentiert.

Der R_4 welches der Diffusion P_4 zugeschrieben wird zeigt in der Simulationsauswertung einen signifikanten Abfall. Außerdem ist bereits aus den Messergebnissen ersichtlich, dass R_4 stetig in den Hintergrund rückt und gegen Ende der Entladung im definierten Frequenzbereich nicht mehr auftaucht. Es ist somit annehmbar, dass die Diffusion durch den dominierenden Prozess P_{3b} bzw. durch die starke Ausprägung des R_{3b} unterdrückt wird und auf Grund der Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten aus dem Frequenzbereich verdrängt wird.

Ladevorgang

Nun wird der Ladevorgang unmittelbar nach der ersten Entladung analysiert. In Anbetracht der Vermutung, dass von einer Reversibilität des Ladung gegenüber der Entladung auszugehen ist, wurde das letzte ESB für die Untersuchung des Ladevorganges in die anstehende Simulation überführt. Über einen breiten Ladungsbereich (Bereich I, s. Abbildung 31) lassen sich die Impedanzkurven mit 4 RQ-Elementen modellieren. Ausgenommen die Impedanzkurve im nahe zu geladenen Zustand die, wie schon aus Abschnitt 6.1.2 bekannt keine Diffusionsverhalten P_4 zeigt.

Die Fit-Ergebnisse sind in den nächsten Abbildungen dargestellt. Aus den Simulationen wird ersichtlich, dass insbesondere der HF-Bereich gut angefittet werden kann. Eine geringfügige, dennoch akzeptable Differenz ist stets im NF-Bereich zu spüren.

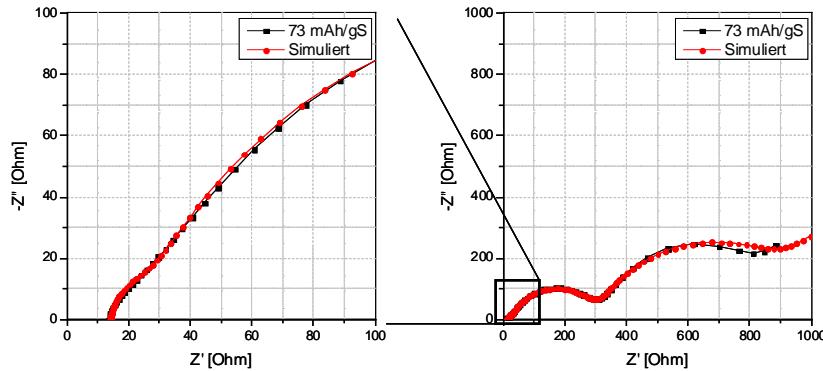


Abbildung 45: EIS Lade-Spektrum im Bereich I

Der erste Blick auf die Impedanzkurven bringt den Eindruck hervor, dass die Prozesse im Zuge der Ladung zu schrumpfen scheinen, was beim P_{3b} am deutlichsten zu sehen ist. Mit den Kenntnissen aus dem vorherigem Abschnitt handelt es sich hierbei um den Prozess, welcher die Redox-Reaktionen von Li_2S repräsentiert also P_{3b} aus Abschnitt 6.1.2. Der Rückgang des P_{3b} nimmt einen Großteil der Ladung ein (Bereich I) und charakterisiert den Oxidationsprozess der Polysulfide, d.h. die Rückreaktion des Li_2S zu S.

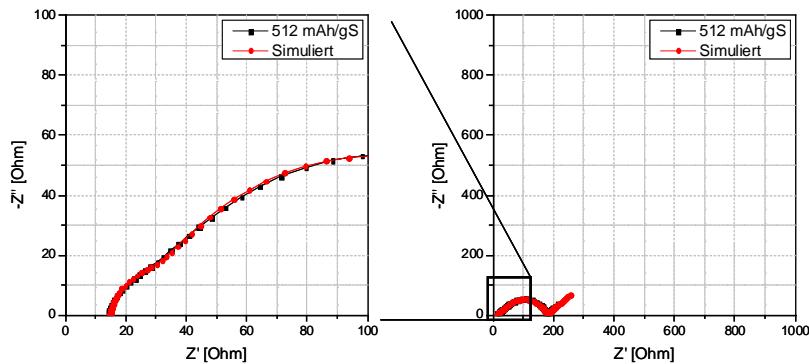


Abbildung 46: EIS Lade-Spektrum im Bereich II

Im Bereich II befindet sich die Zelle auf dem oberen Plateau der Potentialkurve, wo der P_{3b} fast vollständig mit P_2 überlagert wird. Ein leichter Ansatz bleibt jedoch noch sichtbar und gibt stets Indiz über die Existenz eines überlagerten Reaktion. Mit dem Hinweis darauf, dass sich an dieser Stelle der P_{3b} fast vollständig abgebaut und anschließend eine andere Reaktion zur Geltung kommt, steigt innerhalb eines kurzen Ladungsintervalls der neue Prozess signifikant an. Der sich hier neue ausprägende Prozess kann, reversibel zur Entladung, als die Ausbildung vom Schwefel mit P_{3a} bezeichnet werden.

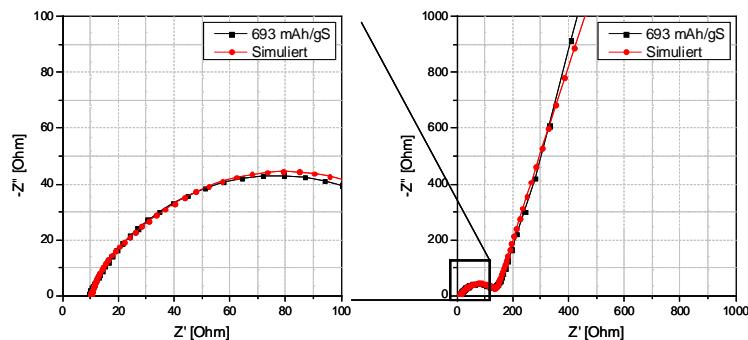


Abbildung 47: EIS Lade-Spektrum im Bereich III

Es folgt die Auswertung der physikalischen Parameter aus den Simulationsergebnissen. Auf Grund der Produkte, die während des Oxidationsprozesses der Polysulfide entstehen, wird der Elektrolyt mit Intermediate gefüllt was, ähnlich wie beim Entladevorgang, den ohmschen Widerstand R_0 ansteigen lässt. Die Polysulfide haben einen negativen Einfluss auf die Lithium-Anode, weswegen der R_1 ansteigt und gleichzeitig mit der höchsten Polysulfidkonzentration (Maximum vom R_1) einen Hochpunkt erreicht. Mit der Endphase der Schwefelbildung (zweites Plateau auf der Potentialkurve) geht die Polysulfidkonzentration zurück und mit ihr der Ladungsdurchtrittswiderstand R_1 .

Die Reaktionsmechanismen die kathodenseitig durch R_2 , R_3 , R_4 abgebildet werden zeigen ähnliches Verhalten. Der Ladungsdurchtritt R_2 nimmt ab, da durch den Oxidationsprozess die Li_2S -Konzentration an der Kathode zurückgeht und die Elektrode somit ihre isolierende Wirkung ($\text{Li}_2\text{S} \sim$ Nichtleiter) langsam verliert. Wird das Endprodukt S gebildet steigt der R_2 wieder an. Dieser Schritt wird in den Simulationsergebnissen nur leicht angedeutet. Dadurch besteht Grund zur Annahme, dass die im Elektrolyt gelösten Polysulfide nicht komplett reagieren können und folglich nur ein eingeschränkter Anteil davon sich schließlich zu Schwefel bilden.

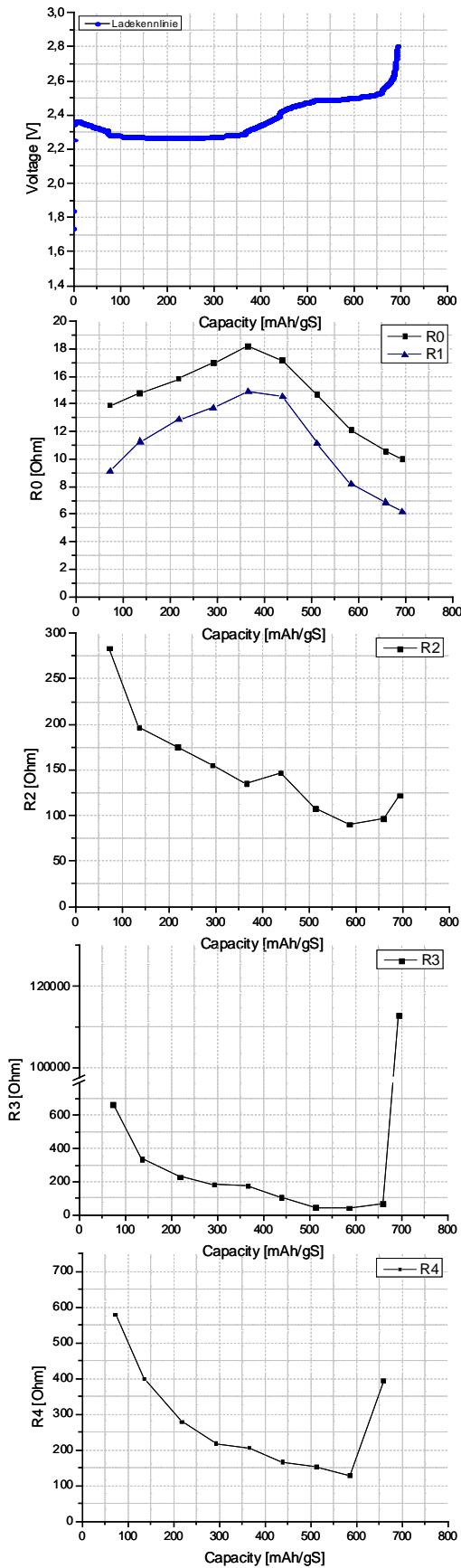


Abbildung 48:Auswertung der physikalischen Parameter aus den EIS Ladeuntersuchungen

