

Neue Energiespeichermaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Martin Frey, M.Sc.

aus Groß Strehlitz

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. Andreas Friedrich

2. Mitberichter: Prof. Dr. Elias Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2017

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2017

Für meine Familie

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für das Vertrauen in meine Person für die Überlassung dieses Forschungsthema sowie für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Vielen Dank für Ihre Mühen und meiner akademischen sowie persönlichen Entwicklung unter Ihrer Führung.

Mein Dank gebührt weiterhin der Daimler AG, welche diese Dissertation in Zusammenarbeit mit dem Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart ermöglichte.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. Andreas Hintennach der diese Dissertation seitens der Daimler AG begleitete. Lieber Andreas, vielen Dank für deine Mühen. Weiterhin bedanke ich mich bei den Herren Dr. Thomas Soczka-Guth und Dr. Arnold Lamm für die Aufnahme in die Abteilung RD/EKB sowie für die Unterstützung in den beruflichen Einstieg bei der Daimler AG. Ihr habt mir den Freiraum gegeben diese Dissertation fruchtbar zu gestalten. Ebenfalls möchte ich mich bei den Herren Dr. Wolfgang Neher, Franz Nietfeld und Matthias Meier bedanken, die mir das nebenberufliche Verfassen dieser Dissertation ermöglicht haben und mich beim Einstieg in das Berufsleben unterstützen.

Weiterhin möchte ich mich herzlichst bei den vielen Kollegen der Daimler AG bedanken, welche durch ihre Unterstützung in vielfältiger Form zum Erfolg dieser Dissertation beigetragen haben. Vielen Dank an Herrn Dr. Wolfgang Märkle (PT/TVP) und Frau Dr. Elisabeth Krämer (PT/TWL) sowie allen Kollegen der Abteilung RD/EKB.

Der Dralon GmbH möchte ich für die effiziente Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Faser-basierten Energiespeichermaterialien bedanken. Vielen Dank an die Herren, Dieter Heinkes, Dr. Andreas Wego und insbesondere an Wilfried Naunheim.

Der LiTec GmbH möchte ich für den Austausch auf dem Gebiet der Industrialisierung von Batteriezellen danken. Vielen Dank an die Herren Dr. Christian Waurisch und Dr. Dietrich Goers.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Doktorandenkollegen am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart bedanken. Insbesondere bei Frau Melita van der Ende für das herzliche Arbeitsklima im Labor und die Freundschaft die uns mittlerweile verbindet. Weiterhin möchte ich mich bei den Herren Roland Zenn und Sven Warneke für

die angenehme Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Lithium-Schwefel-Batterien bedanken.

Dank gebührt ebenfalls den studentischen Kräften, welche ich im Rahmen dieser Dissertation in Form von Forschungspraktika, Bachelor- und Masterarbeiten betreuen durfte. Vielen Dank an Tim Leberherz, Jonas Groos, Julian Kappler und Christian Bäucker.

Vielen Dank an die Mitarbeiter des Instituts für Textilchemie und Chemiefasern (ITCF) der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung in Denkendorf. Vor allem bedanke ich mich bei Herrn Ulrich Hageroth für die REM-Untersuchungen und Frau Dr. Johanna Spörl sowie Frau Dr. Antje Ota für die XRD-Untersuchungen.

Dank gebührt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Robert E. Dinnebier und den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts (MPI) in Stuttgart. Vielen Dank für die kollegiale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der *post mortem* Analytik an Lithium-Schwefel Zellen.

Letztlich gebührt Dank meiner Familie. Vielen Dank an meine Eltern Joachim und Regina Frey. Ihr habt mir vieles in meinem bisherigen Leben ermöglicht und ich verdanke euch, dass ich heute diese Zeilen schreiben kann. Meine Dissertation widme ich euch. Dank gebührt ebenfalls meinem Bruder Michael Frey.

Einem ganz besonderen Menschen möchte ich zuletzt danken. Vielen Dank an meine Partnerin Katharina Heinze. Du gabst mir die Kraft beim Anfertigen dieser Dissertation und bist der Halt in meinem Leben. Dafür liebe ich dich.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

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

„Neue Energiespeichermaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien“

selbstständig verfasst und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

“Novel energy storage materials for lithium-sulfur-batteries”

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

Name/Name: Martin Frey

Unterschrift/Signed:

Datum/Date:

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand unter der akademischen Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser in der Zeit von Oktober 2013 bis Juni 2016 am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart und der Daimler AG, Abteilung Batterieintegration (RD/EKB).

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

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

M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser: „*Easy Accessible, Textile Fiber-based Sulfurized Poly(acrylonitrile) as Li/S Cathode Material – Correlating Electrochemical Performance with Morphology and Structure*”, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 595-604.

M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE 102016004643.0:

Fluorierte Elektrolyte für Schwefel/Poly(acrylnitril) basierte Kathodenkomposite in Lithium-Schwefel-Batterien.

M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102015002120.6:

Faser-basiertes Kathodenmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung.

M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102014012468.1:

Kathodenmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung.

M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102015009605.2:

Poly(ethylenglycol) (PEG)-basierte Elektrolyte für monolithische Schwefel/Poly(acrylnitril)-Kathodenkomposite in Lithium-Schwefel Batterien.

M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102014012470.3:

Poly(acrylnitril)-basierte monolithische Materialien als neues Separatormaterial für Lithium-Schwefel-Batterien.

*„Eine wirklich gute Idee erkennt man daran, dass ihre Verwirklichung
von vorneherein ausgeschlossen erschien“*

- Albert Einstein -

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation	III
Vorwort	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Theoretische Grundlagen.....	2
1.1.1 Der Energiespeicher.....	2
1.1.2 Physikalischen Kenngrößen	3
1.1.3 Funktionsprinzip von Lithium-Ionen Zellen	6
1.1.4 Die Lithium-Schwefel Zelle	11
1.1.5 Schwefel (α -S ₈) basierte Kathodenkonzepte	19
1.1.6 Schwefel/Poly(acrylnitril)-basierte Kathodenkonzepte.....	23
1.1.7 Modifizierte SPAN-Komposite	26
2 Aufgabenstellung.....	30
3 Ergebnisse und Diskussion	31
3.1 Untersuchung der chemischen Struktur von PAN- und SPAN-Monolithen	31
3.1.1 FT-IR-Spektroskopie von PAN-und SPAN-Monolithen.....	31
3.1.2 Raman-Spektroskopie von SPAN-Monolithen.....	33
3.1.3 Röntgenbeugung (WAXS) von SPAN-Monolithen.....	34
3.1.4 ¹³ C-NMR-Spektroskopie von SPAN-Monolithen.....	34
3.1.5 XPS-Spektroskopie von SPAN-Monolithen	36
3.1.6 Elementverteilung von SPAN-Monolithen.....	40
3.2 Elektrochemische Charakterisierung.....	41
3.2.1 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Monolithen.....	42
3.2.2 Korrelation der Elektrochemie zur Morphologie von SPAN-Monolithen....	47

3.3 SPAN-Monolithe als klassische Batterieelektroden.....	50
3.3.1 Darstellung von monolithischen SPAN-Elektroden.....	50
3.3.2 Charakterisierung von monolithischen SPAN-Elektroden.....	51
3.4 Elektrolyte für monolithische SPAN-Elektroden	56
3.4.1 Variation der PEG-DME-basierten Elektrolyte	59
3.4.2 PEG-DME-basierte Elektrolyte mit LiNO ₃ als SEI-Bildner	63
3.5 Optimierte PAN- und SPAN-Monolithe.....	65
3.5.1 PAN-basierte Monolithe mit aromatischen Quervernetzern.....	65
3.5.2 Darstellung von DVB-basierten PAN-Monolithen	68
3.5.3 Charakterisierung von DVB-basierten PAN-Monolithen	71
3.5.4 Zyklisierung zu DVB-basierten SPAN-Monolithen	75
3.5.5 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Monolithen mit DVB als Quervernetzer	80
3.6 Graphenoxid additivierte PAN- und SPAN-Monolithe	85
3.6.1 Morphologie von GO/PAN-Monolithen	89
3.6.2 Schwefelinfiltration von GO/PAN-Monolithen und deren Zyklisierung zu GO/SPAN-Monolithen	95
3.6.3 Elektrochemische Charakterisierung von GO/SPAN-Monolithen	103
3.6.4 GO/PAN-Monolithe mit Divinylbenzol (DVB) als Quervernetzer	106
3.7 Dicht gepackte GO/PAN-Monolithe.....	108
3.7.1 GO/PAN-Monolithe mit einem Feststoffanteil ≥ 60 Gew.-%	108
3.7.2 Entlade- und Ladeversuche von dicht gepackten GO/SPAN-Monolithen	113
3.7.3 Einfluss der Phasengrenze GO/SPAN-Monolith und Elektrolyt.....	115
3.8 Konzept der Ni/PAN- und Ni/SPAN-Monolithe	117
3.8.1 Darstellung von Ni/PAN- und Ni/SPAN-Monolithe.....	118
3.8.2 Elektrochemische Charakterisierung der Ni/SPAN-Monolithe	122
3.9 Faser-basierte PAN- und SPAN-Komposite als Energiepeichermaterial	125
3.9.1 Faser-basierte SPAN-Komposite.....	125

3.9.2 Optimierte PAN- und SPAN-Fasern	130
3.9.3 Morphologie optimierter PAN- und SPAN-Fasern	133
3.10 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Fasern.....	136
3.10.1 Zyklenstabile Elektrolyte für SPAN-Fasern.....	141
3.10.2 Variation der FEC-basierten Elektrolyte für SPAN-Fasern	144
3.10.3 Einfluss der Formierungsperiode.....	146
3.10.4 Evaluierung der Mischpolymere in SPAN-Fasern.....	149
3.10.5 Charakterisierung verschiedener SPAN-Materialien	151
3.10.6 Belastbarkeit von SPAN-Faser Elektroden	155
3.11 Post mortem Analyse	158
4 Zusammenfassung	163
4 Summary	168
5 Ausblick	173
6 Literatur	175
7 Experimenteller Teil.....	183
7.1 Ausgangsmaterialien und verwendete Chemikalien.....	183
7.2 Verwendete Gerätschaften und Methoden.....	183
7.2.1 Materialspezifische Analytik und Verfahren	183
7.2.2 Elektrochemische Analytik und Verfahren	187
7.3 Synthesevorschriften.....	191
7.3.1 Copolymerisationskinetik von Acrylnitril (1) und Divinylbenzol (2)	191
7.3.2 Allgemeine Darstellung von PAN-Monolithen	191
7.3.3 Schneiden von Ni-Scheiben	196
7.3.4 Darstellung von Ni/PAN-Monolithen	196
7.3.5 Schneiden von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen.....	196
7.3.6 Schwefel-Infiltration von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen.....	197
7.3.7 Zyklisierung von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen.....	197
7.3.8 Zyklisierung von PAN-Fasern zu SPAN-Fasern	199

7 Anhang	200
7.1 Prüfplan der Cyclovoltammetrie	200
7.2 Prüfplan der Kapazitätsbestimmung	201
7.3 Prüfplan zur Evaluation der Mischpolymere in SPAN-Fasern	202
7.4 Prüfplan zur Dauerbelastung von SPAN-Faser-Elektroden	203
7.5 Prüfplan zur Bewertung der Reversibilität nach der Dauerbelastung	207
7.6 Prüfplan zur Bewertung des Einflusses der Stromrate bei der Formierung...	208
Lebenslauf	209

Abkürzungsverzeichnis

AN	Acrylnitril
äquiv.	Äquivalente
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BEV	Batterie Elektrisches Vehicle
C/S	Kohlenstoff/Schwefel
CC	Constant Current
CC-CV	Constant Current – Constant Voltage
CDL	Cathode Deposition Layer
CMC	Carboxymethylcellulose
CNT	Carbon Nano Tube
cPAN	Zyklisiertes Poly(acrylnitril)
CPMAS	Cross Polarization Magic-Angle Spinning
CV	Cyclovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
DOL	1,3-Dioxolan
DVB	Divinylbenzol
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EMK	elektromotorische Kraft

EV	electric vehicle
FDPT	freeze-pump-thaw
FEC	Fluorethylencarbonat
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot
GO	Graphenoxid
GO/PAN	Graphenoxid/Poly(acrylnitril)
GO/SPAN	Graphenoxid/Schwefel-Poly(acrylnitril)
h	Stunde
HPDECMAS	High Power Decoupling Magic-Angle Spinning
IL	Ioniq Liquid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Lithium-bis(trifluoromethyl)sulfonimid
min	Minute
Ni/PAN	Nickel/Poly(acrylnitril)
Ni/SPAN	Nickel/Schwefel-Poly(acrylnitril)
NMC	Nickel-Mangan-Cobaltoxid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nucler Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OCV	Open Circuit Voltage
PAA	Poly(acrylsäure)
PAN	Poly(acrylnitril)
PC	Propylencarbonat
PEG	Poly(ethylenglycol)

PEG-DME	Poly(ethylenglycoldimethylether)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
PS	Poly(styrol)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
PVAc	Poly(vinylacetat)
PVDF	Poly(vinylidendifluorid)
PVDF-HFP	Poly(vinylidenfluorid)-co-Poly(hexafluoropropylen)
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
SEI	Solid Electrolyte Interface
TEGDME	Tetraethylenglycoldimethylether
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenstreuung

1 Einleitung

Die Entwicklung innovativer Energiespeichersysteme stellt in Anbetracht des gesellschaftlichen- und umweltpolitischen Umdenkens eine der größten gegenwärtigen Herausforderungen.^[1] Dabei erweist sich aktuell die Lithium-Ionen Zelltechnologie hinsichtlich Energiedichte (gravimetrisch und volumetrisch), Sicherheit und Lebensdauer als kommerzialisiertes Optimum. Betrachtet man die Einsatzgebiete von Lithium-Ionen Zellen so lässt sich ein breit gefächertes Spektrum an Einsatzmöglichkeiten wie bspw. der portablen Unterhaltungselektronik bis hin zum klassischen *electric vehicle* (EV) festhalten.^[2] An Zellen und insbesondere an neuartigen Zelltechnologien werden für die automobilen Anwendung hohe Ansprüche gestellt. Hierbei spielen nicht nur die eingangs erwähnten Parameter eine gewichtete Rolle, denn auch wirtschaftliche Aspekte müssen im frühen Entwicklungsstadium einer neuen Zelltechnologie berücksichtigt werden. Dies betrifft vor allem die Zellchemie und die Auswahl an Aktivmaterialien sowie deren Veredelung zu Lithium-Ionen Zellen, die im Bereich der klassischen Lithium-Ionen Technologie einen hohen Kostenfaktor darstellen. Bilanziert man Kosten und Nutzen wird deutlich, dass sich trotz einer ausgereiften Energiespeicher-Technologie, die breite Kommerzialisierung aufgrund der Kostensituation und der daraus einhergehenden gesellschaftlichen Ablehnung als sehr mühsam gestaltet. Dennoch ist es unabdinglich neue Zellchemien zu etablieren die eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit (Energiedichte, Lebensdauer, Sicherheit, etc.) bei gleichen, oder im besten Fall, mit sinkenden Kosten zur Folge haben. Ein vielversprechender Kandidat für diese Art von Zellchemie ist die Lithium-Schwefel Technologie.^[3] Schwefel bietet sich sowohl wirtschaftlich als auch elektrochemisch als sehr attraktives Aktivmaterial an. Zum einen ist Schwefel als Neben-/ Abfallprodukt der chemischen Industrie sehr gut verfügbar und damit im Vergleich zu konventionellen Aktivmaterialien (Übergangsmetalloxiden), sehr kostengünstig. Zum anderen überzeugt Schwefel mit beeindruckenden elektrochemischen Eigenschaften, wie einer hohen theoretischen Energiedichte von ca. 2600 Wh/kg_{Schwefel} und einer hohen theoretischen Kapazität von 1672 mAh/g_{Schwefel}. Die Lithium-Schwefel Technologie ist damit ein potentieller Anwärter für eine neue Generation der Energiespeicher-Technologien. Unvorteilhaft erweist sich aktuell die Kommerzialisierung von Lithium-Schwefel Zellen. Ursache hierfür ist die elektrisch isolierende Natur sowie das elektrochemische Verhalten des Schwefels auf Zellebene im Entlade- und Ladebetrieb.^[4]

1.1 Theoretische Grundlagen

1.1.1 Der Energiespeicher

Als Energiespeicher werden Systeme bezeichnet, die in der Lage sind elektrische Energie in Form von chemischer Energie zu speichern und diese im Bedarfsfall unter Umwandlung in elektrische Energie wieder abzugeben. Diesem Prozess liegt die freie Bildungsenthalpie der dabei gebildeten Reaktionsprodukte zu Grunde. Die Grundlage für das Speichern und Abgeben von elektrischer Energie bilden elektrochemische Reaktionen zweier separierter Reaktanden. Hierbei wird unterschieden, ob die zugrundeliegende elektrochemische Reaktion irreversibel oder reversibel verläuft. Im Falle einer irreversiblen Reaktion wird von einem Primärelement gesprochen. Kann die Reaktion durch Zuführung von externer Energie reversibel gestaltet werden, so ist von einem Sekundärelement die Rede.^[5] Üblicherweise werden im Volksmund beide Systeme als „Batterie“ bezeichnet. Aus technischer Sicht werden Primär- und Sekundärelement jedoch als Batterie bzw. Akkumulator differenziert. Dabei beschreibt der Begriff „Batterie“ eine kombinierte Vielzahl von Zellen. Beide Systeme stellen demnach ein galvanisches Element, die sog. Zelle dar. Diese besteht aus den Komponenten Anode und Kathode, die mit Hilfe eines Separators örtlich voneinander getrennt sind. Eine weitere Komponente wird durch den Elektrolyten beschrieben. Dieser ist nicht elektrisch leitend, jedoch leitend für Ionen. Damit stellt der Elektrolyt das elektrochemische „Bindeglied“ zwischen Anode und Kathode dar. Erst durch die Kombination aller drei zuvor genannten Komponenten ist ein elektrisches Potential an der Zelle messbar. Historisch betrachtet wurde die erste Zelle als Primärelement von Alessandro Volta zu Beginn des 19. Jahrhunderts beschrieben.^[6] Das erste Sekundärelement wurde Mitte des 19. Jahrhunderts durch Gaston Planté als Blei-Säure System beschrieben. Dieses System hat bis heute technische Relevanz als Starterbatterie in Kraftfahrzeugen. Die Systeme besitzen mit 30 – 40 Wh/kg, aufgrund der hohen Dichte von Blei, eine geringe gravimetrische Energiedichte. Eine Erhöhung der Energiedichte gelang zu Beginn des 20. Jahrhunderts Edison und Junger durch die Entwicklung von Nickel-Eisen- und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. Die Systeme stellten eine gravimetrische Energiedichte von 60 Wh/kg zur Verfügung. In den 1990er Jahren gelang dem Unternehmen Sanyo die Kommerzialisierung des Nickel-Metallhydrid basierten Energiespeichers mit einer gravimetrischen Energiedichte von 80 Wh/kg.^[7] Der steigenden Nachfrage an hochleistungsfähigen Energiespeichern geschuldet, rückte metallisches Lithium gegen Ende des 20. Jahrhunderts in den Fokus der Forschung. Grund dafür war die geringe Dichte

(0.53 g/cm^3), die hohe spezifische Kapazität (3860 mAh/g) und das hohe elektrochemische Standardpotential von -3.06 V . Diese Forschung brachten erstmals Lithium-basierte Energiespeicher mit nichtwässrigen Elektrolyten als Primärsystem, hervor.^[8] Der Versuch diese Systeme als Sekundärelemente darzustellen, scheiterte jedoch aufgrund der Verwendung von metallischen Lithium auf der Anodenseite. Diese wiesen einerseits eine hohe Reaktivität auf, andererseits neigten sie zu einer ungleichmäßigen Lithium-Abscheidung beim Laden. Dies führte zu sog. Lithium-Dendriten, die interne Kurzschlüsse verursachten. Eine sichere Handhabung dieser Systeme war damit nicht gegeben.^{[5],[8]} Erst mit dem Konzept der „*elektrochemischen Interkalation*“ konnten sichere Lithium-Ionen basierte Energiespeicher dargestellt werden, da metallisches Lithium auf der Anodenseite, durch interkalierbare Kohlenstoffe ausgetauscht wurden.^[9] Somit gelang es Sony im Jahr 1994 die heute bekannten Lithium-Ionen-Batterien zu kommerzialisieren.^{[10],[11],[12]} Tabelle 1 zeigt eine Übersicht kommerzialisierter Energiespeichersysteme und ihre wesentlichen elektrochemischen Merkmale.

