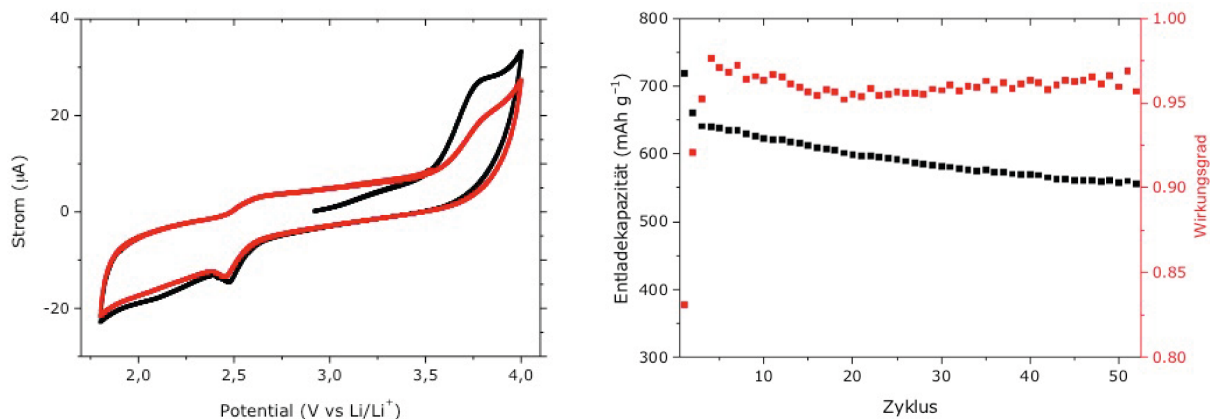


Entwicklung innovativer Li₂S-Kompositmaterialien zur Steigerung der Zyklenfestigkeit und Hochstromfähigkeit von Lithium-Schwefel-Batterien

Lithium-Schwefel-Batterien (LSB) haben das Potential Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zu ersetzen. Im Unterschied zu LIB werden bei LSB auf der Kathode keine schweren, teuren oder toxischen Metalloxide, sondern die leichten und nicht giftigen Materialien Schwefel S₈ oder Lithiumsulfid Li₂S verwendet. Somit können im Vergleich zu LIB eine bis zu dreifach höhere Energiedichte, eine deutliche Kostensenkung sowie eine bessere Nachhaltigkeit erreicht werden. Der Einsatz von Li₂S als Aktivmaterial bietet im Vergleich zur Verwendung von S₈ zudem den Vorteil, dass auf das leicht brennbare Lithium als Anodenmaterial verzichtet werden kann, weil bereits Li₂S als Lithiumquelle dient. Ein weiterer Vorteil liegt in dem deutlich höheren Schmelzpunkt von Li₂S (938 °C) im Vergleich zu S₈ (115 °C). Ferner neigt S₈ bereits bei Temperaturen von unter 100 °C zur Sublimation. Somit bietet die Modifizierung des schlecht elektrisch leitfähigen Li₂S mit Kohlenstoff weitaus mehr Möglichkeiten als die von S₈. Aktuelle Studien für LSB mit einer Li₂S-Kathode zeigen zwar eine hohe erreichbare Kapazität bei geringer Strombelastung auf, aber die Kapazität sinkt bei einer mittleren sowie hohen Strombelastung deutlich ab. Bis zur Marktreife von LSB muss außerdem die Langzeitstabilität deutlich verbessert werden.

Die limitierte Hochstromfähigkeit von LSB wird auf die geringe elektrische Leitfähigkeit von Li₂S sowie S₈ zurückgeführt. Die geringe Zyklenstabilität von LSB kann generell über zwei Mechanismen erklärt werden. Einerseits unterliegt die elektrochemische Umwandlung von S₈ zu Li₂S (und umgekehrt) einer Volumenänderung von 80%. Die damit verbundene mechanische Belastung führt zur Strukturzerstörung der Elektrode, zur elektrischen Isolation von Teilen der Elektrode und im schlimmsten Fall zur Delamination der Beschichtung vom Stromabnehmer, resultierend in einer Kapazitätsabnahme bis hin zum Ausfall der Batteriezelle. Weiterhin entstehen während des Zellbetriebs Lithiumpolysulfide, im Elektrolyten lösliche Zwischenprodukte. Die gelösten Polysulfide führen zu unerwünschten Nebenreaktionen in der Batteriezelle, was zu einer Kapazitätsabnahme, einem geringen Coulomb-Wirkungsgrad sowie zur Erhöhung des Widerstands führt.