Für die Auswertung des physikalischen Parameters R_3 gilt, dass während der Ladung in dieser Arbeit zwischen zwei Prozesse P_{3b} und P_{3a} unterschieden wird. Parallel zur Simulationsauswertung der Entladung wird hier während der Ladung der zunächst zu beobachtende Prozess dem P_{3b} zu geordnet, welches der Entwicklung von Li_2S charakterisiert. Da durch den Abbau des Li_2S der P_{3b} sich verringert geht entsprechend der Wert R_3 , welcher die Ausprägung der Li_2S -Schicht beschreibt, zurück. Kurz vor dem zweiten Plateau auf der Potentialkurve ist der P_{3b} beinahe verschwunden. Ab diesem Ladungszustand entwickelt sich der abgeklungene Prozess bis zur vollständigen Ladung erneut aus. Dieser Reaktionschritt wird der Bildung von Schwefel zugeschrieben $\text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow 2\text{Li} + \text{S}_8$ und wird mit P_{3a} bezeichnet. Grund für den enormen Zuwachs des R_{3a} kann in der erschwerten Bildung des Li_2S_8 liegen, da durch Ablagerungen am Separator, unvollständige Reaktionen der Polysulfide die Entwicklung gehemmt wird.

Für die Auswertung des R_4 muss wieder darauf hingewiesen werden, dass die Simulation an Hand der gemessenen Daten auf beschränkte Anzahl an Stützstellen aufbaut und somit die Simulationsergebnisse kritisch zu sehen sind. Dennoch geht aus den Simulationsergebnissen ein Rückgang des Wertes R_4 hervor. Eine Begründung könnte zunächst sein, dass mit dem Oxidationsprozess der ungelöste Li_2S sich zu löslichen Polysulfiden aufspaltet und dadurch die Diffusion in Erscheinung tritt. Je mehr lösliche Fragmente sich im Elektrolyt befinden desto mehr wird die Kinetik begünstigt, was dann den Abfall des R_4 erklären könnte. Zum Schluss bildet sich Schwefel welches sich an der Kathodenoberfläche ablagert und die Reaktionsgeschwindigkeit stark einschränkt.

6.4 Materialanalyse

Um die Untersuchungen der Reaktionsprozesse der Schwefel-Kathode zu vervollständigen wurden in dieser Arbeit weitere Charakterisierungsmethoden herangezogen. Betrachtet werden hier die Oberflächenstrukturen der Elektrode im Rohzustand (vor dem Zyklieren), nach der ersten Entladung und nach der ersten Ladung. Den jeweiligen Kathoden wurden Proben entnommen, um mit dem REM und AFM- Messverfahren, zur Identifizierung einzelner Stoffe bzw. zur Ermittlung der Leitfähigkeiten, die Veränderungen zu analysieren. Zusätzlich wurden an den Proben XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die AFM-Untersuchungen umfassen drei Messungen, die jeweils an $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ Proben durchgeführt wurden. Anschließend wurde für die Leitfähigkeitsbestimmung eine Spannung von 0,1 V aufgeprägt, sodass sich ein Leitfähigkeitsprofil der Oberfläche ergab. Bezuglich der REM-Analyse wurden zur Wiedererkennung einzelner Stoffe SE Kontrastbilder aufgenommen.

6.4.1 Analyse im Rohzustand

In Abbildung 49 ist ein Auszug aus der AFM Analyse vor dem Batterietest zu sehen. Die linke Abbildung zeigt die *Topographie* mit der Oberflächenstruktur, die aus der AFM-Abtastung hervorging. Die Leitfähigkeitsmessung in Abbildung 50 (mitte), ergab eine Fläche von 69,7 % (rechts in blau).

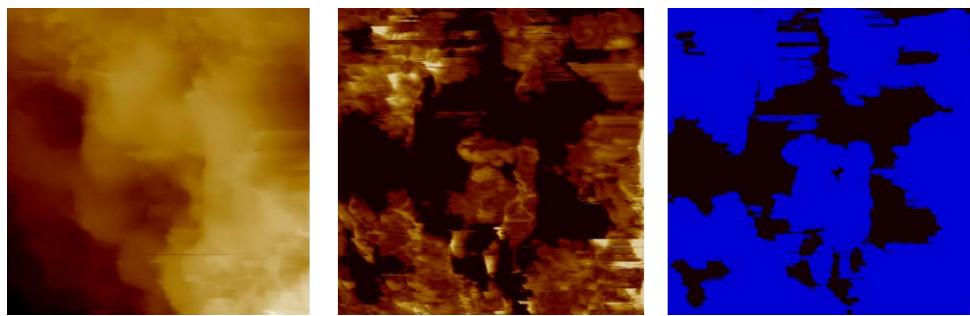


Abbildung 49: Ausschnitt der Kathode vor dem Zyklieren aus AFM-Messung
links: Topographie, mitte: Leitfähigkeitsmessung, rechts: Leitfähige Fläche

Vor dem Zyklieren sind an der Oberfläche schlechteleitfähige Partikel von CB bedeckt, die widerrum die elektrische Leitfähigkeit unterstützen. Daraus resultiert ein hoher Anteil an leitfähigen Gebieten.

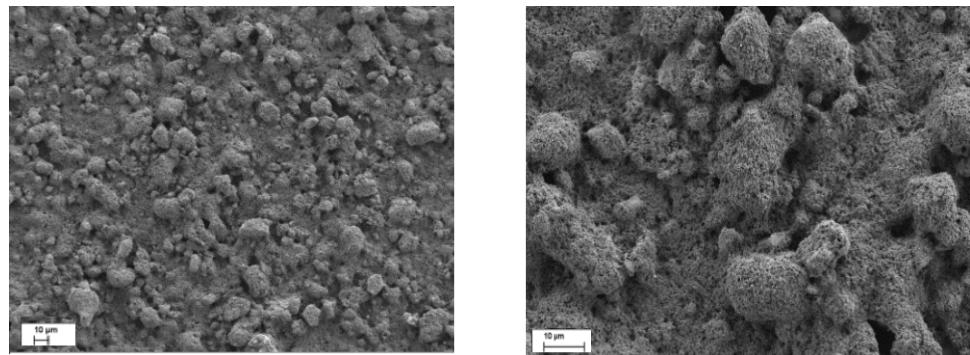


Abbildung 50: Ausschnitt der Kathode vor dem Zyklieren aus REM-Messung
links: 300 fache Vergrößerung, rechts: 1000 fache Vergrößerung

In Abbildung 50 ist eine 300 fach bzw. 1000 fach vergrößerte Darstellung der Kathode aus der REM-Analyse dargelegt. In den Aufnahmen sind Schwefelpartikel im Bereich von etwa $10 \mu\text{m}$ bis $20 \mu\text{m}$ zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung ist zu sehen, dass der Schwefel größtenteils mit CB bedeckt wurde. Das bestätigt ein hohes Maß an Leitfähigkeit, wie durch AFM-Messung postuliert wurde.

6.4.2 Analyse im entladenen Zustand

Abbildung 51 zeigt AFM-Aufnahmen einer Kathode im entladenen Zustand, die auf identische Weise wie in Abschnitt 6.3.1 aufgenommen wurden.



Abbildung 51: Ausschnitt der Kathode im entladenen Zustand aus AFM-Messung
links: Topographie, mitte: Leitfähigkeitsmessung, rechts: Leitfähige Fläche

Leitfähigkeitsmessung ergab ein sehr geringes Resultat von etwa 0,04%. Was in Abbildung 52 rechts in blau dargestellt werden würde, wäre der Part an leitfähiger Fläche an der Oberfläche, was aus den Ergebnissen nicht hervor ging. Eine blaue Struktur ist nicht erkennbar.

Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 52 wird ersichtlich, dass sich an eine (helle) Schicht gebildet hat, welche die Oberfläche bedeckt. Einzelne Schwefelpartikel sind nicht zu erkennen. Die Helligkeitsabstufungen sind Abhängig von den Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe. Bei der Schichtbildung kann es sich um Li₂S handeln, da Schwefel eine höhere Ordnungszahl aufweist als Kohlenstoff im CB. Dadurch könnte die helle Schichtbildung als Li₂S identifiziert werden, das sich in Form von einem Film abgelagert hat.

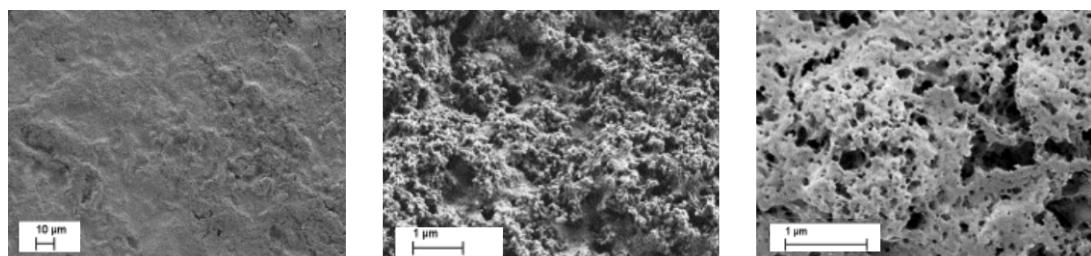


Abbildung 52: Ausschnitt der Kathode im entladenen Zustand aus REM-Messung
links: 300fache Vergrößerung, mitte: 8k-fache Vergrößerung, rechts: 15k-fache Vergrößerung

Der ausgiebige Überzug mit Li₂S führt zu einer elektrischen Isolierung der Oberfläche und bekräftigt die Beobachtungen aus den AFM -Aufnahmen. Ebenso würde die Identifizierung des Li₂S die Ergebnisse aus den EIS-Untersuchungen unterstreichen, da in Abschnitt 6.3 Prozesse entdeckt wurden, die mit der elektrochemischen Eigenschaft des Li₂S in Verbindung gebracht wurden.