Tabelle 1: Übersicht von kommerzialisierter Energiespeichersystemen.^[8]

System	Negative Elektrode (Anode)	Positive Elektrode (Kathode)	Elektrolyt	Spannung [V]
Lithium-Ionen	Graphit	LiCoO ₂	LiPF ₆ (nicht wässrig)	3.7
Blei-Säure	Pb	PbSO ₂	H ₂ SO ₄ (wässrig)	2.1
Nickel-Cadmium	Cd	NiOOH	KOH (wässrig)	1.2
Nickel-Metallhydrid	intermetallisch	NiOOH	KOH (wässrig)	1.2

1.1.2 Physikalischen Kenngrößen

Energiespeicher lassen sich in Primär- und Sekundärelement unterscheiden. Dies ist abhängig davon, ob die zugrunde liegende elektrochemische Reaktion irreversibel bzw. reversibel verläuft. Der signifikante Unterschied zwischen einer konventionellen nasschemischen- und einer elektrochemischen Reaktion ist die räumliche Trennung der Reaktanden. Ein spontaner Austausch von elektrischer Ladung und Masse unter

Abgabe der Energie $\Delta_R G$ (freie Reaktionsenthalpie) ist demnach nicht möglich. Daraus resultiert eine Triebkraft, die ein Potential zwischen den Reaktanden, Anode und Kathode, aufbaut. Diese Triebkraft wird *elektromotorische Kraft* (EMK) genannt und lässt sich gemäß Gleichung 1 beschreiben.

$$\Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta_R G \quad (1)$$

Dabei beschreibt n die Anzahl der bei der Oxidation und Reduktion übertragenen Elektronen. Die Anzahl der übertragenen Masse (Ionen) wird durch die *Faraday-Konstante* $F = 26.8 \frac{Ah}{mol}$ beschrieben und bezieht sich auf ein Mol der ausgetauschten und einfach geladenen Ionen. Dieses Prinzip erlaubt eine zeitliche Kontrolle der elektrochemischen Reaktion. Bei Primär- und Sekundärelementen wird dies für eine definierte Abgabe und weiterhin bei Sekundärelementen für eine definierte Aufnahme von elektrischer Energie ausgenutzt. Diese wird innerhalb des Energiespeichers in Form von chemischer Energie gespeichert. Das dabei aufgebaute Potential wird auch als Ruheklemmspannung (*engl. open circuit voltage, OCV*) bezeichnet und beschreibt das System im unbelasteten Zustand. Die Ruheklemmspannung lässt sich über die freie Reaktionsenthalpie gemäß Gleichung 2 beschreiben.

$$U_{OCV} = -\frac{\Delta_R G}{n \cdot F} \quad (2)$$

Der unbelastete Zustand des Systems stellt gemäß Gleichung 2 einen idealen Zustand dar. In der Realität ist die Ruheklemmspannung jedoch von der Konzentration der Reaktanden sowie der Temperatur abhängig. Demnach weichen oftmals theoretisch ermittelte Ruheklemmspannungen von gemessenen Werten ab. Die Ruheklemmspannung wird in V ausgedrückt. Eine weitere wichtige Kenngröße stellt die *Ladungsmenge* Q dar. In der Batterietechnik hat sich jedoch der Terminus *Kapazität* C zur Beschreibung der Ladungsmenge manifestiert. Aus diesem Grund wird in diesem Kontext auch von *spezifischer Kapazität* C_S gesprochen. Die Größe beschreibt die übertragende Ladungsmenge der Anode oder Kathode unter der Prämisse einer vollständig abgelauenen elektrochemischen Reaktion bzw. vollständigen Oxidation oder Reduktion und lässt sich gemäß Gleichung 3 berechnen.

$$C_S = \frac{n \cdot F}{M} \quad (3)$$

Die Größe M stellt die Molekülmasse der Redox aktiven Spezies dar. Dadurch ist die Vergleichbarkeit bzgl. des Speichervermögens verschiedener Energiespeichermaterialien gegeben und wird in mAh/g oder Ah/kg ausgedrückt. Ist C_S bekannt, lässt sich durch Multiplikation mit U_{OCV} die spezifische Energiedichte W_S^X gemäß Gleichung 4 berechnen.

$$W_S^X = C_S \cdot U_{OCV} = \frac{n \cdot F \cdot U_{OCV}}{X} \quad (4)$$

Damit beschreibt W_S^X die theoretisch verfügbare Energie und wird für $X = 1$ in Wh ausgedrückt. Weiterhin lässt sich für $X = V$ die *volumetrische Energiedichte* berechnen. Diese bezieht sich auf ein betrachtetes Volumenelement und wird typischerweise in Wh/L angegeben. Für $X = M$ wird die *gravimetrische Energiedichte* erhalten, welche sich auf einen betrachteten Massenanteil des Energiespeichersystems bezieht. Im realen Anwendungsfall werden theoretische Kapazitäten oder Energiedichten der Anoden und Kathoden nie erreicht, da die zugrundeliegende Elektrodenarchitektur nicht nur Aktivmaterialien, sondern auch Passivmaterialien wie Leitadditive und polymere Binder vorsieht. Die Unterscheidung in volumetrischer bzw. gravimetrischer Energiedichte hat demnach eine technische Relevanz für die Bewertung von Energiespeichermaterialien, wobei dies stark von der Anwendung des Energiespeichers abhängt. Hierfür spielt ebenfalls die Effizienz zwischen Entladung und Ladung des Energiespeichers eine erhebliche Rolle. Diese wird als *Coulomb-Effizienz* η_{CE} bezeichnet und lässt sich gemäß Gleichung 5 als Quotient der geladenen Ladungsmenge und der entladenen Ladungsmenge C_S beschreiben.

$$\eta_{CE} = \frac{C_{S-Entladen}}{C_{S-Geladen}} \cdot 100\% \quad (5)$$

Die Coulomb-Effizienz ist demnach ein Parameter zur Bewertung der Reversibilität von ablaufenden elektrochemischen Reaktionen innerhalb des betrachteten Energiespeichers. Des Weiteren hat der verwendete Lade- bzw. Entladestrom einen Einfluss auf

das Alterungsverhalten und damit auf die Reversibilität der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen innerhalb des Energiespeichers. Der Lade- bzw. Entladestrom, wird als *C-Rate* bezeichnet und bezieht sich auf den benötigten Lade- bzw. Entladestrom, um die spezifische Kapazität eines Energiespeichers zu entladen bzw. zu laden. Dieser berechnet sich gemäß Gleichung 6.

$$xC = x \cdot \left(\frac{C_s}{Ah} \right) \cdot A \quad (6)$$

Ein Energiespeicher mit einem Entladestrom von bspw. 0.5C ($x = 0.5$) wird somit binnen 2 Stunden mit einer Stromstärke von $0.5 \cdot C_s \cdot A$ vollständig entladen bzw. geladen.^{[13],[6]} Durch diese Normierung ist eine Vergleichbarkeit der Lade- bzw. Entladeströme und damit der Belastung von Zellen unterschiedlicher Kapazität gegeben.

1.1.3 Funktionsprinzip von Lithium-Ionen Zellen

Das Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Zelle sieht eine örtliche Trennung von Anode und Kathode durch einen elektrisch nicht leitenden Separator sowie Elektrolyten vor. Wird der äußere Stromkreis geschlossen, setzt ein Redox-Prozess ein. Dieser führt dazu, dass anodenseitig eine Oxidation stattfindet. Dadurch gehen Li-Ionen im Elektrolyten in Lösung. Die dabei frei werdenden Elektronen werden über den äußeren Stromkreis durch den Verbraucher geführt und gelangen zur Kathode. Dort werden die Elektronen durch Reduktion aufgenommen. Die ablaufenden Reaktionen werden auch Halbzellenreaktionen genannt und führen auf der Anodenseite zu einem Mangel an Elektronen. Auf der Kathodenseite wird hingegen ein Elektronenüberschuss generiert, welcher eine EMK induziert. Daraus resultiert eine Li-Ionen Diffusion von der Anode zur Kathode, die durch einen Ladungsausgleich auf der Kathodenseite beendet wird. Der beschriebene Prozess entspricht der Entladung der Zelle und ist für ein Primärelement irreversibel. Im Falle eines Sekundärelements kann durch Anlegen einer äußeren Spannung der Prozess umgedreht werden, sodass die Oxidation nun auf der Kathodenseite und die Reduktion an der Anodenseite stattfinden. Bei diesem Vorgang wird die Zelle geladen, weshalb die Richtung des Elektronenflusses zu definieren ist. Weiterhin wird, wenn nicht anders beschrieben, die Entladung betrachtet und damit die

Kathode als positive Elektrode und die Anode als negative Elektrode definiert. Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle sowie die ablaufenden Redox-Prozesse.

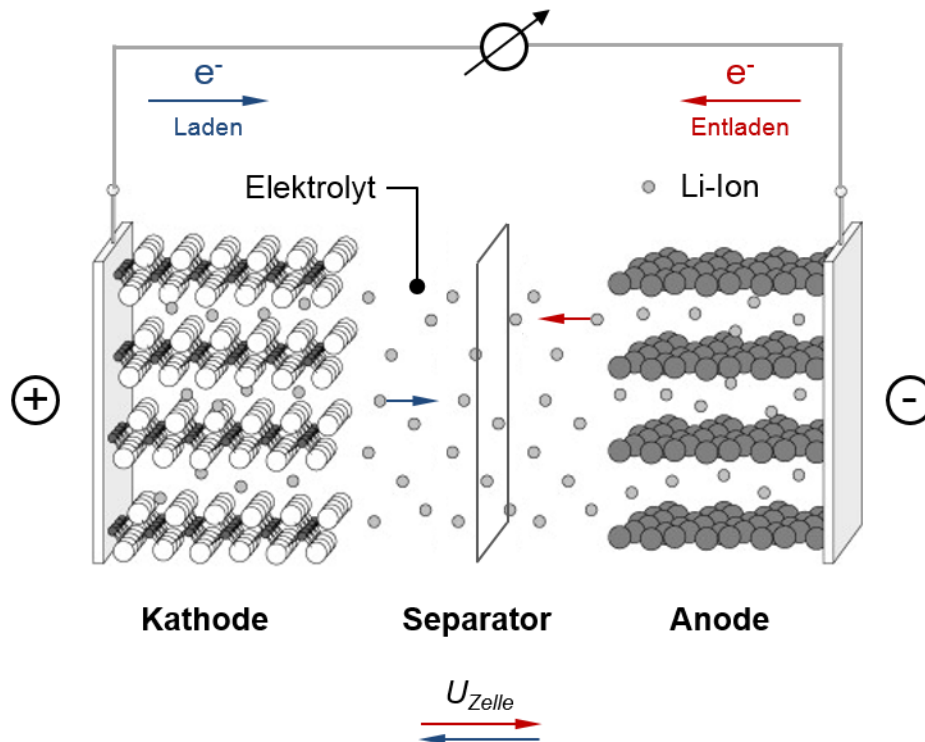
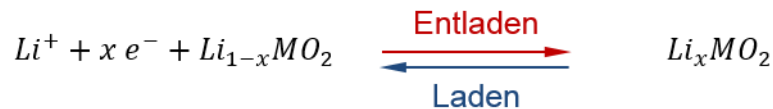


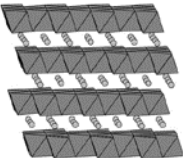
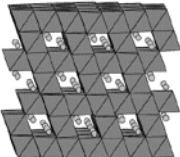
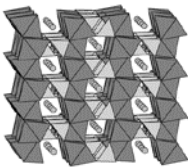
Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle in Anlehnung an die Literatur.^[14]

Die Reversibilität der Redox-Prozesse im Falle der Lithium-Ionen Zelle wird durch Interkalationsmaterialien sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite gewährleistet. Auf der Anodenseite werden hierzu interkalationsfähige Kohlenstoffe wie *Soft Carbons*, *Hard Carbons* und *Graphite* verwendet, die Li_xC_6 mit $0 \leq x \leq 1$ und $x = 3$ (unter hohem Druck) als Interkalationsverbindung ausbilden.^{[15],[16],[17]} Demnach obliegt dem Sekundärelement ein Ein- bzw. Auslagern von Lithium-Ionen beim Entladen oder Laden in die Kathode bzw. Anode der Zelle. Schema 1 zeigt die dabei ablaufenden Halbzellenreaktionen.^[18]

Anode**Kathode****Schema 1:** Ablaufende Halbzellenreaktionen in Lithium-Ionen-Zellen in Anlehnung an die Literatur.^[18]

Auf der Kathodenseite werden moderne Lithium-Ionen Zellen durch Übergangsmetalloxide unterschiedlicher Gitterstrukturen beschrieben. Diese können als Schicht-, Spinell- oder Olivin-Struktur ausgebildet sein.^{[18],[19]} Dabei definiert die Gitterstruktur des verwendeten Kathodenmaterials die spezifische Kapazität. Tabelle 2 zeigt spezifische Kapazitäten konventioneller Kathodenmaterialien sowie ihre Spannungslage. In ihrer realen Anwendung wird die spezifische Kapazität jedoch nie erreicht, da abhängig von der Ausgestaltung der Kathode ein gewisser Anteil an Leitadditiven und polymeren Bindern zusätzlich verwendet werden muss. Diese notwendigen Zusätze werden auch Passivmaterialien genannt. Die daraus resultierende Kapazität und Energiedichte bezieht sich dann anteilig zur jeweiligen spezifischen Kapazität des verwendeten Übergangsmetalloxides. Hierbei sind in der Praxis die Minimierung des Anteils der Passivmaterialien sowie die Maximierung des Anteils der Aktivmaterialien von oberster Priorität. Auch der verwendete Elektrolyt gehört zu den Passivmaterialien. Im Falle von kommerziellen Lithium-Ionen Zellen ist dieser flüssig und muss aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium wasserfrei vorliegen. Weiterhin beinhaltet der Elektrolyt ein Leitsalz, welches die Mobilität der Lithium-Ionen innerhalb des Elektrolyten sicherstellt. Neben der Ionenleitfähigkeit sind weitere Eigenschaften wie die Stabilität des Elektrolyten in einem definierten Spannungs- und Temperaturfensters sowie die Sicherheit von Bedeutung. Dabei ist die Wahl des Elektrolyten häufig von den verwendeten Anoden- und Kathodenmaterialien abhängig.^[20]

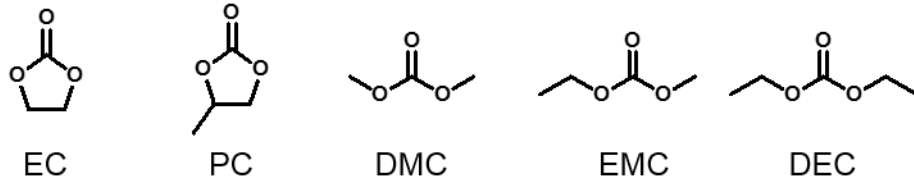
Tabelle 2: Kathodenmaterialien basierend auf Übergangsmetalloxiden.^{[19],[14]}

Kristallstruktur	Verbindung	Spezifische Kapazität [mAh/g]	Spannung [V]
Schichtstruktur 	LiCoO ₂	274	3.8
	LiNiO ₂	275	3.8
	LiMnO ₂	285	3.3
	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	280	3.7
	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279	3.7
	Li ₂ MnO ₃	458	3.8
Spinelle 	LiMn ₂ O ₄	148	4.1
	LiCo ₂ O ₄	142	4.0
Olivine 	LiFePO ₄	170	3.4
	LiMnPO ₄	171	3.8
	LiCoPO ₄	167	4.2

Klassischerweise werden organische Lösemittel verwendet, die zum einen das Leitsalz lösen und zum anderen die Lithium-Ionen mit der Ausbildung einer Solvathülle stabilisieren. Dafür werden zyklische Carbonate (z.B. Ethylencarbonat (EC), Propylen-carbonat (PC)), lineare Carbonate (z.B. Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbo-nat (EMC), Diethylcarbonat (DEC)) oder auch Gemische der genannten Komponen-ten, verwendet. Neben der Stoffklasse der Carbonate werden ebenfalls zyklische Ether wie 1,3-Dioxolan (DOL) oder lineare Ether wie Dimethoxyethan (DME) verwendet.^[21] Auch das verwendete Leitsalz muss die Anforderungen bzgl. elektrochemischer und thermischer Stabilität erfüllen. In kommerziellen Lithium-Ionen Zellen werden häufig

Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) sowie Lithium-bis(trifluoromethyl)sulfonimid (LiTFSI) als Leitsalze verwendet. Abbildung 2 zeigt die Strukturen der in klassischen Lithium-Ionen Zellen verwendeten Elektrolytkomponenten.

Carbonat



Ether



Leitsalz

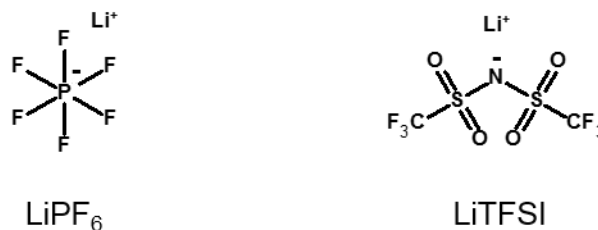


Abbildung 2: Chemische Strukturen gängiger Elektrolytkomponenten für Lithium-Ionen Zellen.

Die Wahl des Elektrolyten und insbesondere seiner Zusammensetzung hat einen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten einer Lithium-Ionen Zelle. Dieses wird bereits in den ersten Lade- und Entladezyklen während der sog. Formierungsperiode durch die Ausbildung von Schichten auf der der Anoden- wie auch Kathodenseite definiert. Diese Schichten werden auch *solid electrolyte interphase* (SEI) genannt und sind das Resultat von Abbaureaktionen der Elektrolytkomponenten. Die SEI stellt demnach eine Barriere zwischen den Elektroden und den Elektrolyten dar und verhindert weitere parasitäre Reaktionen die zu einem kontinuierlichen Verlust des Elektrolyten führen würden. Weiterhin wird durch die SEI die Impedanz der Lithium-Ionen Zelle erhöht und beeinflusst damit ebenfalls die Stromratenfähigkeit. Hierbei ist die SEI jedoch permeabel ausgebildet, sodass weiterhin Lithium-Ionen den Anoden- und Kathodenraum erreichen können. Somit stellt die Formierungsperiode bzgl. der Lebens-

dauer eine wichtige Einflussgröße dar und ist ein bedeutender Bestandteil bei der Produktion von Lithium-Ionen Zellen.^{[22],[23],[24]} Durch die Wahl des Leitsalzes und seiner Konzentration werden die Ionenleitfähigkeit sowie die Viskosität des Elektrolyten definiert. Beide Parameter haben einen großen Einfluss auf die Stromratenfähigkeit der Zelle, da eine hohe Konzentration meist mit einer erhöhten Viskosität einhergeht. Ein schneller Ionentransport, der bei hohen Stromraten zugrunde liegt, kann dadurch beeinflusst werden.^{[25],[26]} Neben den elektrochemischen Eigenschaften stehen aufgrund der Sicherheit ebenfalls Elektrolyte im Fokus, die keine bzw. nur erschwert zündfähige Gasgemische ausbilden können. Hierzu zählen polymere Elektrolyte mit hoher Viskosität^{[27],[28]}, ionische Flüssigkeiten^{[29],[30],[31]}, die nahezu keinen Dampfdruck aufweisen^[32] sowie Feststoffelektrolyte, die in *all-solid-state-batteries* Anwendung finden und keine flüssige Komponente enthalten.^{[33],[34]}

1.1.4 Die Lithium-Schwefel Zelle

Die Lithium-Schwefel Zelle wurde erstmals in den 1960er Jahren durch Herbert und Ulan in der Patentschrift US3043896 beschrieben.^[35] Aufgrund der nahezu uneingeschränkten Verfügbarkeit von Schwefel und seinen elektrochemischen Eigenschaften in Kombination mit Lithium zählt die Lithium-Schwefel Zelle (Li/S) neben Elementkombinationen wie Natrium/Sauerstoff (Na/O₂)^[36] oder Lithium/Sauerstoff (Li/O₂)^[37] basierten Energiespeichersystemen, zu einer vielversprechenden Generation wiederaufladbarer Batterien, den sog. *post-LIB-Systemen*.^{[38],[39]} Der prinzipielle Aufbau einer Lithium-Schwefel Zelle ist dem einer Lithium-Ionen Zelle sehr ähnlich. Klassischerweise wird im Falle der Lithium-Schwefel Zelle eine metallische Lithium-Anode verwendet. Die Kathode enthält elementaren Schwefel. Aufgrund der isolierenden Natur von Schwefel ($5 \cdot 10^{-30}$ S/m)^[40] muss der Kathode neben einem polymeren Binder, auch Leitruß zugesetzt werden. Abbildung 3 zeigt den Aufbau einer Lithium-Schwefel Zelle. Der wesentliche Unterschied einer Lithium-Schwefel Zelle im Vergleich zu einer konventionellen Lithium-Ionen Zelle ist der Mechanismus der chemischen Energiespeicherung. Dieser stellt für die Lithium-Schwefel Zelle eine Konversionsreaktion dar.^{[41],[42]} Dabei können durch die Reduktion von Schwefel (α -S₈) deutlich höhere Kapazitäten im Vergleich zu Interkalationsmaterialien erzielt werden. Diese reduktive Konversion verläuft als Kaskadenreaktion ab und erfolgt unter Ausbildung von Intermediaten, den sog. Polysulfiden. Durch die reduktive Öffnung von α -S₈ werden lineare

sowie langkettige Polysulfide der Form Li_2S_8 gebildet und im weiteren Verlauf der Kaskadenreaktion bis zum Erreichen des finalen Entladeproduktes der Form Li_2S reduziert. Dies bedeutet, dass die Kettenlänge der gebildeten Polysulfide sukzessive beim Entladen der Lithium-Schwefel Zelle verkürzt wird.

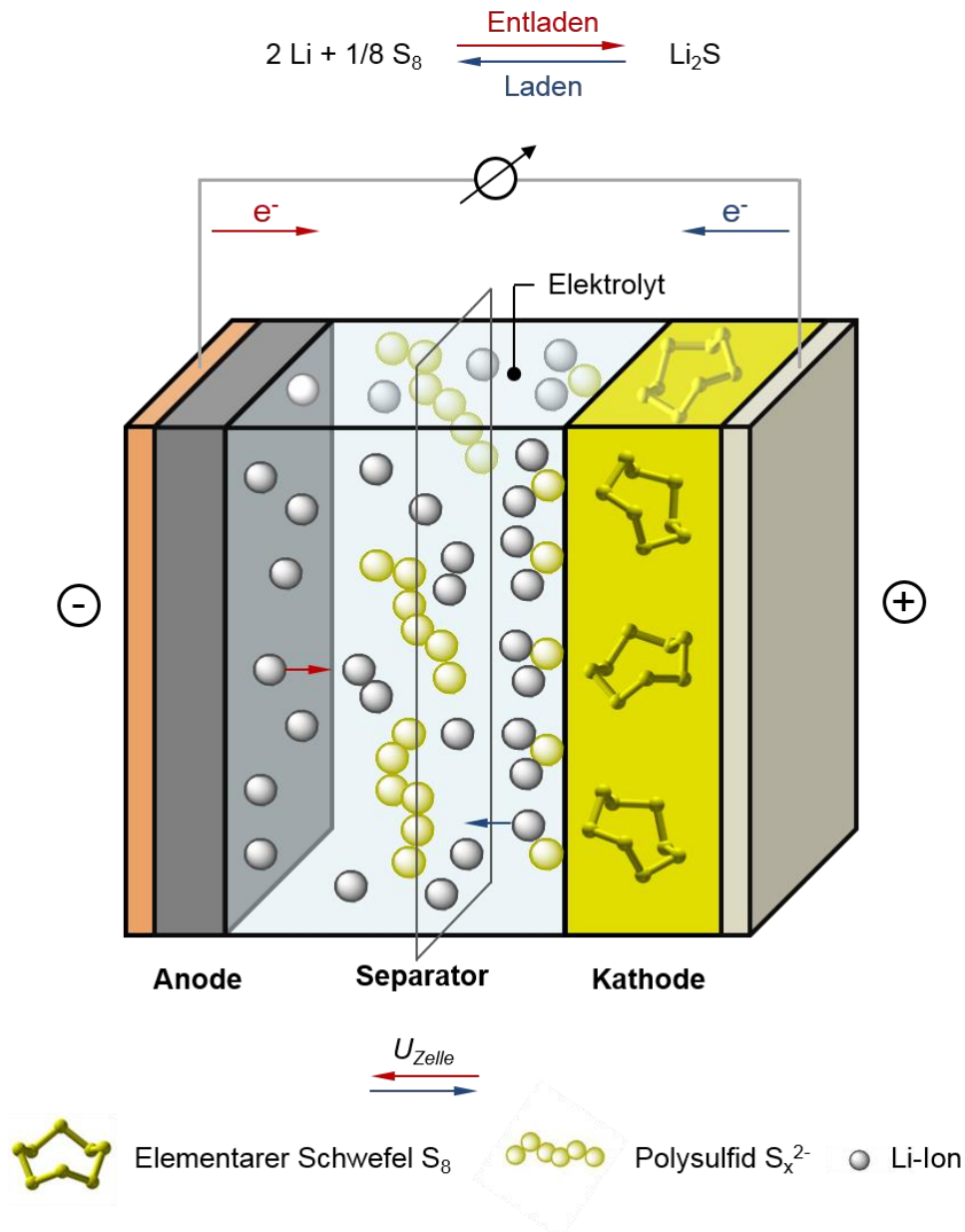


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Lithium-Schwefel Zelle.^[43]

Wenn $\alpha\text{-S}_8$ vollständig reduziert wird, können mit jedem $\alpha\text{-S}_8$ -Molekül 16 Lithium-Ionen elektrochemisch umgesetzt werden. Daraus lässt sich gemäß Schema 2 die Gesamt-

reaktion für die vollständige Entladung und Ladung einer Lithium-Schwefel Zelle bilanzieren. Diese Bilanz führt zu einer spezifischen Kapazität von 1672 mAh/g sowie einer theoretischen Energiedichte von 2600 Wh/kg für Schwefel.^[44]

Anode



Kathode



Gesamtreaktion



Schema 2: Bilanzierung der ablaufenden Halbzellenreaktionen in einer Lithium-Schwefel Zelle.