Link: Cyclovoltammogramme der Elektrode von Kohlenstoffnanofasern mit einer Scanrate von 50 µV/s im Spannungsbereich von 1,85 V bis 4,0 V. **Recht:** Galvanostatische Zyklenleistung der Elektrode von Kohlenstoffnanofasern vom 1. bis zum 50 Zyklus, durchgeführt in einer CR2032-Knopfzelle mit einem Glasfaserabscheider und in einem Spannungsbereich von 1,85 V bis 2,6 V bei einer Stromrate von 0,1 C.

In diesem Projekt sollen maßgeschneiderte Stromabnehmer auf Basis von Kohlenstoffnanofasern (CNF) per Elektrospinning am DTNW für LSB entwickelt werden. Im Vergleich zu Metallfolien als Stromabnehmer wird somit ein porenreiches dreidimensionales Leitfähigkeitsnetzwerk generiert. Über die dreidimensionale Struktur des Stromabnehmers sollen auftretende mechanischen Spannungen während des Zellbetriebs effektiv kompensiert werden. Durch die Wahl der Spinnparameter lassen sich die Durchmesser der Nanofaser, sowie die Porengeometrie und die spezifische Oberfläche variieren und für die Anwendung optimieren. Dieses Nanofaser-Netzwerk wird bei der Elektrodenherstellung mit

dem elektrochemisch aktiven Material sowie mit den notwendigen Additiven gefüllt und verbessert so die elektrische Anbindung der elektrisch schlecht leitfähigen Schwefelkomponenten untereinander und somit die Leitfähigkeit der Elektrode. Durch das Einbringen von Precursoren für Übergangsmetalloxide (z. B. TiO_2 oder MnO_2) oder –sulfide (z. B. MoS_2 oder WS_2) bzw. metallische Nanopartikel (z. B. Ag) während des Spinnvorganges können sowohl die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode weiter verbessert sowie ent-stehende Polysulfide effektiv absorbiert werden.

Am ZBT erfolgen die Synthese von Li_2S sowie die Elektrodenherstellung auf Basis der CNF-Stromabnehmer. Zu Beginn erfolgt auf Basis der Porengeometrie des Stromabnehmers die gezielte Einstellung der Partikelgröße von Li_2S . Im weiteren Projektverlauf soll Li_2S mit Kohlenstoff und Übergangsmetallsulfiden modifiziert werden, um die Hochstromfähigkeit sowie die Stabilität von Li_2S -Kathoden zu verbessern. Anschließend werden auf Basis der innovativen Stromabnehmer und der hergestellten Aktivmaterialien Elektroden hergestellt und elektrochemisch untersucht. Flankiert werden diese Untersuchungen durch insitu-UV-VIS-Messungen, um die Wirksamkeit der geplanten Maßnahmen zur Adsorption der Polysulfide zu überprüfen.

Mit den in diesem Vorhaben adressierten Maßnahmen soll am Ende der Projektlaufzeit eine Zelle demonstriert werden, die

- Eine Anfangskapazität von mindestens 900 mAh g^{-1} (gemessen bei einer geringen Strombelastung von $0,05 \text{ C}$) aufweist,
- Nach 500 Zyklen noch mindestens 85% der Anfangskapazität aufzeigt,
- Einen durchschnittlichen Coulomb-Wirkungsgrad von mehr als 98,5% hat,
- die bei 1 C (mittlere Strombelastung) noch mindestens 75% der Anfangskapazität und bei 5 C (hohe Strombelastung) noch 50% der Anfangskapazität erreicht.

Angaben zum Forschungsvorhaben:

Titel: Entwicklung innovativer Li_2S -Kompositmaterialien zur Steigerung der Zyklenfestigkeit und Hochstromfähigkeit von Lithium-Schwefel-Batterien
Kennwort: KoFaLiS
Förderkennzeichen: 21651 N
Laufzeit: 01.03.2021 bis 31.08.2023
Projektpartner: Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH, Krefeld
Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT), Duisburg



Kontakt DTNW: Dr. Andreas Wego, Tel.: +49-2151-843-2017, E-Mail: wego@dtnw.de