6.4.3 Analyse im geladenen Zustand

Im Gegensatz zur Entladung ist an der Probe im geladenen Zustand eine geringfügige Leitfähigkeit nachweisbar gewesen. Abbildung 53 zeigt die Topographie mit der jeweiligen Resultaten aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen.



Abbildung 53: Ausschnitt der Kathode im geladenen Zustand aus AFM-Messung
links: Topographie, mitte: Leitfähigkeitsmessung, rechts: Leitfähige Fläche

In Abbildung 53 rechts ist anhand von blauen Fragmenten leitfähige Stellen detektierbar gewesen. Die Auswertung ergab ein Ergebnis von 6,33 % an leitfähigen Anteil.

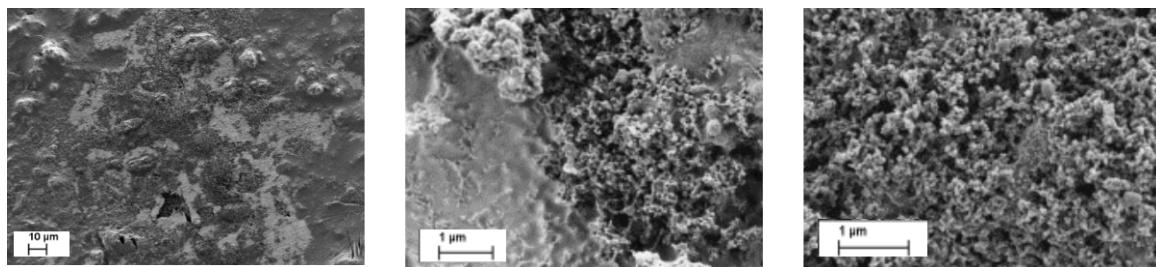


Abbildung 54: Ausschnitt der Kathode im geladenen Zustand aus REM-Messung
links: 300fache Vergrößerung, mitte: 8k-fache Vergrößerung, rechts: 10k-fache Vergrößerung

Abbildung 54 rechts zeigt die REM-Aufnahme der Kathode im geladenen Zustand. Auf dem Bild ist ein Materialkontrast zu sehen, welcher durch helle und dunkle Bereiche zur Geltung kommt. Der helle Bereich weißt auf einen Stoff mit höherer Ordnungszahl hin. Man kann diese Ablagerung auf dem Gebiet dem Schwefel zu ordnen, der sich aus der Oxidation der Polysulfide gebildet hat. Der Flächenanteil vom Schwefel ist nicht besonders hoch. Ursachen könnten in der nicht vollständigen Oxidation der Polysulfide liegen, wodurch sich folglich weniger Schwefel bilden kann. Dasselbe Verhalten ist auch am Ladungsdurchtrittverhalten (R_2 in Abbildung 48) während der Ladung nachweisbar.

Tabelle 2. Leitfähigkeitsmessung aus AFM-Analyse

Leitfähige Fläche [%]	Rohzustand	Nach 1. Entladung	Nach 1. Ladung
1. Messung	67,71	0,80	13,85
2. Messung	70,37	0,04	6,33
3. Messung	75,94	0,02	0,00
Mittelwert	$72,01 \pm 2,62$	$0,29 \pm 0,34$	$6,74 \pm 0,34$

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der AFM-Analyse zur Bestimmung der leitfähigen Flächenanteile. Die Streuung, die sich innerhalb der Messdaten ergibt ist teilweise durch Inhomogenitäten der Probenoberfläche begründet. Dem Messkopf wird zur Durchführung der Messung ein definierter Bildausschnitt (hier $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) vorgegeben. Innerhalb dieser Fläche ist auf der Probenoberfläche eine unregelmäßige Ablagerung von Reaktionsprodukten denkbar, wodurch eine Variation der Messergebnisse zustande kommen kann.

6.4.4 XRD-Analyse

Die Analyse erfolgte an einem X-Ray Diffractometer D8 Discover (Bruker), mit welcher im Reflexions Modus die Röntgenspektren aufgenommen wurden. Aufgeteilt in vier Rahmenmuster wurden Messungen in Winkelintervallen von 23° , angefangen bei 13° in zeitlichen Abständen von 180s durchgeführt. Die Reflexionsmuster der Proben, sind in Abbildung 55 dargestellt.

Die Analyse der Probe im ungezyklen Zustand (unterstes Spektrum in Abbildung 55) ergaben Beugungsreflexe von Schwefel mit hoher Intensität. Das darüberliegende Spektrum zeigt das Profil der Probe im entladenen Zustand. Es konnte kein Li_2S nachgewiesen. Hier wird darauf hingewiesen, dass die Kathode ex-situ gemessen wurde. Im Kontakt mit der Luft reagiert Li_2S zur H_2S und LiOH , und Li_2S ist im Röntgenspektrum nicht mehr detektierbar. Im geladenen Zustand (oberstes Spektrum) sind anhand von Beugungsreflexen Anzeichen von Schwefel zu erkennen. Es sind jedoch Veränderungen in Position und Intensität festzustellen, da sich die Orientierung der Kristallstruktur verändert hat und nun monoklinische und orthorhombische Strukturen erkennbar werden.

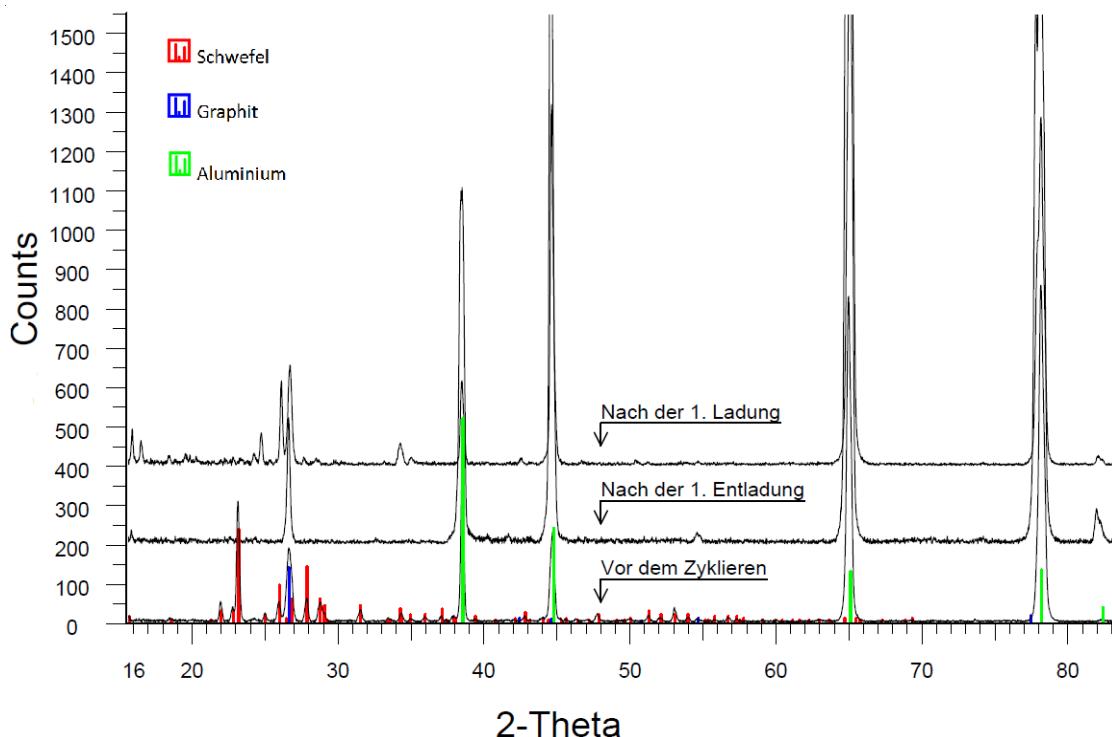


Abbildung 55: Röntgenspektren aus der XRD-Analyse

7 Zusammenfassung

In diesem Praktikum wurden mit EIS zyklische Alterungsuntersuchungen und Untersuchungen während der ersten Entladung und ersten Ladung an Li-S Zellen durchgeführt. Hierzu wurde ein physikalisch motiviertes Modell entworfen und evaluiert. Die Simulationsergebnisse brachten eine gute Approximation hervor. Die EIS erwies sich als aussagekräftige Messmethode um die elektrochemischen Reaktionen an der Schwefel-Kathode während der Ladung/Entladung zu definieren. Die chemisch-physikalischen Prozesse wie Ladungsdurchtritt, chemische Reaktionsstufen, Diffusion und charakteristische Eigenschaften von Endprodukten sowie der ohmsche Widerstand konnten getrennt betrachtet werden.