Die intermediäre Bildung von Polysulfiden führt zur Änderung der Dichte des Schwefels innerhalb der Kathode. Ausgehend von $\alpha\text{-S}_8$ mit einer Dichte von 2.06 g/cm^3 besitzt das finale Entladeprodukt Li_2S eine Dichte von 1.66 g/cm^3 . Dieser Dichteunterschied beschreibt eine Volumenausdehnung von 80% beim Entladen der Elektrode und manifestiert sich in einer mechanischen Belastung.^[45] Die Belastung ist vergleichbar mit einer Atmungsbewegung^[46] bei Interkalationsmaterialien (Lithium-Ionen Zellen) und hat eine Degradation der Lithium-Schwefel Zelle zur Folge, da Mikrorisse innerhalb der Kathode zu Isolationsinseln und damit zum Verlust des Aktivmaterials (Schwefel) führen.^{[47],[48]} Eine weitere Herausforderung in der Lithium-Schwefel Chemie stellen die während der Entladung gebildeten Polysulfide dar. Diese Intermediate weisen abhängig von ihrer Kettenlänge eine sehr gute Löslichkeit im Elektrolyten auf. Die Löslichkeit ist insbesondere für langkettige Polysulfide sehr gut ausgeprägt und führt zum sog. *Polysulfidshuttle*. Der Polysulfidshuttle beschreibt die Diffusion von Polysulfiden beim Entladen einer Lithium-Schwefel Zelle zwischen Anode und Kathode und

Anode. Dieser Mechanismus führt dazu, dass zum einen der für die Energiespeicherung benötigte Schwefel den Kathodenraum verlässt und zum anderen anschließend an der metallischen Lithium-Anode zu Li_2S abreagiert. Dadurch wird die metallische Lithium-Anode durch die Ausbildung einer passivierenden Schicht geschädigt. Als Konsequenz sinkt die Kapazität der Lithium-Schwefel Zelle, da die Ladereaktion durch die passivierende Schicht gehemmt wird und der Schwefel irreversibel den Kathodenraum verlässt. Abbildung 4 zeigt die bei der Entladung entstehenden Polysulfide und ihren Shuttle-Mechanismus.

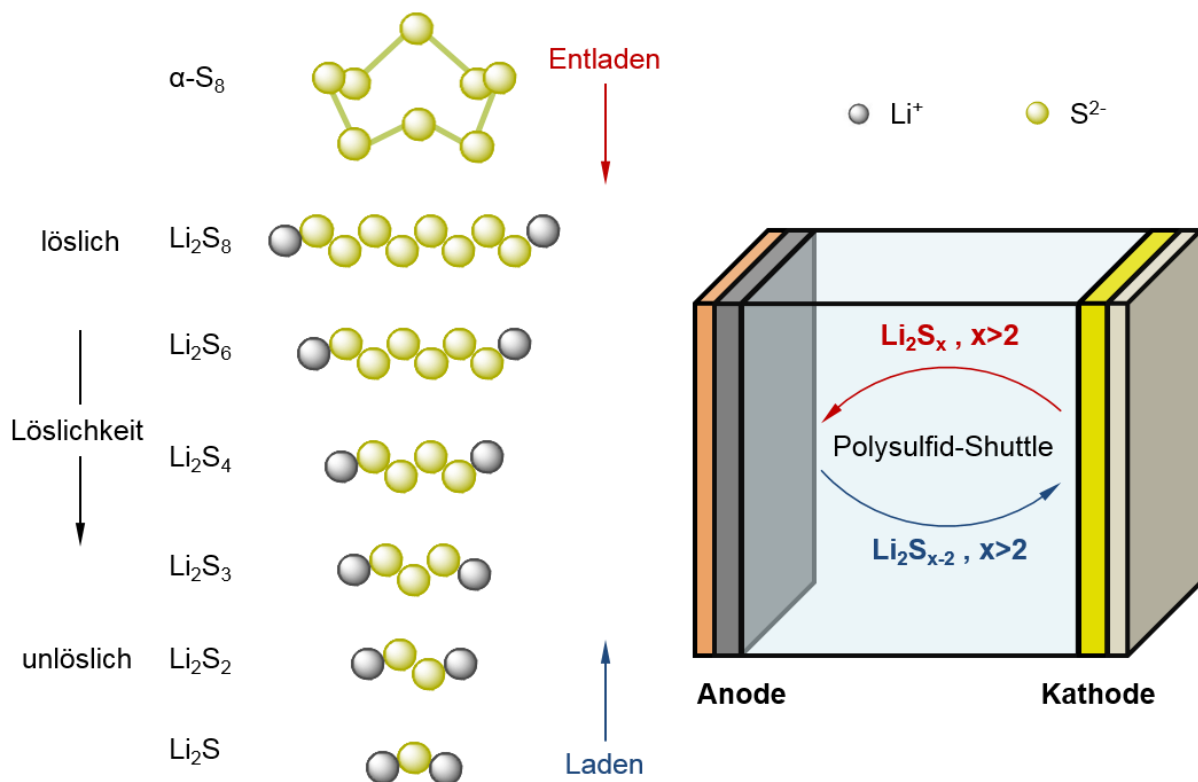


Abbildung 4: Intermediate des Schwefels beim Entladen einer Lithium-Schwefel Zelle.^[49]

Die stufenweise Reduktion von elementarem Schwefel ($\alpha\text{-S}_8$) zu Polysulfiden unterschiedlicher Kettenlänge lässt sich im Spannungsverlauf der Entladung sowie Ladung beobachten und kann in zwei Stufen beschrieben werden.^[50] Die beiden Stufen stellen den Phasenwechsel von Schwefel dar und spiegeln sich als *Entlade-* und *Ladeplateau* im Spannungsverlauf der Entladung und Ladung einer Lithium-Schwefel Zelle wider. Abbildung 5 zeigt schematisch diesen Spannungsverlauf. Der Spannungsverlauf der Entladung zeigt in einem Potentialbereich von ca. 2.5 V bis 2.0 V ein erstes (oberes) Plateau, welches den Phasenwechsel von fest-flüssig beschreibt. Hierbei wird von ca.

2.3 V bis 2.2 V α -S₈ zu Li₂S₈ reduziert. Dieser Phasenwechsel generiert erstmalig Polysulfide, die in Lösung gehen und in Lösung zu Li₂S₆ reduziert werden. Damit trägt das erste Entladeplateau mit ca. 25 % zur idealen spezifischen Entladekapazität von Schwefel bei. Die weitere Reduktion von Li₂S₆ zu Li₂S_x für x = 4, 3, 2 erfolgt in einem Potentialbereich von 2.1 V bis 1.9 V und wird durch ein zweites (unteres) Plateau beschrieben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Li₂S₂ stellt dieser Potentialbereich einen Phasenwechsel von flüssig-fest dar.

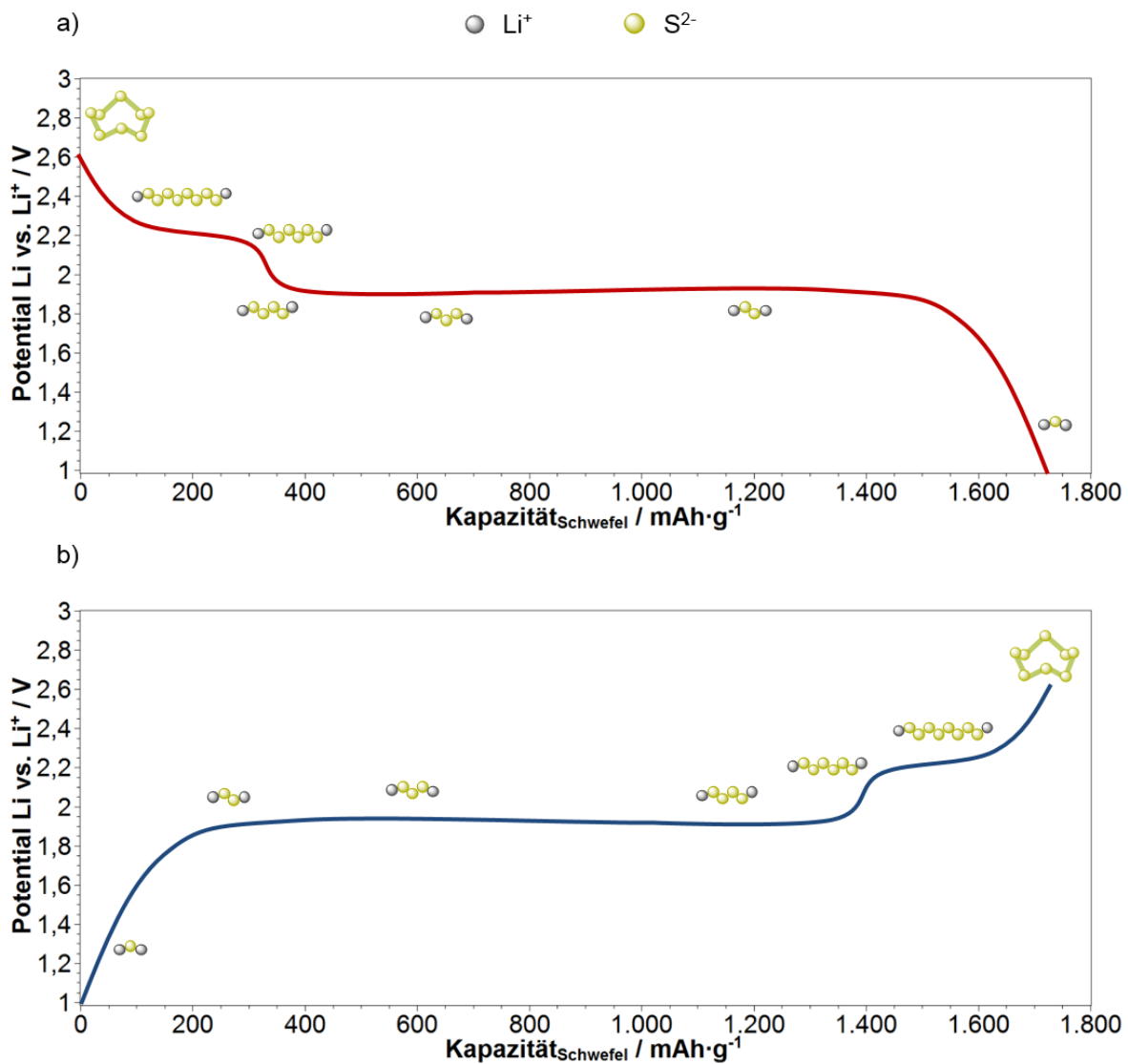


Abbildung 5: Idealer Spannungsverlauf der a) Entladung und b) Ladung einer Lithium-Schwefel Zelle.

Die Reduktion des finalen Reaktionsproduktes Li₂S erfolgt ab einem Potential von < 1.9 V ausgehend von Li₂S₂. Dieser Potentialbereich stellt bis zur Entladeschluss-

spannung von 1.0 V eine fest-fest-Phase dar. In diesem Potentialbereich ist die zugrundeliegende Reaktionskinetik aufgrund der schlechten Löslichkeit und der isolierenden Natur von Li_2S_2 und Li_2S langsam. Dies führt zu einer erhöhten Polarisierung der Kathode. Somit wird der größte Anteil der spezifischen Kapazität (ca. 75 %) von Schwefel im zweiten Entladeplateau bis zu einem Potential von 1.9 V elektrochemisch adressiert. Jedoch ist bis zu diesem Potential auch der Polysulfidshuttle dominant.^{[51],[52]} Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von langkettigen Polysulfiden^[53] hat ebenfalls die Wahl des Elektrolyten und seiner Lösemittelkomponenten einen signifikanten Einfluss auf die Zyklendifestigkeit der Lithium-Schwefel Zelle. Hierbei lassen sich Elektrolytsysteme für Lithium-Schwefel Zellen in a) flüssige Elektrolyte, b) Gel- und Feststoffelektrolyte auf Polymerbasis und c) ionische Elektrolyte einteilen.^[54] Aprotische Elektrolytkomponenten wie Ether^[55] und Carbonate, die auch bei Lithium-Ionen Zellen Anwendung finden (vgl. Abbildung 2), zählen zu den flüssigen Elektrolyten und werden ebenfalls bei Lithium-Schwefel Zellen appliziert. Dabei stellt die Reaktivität, insbesondere die Nukleophilie von Polysulfiden gegenüber den Lösungsmittelkomponenten sowie dem Leitsalz eine Herausforderung dar. Während Ether-basierte Elektrolytkomponenten gegenüber Polysulfiden Stabilität aufweisen, zeigen Carbonate nur eine bedingte Stabilität und können irreversibel mit Polysulfiden reagieren.^[56] Deshalb werden Ether-basierte Elektrolyte und ihre Mischungen bevorzugt für Lithium-Schwefel Zellen verwendet. Ether-basierte Lösemittelkomponenten weisen nicht nur gegenüber Polysulfiden, sondern ebenfalls gegenüber einer metallischen Lithium-Anode Stabilität auf und bilden eine stabile SEI aus.^[57] Des Weiteren zeigen Ether-basierte Lösemittelkomponenten, insbesondere höherwertige Ether wie Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME) oder Poly(ethylenglycoldimethylether) (PEG-DME), sog. *glymes*, in Kombination mit Lithium-Schwefel Zellen aufgrund ihrer hohen Donorzahl und geringen Dielektrizitätskonstanten nicht nur ein gutes Lösungsvermögen für Polysulfide, sondern ebenfalls ein sehr gutes Koordinationsvermögen gegenüber Lewis-aciden Kationen wie Li^+ auf.^{[58],[59],[60]} Da oftmals alle Anforderungen an den Elektrolyten nicht mit einer Lösungsmittelkomponente abgedeckt werden können, werden Mischungen in verschiedenen Volumenverhältnissen der Einzelkomponenten verwendet. In diesem Zusammenhang stehen ebenfalls die verwendeten Leitsalze und ihre Konzentrationen. Im Falle von Lithium-Schwefel Zellen werden analog zu Lithium-Ionen Zellen konventionelle Leitsalze, wie bspw. LiPF_6 und LiBF_4 angewendet. Diese Leitsalze bzw. ihre Anionen, reagieren jedoch mit gelösten Polysulfiden zu LiF und sind demnach

ungeeignet für Lithium-Schwefel Zellen. Die Stabilität gegenüber Polysulfiden und damit eine hohe Zyklenfestigkeit kann unter Verwendung von Bis(trifluorsulfonyl)imid-Ionen in Lithiumimid-Salzen wie LiTFSI erhalten werden.^[61] Neben der Wahl des Leitsalzes kann durch die Erhöhung der Konzentration ebenfalls die Zyklenfestigkeit gesteigert werden. Durch das Absättigen des Elektrolyten mit Leitsalz kann das Lösungsvermögen des Elektrolyten für Polysulfide eingeschränkt sowie die Deckschichtbildung auf der Anodenseite durch den Überschuss des Leitsalzes sichergestellt werden, ohne die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten einzuschränken.^[62] In Kombination mit höherwertigen Ethern stellt diese Vorgehensweise ein effektives Konzept zur Steigerung der Zyklenfestigkeit von Lithium-Schwefel Zellen dar.^{[63],[64]} Neben signifikanten Parametern wie Stromratenfähigkeit und Zyklenfestigkeit ist ebenfalls die Sicherheit bei Lithium-Schwefel Zellen ein gewichteter Faktor, welcher analog zu Lithium-Ionen Zellen maßgeblich über den Elektrolyten beeinflusst wird. In Bezug auf Lithium-Schwefel Zellen spielen polymere Elektrolyte, ionische Flüssigkeiten und Festkörperelektrolyte eine maßgebliche Rolle, da diese Systeme nur schwer bis gar kein zündfähiges Gasgemisch ausbilden.^[65] Erste lassen sich in *Gelelektrolyte* und *Polymerfestkörperelektrolyte* unterteilen. Im Falle von Gelelektrolyten werden konventionelle sowie für Lithium-Schwefel Zellen geeignete Elektrolyte mit Polymeren wie Poly(acrylnitril) (PAN), Poly(methylmethacrylat) (PMMA) oder Poly(ethylenoxid) (PEO) geliert. Dadurch kann, aufgrund der hohen Viskosität, der Polysulfidshuttle deutlich reduziert werden.^[66] Nachteilig ist jedoch die Stromratenfähigkeit dieser Zellen, welche oft bei erhöhter Temperatur betrieben werden müssen, um eine ausreichende Stromratenfähigkeit gewährleisten zu können. Erst durch die Entwicklung von Poly(vinylidenfluorid)-co-Poly(hexafluoropropylen) (PVDF-HFP) als Gelelektrolyt in Lithium-Ionen Zellen konnte durch die Firma Bellcore eine technische Relevanz für Gelelektrolyte erreicht werden.^[67] Bei Polymerfeststoffelektrolyten handelt es sich um ionenleitfähige, Nanokomposite basierend auf Polymer-Leitsalzkomplexen die einphasig ohne jegliche Flüssigkomponente vorliegen. Neben PEO werden als Polymermatrix ebenfalls Poly(acrylsäure) (PAA), Poly(ethylenglycol) (PEG) oder Poly(methylmethacrylat) (PMMA) verwendet. Aufgrund der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten der Polymermatrizes (amorphe Phase) ist das Lösen von Lithium-Leitsalzen wie bspw. LiTFSI, LiPF₆ und LiBF₄ möglich. Der Mechanismus der Lithium-Ionen-Leitung erfolgt dann über einen Sprungmechanismus der Lithium-Ionen in den in der Polymermatrix enthaltenen Sauerstoff-Funktionalitäten oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g , amorphe Phase).

Deshalb benötigt diese Art von Ionenleitung eine erhöhte Temperatur, da insbesondere an der Grenzfläche des Polymerfeststoffelektrolyten zur Elektrode eine erhöhte Aktivierungsbarriere für den Ionenübergang vorhanden ist.^[68] Des Weiteren kann durch Zugabe von Poly(styrol) (PS) die mechanische Stabilität von Polymerfeststoffelektrolyten verbessert werden.^{[69],[70]} Beide Konzepte, Gelelektrolyte und Polymerfeststoffelektrolyte, basieren demnach auf der eingeschränkten Mobilität von Polysulfiden. Einen weiteren Ansatz stellt die Verwendung von *ionischen Flüssigkeiten* dar. Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids, ILs*) sind Salze organischer Natur, welche einen sehr niedrigen Dampfdruck aufweisen und damit kein zündfähiges Gasgemisch ausbilden können sowie im Vergleich mit konventionellen Elektrolyten eine geringe Toxizität aufweisen. Weiterhin zeichnen sich ILs durch die sterische Asymmetrie ihrer Kationen und Anionen aus die dazu führt, dass ILs auch bei Raumtemperatur in flüssiger Phase vorliegen. Ein Auskristallisieren analog konventioneller Salze, insbesondere bei niedriger Temperatur, ist demnach nicht möglich. Klassischerweise werden die Kationen der ILs durch quartäre Ammonium-Ionen der Form $[R_4N]^+$ oder zyklische Amine dargestellt, welche aromatisch (bspw. Pyridinium sowie Imidazolium) oder gesättigt (bspw. Pyrrolidinium oder Piperidinium) vorliegen können.^{[71],[72]} Die Anionen der ILs werden analog zu konventionellen Leitsalzen durch anorganische Anionen wie PF_6^- oder BF_4^- sowie Anionen mit organischen Anteilen wie TFSI⁻ beschrieben.^[72] In der Anwendung bei Lithium-Schwefel Zellen konnten mit ILs bereits hohe Initialkapazitäten von ca. 1100 mAh/g_{Schwefel} und eine sehr gute Zyklenfestigkeit erreicht werden.^[73] Dies basiert auf der geringen Löslichkeit von Polysulfiden in ILs sowie der guten Kompatibilität mit metallischen Lithium-Anoden, was zu einer verbesserten Zyklenfestigkeit des Systems führt.^[74] Weitere Ansätze die sich aktuell noch im frühen Forschungsstadium befinden, betreffen anorganische Feststoffelektrolyte. Diese Systeme zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit in Bezug auf technische Anforderungen in konventionellen Lithium-Ionen Zellen aber auch bei Lithium-Schwefel Zellen, insbesondere bzgl. der Stromratenfähigkeit.^[70] Neben den bisher beschriebenen Elektrolytkomponenten finden ebenfalls *Elektrolyt-Additive* in Lithium-Schwefel Zellen Anwendung. Diese Additive fungieren oftmals als Schutzschichtbildner (SEI), sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite. Ein prominenter Vertreter ist dabei Lithiumnitrat ($LiNO_3$), welches auf der Anodenseite durch die Reaktion mit metallischen Lithium und Polysulfiden Li_xNO_y sowie Li_xSO_y , bildet. Dadurch kann die Anodenkorrosion, ausgelöst durch die Reaktion von gelösten Polysulfiden mit metallischen Lithium, sowie der auf der

Kathodenseite initiierte Polysulfidshuttle verringert werden. Nachteilig stellt sich die elektrochemische Stabilität von LiNO_3 dar, das unterhalb eines Potentials von 1.50 V Zersetzungsreaktionen eingeht.^[75] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass im zyklischen Entlade- und Ladebetrieb einer Lithium-Schwefel Zelle LiNO_3 kontinuierlich konsumiert wird. Die anfänglich erhaltenen positiven Effekte zur Erhöhung der Zyklfestigkeit gehen damit im kontinuierlichen Betrieb der Zelle verloren.^[76]

1.1.5 Schwefel ($\alpha\text{-S}_8$) basierte Kathodenkonzepte

Neben der Entwicklung geeigneter Elektrolyte für Lithium-Schwefel Zellen stellt ebenfalls die Entwicklung Schwefel basierter Kathoden einen wichtigen Faktor zur Optimierung der Zyklfestigkeit von Lithium-Schwefel Zellen dar. Dabei fokussiert die Wissenschaft Forschungsansätze, die den Verlust von Schwefel und die mechanische Belastung der Schwefel basierten Elektrode im Betrieb der Zelle minimieren. Diese Forschungsansätze werden im Nachfolgenden näher erläutert. Die einfachste Form der Darstellung einer Schwefel basierten Elektrode ist die Verwendung von feinkörnigen elementarem Schwefel, der in einem Misch- und Dispersionsprozess mit Leitadditiven und polymeren Bindermaterialien auf einer Stromabnehmerfolie beschichtet wird.^[77] Diese Elektroden besitzen einen Schwefelanteil von 50 – 70 Gew.-%. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit von elementarem Schwefel, muss der Kathode im Vergleich zu konventionellen Interkallationselektroden ein hoher Anteil an Leitrußen sowie zur Kompensation der Volumenausdehnung ein hoher Anteil an Bindermaterial zugegeben werden.^[7] Diese klassische Vorgehensweise ermöglicht den Betrieb einer Lithium-Schwefel Zelle. Jedoch verringert sich dabei die Energiedichte signifikant aufgrund des hohen Anteils an Passivmaterialien. Um die Energiedichte zu erhöhen, muss der Anteil an Passivmaterialien demnach verringert werden. Dies gelingt durch den Einsatz spezieller Leitadditive wie *Kohlenstoff-Nanoröhren*^[78] (CNT), *Graphenen*^[79] und *aktivierten Kohlenstoffen*^[66]. Aufgrund der besseren elektrischen Leitfähigkeit sowie Vorteilen in der Morphologie (bspw. einer hohen spezifischen Oberfläche oder hohen Perkolationsrate) im Vergleich zu konventionellen Leitadditiven wie *carbon black*^[80], kann der Schwefelgehalt und damit die Energiedichte erhöht werden. Dabei spielt der verwendete polymere Binder ebenfalls eine wichtige Rolle. Klassischerweise wird für Schwefel-basierte Kathoden analog zu Übergangsmetalloxid basierten Kathoden Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) als Binder verwendet. Insbesondere für Schwefel-

basierte Kathoden spielt die Volumenausdehnung eine übergeordnete Rolle. Aus diesem Grund muss der polymere Binder die Volumenausdehnung der Kathode über eine hohe Zyklenzahl kompensieren und die elektrischen Leitpfade zum Schwefel gewährleisten. Neben PVDF oder anderen fluorierten Polymeren wie Poly(tetrafluoroethylen) (PTFE), werden ebenfalls neuartige Systeme untersucht. Dabei handelt es sich vor allem um Systeme, welche Wasser-basiert verarbeitet werden können. Hierzu zählen Carboxymethylcellulose (CMC) und seine Derivate.^[81] Neben elementarem Schwefel als Aktivmaterial, werden ebenfalls Kohlenstoff/Schwefel-Komposite (C/S) als Aktivmaterial in Lithium-Schwefel Zellen verwendet. Diese Konzepte sehen das Einlagern von elementarem Schwefel in eine poröse Kohlenstoffstruktur, z.B. CNTs, vor. Dies erfolgt ohne die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen der Kohlenstoffmatrix und dem Schwefel. Der Vorteil dieser Konzepte liegt darin, dass der Schwefel nach der Einlagerung nanoskalig bzw. fein dispergiert vorliegt. Dies führt zu einer hohen Schwefelausbeute und Zyklenfestigkeit, da die Bildung von Schwefel-Agglomeraten verzögert werden kann. Des Weiteren dient die Kohlenstoffstruktur als zusätzliches Leitadditiv. Dadurch erhöht sich die Energiedichte, da weniger Leitadditiv verwendet werden muss. Ebenfalls führt die hohe spezifische Oberfläche von porösen Kohlenstoffträgern zu einer guten Adsorption der Polysulfide an der Kohlenstoffmatrix und damit zum Zurückhalten von Polysulfiden. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Darstellung der C/S-Komposite. Diese erfolgt meist über eine Schmelzdiffusion von Schwefel bei relativ geringen Temperaturen (Abbildung 6).

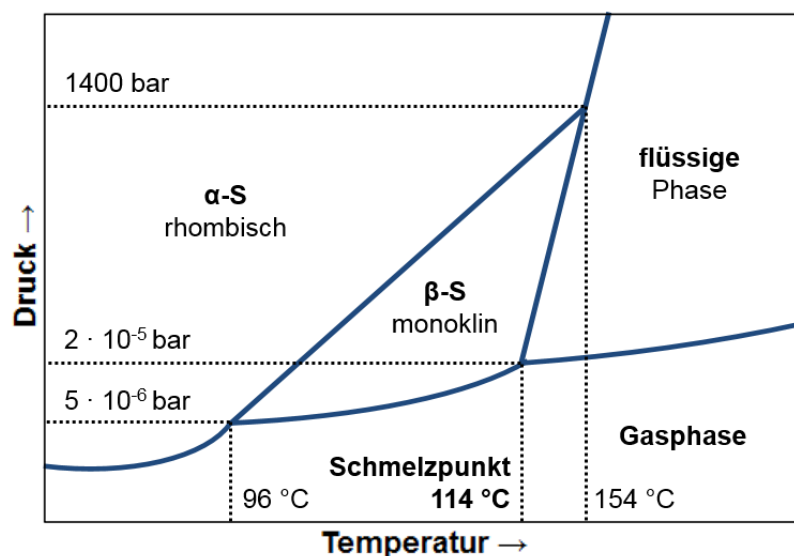


Abbildung 6: Phasendiagramm von Schwefel.^[82]

Die C/S-Komposite können ebenfalls *post-synthetisch* modifiziert werden. Im Jahr 2009 zeigte die Gruppe um Linda Nazar die Oberflächenmodifikation mit Poly(ethylenglycol). Als Ausgangsmaterial wurden CNTs verwendet, welche thermisch mit elementarem Schwefel infiltriert wurden. Verglichen mit dem ursprünglichen C/S-Komposit konnte durch die zusätzliche Barrierschicht eine deutlich höhere Kapazität von ca. 1300 mAh/g_{Schwefel} erreicht und für 20 Zyklen stabilisiert werden.^[83] Ähnliche Effekte lassen sich ebenfalls durch poröse und sphärische Kohlenstoffe generieren. Im Jahr 2013 zeigten Li et al. die Darstellung poröser Kohlenstoffsphären durch die Verwendung von Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) in Gegenwart von Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃) in wässriger Lösung. Durch das Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (HCl) wurde Schwefel nanoskalig gefällt und in einer sphärischen PVP-Hülle eingeschlossen. Die gebildeten Kohlenstoff/Schwefel-Sphären zeigten einen Durchmesser von 400 – 500 nm. Die Ausbildung der sphärischen Morphologie basierte dabei auf der Fähigkeit der Selbstorganisation von PVP.^[84] Der erhaltene sphärische Komposit zeigte in seiner elektrochemischen Charakterisierung hohe spezifische Kapazitäten von ca. 1000 mAh/g_{Schwefel}. Nach 1000 Vollzyklen bei einer Stromrate von 0.5C konnte weiterhin eine Kapazität von ca. 500 mAh/g_{Schwefel} erhalten werden. Ebenfalls wurde eine sehr gute Stromratenfähigkeit durch mehrere aufeinanderfolgenden Belastungszyklen mit wechselnden Stromraten von 0.2C bis 1C bewiesen.^[85] Neben Kohlenstoff-basierten Trägermaterialien, unabhängig davon ob röhrenförmig oder sphärisch ausgebildet, konnten ebenfalls metallische Träger als Wirtsmaterial eingesetzt werden. Die selbige Gruppe stellte im Jahr 2013 einen sphärischen Titandioxid (TiO₂)-Schwefel Kompositen vor. Die Darstellung dieser Kompositen erfolgte durch eine kontrollierte Hydrolyse von Titandiisopropoxid-bis(acetylacetonat) in einem alkalischen Alkohol/Wasser-Gemisch in Gegenwart von nanoskaligem Schwefel, welcher zuvor ebenfalls durch eine saure Reaktion von Natriumthiosulfat generiert wurde. Diese Vorgehensweise führte zu TiO₂-Sphären mit einem Durchmesser von ca. 800 nm, in welchen der Schwefel eingeschlossen war. Auch mit diesem Konzept konnte eine hohe Zyklenfestigkeit über 1000 Vollzyklen bei einer Stromrate von 0.5C mit einer Restkapazität von ca. 700 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden. Die Stromratenfähigkeit wurde ebenfalls durch Belastungszyklen mit wechselnden Stromraten von 0.2C bis 2C bewiesen.^[86] Neben klassischen Kohlenstoffen sind funktionalisierte Kohlenstoffe ebenfalls Gegenstand der aktuellen Forschung. Anzuführen sind in diesem Zusammenhang *Graphen* oder *Graphenoxid*. Aufgrund der planaren Struktur zeichnet sich dieser Kohlenstoff durch eine

hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Flexibilität aus.^{[87],[88]} In der funktionalisierten Form als *Graphenoxid* (GO), können bspw. Carbonylgruppen mit Polysulfiden wechselwirken und damit zum Zurückhalten der Polysulfide führen. So zeigten im Jahr 2011 Zhang et al. die Immobilisierung von Polysulfiden an einem Schwefel-Graphenoxid-Komposit. Der erhaltene Komposit zeigte reversible Kapazitäten von ca. 1000 mAh/g_{Schwefel} bei einer Stromrate von 0.1C. Dieses Kapazitätsniveau konnte für 60 Vollzyklen stabilisiert werden.^[79] Abbildung 7 zeigt schematisch die zuvor vorgestellten C/S-Komposite.

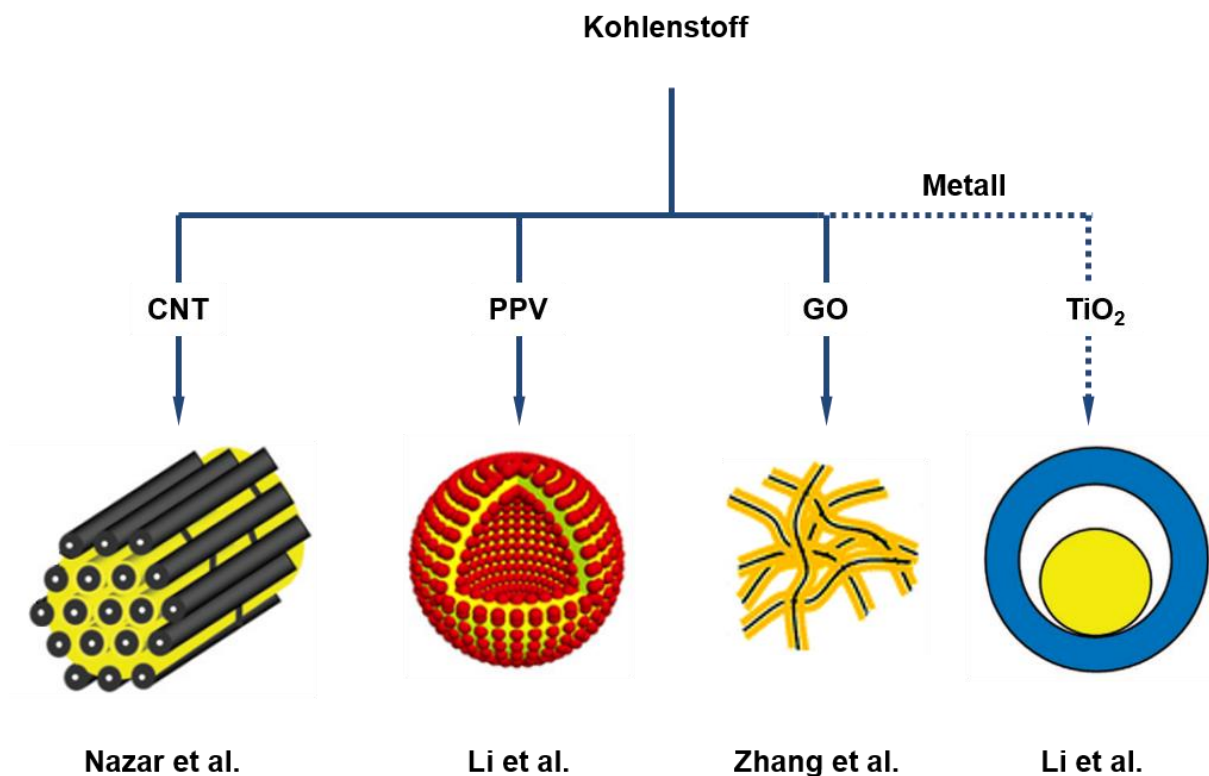


Abbildung 7: Schematische Darstellung von C/S-Kompositen (gelb = Schwefel).

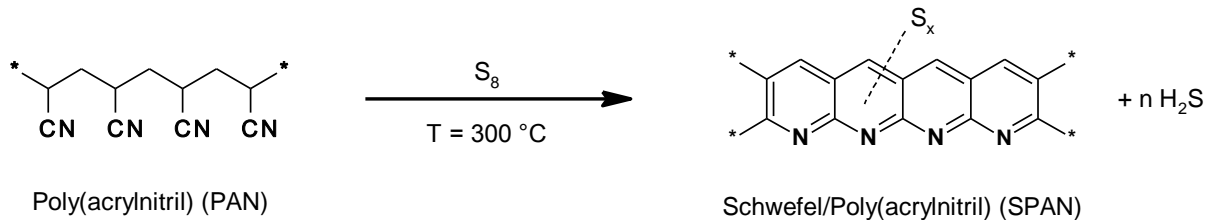
Neben der klassischen Beschichtungstechnik von C/S-Kompositen auf einer Stromabnehmerfolie in Gegenwart von Leitadditiven und polymeren Bindern, wurden ebenfalls freistehende Kathodenkonzepte für Lithium-Schwefel Zellen untersucht. Hierbei wurde auf den polymeren Binder verzichtet und die Funktion von der Kohlenstoffmatrix übernommen, wobei die Kohlenstoffmatrix ebenfalls die Funktion der Stromabnehmerfolie übernehmen konnte. Damit war eine direkte Kontaktierung von C/S-Kompositen möglich. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt zum einen in einer höheren gravimetrischen Energiedichte, da auf zusätzliche Passivmaterialien verzichtet werden kann.

Zum anderen sind toxische Dispergiermittel im Darstellungsprozess nicht mehr notwendig. Ein solches freistehendes Kathodenkonzept wurde im Jahr 2011 von Elazari et al. vorgestellt. Hierfür wurden Gewebe basierend auf aktivierten Kohlenstofffasern mit Schwefel thermisch infiltriert. Der Schwefelgehalt des infiltrierten Gewebes betrug ca. 50 Gew.-%. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte unter direkter Kontaktierung des Gewebes ($d = 14 \text{ mm}$, 0.6 mm Stärke) mit der Testzelle. Dabei konnten reversible Kapazitäten von ca. $1000 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ bei einer Stromrate von 0.1C erreicht werden. Allerdings konnte dieses Kapazitätsniveau nicht stabilisiert werden, weswegen nach 40 Zyklen die Kapazität einbrach. Herausfordernd bei diesen Konzepten sind hohe Übergangs- und Innenwiderstände sowie die Sicherstellung einer homogenen Stromverteilung innerhalb der gesamten freistehenden Elektrode. Diese stellen letztlich eine hohe Schwefelausbeute und eine schnelle Kinetik sicher. Hierbei hat, wie ebenfalls von Elazari et al. angeführt, der geometrische Faktor der freistehenden Elektrode einen signifikanten Einfluss auf ihr elektrochemisches Verhalten.^[89]

1.1.6 Schwefel/Poly(acrylnitril)-basierte Kathodenkonzepte

Neben C/S-Kompositen stellen Schwefel-Polymer-Komposite eine weitere Klasse von Energiespeichermaterialien für Lithium-Schwefel Zellen dar. Anders als bei C/S-Kompositen liegt der Schwefel im Falle der Schwefel-Polymer-Komposite kovalent gebunden am Polymergerüst vor. Dies kann durch eine *in situ* Polymerisation von geeigneten Monomeren mit Schwefel erfolgen und wurde bspw. im Jahr 2014 von Simmonds et al., durch eine inverse Vulkanisation von Schwefel in Gegenwart von 1,3-Diisopropenylbenzol, gezeigt.^[90] Grundsätzlich werden Schwefel-Polymer-Komposite in einer Direktsynthese durch eine thermische Umsetzung des Polymers mit elementarem Schwefel dargestellt. Dabei verläuft die Reaktion deutlich oberhalb der Schmelztemperatur von elementarem Schwefel. Diese Vorgehensweise wurde im Jahr 2002 von Wang et al. vorgestellt. Hierbei wurde Poly(acrylnitril) (PAN) im Überschuss von elementarem Schwefel bei $T = 300 \text{ °C}$ umgesetzt. Diese Reaktion führte zum Schwefel-/Poly(acrylnitril)-Komposit (SPAN).^[91] Der Reaktion zugrunde liegend war eine durch den Schwefel katalysierte Dehydrogenierung des PAN-Polymerrückgrates, welches zu einer Zyklisierung von PAN zu cPAN unter gleichzeitiger Anbindung von Schwefel an das cPAN-Polymergerüst führte. Die Dehydrogenierung von PAN erfolgte dabei unter der Ausbildung von Pyridin-Strukturen unter der Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen wie H_2S . Schema 3 zeigt die Zyklisierungsreaktion.

Der dadurch erhaltene Komposit zeigte einen Schwefelgehalt von > 50 Gew.-%. Die erstmalige elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch Verpressen der SPAN-Kompositen nach Durchmischung mit 20 Gew.-% Leitadditiv und 10 Gew.-% PTFE als polymerer Binder in einen Nickelschaum. Als Anode wurde metallisches Lithium verwendet.



Schema 3: Zyklisierungsreaktion von PAN zu SPAN.

Der Elektrolyt wurde durch einen Gelelektrolyten basierend auf Poly(vinylidendifluorid)-co-Poly(hexafluoropropylen) in einem EC/DMC-Gemisch mit 1M LiPF₆ dargestellt. Die aufgebauten Zellen zeigten Initialkapazitäten von ca. 900 mAh/g_{Schwefel} und ein hohes reversibles Kapazitätsniveau in den Folgezyklen. Des Weiteren zeichnete sich der SPAN-Komposit durch eine geringe Selbstentladerate von 5 % pro Monat aus.^[92] Weitere Unterschiede zu konventionellen C/S-Kompositen zeigt der direkte Vergleich der Entladekurven beider Materialklassen (Abbildung 8).

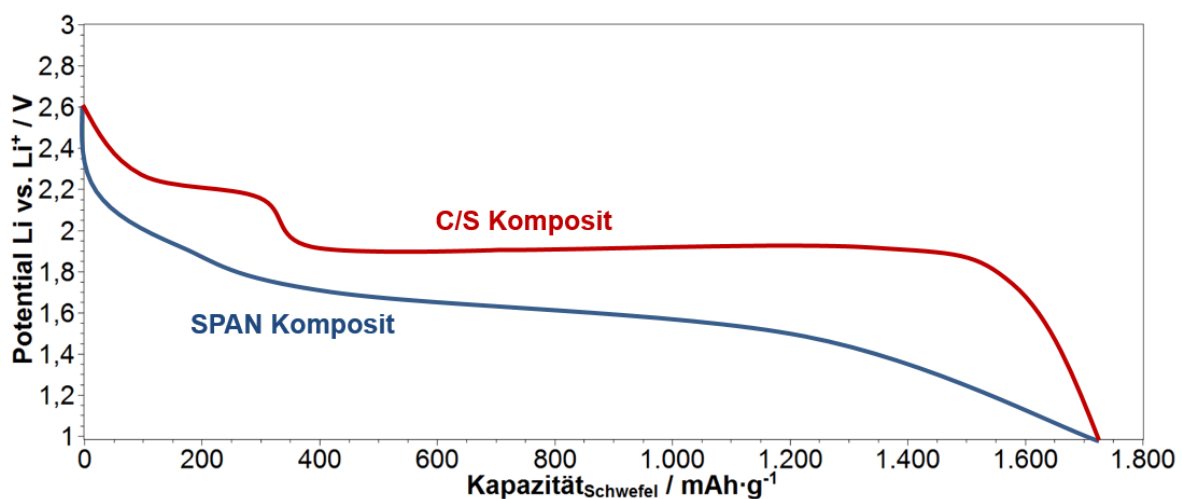


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Entladekurven von C/S- und SPAN-Kompositen.

Demnach ist für den SPAN-Kompositen keine Plateaubildung analog zu C/S-Kompositen ersichtlich. Dadurch durchläuft die Entladereaktion keinen Phasenwechsel. Nachteilig im Vergleich zu konventionellen C/S-Kompositen ist jedoch die geringe Spannungslage der SPAN-Kompositen, was zu einer geringeren Energiedichte führt. Erklärungen für das elektrochemische Verhalten sind den Schwefelbindungszuständen innerhalb der SPAN-Kompositen geschuldet. Eine erste Strukturuntersuchung erfolgte im Jahr 2003 mit Hilfe von spektroskopischen Methoden durch Wang et al. Dabei konnten signifikante Veränderungen des PAN eindeutig nachgewiesen werden. Die Frage nach den Bindungszuständen des Schwefels innerhalb des SPAN-Kompositen wurde von Wang et al. durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht und ein elementares, jedoch nanodisperses Vorliegen des Schwefels, innerhalb des SPAN-Kompositen postuliert.^[92] Weitergehende Strukturuntersuchungen sowie signifikante Verbesserungen in der Synthese des SPAN-Kompositen und die damit verbundene Optimierung des elektrochemischen Verhaltens gelang Fanous et al. im Jahr 2011 durch Variation von Syntheseparametern. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei einem Mischungsverhältnis PAN : Schwefel von 1 : 3 eine Sättigung des resultierenden Schwefelgehalts im SPAN-Kompositen von 41 Gew.-% vorliegt. Eine anschließende Strukturuntersuchung erfolgte mit Hilfe von XPS jedoch ebenfalls mit Sekundärionen-Spektroskopie (ToF-SIMS). Abbildung 9 zeigt die von Fanous et al. postulierte chemische Struktur.