Im Rahmen der zyklischen Alterungsuntersuchungen sind Prozesse erkennbar gewesen, die jeweils den anodenseitigen Durchtrittswiderstand, den kathodenseitigen Ladungsdurchtritt und die Reaktionsstufe zur Ausbildung von Endprodukten charakterisieren. Degradationen machten sich in Form von abfallenden Impedanzen bemerkbar, welche ihren Ursprung im Ladungsdurchtrittsverhalten an der Kathodenoberfläche haben und durch Auswertung des entsprechenden Widerstandes nachgewiesen werden konnte. Die Endprodukte, die eine isolierende Wirkung auf den Widerstand haben, werden im Laufe der Zyklen weniger gebildet und verursachen die Abnahme der Impedanzen.

Bei den EIS Untersuchungen während der Ladung/Entladung schwankte die Anzahl an sichtbaren Prozessen im Impedanzspektrum. Die Parameter aus den Simulationsergebnissen gaben Rückschlüsse auf die Existenz und Folgen der elektrochemischen Schwefelreaktionen im Impedanzspektrum.

Anodenseitig wurde auf Grund der Bildung und Löslichkeit von Polysulfiden eine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes festgestellt. Als Folge dessen stieg zugleich der anodenseitige Durchtrittswiderstand an, da wohlmöglich eine stabile SEI-Schichtbildung durch die Ausschüttung von Polysulfiden gestört wird. Mit der Bildung der jeweiligen Endprodukte ging die Polysulfidkonzentration zurück und der anodenseitige Ladungstranfer wurde wieder begünstigt.

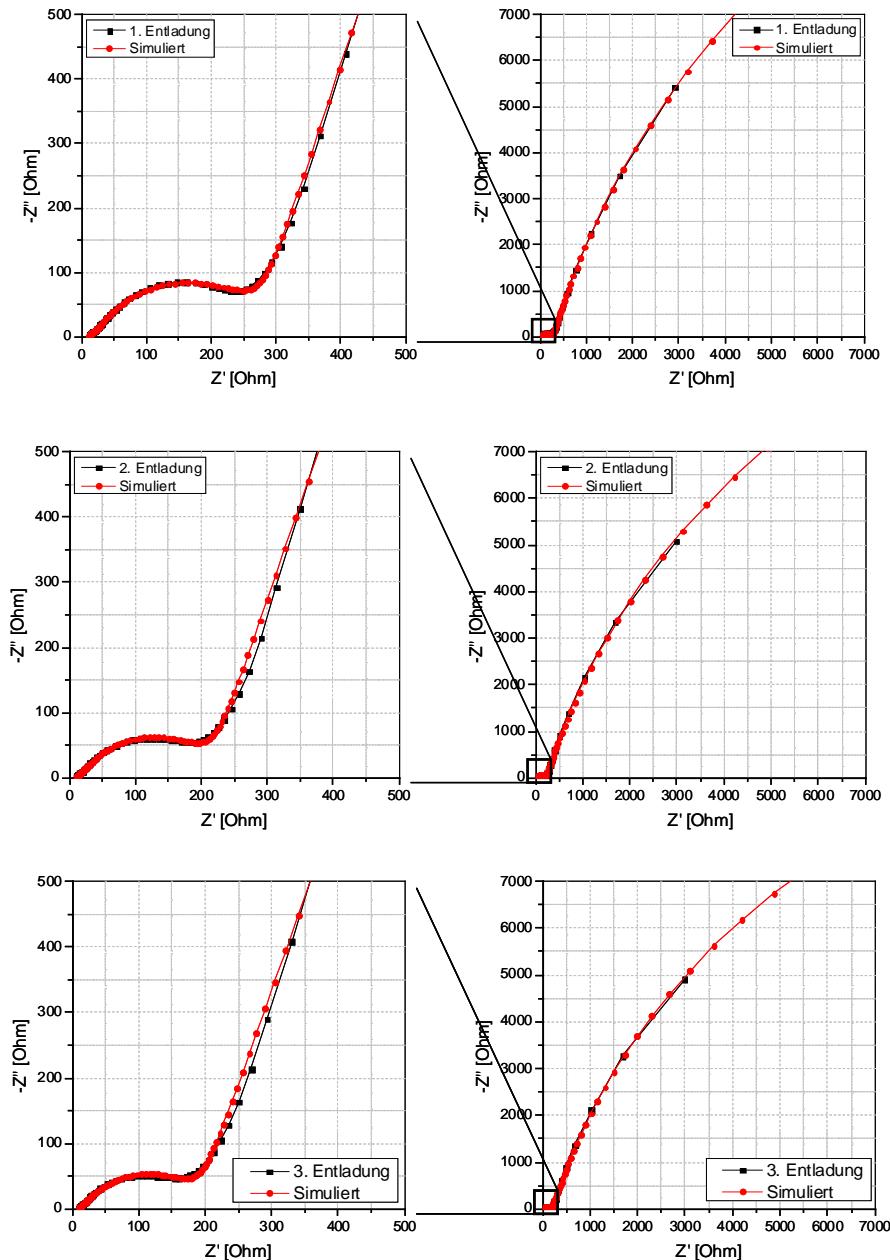
Kathodenseitig ließen sich während Ladung/Entladung anhand von mehreren Prozessen Aussagen über Veränderungen treffen. Zu Beginn der Ladung/Entladung ist der Ladungsdurchtrittswiderstand an der Oberfläche besonders hoch. Im Laufe der Schweiere reduktion (Entladung) und Li_2S – Oxidation (Ladung) geht der Anteil an nichtleitenden Materialien zurück und der Ladungsdurchtritt wird begünstigt. Ein weiterer Prozess beschreibt die Reaktionsprodukte. Sowohl die Schwefelreduktion als auch die Oxidation der Polysulfiden werden von mehreren Reaktionsstufen bis zum jeweiligen Endprodukt begleitet, die frequenzverschoben durch einen überlagerten Prozess, in bestimmten Ladungszuständen in Erscheinung treten. Dieser Prozess spiegelt somit die Entstehung von Polysulfiden und die Reaktion von Endprodukten wieder. Ein zusätzlicher Prozess wird der Diffusion zugeordnet, welcher stets den langsamsten Ablauf darstellt und entsprechend im sehr niederfrequenten Bereich aufgezeichnet wird. Die Diffusion konnte in den zyklischen Alterungsuntersuchungen im Impedanzspektrum nicht abgebildet werden, da im geladenen-/ entladenen Zustand die Reaktion der Endprodukte die dominierenden Prozesse waren.

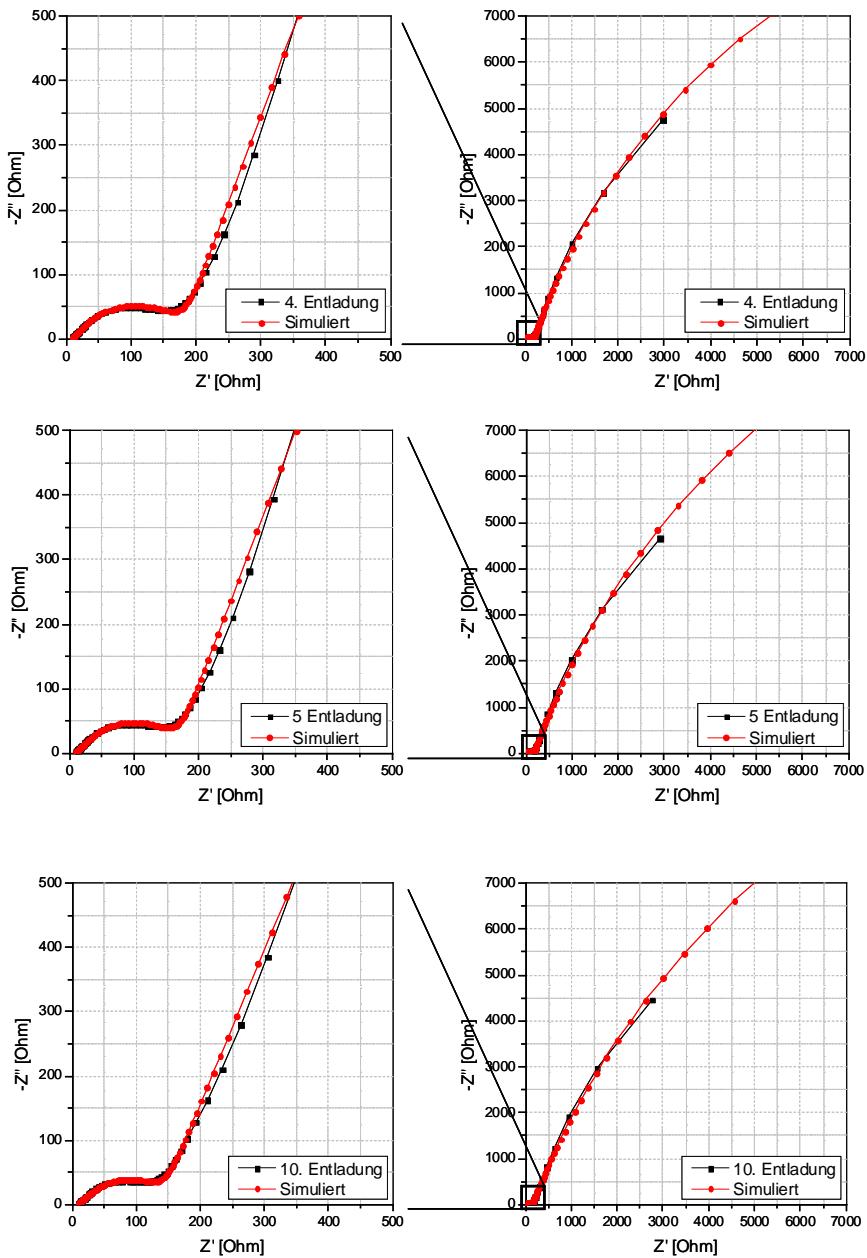
Um die elektrochemische Charakterisierung der Zelle zu unterstützen, wurden AFM-/REM Untersuchungen vorgenommen. Es wurden Proben jeweils im Rohzustand, im entladenen Zustand und im geladenen Zustand analysiert. Die Aufnahmen gaben Hinweise auf das Dasein von Endprodukten, die aus der Ladung/Entladung resultieren.

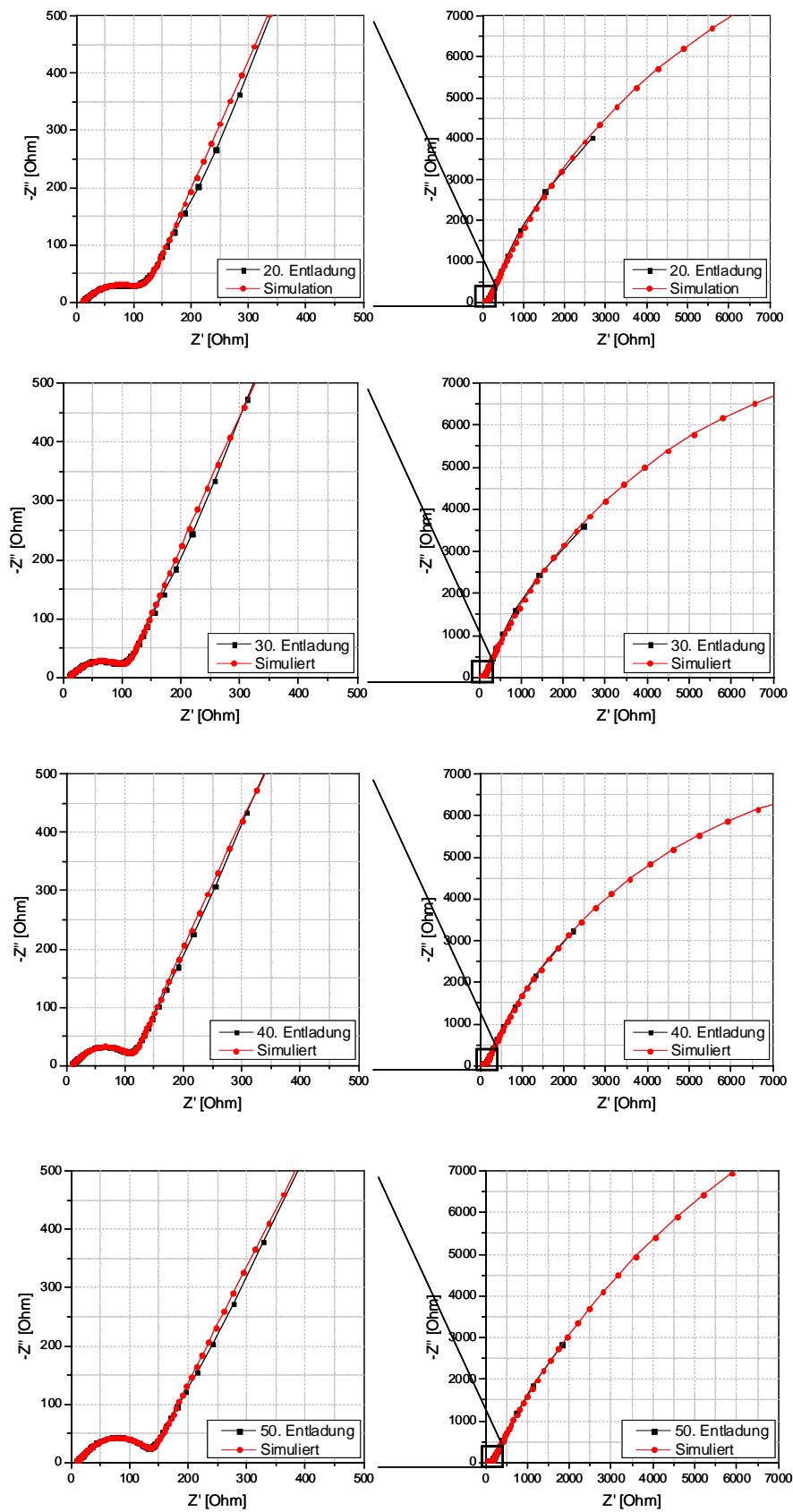
8 Anhang

8.1 Simulationen aus den zyklischen Alterungsuntersuchungen

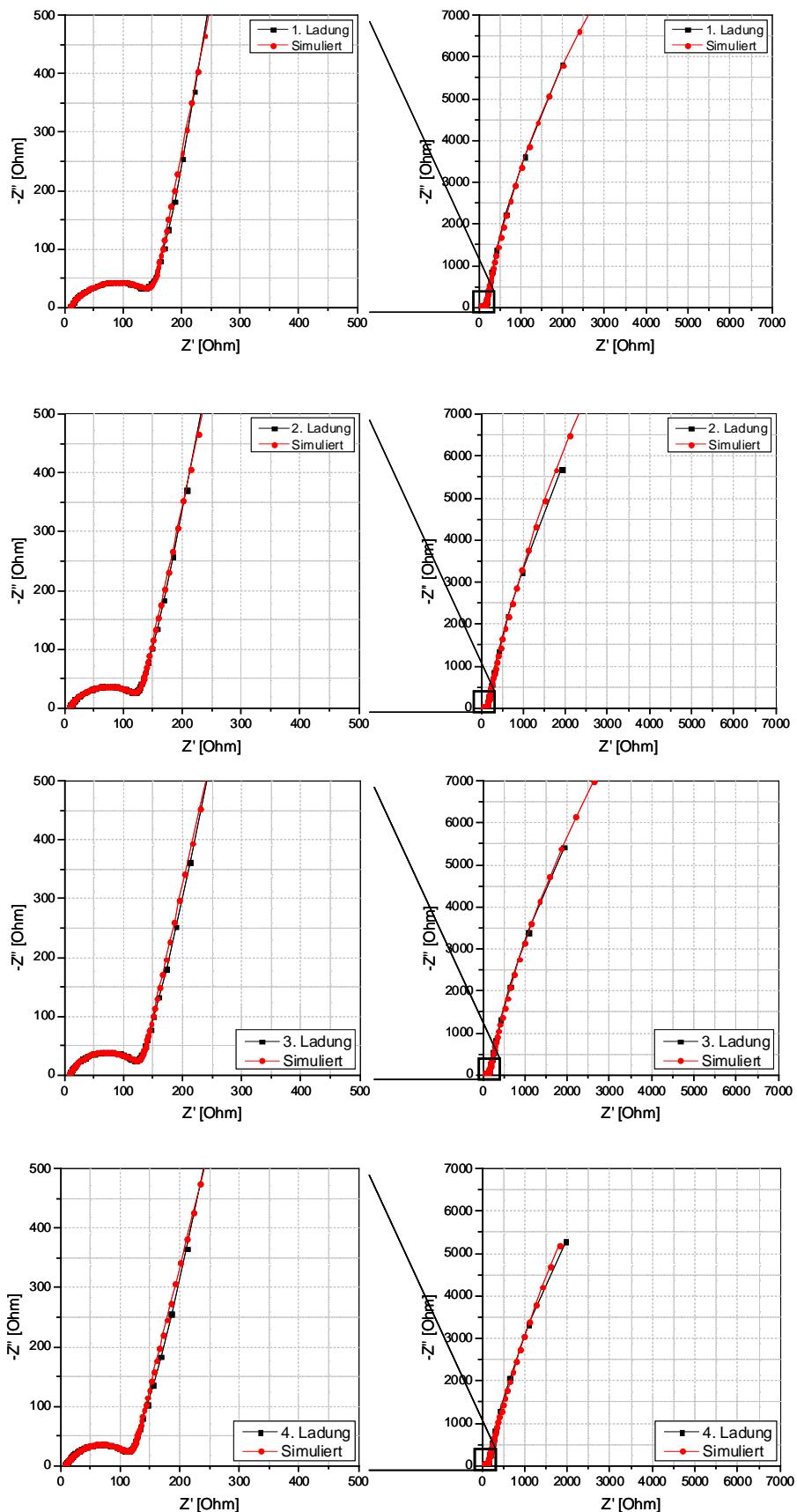
Entladenen Zustand



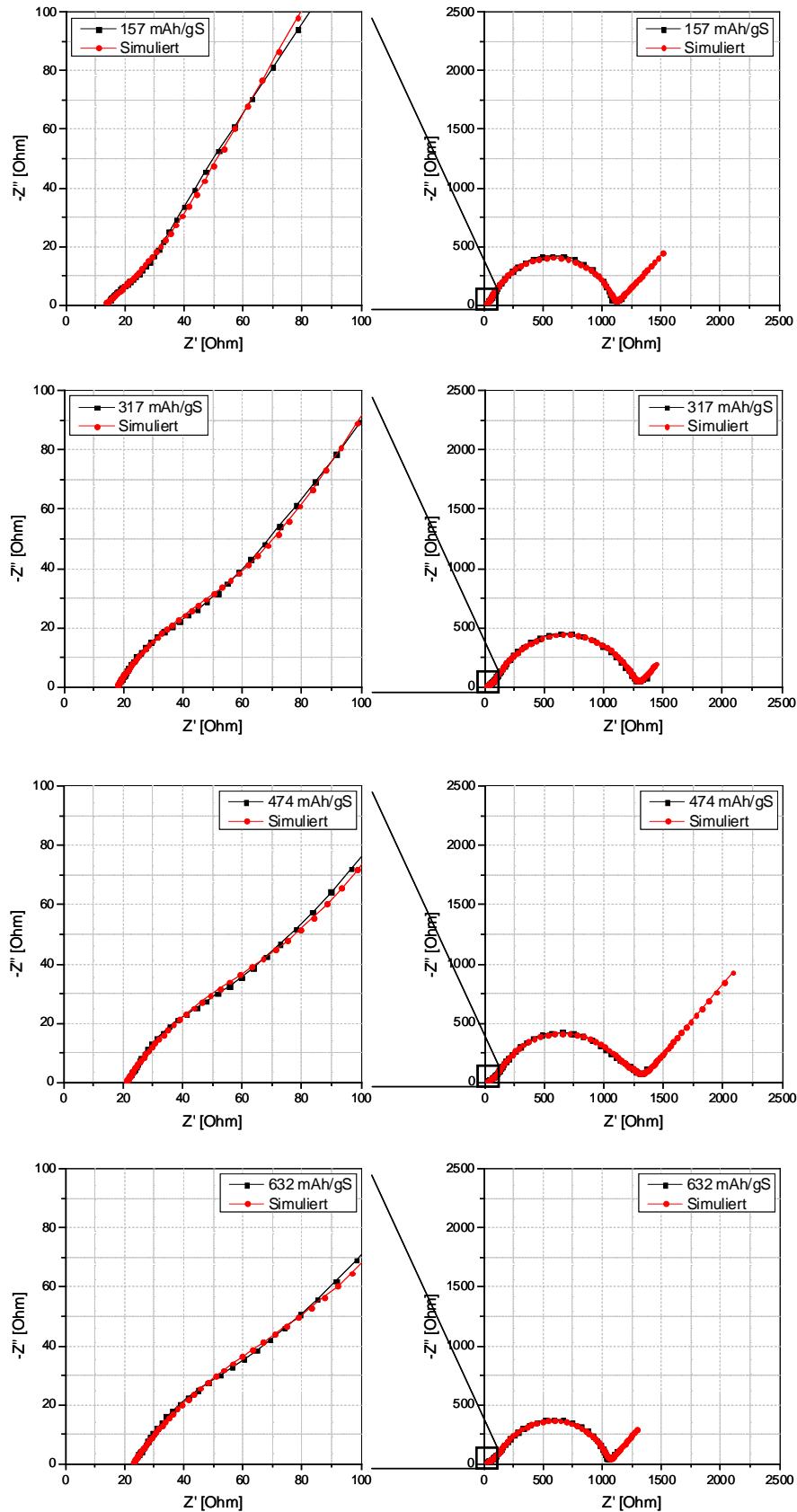