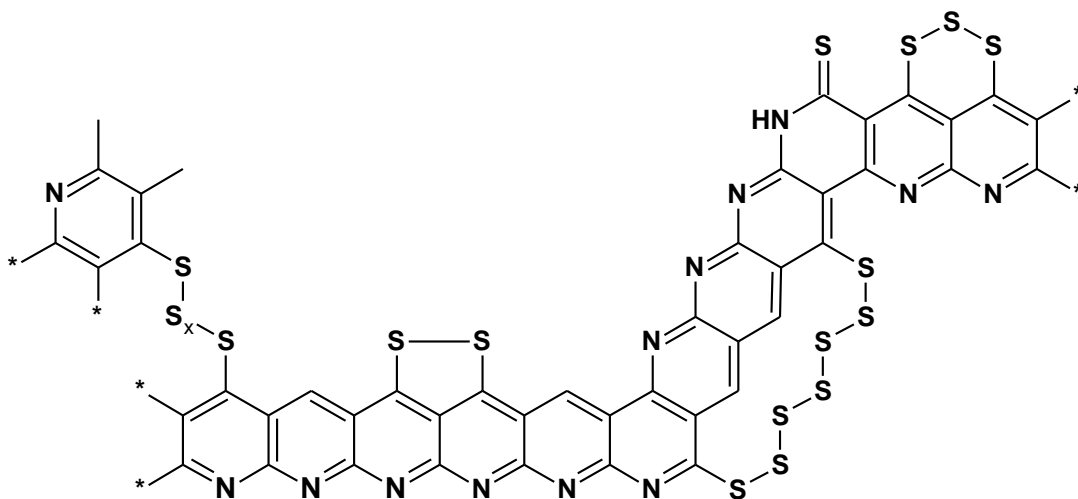


Abbildung 9: Strukturvorschlag für den SPAN-Komposit gemäß Fanous et al.^[93] mit $x \geq 3$.

Durch die erhaltenen Ergebnisse konnte Fanous et al. die von Wang et al. postulierte

Struktur widerlegen und eine kovalente Bindung des Schwefels im SPAN-Kompositen nachweisen, die durch die Ausbildung von Thioketonen, Thioamiden sowie lang- und kurzkettigen Schwefelbrücken (inter- und intramolekular) ausgeprägt ist.^[93] Auch die Wahl des Elektrolyten wurde von Fanous et al. betrachtet. Hierzu wurden LiPF_6 und LiTFSI als Leitsalz verwendet, jedoch zeigte sich das elektrochemische Verhalten von Lithium-SPAN Zellen vom gewählten Leitsalz unbeeinflusst. Sehr wohl aber wurde das elektrochemische Verhalten durch die Wahl der Lösungsmittel beeinflusst. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in der Initialentladung Ether- sowie Carbonat-basierte Elektrolyte gleichwertige Initialkapazitäten aufwiesen, sich jedoch Unterschiede im weiteren Zyklenverlauf darstellten. Im Falle von Ether-basierten Elektrolyten war eine Degradation der Lithium-SPAN Zellen ersichtlich. Durch eine Schwefel-Bilanzierung von entladenen SPAN-Kathoden konnte Fanous et al. zeigen, dass beim Laden der Lithium-SPAN Zelle, ausgehend von Li_2S als finales Entladeprodukt, langkettige Schwefel-Fragmente kovalent an das cPAN-Polymerrückgrat gebunden und reintegriert wurden. Fanous et al. postulierten weiterhin, dass die beim Laden gebildeten langkettigen Schwefel-Fragmente zu nichtgebundenen Schwefelspezies umlagern können, nanodispers im Kathodenraum verbleiben und analog zu klassischen Lithium-Schwefel Zellen einen Polysulfidshuttle in z.B. Ether-basierten Elektrolyten eingehen.^[93] Weitere Optimierungen des SPAN-Kompositen wurden im Jahr 2012 und 2013 von Fanous et al. vorgestellt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von $T = 300\text{ °C}$ auf $T = 550\text{ °C}$ bei der Reaktion von PAN mit elementarem Schwefel konnte die Zyklenfestigkeit des SPAN-Kompositen signifikant verbessert werden. Dies wurde mit einem höheren Grad der Graphitisierung begründet, da im Falle des SPAN-Kompositen, dargestellt bei $T = 550\text{ °C}$, der Anteil an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff höher war. Dies führte zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit der SPAN-Kompositen und einem niedrigeren Innenwiderstand. Dieser optimierte SPAN-Komposit zeigte in seiner elektrochemischen Charakterisierung ein hohes reversibles Kapazitätsniveau von ca. $1400\text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ für 40 Vollzyklen bei einer Stromrate von 0.1C .^{[94],[95]}

1.1.7 Modifizierte SPAN-Komposite

Die Arbeiten von Wang et al. und von Fanous et al. zeigten das Potential der SPAN-Kompositen bzgl. Energiedichte und Zyklenfestigkeit, bedingt durch die kovalente Bindung des Schwefels am cPAN-Polymerrückgrat. Diese Erkenntnisse waren Grund-

lage für weitere Arbeiten im Zusammenhang mit den SPAN-Kompositen. Beispielsweise zeigten Gao et al. im Jahr 2014 den Einfluss von konzentrierten Elektrolyten im Zusammenhang mit der Zyklenfestigkeit von SPAN-Kompositen. Durch die Verwendung hoher LiTFSI-Leitsalzkonzentrationen von 3M in Kombination mit Ether-basierten Lösungsmitteln hoher Viskosität (*glymes*) konnten reversible Kapazitäten $\gg 1000$ mAh/g_{Schwefel} über 100 Vollzyklen bei einer Stromrate von 0.1C realisiert werden. Weitere Ansätze betrachteten die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit der SPAN-Kompositen. Im Jahr 2011 stellte die Gruppe um Nuli et al.^[96] verbesserte SPAN-Komposite, durch eine *in situ* Polymerisation von Acrylnitril auf CNTs und Graphen vor. Eine anschließende thermische Umsetzung mit Schwefel führte zu modifizierten SPAN-Kompositen. Im Fall des CNT/SPAN-Kompositen konnte durch die verbesserte elektrische Leitfähigkeit die Stromratenfähigkeit signifikant gesteigert werden. Dieser Komposit zeigte bei einer Initialentladung mit 1C eine spezifische Kapazität von 500 mAh/g_{Schwefel}. Die Stromratenfähigkeit wurde durch Belastungszyklen mit wechselnden Stromraten von 0.2C bis 4C bewiesen. Im Falle von 4C konnte eine spezifische Kapazität von ca. 450 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden. Bei diesem Konzept war jedoch das geringe Kapazitätsniveau von ca. 550 mAh/g_{Schwefel} beim Zyklieren der Zellen mit einer Stromrate von 0.1C auffällig.^[96] Im Jahr 2012 adaptierte Nuli et al.^[96] das Konzept der *in situ* Polymerisation auf Graphenoxid. Jedoch wurde dieser Komposit vor der thermischen Umsetzung mit Schwefel durch Hydrazin in einer Autoklavenreaktion zu Graphen reduziert. Weiterhin wurde der Graphenoxid-Anteil variiert. Das beste elektrochemische Verhalten zeigte der GO/SPAN-Komposit mit einem Graphenoxid-Anteil von 4 Gew.-%. Anders als beim CNT/SPAN-Kompositen konnten beim Zyklieren der Zellen mit einer Stromrate von 0.1C die reversible Kapazität signifikant auf ca. 1200 mAh/g_{Schwefel} gesteigert und für 100 Vollzyklen stabilisiert werden. Auch die Stromratenfähigkeit konnte im Vergleich zum CNT/SPAN-Kompositen effektiv gesteigert werden. Der durchgeführte Stromratentest zeigte für den GO/SPAN-Kompositen bei einer Stromrate von 6C eine Kapazität von ca. 900 mAh/g_{Schwefel}.^[97] Letztlich lässt sich feststellen, dass die Arbeiten zur Optimierung von SPAN-Kompositen, durch Verwendung von Trägerkohlenstoffen wie CNTs und Graphen oder Graphenoxid, analog zu C/S-Kompositen erfolgten. Eine weitere Analogie wurde von Chen et al.^[98] im Jahr 2013 vorgestellt. Hierbei wurde durch ein nasschemisches Kugelmöhlenverfahren ein ternärer Metall-SPAN-Komposit basierend auf nanoskaligem Magnesium-Nickeloxiden (Mg_{0.6}Ni_{0.4}O) dargestellt. Durch das Entfernen des Dispergiermittels wurde eine sehr

gute Durchmischung der Metall-, PAN- und Schwefelkomponenten erzielt. Dies führte nach einer thermischen Reaktion zum finalen Metall/SPAN-Kompositen. Der erhaltene Metall/SPAN-Komposit zeigte in seiner elektrochemischen Charakterisierung ein reversibles Kapazitätsniveau von ca. 1200 mAh/g_{Schwefel}, welches für 100 Vollzyklen bei einer Stromrate von 0.1C stabilisiert werden konnte. Die Stromratenfähigkeit wurde mit 1C nachgewiesen und zeigte reversible Kapazitäten von ca. 500 mAh/g_{Schwefel}.^[98] Alle Konzepte zur Optimierung von SPAN-Kompositen beinhalten demnach eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, da der SPAN-Komposit und das zugrundeliegende konjugierte Polymerrückgrat, nur eine relativ geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.^[99] Abbildung 10 zeigt die bisher diskutierten SPAN-Komposite und ihre Modifikationen.

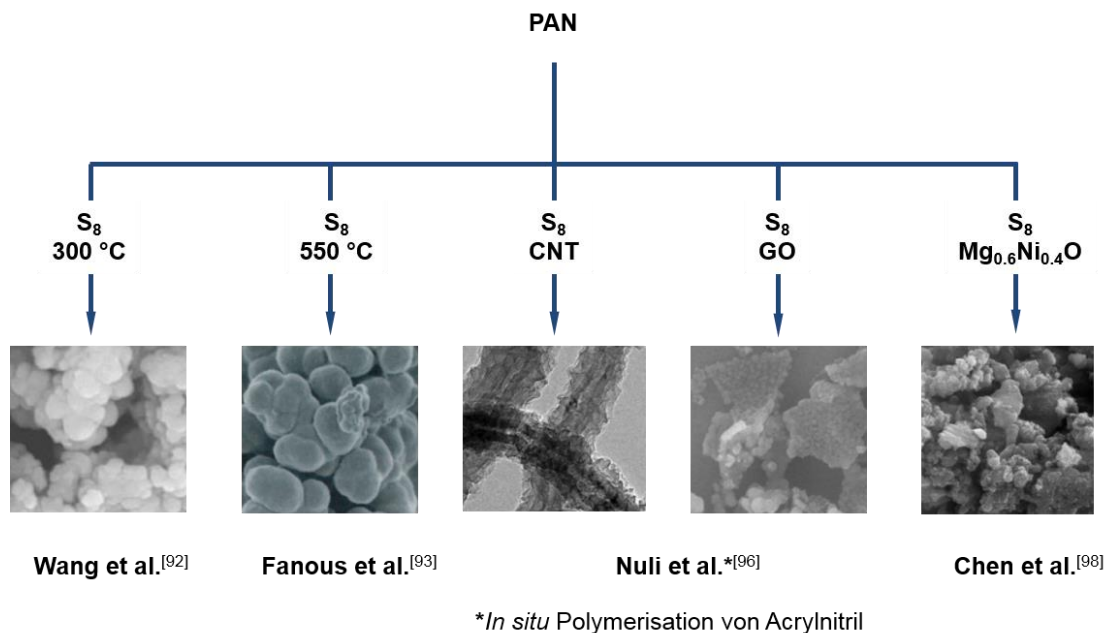


Abbildung 10: Konzepte zur Darstellung der SPAN-Komposite inkl. Modifikation.

Da naturgemäß die reale Kapazität einer Kathode basierend auf SPAN-Kompositen eine geringe Kapazität im Vergleich zu C/S-Kompositen aufweist, wurden von Frey^[43] im Jahr 2013 freistehende SPAN-Kathodenkonzepte entwickelt. Das zugrundeliegende Konzept sah eine Lösungsmittelinduzierte Phasenseparation während einer kontrolliert radikalischen Copolymerisation (RAFT) von Acrylnitril und einem Quervernetzer vor. Dies führte zu PAN-Monolithen, die nach einer Schwefelinfiltration und ei-

ner thermischen Reaktion im Überschuss von elementarem Schwefel zu SPAN-Monolithen umgesetzt wurden.^[43] Diese monolithischen Materialien zeichneten sich durch eine dreidimensionale sowie hoch poröse Morphologie aus. Durch die Wahl geeigneter Quervernetzer und Fällungsmittel (sog. Porogene), ließen sich die mechanischen sowie porösen Eigenschaften von Monolithen in einer Einstufen-Synthese einstellen.^{[100],[101],[102]} Abbildung 11 zeigt den grundlegenden Darstellungsprozess von SPAN-Monolithen.

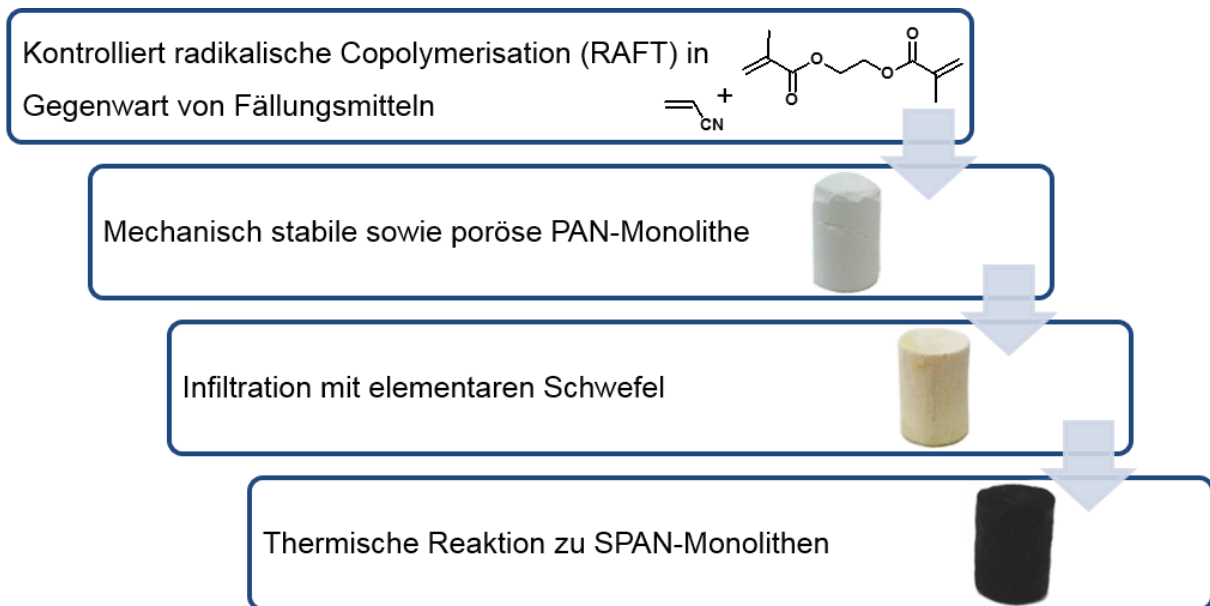


Abbildung 11: Darstellung von SPAN-Monolithen.^[43]

Basierend auf diesem Konzept konnten geometrieunabhängige PAN-Monolithe mit einem Feststoffgehalt von bis zu 40 Gew.-% und einer spezifischen Oberfläche von bis zu 40 m²/g dargestellt werden. Die Infiltration mit elementarem Schwefel erfolgte durch ein Schmelzdiffusionsverfahren bei welchem der PAN-Monolith mit bis zu 400 Gew.-% Schwefel beladen wurde. Nach erfolgter thermischer Umsetzung im Schwefel-Überschuss bei T = 500 °C konnten Frey^[43] formstabile sowie hoch poröse SPAN-Monolithe erhalten. Dieser monolithische SPAN-Komposit zeigte eine hohe spezifische Oberfläche von bis zu 240 m²/g und einen hohen kovalent gebundenen Schwefelgehalt von > 45 Gew.-%. Eine elektrochemische Charakterisierung sowie eine detaillierte Untersuchung der Schwefelbindungszustände innerhalb der SPAN-Monolithe erfolgten in der Arbeit von Frey nicht.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung und Charakterisierung neuer Energiespeichermaterialien auf Schwefel/Poly(acrylnitril) (SPAN)-Basis. Neben klassischen Bewertungskriterien wie Zyklenfestigkeit und Stromratenfähigkeit sollte ebenfalls die Skalierbarkeit dieser Materialien gewährleistet sein. Dabei sollte das von Frey^[43] im Jahr 2013 vorgestellte Konzept der SPAN-Monolithe als freistehendes Kathoden-Konzept für Lithium-SPAN Zellen als Referenzsystem dienen. Hierzu sollte eine detaillierte Analyse der Schwefelbindungszustände innerhalb der SPAN-Monolithe erfolgen und eine ggf. chemische Äquivalenz bereits bekannter SPAN-Komposite dargestellt werden. Im Weiteren sollte der Fokus dieser Dissertation auf der elektrochemischen Charakterisierung von SPAN-Monolithen liegen. Abhängig von den strukturellen Eigenschaften sowie dem elektrochemischen Verhalten, sollten SPAN-Monolithe in ihrer Synthese und damit in ihren Eigenschaften optimiert werden. Dies betrifft insbesondere die Morphologie hinsichtlich Porosität und Mechanik. Ziel war es, durch die Korrelation von Morphologie mit dem elektrochemischen Verhalten ein tiefgreifendes Verständnis für das Entlade- und Ladeverhalten von SPAN-Monolithen zu generieren. Dazu sollten Testzellen aufgebaut werden, in welchen SPAN-Monolithe direkt kontaktiert werden. Ebenfalls sollte die Wechselwirkung aus monolithischer Kathode und Elektrolyt betrachtet werden. Hierzu sollten geeignete Elektrolyte für SPAN-Monolithe dargestellt und untersucht, sowie Degradationsmechanismen aufgezeigt werden. Insbesondere sollte ein Hauptaugenmerk auf den Einfluss der hohen spezifischen Oberfläche von SPAN-Monolithen auf das elektrochemische Verhalten dieser Materialien gelegt werden. In Bezug auf die Skalierbarkeit neuer Energiespeichermaterialien auf SPAN-Basis, sollten im Rahmen dieser Dissertation ebenfalls konventionelle Textilfasern auf PAN-Basis untersucht werden. Dazu sollten geeignete Faser-Ausgangsmaterialien ausgewählt und mit Schwefel zu SPAN-Fasern umgesetzt werden. In Analogie zu SPAN-Monolithen sollte ebenfalls ein tiefgreifendes Verständnis für einen Faser-basierten SPAN-Kompositen durch die Korrelation von Morphologie und elektrochemischen Verhalten in Bezug auf das Entlade- und Ladeverhalten generiert werden. Hierzu sollte auf klassische Verfahren der Batterietechnik bzgl. der Elektrodendarstellung zurückgegriffen werden, um eine Skalierung von Faser-basierten Energiespeichermaterialien aus kommerziellen Textilfasern zu ermöglichen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von PAN- und SPAN-Monolithen wurde bereits in der Literatur beschrieben.^{[43],[103]} Hierbei konnten SPAN-Monolithe mit hoher spezifischer Oberfläche ($\gg 200 \text{ m}^2/\text{g}$) sowie hohem Schwefelanteil ($> 45 \text{ Gew.-%}$) erhalten werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurde im ersten Schritt die chemische Struktur der PAN- und SPAN-Monolithe untersucht sowie mit literaturbekannten SPAN-Strukturmerkmalen abgeglichen. Hierzu wurden gängige Strukturaufklärungsmethoden verwendet, welche basierend auf Spektroskopie sowie Röntgenbeugung Rückschlüsse auf die chemische Struktur von PAN- und SPAN-Monolithen zulassen.

3.1 Untersuchung der chemischen Struktur von PAN- und SPAN-Monolithen

3.1.1 FT-IR-Spektroskopie von PAN- und SPAN-Monolithen

Zur Identifizierung funktioneller Gruppen innerhalb der chemischen Struktur von PAN- und SPAN-Monolithen wurden Monolithe gemäß Literatur basierend auf dem System Acrylnitril/Ethylenglycoldimethacrylat mit 30 Gew.-% und 40 Gew.-% Feststoffgehalt dargestellt.^[43] Abbildung 12 zeigt das FT-IR-Spektrum eines PAN-basierten Monolithen.

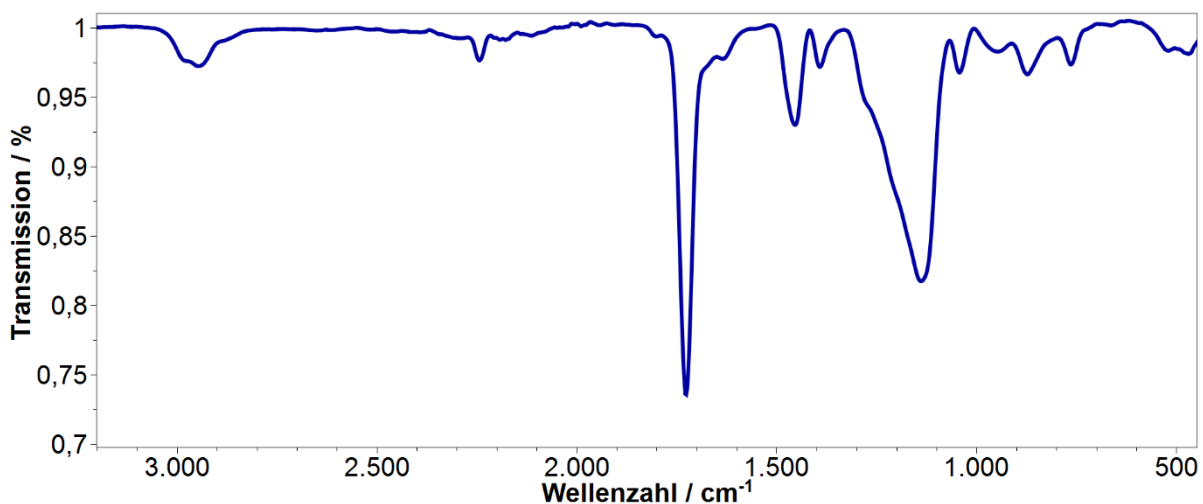


Abbildung 12: FT-IR-Spektrum eines PAN-Monolithen mit 30 % Feststoffgehalt.

Das erhaltene Spektrum im Bereich von $3200 - 450 \text{ cm}^{-1}$ zeigte eindeutige Banden welche dem PAN-co-EGDM-Polymer zuzuordnen sind. Hierbei ist die Bande bei ca. 2240 cm^{-1} (w) der Nitrilschwingung (-CN) aus dem PAN-Block zuzuordnen. Weiterhin

ist eine intensive Carbonylschwingung (-C=O) bei ca. 1725 cm^{-1} (s) zu erkennen. Diese Carbonylschwingung ist der Carbonyleinheit aus dem EGDM-Block (Quervernetzer) zuzuordnen. Gleiches gilt für das Signal bei ca. 1150 cm^{-1} (s), welches der Glycoleinheit (-O-C-C-O-) in EGDM entstammt. Ein weiteres markantes Signal ist bei ca. 1450 cm^{-1} ersichtlich. Hierbei handelt es sich um CH/CH_2 -Schwingungen aus dem gesamten Copolymerückgrat. Um diese Anordnung eindeutig bestätigen zu können, wurde ebenfalls ein FT-IR-Spektrum eines SPAN-Monolithen aufgenommen. Durch die thermische Umwandlung des PAN-Monolithen in Gegenwart von Schwefel zum SPAN-Monolithen sollte sich das erhaltene FT-IR-Spektrum grundlegend unterscheiden. Abbildung 13 zeigt das FT-IR-Spektrum eines SPAN-Monolithen (rot) im Vergleich zum PAN-Monolithen (blau).

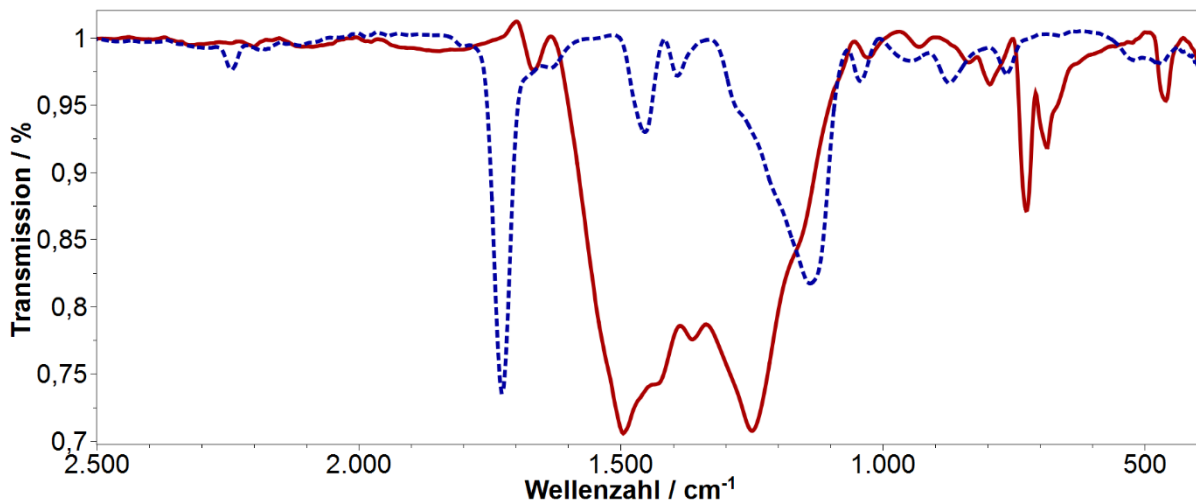


Abbildung 13: FT-IR-Spektrum eines SPAN-Monolithen (rot) und PAN-Monolithen (blau).

Der Vergleich beider Spektren aus Abbildung 13 zeigt die vollständige Umwandlung von PAN zu cPAN, da die Nitrilbande (ca. 2240 cm^{-1} , rot) im SPAN-Monolithen nicht mehr vorhanden ist. Markant ist ebenfalls die Abwesenheit der Carbonylbande (ca. 1725 cm^{-1} , rot) im SPAN-Komposit. Dies ist durch die thermische Labilität des EGDM-Blocks bedingt, welche zur Eliminierung des Quervernetzers bei $T = 550\text{ °C}$ führt. Die Bildung einer neuen Bande im SPAN-Monolithen konnte im Bereich von $1600 - 1100\text{ cm}^{-1}$ (rot) beobachtet werden. Diese Bande ist der Ausbildung von Pyridin-Strukturelementen zuzuordnen, welche die Anwesenheit der cPAN-Struktur widerspiegelt. Ebenfalls ist die Bildung neuer Banden im Fingerprint Bereich ersichtlich. Diese Banden

sind auf die Ausbildung von Schwefeleinheiten im SPAN-Monolithen zurückzuführen. Hierbei repräsentieren die Banden im Bereich von $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$ C-S-Streckschwingungen. Die Bande bei ca. 500 cm^{-1} kann weiterhin einer S-S-Streckschwingung zugeordnet werden.^[99]

3.1.2 Raman-Spektroskopie von SPAN-Monolithen

Zur weiteren Strukturuntersuchung von SPAN-Monolithen wurden Raman-Spektren aufgenommen. Hierzu wurden die SPAN-Monolithe homogenisiert und zu Presslingen gepresst, um störende Streustrahlung zu reduzieren. Abbildung 14 zeigt das erhaltene Raman-Spektrum.

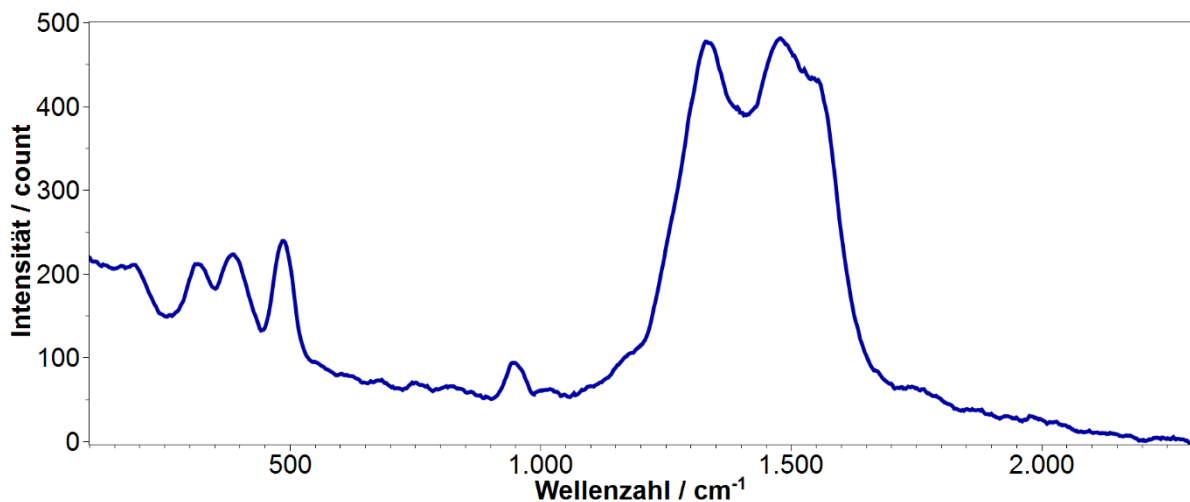


Abbildung 14: Raman-Spektrum eines SPAN-Monolithen mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

Das erhaltene Spektrum zeigt mit der Literatur vergleichbare Signale. Im Bereich von $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ waren keine Signale zu identifizieren. Signale im zuvor genannten Aufnahmebereich würden gemäß Literatur auf elementaren Schwefel hinweisen. Im Gegensatz dazu waren Signale im Bereich $300 - 500 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig identifizierbar und deuten auf kovalent gebundenen Schwefel (S-S und C-S) hin. Das Signal bei ca. 307 cm^{-1} repräsentiert die C-S-Dehnung in der Ebene. Das Signal bei ca. 400 cm^{-1} entspricht der C-S-Deformationsschwingung. Ein weiteres scharfes Signal konnte bei ca. 500 cm^{-1} detektiert werden, welches der S-S-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Das Signal bei ca. 950 cm^{-1} repräsentiert die Ringdehnung im C-S-Bindungszustand. Das breite Signal im Bereich von ca. $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ zeigt die graphitartige sowie ungeordnete Struktur des monolithischen SPAN-Kompositen.^[94]

3.1.3 Röntgenbeugung (WAXS) von SPAN-Monolithen

Um weitere Hinweise über die (chemische) Struktur von SPAN-Monolithen zu erhalten, wurden Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt um mögliche kristalline Zustände hervorgerufen, von α -Schwefel im SPAN-Monolithen, auszuschließen. Abbildung 15 zeigt das Diffraktogramm der SPAN-Monolithe.

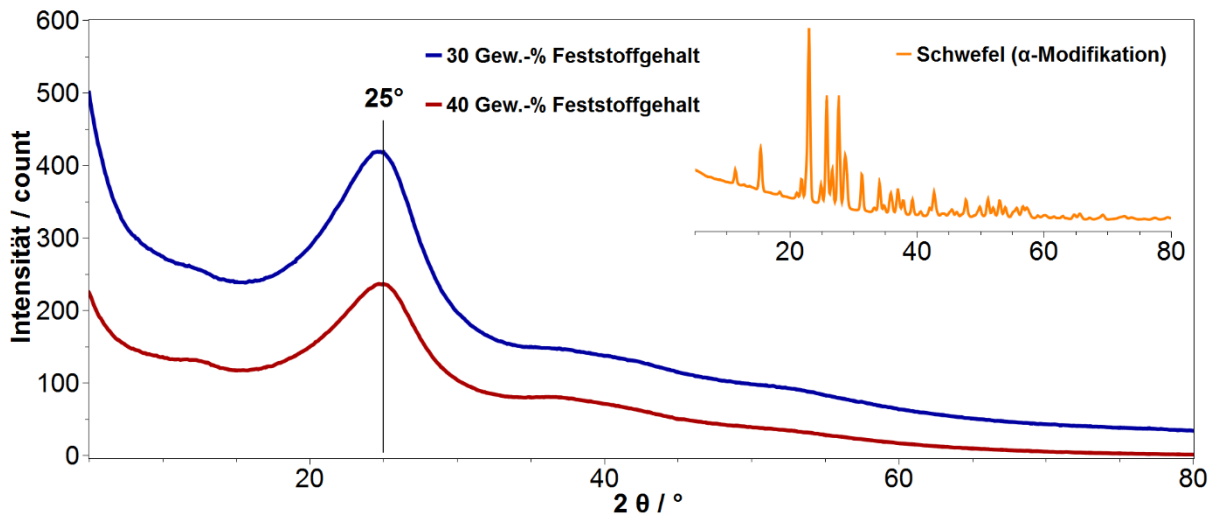


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramm von SPAN-Monolithen.

Das erhaltene Röntgendiffraktogramm zeigt einen breiten Bragg-Reflex bei $2\Theta = 25^\circ$. Dies weist auf eine amorphe Struktur der SPAN-Monolithe hin. Verglichen mit Untersuchungen von Fanous et al. konnte kein scharfer Bragg-Reflex bei $2\Theta = 29^\circ$ ermittelt werden. Auch weitere kristalline Reflexe, welche für eine Anwesenheit von kristallinem α -Schwefel (S_8 -Ringe) sprechen würden, konnten nicht detektiert werden.^{[99],[104]}

3.1.4 ^{13}C -NMR-Spektroskopie von SPAN-Monolithen

Zur weiteren Untersuchung der chemischen Bindungsnatur in SPAN-Monolithen wurden ^{13}C -NMR-Experimente durchgeführt. Hierbei wurden ein ^{13}C -HPDECMAS-Spektrum (Abbildung 16) und ein ^{13}C -CPMAS-Spektrum (Abbildung 17) aufgenommen. Abbildung 16 zeigt das ^{13}C -HPDECMAS-Spektrum eines SPAN-Monolithen. Das Spektrum zeigt ein breites Signal im Bereich von 190 ppm – 90 ppm. Des Weiteren sind Signalschultern in diesem Bereich zu erkennen. Signifikant sind zwei Signalmaxima bei 150 und 125 ppm. Ersteres lässt sich durch Abgleich mit der Literatur als C=N-Einheit (150 ppm) aus dem cPAN-Polymerückgrat identifizieren. Das Maximum bei

125 ppm ist einer Aryl-H Einheit zuzuordnen, welche ebenfalls dem cPAN-Polymer-rückgrat entstammt.

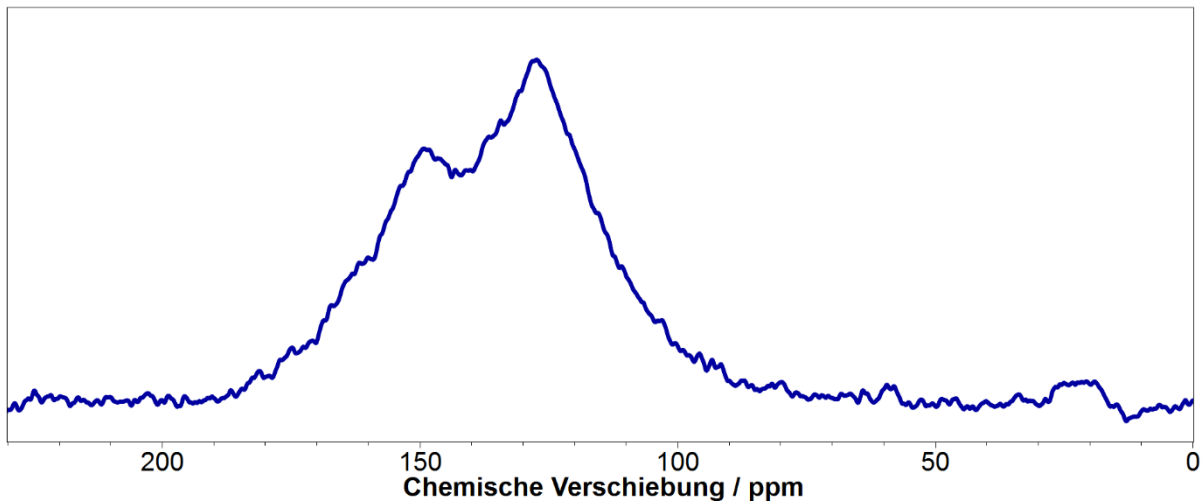


Abbildung 16: ^{13}C -HPDECMAS-Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Die Signalschulter bis 100 ppm lässt sich gemäß Literatur^[104] einer Aryl-S Einheit (115 ppm) zuordnen. Weitere Strukturmerkmale von SPAN beinhalten C-O (162 ppm), C=O bzw. C=S (175 ppm) Fragmente. Die Maxima der Signale sind innerhalb der Signalschulter definitiv ersichtlich. Insbesondere die Signale für C-O und C=O könnten auf den im SPAN-Monolithen verwendeten Quervernetzer (Ethylenglycoldimethacrylat) zurückzuführen sein. Dies ist aber in Anbetracht der verwendeten Reaktionstemperatur von $T = 550\text{ °C}$ unwahrscheinlich, da C-O-Bindungen thermisch labil sind und demnach ein Abbau des Quervernetzers bei der thermischen Reaktion mit Schwefel zu erwarten ist. Um die Aussagefähigkeit des Spektrums zu erhöhen, wurde ebenfalls ein ^{13}C -CPMAS-Spektrum aufgenommen. Der Vorteil der *cross-coupling*-Methode ist, dass die Signalintensität von wasserstofftragenden C-Atomen erhöht wird. Dadurch ist eine exaktere Unterscheidung der nicht wasserstofftragenden C-Atome möglich. Abbildung 17 zeigt das ^{13}C -CPMAS-Spektrum. Die Signallage ist verglichen mit dem ^{13}C -HPDECMAS-Spektrum unverändert, zeigt aber vereinzelt lokale Signalmaxima. In Abbildung 17 ist ebenfalls die Interpretation der Signale gemäß Fanous et al. aufgezeigt. Die zuvor beschriebene Zuordnung der Strukturfragmente ist im direkten Vergleich nahezu identisch. Einzig die Signale für CH_x bzw. aliphatische Fragmente sind im Spektrum der SPAN-Monolithe im Vergleich zu konventionellen SPAN nicht aufzufinden.

Diese Fragmente müssten aber im ^{13}C -CPMAS-Spektrum deutlich ersichtlich sein.

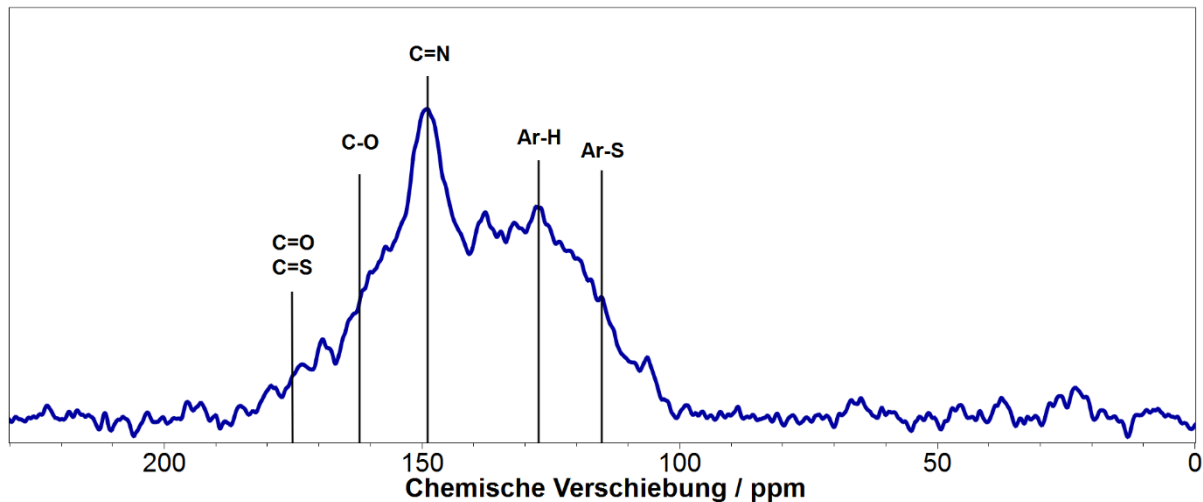


Abbildung 17: ^{13}C -CPMAS-Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Die Abwesenheit dieses Signals ist allerdings positiv zu werten, da dies zum einen die vollständige Umwandlung von linearem PAN zu cPAN aufzeigt und zum anderen die Plausibilität der von Fanous et al. vorgestellten SPAN-Struktur untermauert. Zusammenfassend sind die erhaltenen Ergebnisse so zu deuten, dass in den ^{13}C -NMR-Experimenten analoge Strukturmerkmale bei SPAN-Monolithen verglichen mit konventionellen SPAN gefunden wurden. Dies weist darauf hin, dass die chemische Struktur, insbesondere die Schwefelbindungszustände von SPAN-Monolithen und konventionellen SPAN deckungsgleich sind.

3.1.5 XPS-Spektroskopie von SPAN-Monolithen

Die Befunde der bisher angewandten spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der chemischen Bindungsnatur von SPAN-Monolithen waren deckungsgleich denen von Fanous et al. Für einen eindeutigen Abgleich wurden deshalb in Zusammenarbeit mit Hr. Roland Zenn^[105], hochauflösende XPS-Untersuchungen an SPAN-Monolithen durchgeführt. Hierzu wurde ein SPAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt verwendet. Der Schwefelgehalt dieser Probe belief sich auf 36.8 Gew.-% und beschreibt den Schwefelanteil des homogenisierten Materials. Der durch die XPS-Untersuchung gefundene Schwefelgehalt der Probenoberfläche belief sich auf 31.7 Gew.-%. Die Abweichung von ca. 4 Gew.-% zwischen der Elementaranalyse und der XPS-Spektro-

skopie ist durch die Oberflächensensitivität der XPS-Methode bedingt. Die daraus resultierende Abweichung zwischen Bulkmaterial und Oberfläche fällt in die ausgewiesene Toleranz von +/- 5 Gew.-%. Abbildung 18 zeigt das erhaltene C_{1s}-Spektrum.

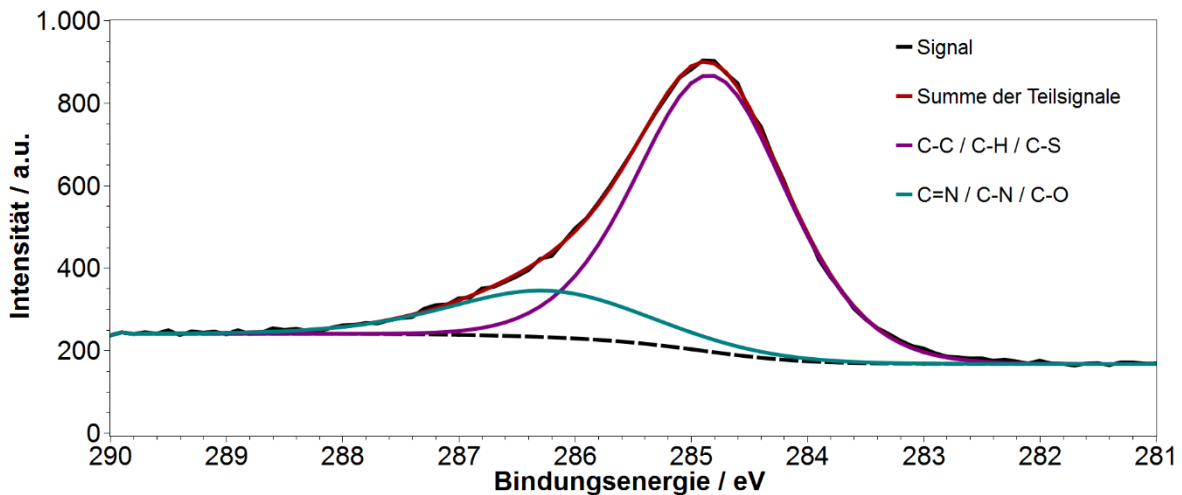


Abbildung 18: C_{1s}-Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Das erhaltene C_{1s}-Spektrum kann in zwei Teilsignale aufgespalten werden. Das Teilsignal bei 284.8 eV lässt sich einer Kohlenstoff/Kohlenstoff-, einer Kohlenstoff/Wasserstoff- sowie einer Kohlenstoff/Schwefel-Bindung (C-C, C-H, C-S) zuordnen. Das Teilsignal bei 286.4 eV repräsentiert Stickstoff- oder Sauerstoff-substituierte Kohlenstoffatome (C=N oder C-N, C-O).^{[99],[106],[107],[108]} Das erhaltene N_{1s}-Spektrum lässt sich ebenfalls in zwei Teilsignale aufteilen (Abbildung 19). Das Teilsignal bei 398.2 eV lässt sich Kohlenstoff/Stickstoff-Bindungen analog zu Strukturmotiven der Schiff'schen-Base zuordnen. Dabei handelt es sich um Pyridin-Einheiten (C=N-C). Das Teilsignal bei 400.1 eV ist charakteristisch für sekundäre Amine (C-NH-C) wie Pyrrole oder Thioamide.^{[109],[110]} Bei der XPS-Untersuchung konnten ebenfalls Sauerstoffbindungs Zustände beobachtet werden. Abbildung 20 zeigt das erhaltene O_{1s}-Spektrum. Auch dieses Spektrum lässt sich in zwei Teilsignale aufspalten. Das Teilsignal bei 530.7 eV entspricht dabei einer C-O oder C=O Bindung. Auch in der Elementaranalyse konnten geringe Sauerstoffanteile ermittelt werden. Diese Bindungszustände bzw. funktionellen Gruppen könnten theoretisch dem Quervernetzer Ethylenglycoldimethacrylat (EGDM) entstammen. Ein Verbleib dieser Einheiten ist aber nach einer thermischen

Reaktion bei $T = 550\text{ °C}$ eher unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist aber eine Oxidation der Oberfläche, da die Proben nicht unter Schutzgasatmosphäre gelagert wurden.