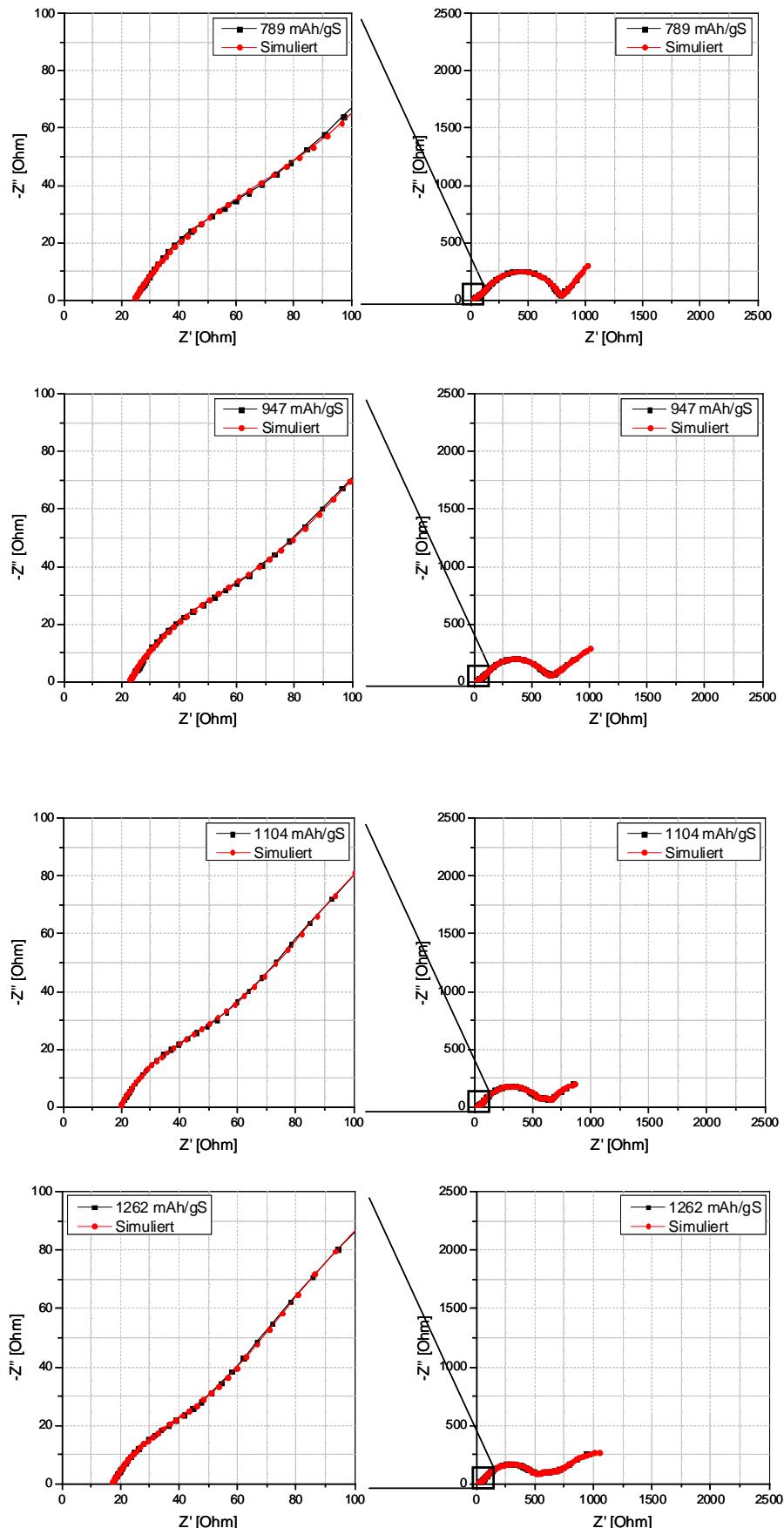


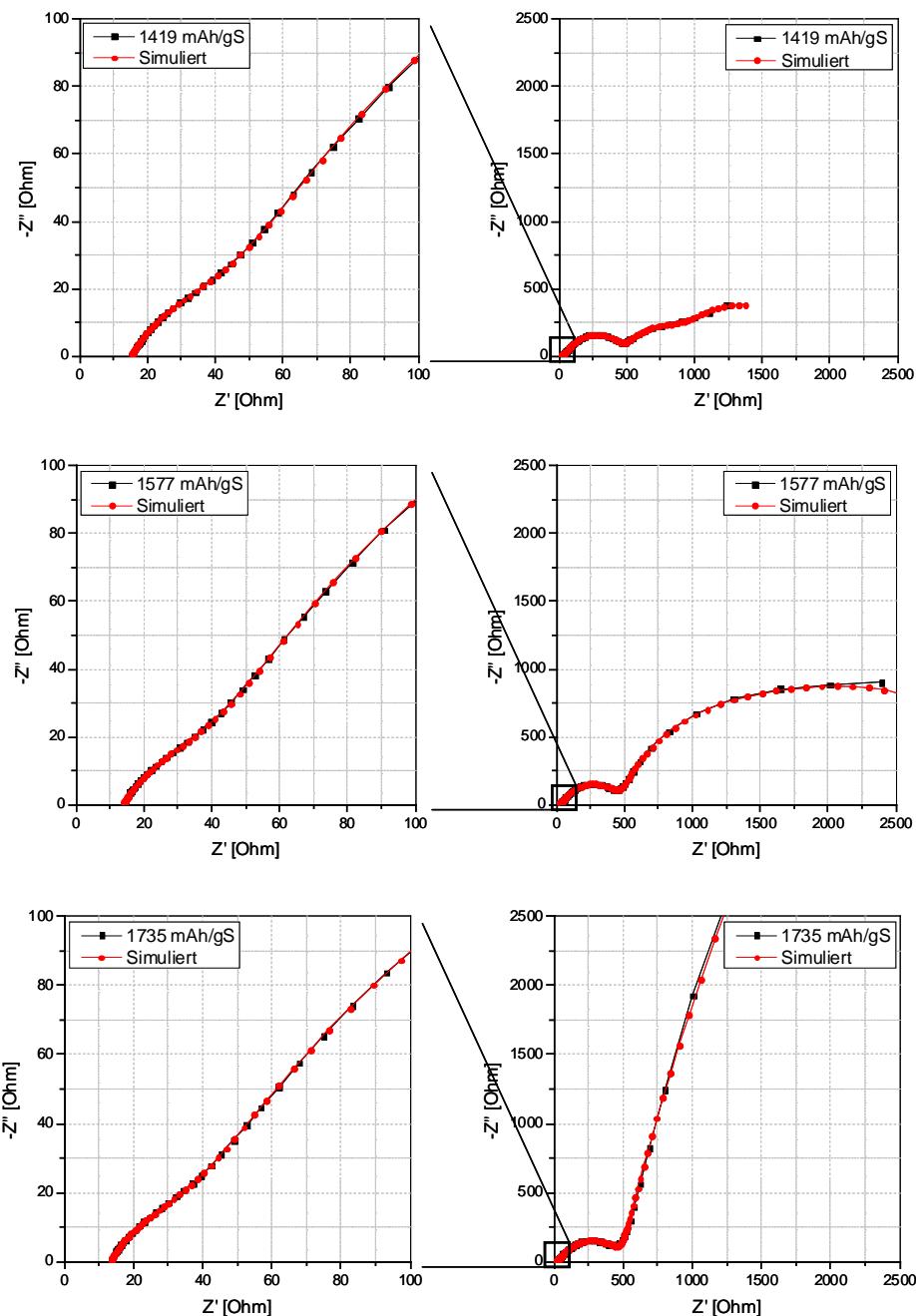
Geladenen Zustand



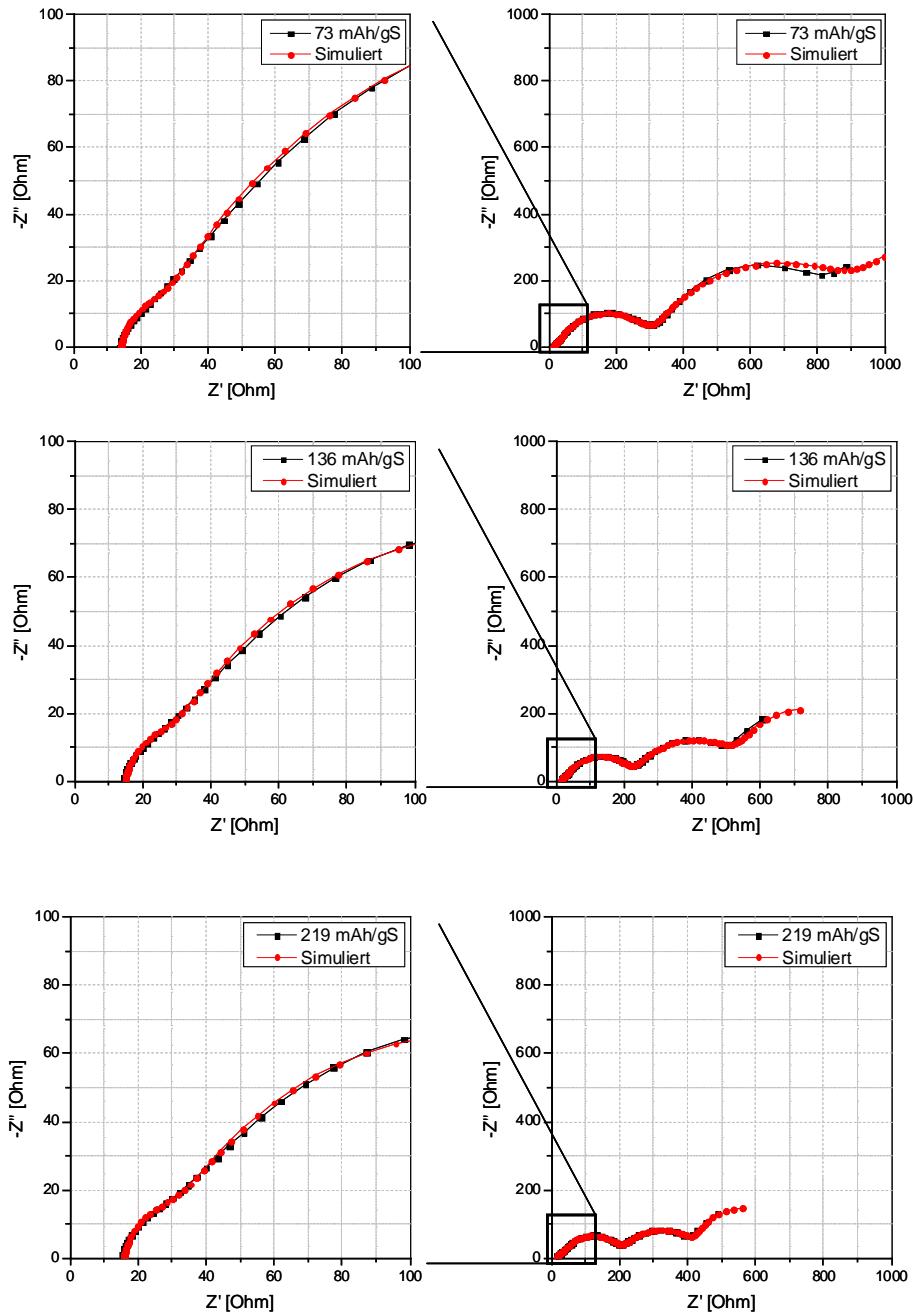
8.2 Simulationen aus EIS Entladeuntersuchungen