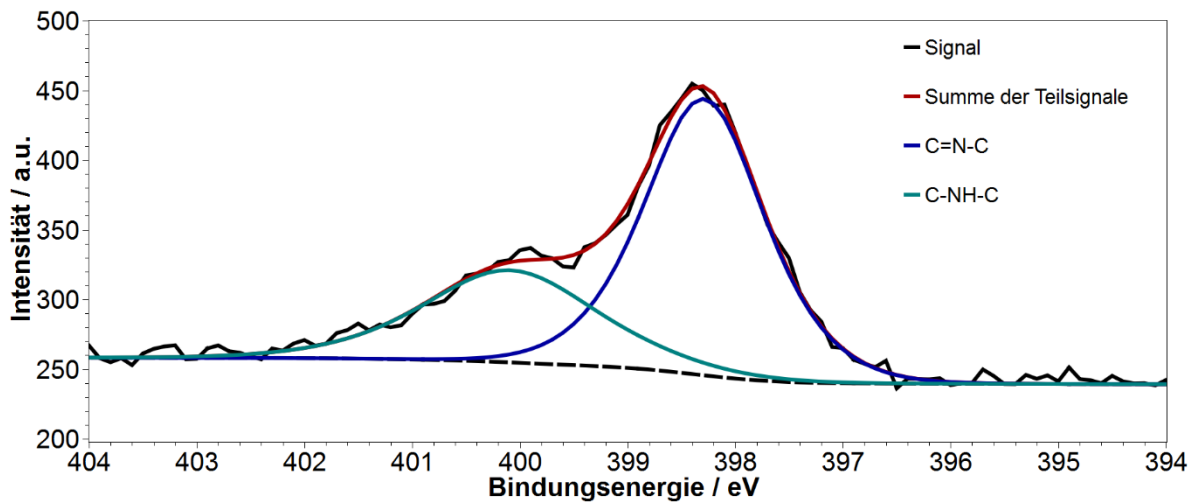


Abbildung 19: N_{1s} -Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Dies wird auch durch das Teilsignal bei 533.2 eV untermauert, welches repräsentativ für den an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff ist oder aber auf Wasserrückstände deutet.

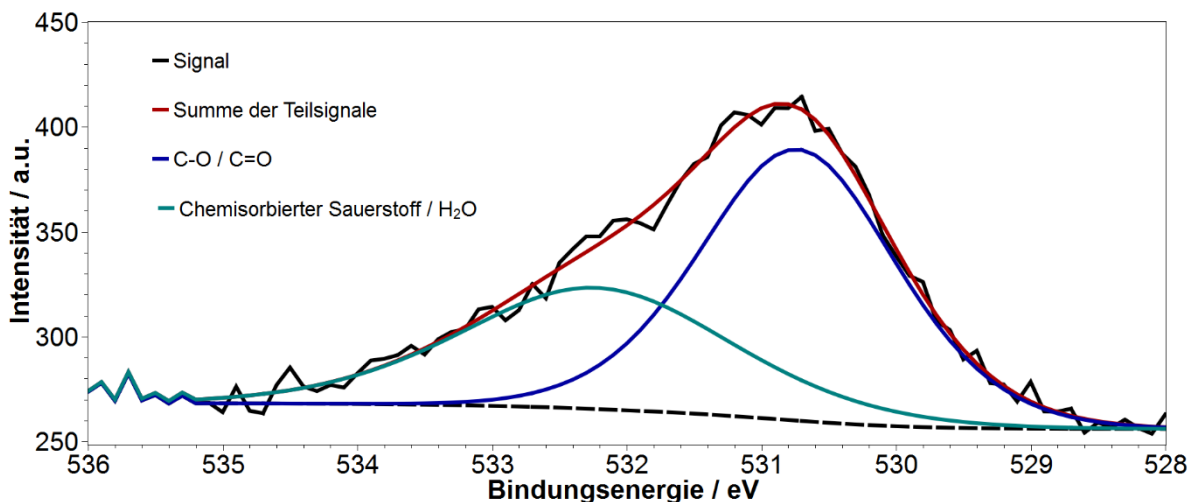


Abbildung 20: O_{1s} -Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Letztlich lassen sich die zuvor erwähnten Sauerstoff-Funktionalitäten nicht mehr im FT-IR-Spektrum des Bulkmaterials nachweisen (vgl. Kapitel 3.1.1, Abbildung 13). Final

wurden ebenfalls die Schwefelbindungszustände im SPAN-Monolithen betrachtet. Abbildung 21 zeigt das erhaltene S_{2p} -Spektrum.

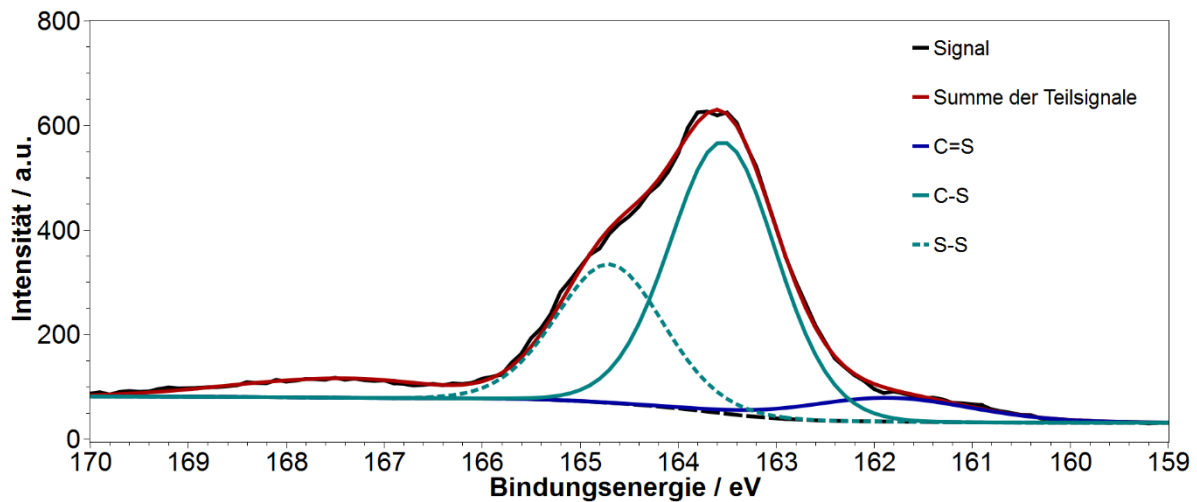


Abbildung 21: S_{2p} -Spektrum eines SPAN-Monolithen.

Hierbei lassen sich zwei verschiedene Schwefelbindungszustände unterscheiden. Das Teilsignal bei 163.5 eV ($2p_{3/2}$) kann einer einfachen Kohlenstoff/Schwefel- (C-S) oder Schwefel/Schwefel-Bindung (S-S) zugeordnet werden. Dies trifft für Struktur motive wie Thioether, Thiole und Disulfide zu.^{[99],[106],[108],[111]} Das Teilsignal bei 161.8 eV ($2p_{3/2}$) entspricht Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindungen (C=S), welchen Struktur motive wie Thioketone, Thioamide oder Thioharnstoffe zugrunde liegen.^{[111],[112],[113],[114]} Des Weiteren werden Signale für α - S_8 oberhalb von 164.0 eV beobachtet. Auch das erhaltene S_{2p} -Spektrum zeigt ein Teilsignal ($2p_{1/2}$) bei 164.7 eV, welches auf eine kovalente Bindung von Schwefel^{[111],[115]} an das im SPAN-Monolithen enthaltenen polyaromatischen cPAN-Polymerückgrat deutet. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die XPS-Untersuchung des SPAN-Monolithen, verglichen mit der Literatur, identische Bindungszustände für Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel aufzeigt.^[104] Demnach sind SPAN-Monolithe chemisch äquivalent zu bekannten SPAN-Kompositen. Folglich muss die Elektrochemie von SPAN-Monolithen, ebenfalls identische Charakteristika aufzeigen.

3.1.6 Elementverteilung von SPAN-Monolithen

Verglichen zu konventionellen SPAN-Kompositen stellen SPAN-Monolithe eine dreidimensional definierte (Kathoden-) Struktur dar. Hierbei ist zu bedenken, dass diese dreidimensionale Struktur für den späteren Einsatz in Li/SPAN-Zellen einen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der freistehenden Elektrode haben kann. Deswegen ist eine homogene Elementverteilung, vor allem aber des Schwefels, unabdinglich um bspw. homogene Stromdichten sowie eine maximale Schwefelausnutzung zu gewährleisten. Um die Schwefelverteilung orts aufgelöst darzustellen, wurde ein EDX-Mapping der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel angefertigt. Abbildung 22 zeigt die erhaltene Elementverteilung.

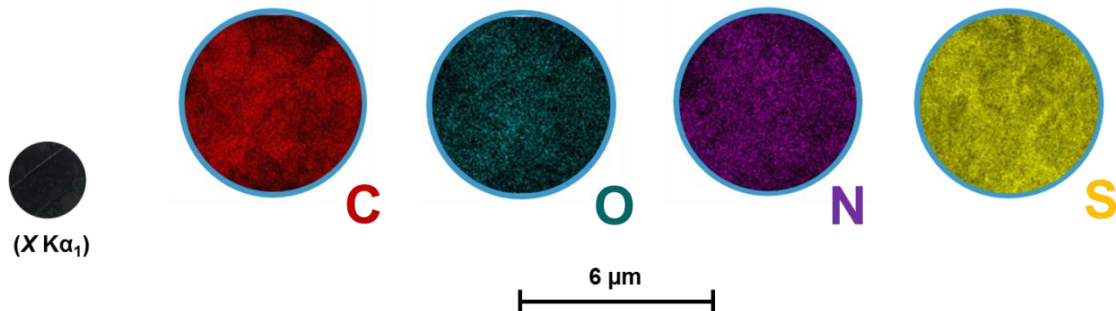


Abbildung 22: Elementverteilung von SPAN-Monolithen.

Auffällig ist die Anwesenheit von Sauerstoff. Da die Synthese von SPAN-Monolithen unter einer Schutzgasatmosphäre verläuft, ist die Integration von Sauerstoff während der thermischen Reaktion mit Schwefel in die SPAN-Struktur unwahrscheinlich. Sollten sich Spuren von Sauerstoff (bspw. der Atmosphäre) während der Reaktion im System befinden, wäre die Bildung von SO_2 bis zum Erreichen der Zieltemperatur von $T = 550\text{ °C}$ wahrscheinlich. Das SO_2 müsste demnach über den Abgasstrom aus dem System sukzessive entfernt worden sein. Eine weitere Möglichkeit wäre eine langsame Oxidation der Probe während der Lagerung vor der EDX-Untersuchung, da die Proben nicht unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert wurden. Ebenso kann eine Oxidation beim Vorbereiten der Probe für die EDX-Untersuchung (bspw. beim Besputtern) in Betracht gezogen werden. Abbildung 23 zeigt das Summenspektrum der EDX-Untersuchung. Das Summenspektrum zeigt einen vergleichbaren Anteil an Sauerstoff

und Stickstoff. Gemäß der Elementaranalyse ist Stickstoff mit ca. 7 Gew.-% im SPAN-Monolith enthalten.

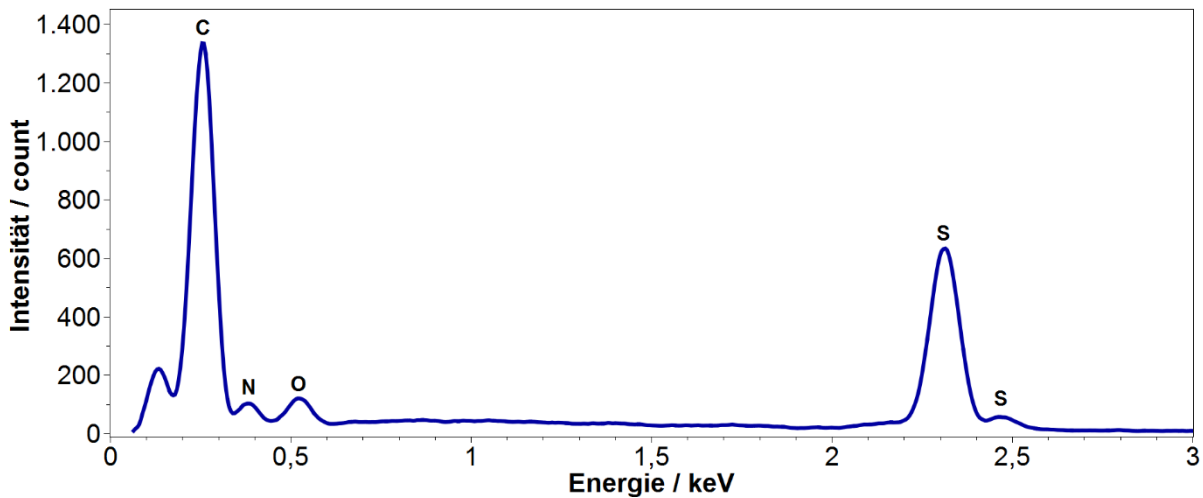


Abbildung 23: EDX-Summenspektrum eines SPAN-Monolithen.

Weiterhin konnte Stickstoff (Abbildung 22) innerhalb der monolithischen Matrix homogen detektiert werden. Gleiches gilt für Schwefel. Hier konnte ebenfalls eine homogene Schwefelverteilung innerhalb des SPAN-Monolithen, bzw. der agglomerierten Mikroglubuli, beobachtet werden. Dies untermauert eine sehr gute Zugänglichkeit des kovalent gebundenen Schwefels innerhalb des SPAN-Monolithen. Auch das Signalverhältnis S/C von ca. 0.5 ist nahezu deckungsgleich mit dem nominellen Schwefelgehalt der SPAN-Monolithe aus der Elementaranalyse, welcher mit ca. 45 Gew.-% beziffert werden kann. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine homogene Elementverteilung, insbesondere eine homogene Schwefelverteilung im SPAN-Monolithen vorliegt.

3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die Analyse der chemischen Struktur von SPAN-Monolithen zeigte eine analoge Bindungsstruktur zu bereits bekannten SPAN-Kompositen. Neben den Befunden der chemischen Analytik lassen elektrochemische Experimente Rückschlüsse auf die Bindungsnatur, insbesondere die Schwefelbindungszustände von SPAN-Monolithen zu. Ist eine äquivalente chemische Struktur vorhanden, sollte die elektrochemische Charakteristik ebenfalls analog zu bereits bekannten SPAN-Kompositen sein. Deshalb wurde im Weiteren auf die elektrochemische Charakterisierung der SPAN-Monolithe

eingegangen. Hierzu wurden SPAN-Monolithe nach ihrer Darstellung in dünne Scheiben geschnitten und in einem elektrochemischen System, bestehend aus einer Arbeitselektrode (Kathode, SPAN-Monolith), Gegenelektrode (Anode, Lithium-Metall) und Referenzelektrode (Lithium-Metall) in Carbonat-basierten Elektrolyten, untersucht.

3.2.1 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Monolithen

Die grundlegende elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Monolithen erfolgte mit Hilfe der Cyclovoltammetrie^{[116],[117]} (CV) sowie mittels Entlade- und Ladeversuchen^[7] (CC-Entladung und CC-CV-Ladung) in Swagelok T-Zellen. Um die elektrochemische Aktivität von SPAN-Monolithen untersuchen zu können, wurden die Potentiale für die Reduktion und Oxidation der gebundenen Schwefelspezies innerhalb der SPAN-Monolithe mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Hierzu wurden SPAN-Monolithe mit 30 und 40 Gew.-% Feststoffgehalt in eine Swagelok T-Zelle verbaut und vermessen. Das CV wurde in einem elektrochemischen Spannungsfenster von 3.0 – 1.5 V und einer Scanrate von 0.05 mV/s für drei Zyklen aufgenommen. Als Elektrolyt wurde 1M Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF₆) in Ethylencarbonat (EC) : Dimethylcarbonat (DMC) (v : v = 1 : 1) (Selectilyte™ LP30, BASF) verwendet. Abbildung 24 zeigt exemplarisch das erhaltene Cyclovoltammogramm.

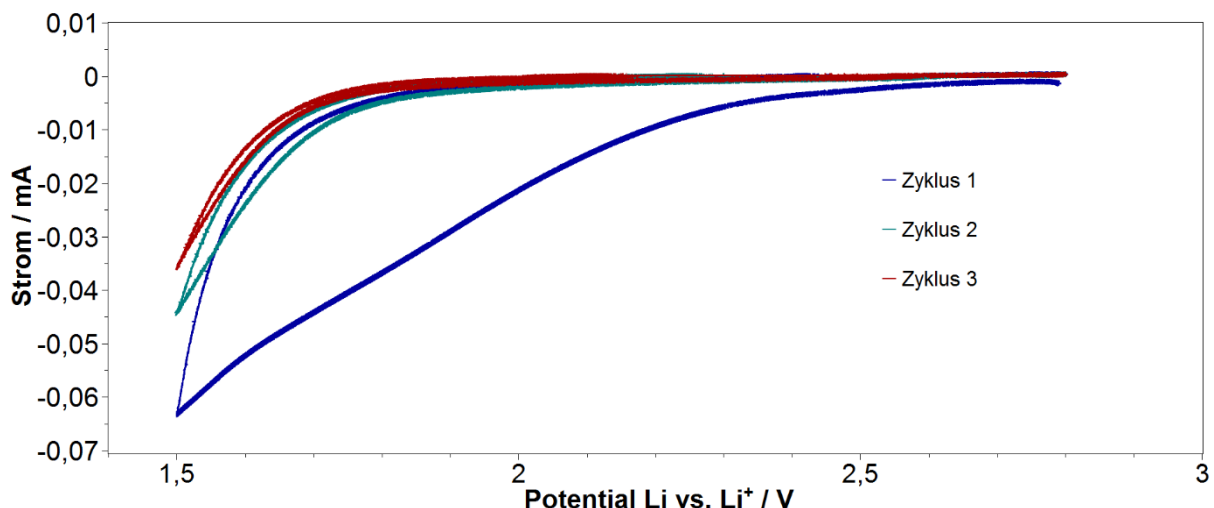


Abbildung 24: Cyclovoltammogramm eines SPAN-Monolithen mit 30 % Feststoffgehalt. Scanrate: 0.05 mV/s.

Auffällig ist, dass keine Reduktions- oder Oxidationssignale im Bereich $< 2.5 \text{ V} - 1.5 \text{ V}$ zu beobachten sind. Typischerweise wäre die elektrochemische Aktivierung des

Schwefels im SPAN-Monolithen bzw. die Reduktion von langkettigen Schwefel-Fragmenten zu kurzkettigen Schwefel-Fragmenten im zuvor genannten Potentialfenster zu erwarten.^[64] Ebenfalls wäre die Oxidation von kurzkettigen Schwefel-Fragmenten zu langkettigen Schwefel-Fragmenten nach Erreichen des Wechselepotentials (1.5 V), ab ca. 2.0 V zu erwarten.^[64] Diese Signaltypen waren für beide SPAN-Monolithe nicht auffindbar. Klassischerweise wird zu Beginn der Cyclovoltammetrie eine CC- und CV-Ladung bis 3.0 V vorgeschaltet. Diese CC- und CV-Ladung führt zu einer vollständigen Ladung der Zelle die durch eine Relaxation des Stromes gegen 0 mA ausgeprägt ist. Dadurch kann eine definierte Grundlinie innerhalb des Cyclovoltammogramms erzeugt werden. Im Falle der SPAN-Monolithe wurden zu Beginn des ersten CV-Zyklus Strom- und Spannungsspitzen beim Anlegen einer konstanten Spannung beobachtet. Teilweise waren die Spannungseinbrüche so stark ausgeprägt, dass der Test gemäß den Sicherheits-Abbruchkriterien des Prüfplans beendet wurde. Dieser Effekt wird auch als IR-Drop^{[6],[118]} bezeichnet und deutet auf einen hohen Übergangswiderstand der Kontaktierung von SPAN-Monolith und Zelle hin. Weiterhin zeigt der erste CV-Zyklus einen kontinuierlichen Signalabfall im Reduktionsbereich (3.0 V - 1.5 V) bis zum Wechselepotential von 1.5 V. Dies ist auf Abbaureaktionen des Elektrolyten zurückzuführen und entspricht der Bildung einer SEI. Diese ist maßgeblich nach dem ersten CV-Zyklus (bzw. der ersten Entladung) abgeschlossen. Im weiteren Verlauf des gezeigten CVs ist dies fortlaufend ersichtlich, da das Signal ab dem zweiten CV-Zyklus nicht mehr erscheint. Aufgrund der Signalbreite kann der Einfluss der Schwefelspezies im SPAN-Monolithen auf die Bildung der SEI nicht beurteilt werden. Betrachtet man den Oxidationsbereich (1.5 V – 3.0 V) im ersten und zweiten CV-Zyklus, ist wie zuvor erwähnt, kein Signal zu erkennen. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass kein Schwefel elektrochemisch aktiviert wurde und dieser demnach keinen Beitrag zur SEI-Bildung hat. Die ersten elektrochemischen Ergebnisse zeigten keine elektrochemische Aktivität von SPAN-Monolithen auf. Dieser Befund war unabhängig und reproduzierbar vom Feststoffgehalt der vermessenen Proben (30 und 40 Gew.-%). Verglichen mit konventionellen Batterieelektroden handelt es sich bei SPAN-Monolithen um freistehende Elektroden ohne zusätzliches Leitadditiv und polymeren Binder. Weiterhin sind SPAN-Monolithe, bzw. die daraus gefertigten monolithischen SPAN-Scheiben, vergleichsweise dick (1 mm). Daraus lassen sich naturgemäß ein hoher Übergangs- und Innenwiderstand als limitierender Faktor des elektrochemischen Verhal-

tens ableiten. Um den Übergangswiderstand zu minimieren, wurde auf die monolithischen SPAN-Scheiben eine dünne Schicht Silberleitlack aufgebracht. Dadurch sollten mikroskopische Unebenheiten der Oberflächen ausgeglichen und die Kontaktfläche der SPAN-Monolithe zur Zelle optimiert werden. Abbildung 25 zeigt das erhaltene CV.