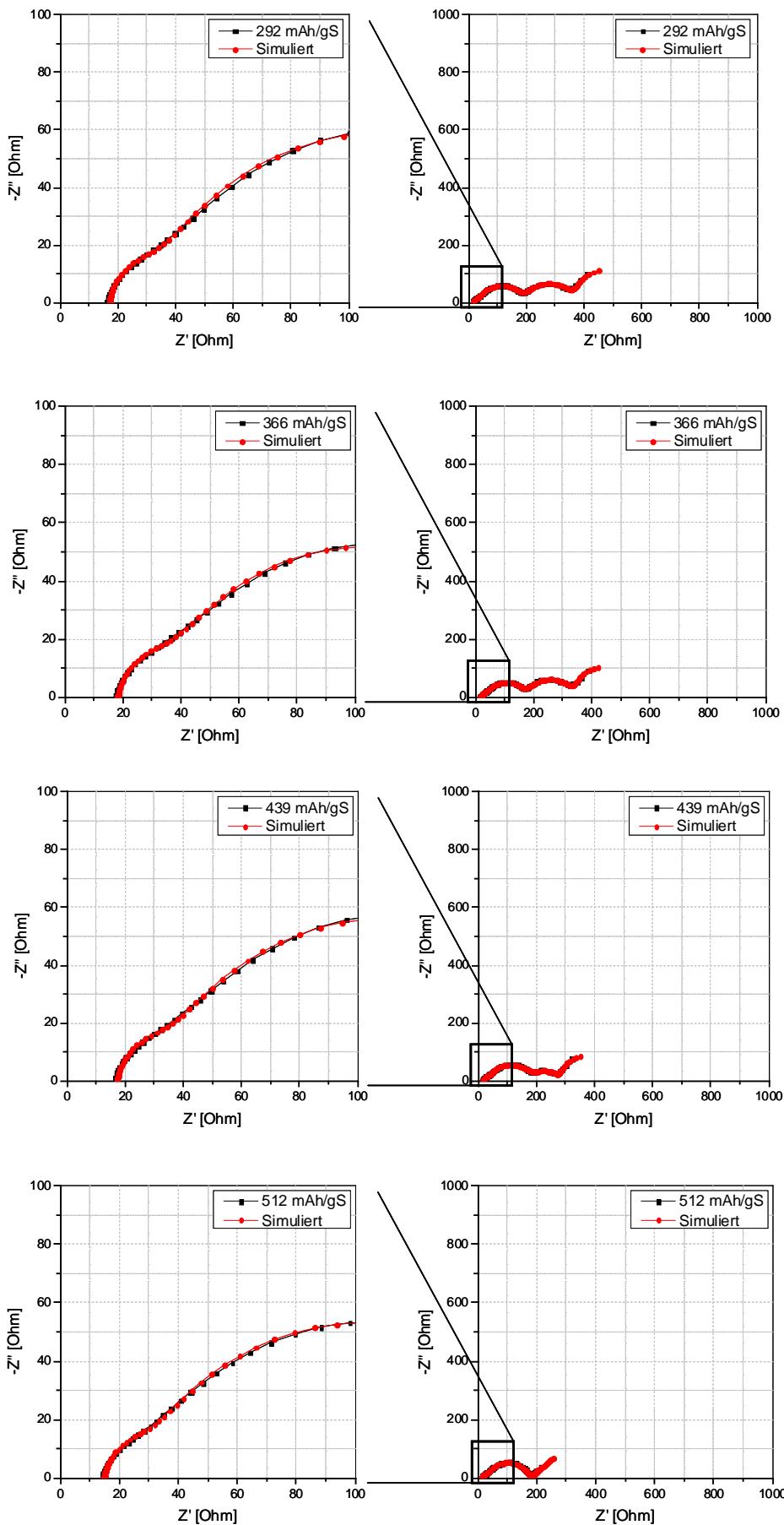


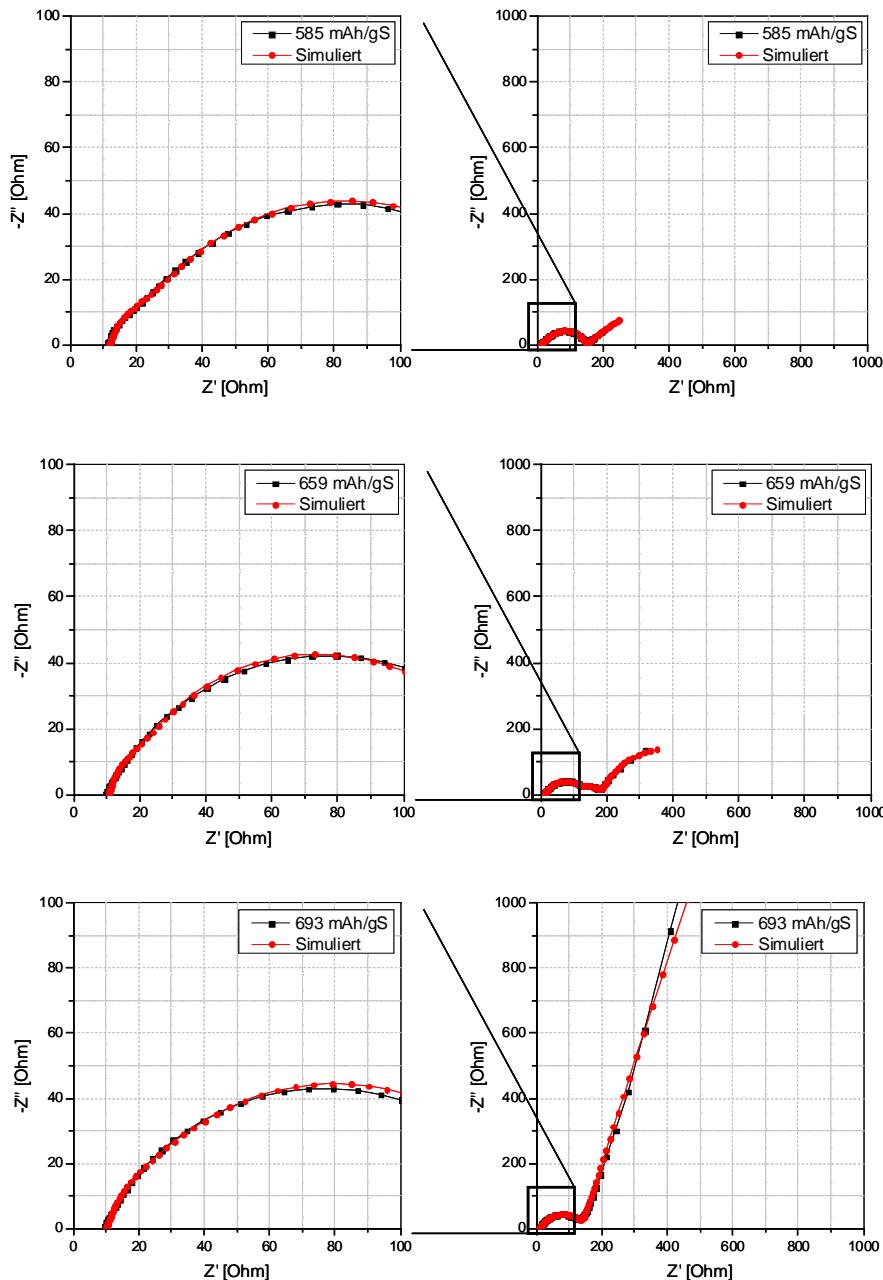




8.3 Simulationen aus EIS Ladeuntersuchungen







9 Verzeichnisse

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Luftbild Standort Stuttgart	1
Abbildung 2: Institut für Technische Thermodynamik	2
Abbildung 3: X-Ray Diffraction, XRD (links) Batterie rechts.....	2
Abbildung 4: Schema einer Li-S Batterie bei Entladung	7
Abbildung 5: Entladekurve einer Li-S Batterie,	8
Abbildung 6: Ragone-Diagramm von unterschiedlichen Batterien [4].....	10
Abbildung 7: Beschichtete Kathode auf Showa Denko Substrat	14
Abbildung 8: REM Bild von PP Celgard Separator und Tabelle mit Celgard 2500 Eigenschaften.....	15
Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Swagelokzelle.....	15
Abbildung 10: Impedanzmessung an einer Zelle.....	18
Abbildung 11: Messkurve im Arbeitspunkt.....	18
Abbildung 12: Beispiel einer gemessenen Impedanzkurve einer Li-S Zelle,	19
Abbildung 13: IM6-Potentiostat mit der THALES Bedienungsoberfläche	19
Abbildung 14: Elektrisches Ersatzschaltbild	20
Abbildung 15: links Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve der induktiven Spule	20
Abbildung 16: links Ersatzschaltbildelement, recht: Impedanzortskurve des ohmschen Widerstandes	21
Abbildung 17: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve des idealen Kondensators	21
Abbildung 18: links Ersatzschaltbildelement, rechts Impedanzortskurve des R-C Elementes.....	22
Abbildung 19: links: Ersatzschaltbildelement. rechts Impedanzortskurve des RQ - Elementes.....	22

Abbildung 20: links: Ersatzschaltbild, rechts: Impedanzortskurve des FSW-Elementes.....	23
Abbildung 21: Ersatzschaltbild mit zusätzliches FS- Warburg Element [6].....	24
Abbildung 22: Ersatzschaltbild mit zusätzliches Q [8].....	24
Abbildung 23: EIS-Spektren der ersten fünf Zyklen im entladenen Zustand.....	27
Abbildung 24: Einteilung der Prozesse.....	28
Abbildung 25: EIS-Spektren nach 25 Zyklen im entladenen Zustand.....	28
Abbildung 26: EIS-Spektren nach 50 Zyklen im entladenen Zustand.....	29
Abbildung 27: EIS-Spektren der ersten fünf Zyklen im geladenen Zustand.....	29
Abbildung 28: EIS-Spektren nach 50 Zyklen im geladenen Zustand.....	30
Abbildung 29: Aufteilung der Entladekurve in charakteristische Bereiche	31
Abbildung 30: EIS-Spektren während der Entladung bei verschiedenen Ladungszuständen	32
Abbildung 31: Aufteilung der Ladekurve in charakteristische Bereiche	33
Abbildung 32: EIS- Spektren während der ersten Ladung bei verschiedenen Ladungszuständen	34
Abbildung 33: Messergebnisse bei 1mHz.....	35
Abbildung 34: Ersatzschaltbild und Schema der Ortskurven.....	35
Abbildung 35: Experimentelle und simulierte Kurven des EIS-Spektrums bis 1mHz	36
Abbildung 36: Das Ersatzschaltbild	36
Abbildung 37: Simulationen der ersten und zweiten Lade-/Entladeimpedanzen	37
Abbildung 38: Auswertung der physikalischen Parameter der zyklischen Alterungsuntersuchungen.....	38
Abbildung 39: Nyquistplot und Modell der Li-S Batterie, Tabelle mit den in der Zelle ablaufenden Prozesse.....	39
Abbildung 40: EIS Entlade-Spektrum im Bereich I	40
Abbildung 41: EIS Entlade-Spektrum im Bereich II.....	40
Abbildung 42: EIS Entlade-Spektrum im Bereich III.....	41
Abbildung 43: EIS Entlade-Spektrum im Bereich IV	41
Abbildung 44: Auswertung der physikalischen Parameter aus den EIS	

Entladeuntersuchungen.....	42
Abbildung 45: EIS Lade-Spektrum im Bereich I.....	44
Abbildung 46: EIS Lade-Spektrum im Bereich II.....	44
Abbildung 47: EIS Lade-Spektrum im Bereich III.....	45
Abbildung 48: Auswertung der physikalischen Parameter aus den EIS Ladeuntersuchungen.....	46
Abbildung 49: Ausschnitt der Kathode vor dem Zyklieren aus AFM-Messung	48
Abbildung 50: Ausschnitt der Kathode vor dem Zyklieren aus REM-Messung	48
Abbildung 51: Ausschnitt der Kathode im entladenen Zustand aus AFM-Messung .	49
Abbildung 52: Ausschnitt der Kathode im entladenen Zustand aus REM-Messung .	49
Abbildung 53: Ausschnitt der Kathode im geladenen Zustand aus AFM-Messung ..	50
Abbildung 54: Ausschnitt der Kathode im geladenen Zustand aus REM-Messung..	50
Abbildung 55: Röntgenspektren aus der XRD-Analyse	51

9.2 Literaturverzeichnis

- [1] E. Ivers-Tiffée, “*Batterien & Brennstoffzellen*”, Karlsruhe: Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, KIT, 2012
- [2] M. Winter and K. Möller, “*Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*”, Graz: Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe TU Graz (2005).
- [3] L. Carlé “*Präparation und elektrochemische Eigenschaften von Lithium-Schwefel-Batterien*”, Studienarbeit, Institut für Technische Thermodynamik, DLR, 2011.
- [4] <http://www.sionpower.com/technology.html>
- [5] J. Riegel, E. Ivers-Tiffée, “*Systematische Produktentwicklung in der Sensorik*”, Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, KIT, 2011.
- [6] V.S. Kolosnitsyn, E.V. Kuz'mina, E.V. Karaseva, S.E. Machalov, “*Impedance Spektroskopie Studies of Changes in the Properties of Lithium-Sulfur Cells in the Course of Cycling*”, Russian Journal of Electrochemistry, pp.793-798, Vol.47, No.7, 2011.
- [7] Lixia Yuan, Xinpeng Qui, Liquan Chen, Wentau Zhu, “*New Insight into the discharge process of sulphur cathode by electrochemical impedance spectroscopy*”, Journal of Power Sources 189, p.127-132, Vol. 189, 2009
- [8] Yajuan Li, Hui Zhan, Suqin Liu, Kelong Huang, Yunhong Zhou, “*Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery*”, Journal of Power Sources, p.2945-2949, Vol.195, 2010
- [9] C. Scherr, S. Wagner, M.J. Hoffmann (IKM), M. Reichardt, B. Nestler (IZBS), “*Transportvorgänge und Kinetik in einer Lithium- Schwefel-Batterie*”, KIT, (2010)
- [10] A. Jossen and W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Untermeitingen: Inge Reichardt Verlag (2006).
- [11] E. Ivers-Tiffée, W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, Teubner Verlag, 2007.
- [12] http://www.hankele.com/work/fp/fp_rasterkraft.pdf; Stand 13.03.2012