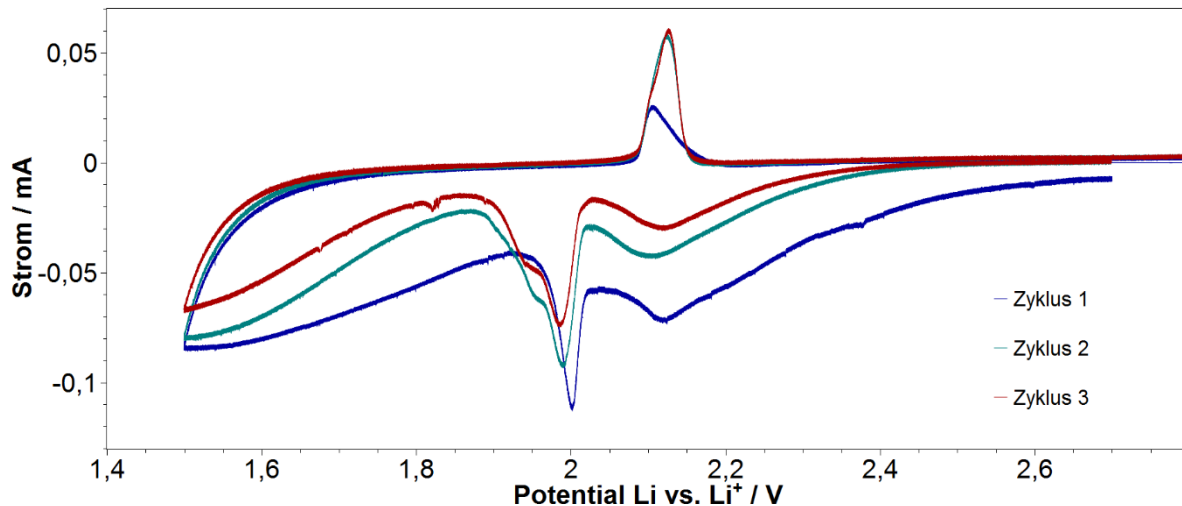


Abbildung 25: Cyclovoltammogramm eines SPAN-Monolithen mit 30 % Feststoffgehalt. Silberleitlack auf der Kontaktfläche des SPAN-Monolithen appliziert. Scanrate: 0.05 mV/s.

Das erhaltene CV zeigte Signale im Reduktions- sowie Oxidationsbereich. Beginnend bei 2.8 V ist ein breites Signal mit einem Strommaximum bei 2.1 V ersichtlich. Dieses Signal zeigt die elektrochemische Aktivierung der gebundenen Schwefelspezies innerhalb der SPAN-Monolithe beginnend bei Li_8S_6 . Diese langkettigen Schwefel-Fragmente werden im weiteren Reduktionsverlauf in einer Kaskadenreaktion zu kurzkettingen Schwefel-Fragmenten konvertiert. Dies ist für Li_2S_6 zu Li_2S_4 in einem Spannungsfenster von 2.8 V bis 2.1 V der Fall. Weitere Intermediate werden ab 2.1 V für Li_2S_4 zu Li_2S_2 bis 1.9 V gebildet. Das korrespondierende Signal war ebenfalls im erhaltenen CV vorhanden. Deutlich ersichtlich ist eine Signalschulter im zweiten und dritten Zyklus bei ca. 1.95 V welche die Formierung von Li_2S_2 repräsentiert. Die hohe Auflösung des CVs ist gemessen an der langsamen Scanrate von 0.05 mV/s zu erwarten. Bei schnellen Scanraten würden einzelne Signale überlappen und zur Bildung eines breiten Signals führen, weswegen eine Zuordnung der gebildeten Schwefelspezies dann beliebig kompliziert wird. Unterhalb von 1.9 V bis 1.5 V wird gemäß CV das finale Entladeprodukt Li_2S gebildet.^[51] Nach dem Anlegen des Wechsellpotentials ist im weiteren Verlauf die Oxidation des finalen Entladeprodukts (Li_2S) zu langkettigen Schwefel-Fragmenten

ersichtlich. Diese ist bei 2.8 V abgeschlossen. Auffällig ist die symmetrische Lage der Reduktions- und Oxidationssignale bei ca. 2.1 V. Dieses spiegelbildliche Verhalten spricht für eine hohe Reversibilität der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen innerhalb der SPAN-Monolithe, bzw. der Grenzfläche zwischen SPAN-Monolith und dem Elektrolyten. Weiterhin lässt sich eine Abnahme der Stromstärke innerhalb der aufgenommenen drei Zyklen feststellen. Diese Abnahme deutet auf einen Verlust der elektrochemisch erreichbaren Schwefelspezies hin. Dies kann zum einen durch Nebenreaktionen des Elektrolyten mit der elektrochemisch aktiven Schwefelspezies einhergehen oder zum anderen durch einen ansteigenden Innenwiderstand der Kathode bzw. des SPAN-Monolithen. Letzteres wird durch die Ausbildung von Passivierschichten, z.B. aus zuvor genannten Nebenreaktionen, begünstigt. Ebenfalls müssen Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten auf der Anodenseite in Betracht gezogen werden. Im Rahmen der ersten elektrochemischen Untersuchung mittels Cyclovoltammetrie konnte jedoch die elektrochemische Aktivität von SPAN-Monolithen gezeigt werden. Die erhaltenen Reduktions- und Oxidationspotentiale konnten im Einklang mit der Literatur gebracht werden was ebenfalls auf äquivalente Schwefelbindungszuständen von SPAN-Monolithen, verglichen zu konventionellen SPAN, hindeutet. Des Weiteren wurden Entlade- und Ladeversuche mit SPAN-Monolithen durchgeführt. Hierzu wurde eine Prototypenzelle unter Verwendung von Selectylite LP30 als Elektrolyten aufgebaut und mit einer Stromrate von 0.1C entladen. Der Entladeversuch erfolgte in einem Spannungsfenster von 2.8 V – 1.5 V, um Nebenreaktionen des Elektrolyten bei tiefen Potentialen sowie die Bildung von Überspannungen bei Erreichen der Entlade- und Ladeschlussspannung vorzubeugen. Abbildung 26 zeigt die erhaltenen Entlade- und Ladeprofile als Auftragung des Potentials gegen die Zeit. Deutlich ersichtlich ist der Spannungsabfall (IR-Drop) zu Beginn der Initialentladung. Ab ca. 2.4 V ist ein abfallendes Entladeplateau zu erkennen, welches ab 2.0 V bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung (1.5 V) abflacht. Dieser Spannungsverlauf ist charakteristisch für eine Konversionsreaktion und lässt sich der Reduktion, ausgehend von langkettigen zu kurz-kettigen Schwefel-Fragmenten im SPAN-Monolithen, zuordnen. Die Länge der Entladung entspricht dabei der zur entladenen Kapazität des SPAN-Monolithen. Bei einer C-Rate von 0.1 wäre eine vollständige Entladung nach 10h erreicht. Gemäß dem erhaltenen Spannungsverlauf wurde nur ein Bruchteil der verfügbaren Kapazität des SPAN-Monolithen entladen. Dies wird ebenfalls durch den Potentialsprung beim Wechsel zwischen dem Entladen und Laden ersichtlich. Dieses Verhalten der Zelle

wird als *Relaxieren* bezeichnet und beschreibt den Potentialanstieg aufgrund von nicht vollständig elektrochemisch erreichten Aktivmaterial, bzw. im Falle der SPAN-Monolithe des Schwefels.^{[94],[6]}

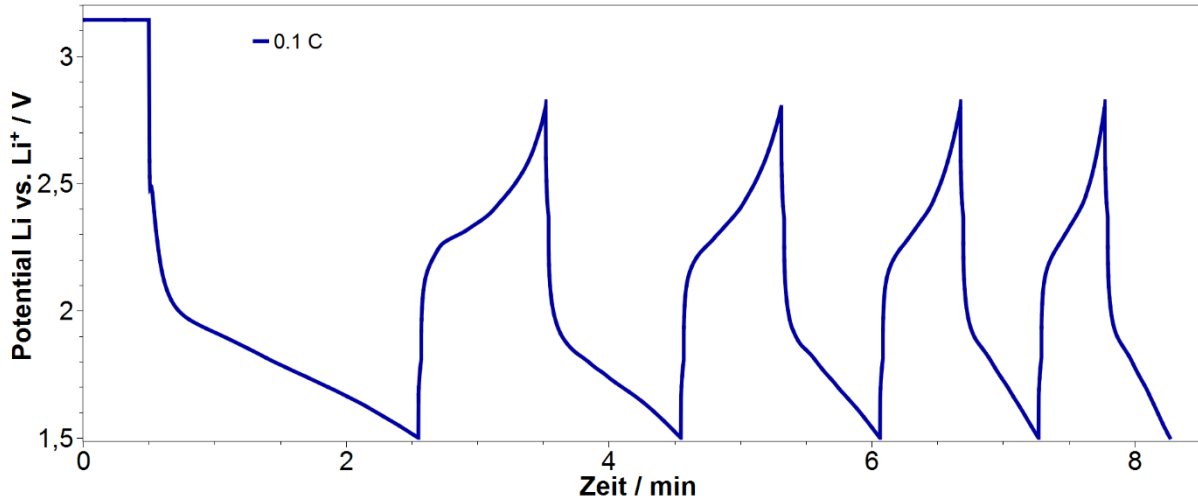


Abbildung 26: Entlade- und Ladeprofile von SPAN-Monolithen bei einer Stromrate von 0.1C.

Da dieser Potentialanstieg stark ausgeprägt ist, kann davon ausgegangen werden, dass nur die Grenzfläche des SPAN-Monolithen, welche durch den Silberleitlack vollständig elektrisch kontaktiert wurde, aktiv war. Dies wird durch den weiteren Verlauf des Spannungsprofils untermauert, da die Entladeplateaus deutlich kürzer werden. Demnach suggeriert dieses Spannungsprofil ein kapazitives Verhalten, bei welchem elektrostatische Oberflächeneffekte dominieren.^[117] Die Ursache liegt demnach in der Morphologie der SPAN-Monolithe, da offensichtlich kein homogener Elektronentransport oder Li-Ionentransport im SPAN-Monolithen stattfindet. Ersteres würde bedeuten, dass die elektrische Leitfähigkeit von SPAN-Monolithen nicht ausreicht, um den SPAN-Monolithen homogen zu polarisieren bzw. eine homogene Aktivierung der Schwefelfragmente zu gewährleisten. Demnach wäre es nicht möglich die verfügbaren Ladungen (Li-Ionen) abzufangen, was zugleich keine Triebkraft und in diesem Falle keine elektromotorischen Kraft, bedeuten würde. Letzteres, ein unzureichender Li-Ionentransport, ist aufgrund der Porosität von SPAN-Monolithen auszuschließen. Um ein Entladen und Laden von SPAN-Monolithen realisieren zu können, muss vor allem aber die elektrische Leitfähigkeit von SPAN-Monolithen erhöht werden.

3.2.2 Korrelation der Elektrochemie zur Morphologie von SPAN-Monolithen

Die bisher erhaltenen elektrochemischen Daten der Cyclovoltammetrie und der Entlade- und Ladeversuche zeigten eine elektrochemische Aktivität von SPAN-Monolithen, welche vergleichbar mit konventionellen SPAN ist. Jedoch waren insbesondere die Entlade- und Ladeversuche durch einen Spannungsverlauf ausgeprägt, der charakteristisch für ein kapazitives Verhalten war. Dieses Verhalten kann durch einen hohen Übergangs- und Innenwiderstand der SPAN-Monolithe verursacht werden. Abbildung 27 zeigt REM-Bilder der Oberfläche von SPAN-Monolithen. In Abbildung 27a sind deutliche Risse zu sehen, die durch den mechanischen Trennprozess der ursprünglich zylindrischen Probengeometrie der PAN-Monolithe entstehen. Diese Defektstrukturen können im elektrochemischen System zur Isolierung einzelner Domänen innerhalb des SPAN-Monolithen führen. Bei genauerer Betrachtung fallen neben einer intakten monolithischen Struktur, ebenfalls Lochmuster auf (Abbildung 27b), die homogen in einzelnen Domänen vorherrschend sind. Bei höherer Auflösung (Abbildung 27c) werden diese Lochstrukturen deutlich ersichtlich. Die Lochstruktur ist insofern problematisch da, sie zum einen die Mechanik des SPAN-Monolithen erniedrigt, zum anderen aber vorhandene Leitpfade entweder „ausdünn“ oder letztlich zerstört. Das „Ausdünnen“ führt dazu, dass die Perkolation zwischen den einzelnen agglomerierten Mikroglobuli deutlich reduziert wird. Damit ist die Anzahl der effektiven Berührungspunkte innerhalb der SPAN-Monolithe zu gering, was letzten Endes zu einem erhöhten Innenwiderstand der SPAN-Monolithe führt. Die unvorteilhafte Morphologie ist in Abbildung 27d deutlich ersichtlich. Ein zuvor beschriebener schneller Elektronentransport innerhalb des SPAN-Monolithen bzw. der cPAN-Struktur ist demnach nicht mehr möglich. Hinzu kommt, dass es sich bei den verwendeten SPAN-Monolith-Scheiben um dreidimensionale Gebilde definierter Dicke (1 mm) handelt. Folglich ist davon auszugehen, dass sich diese Strukturdefekte innerhalb der gesamten freistehenden Elektrode fortsetzen. Konsequenterweise wurden die Strukturdefekte bei der thermischen Reaktion mit elementarem Schwefel bei $T = 550\text{ °C}$ eingeführt, weil PAN-Monolithe diese nicht zeigten. Da es sich bei den monolithischen PAN-Präkursoren um ein PAN-co-EGDM-Copolymer handelt, ist eine vollständige Eliminierung des EGDM-Blocks, aufgrund der thermisch labilen Sauerstoff-Funktionalität naheliegend. Die in Kapitel 3.1.1 durchgeführte FT-IR-Spektroskopie untermauert diese Überlegung, da bei intaktem EGDM-Block, intensive Carbonylschwingungen bei ca. 1725 cm^{-1} im FT-IR-Spektrum des SPAN-Monolithen ersichtlich sein müssten.

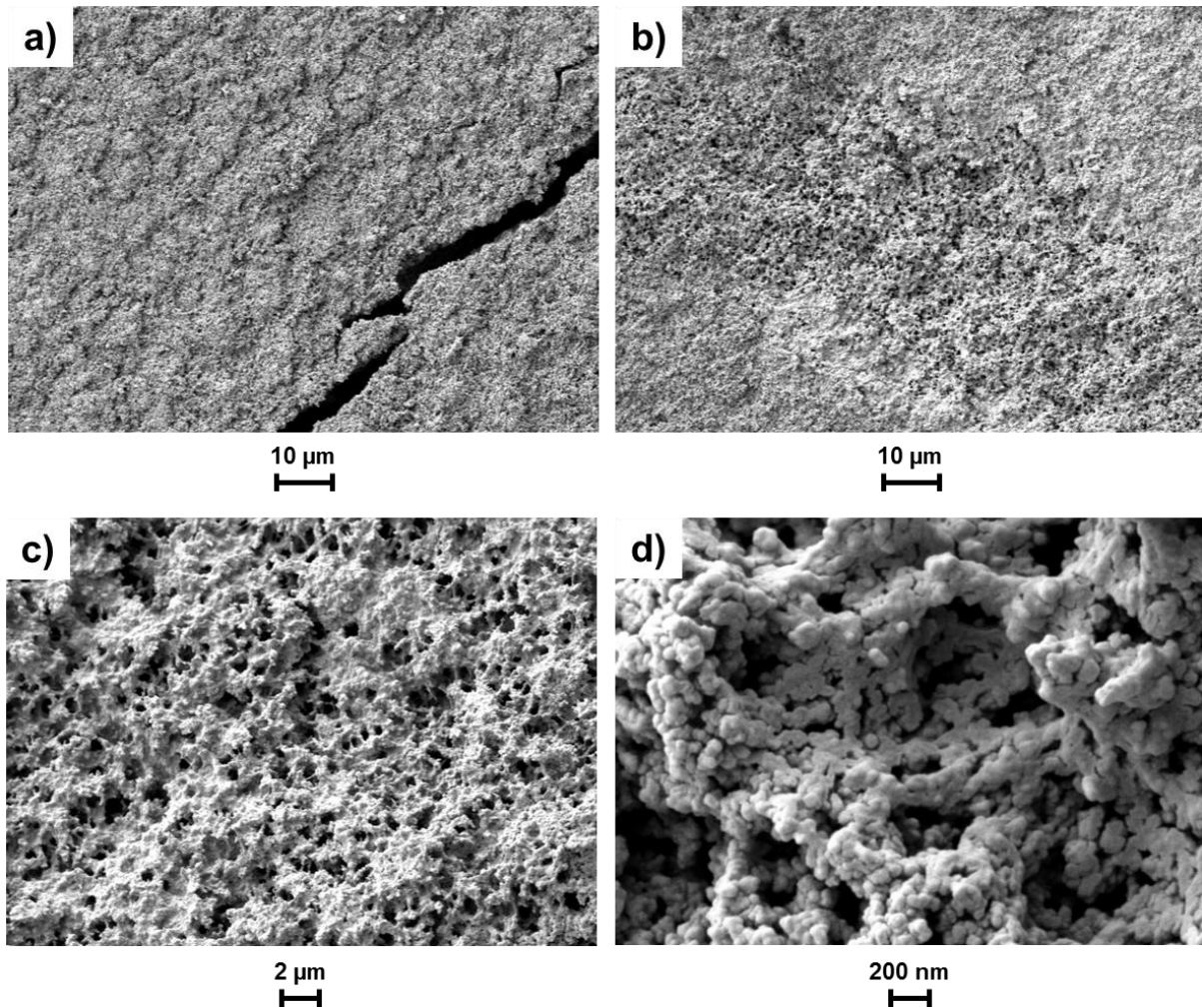


Abbildung 27: REM-Bilder der SPAN-Monolithe bei verschiedenen Auflösungen. SPAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

Da dies bei keinem der untersuchten SPAN-Monolithe der Fall war, musste eine vollständige Eliminierung des EGDM-Blocks, durch Abspaltung niedermolekularer sowie sauerstoffhaltiger Verbindungen wie bspw. CO_2 und CO stattgefunden haben. Dies würde ebenfalls einen signifikanten Massenverlust bedeuten. Um den Massenverlust quantifizieren zu können, wurde die thermische Umsetzung bei $T = 550\text{ °C}$ in Form einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) nachgestellt. Abbildung 28 zeigt den Massenverlust von verschiedenen PAN-Monolithen in Abhängigkeit der Temperatur. Aus Abbildung 28 ist ein deutlicher Massenverlust für beide Monolith-Varianten zu erkennen. Dabei stellte sich bei den SPAN-Monolithen mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% (PAN-Präkursor) ein höherer Massenverlust ein. Dies ist stimmig, da diese PAN-Monolithe in ihrer Synthese aufgrund der höheren Monomerkonzentration eine höhere Ausgangsmasse bzw. eine geringere Porosität besaßen.

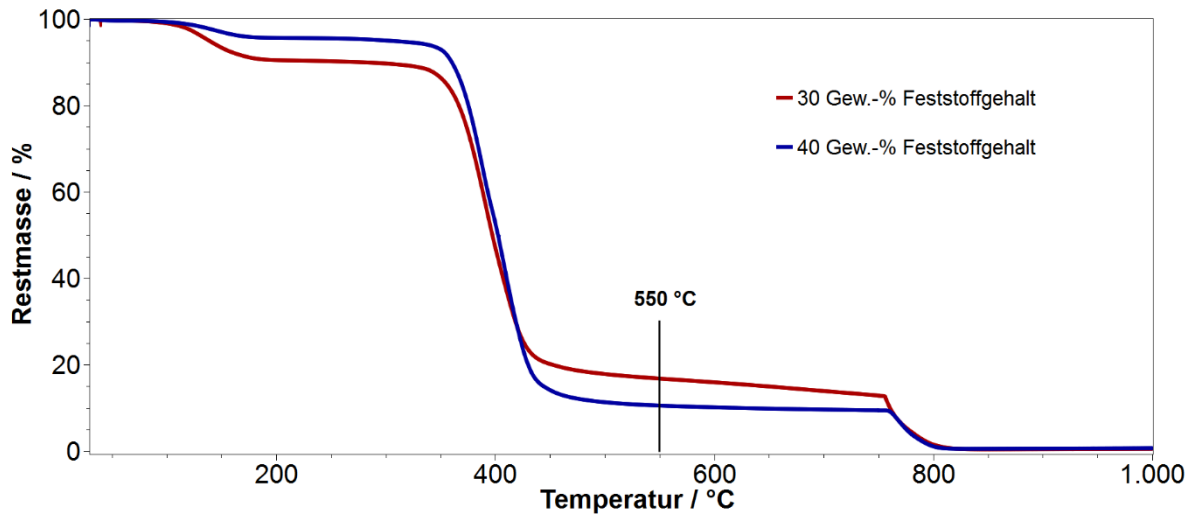


Abbildung 28: TGA von PAN-Monolithen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt und EGDM als Quervernetzer.

Restmassen von ca. 20 % für SPAN-Monolithe mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt sowie ca. 10 % für SPAN-Monolithe mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt nach erfolgter thermischer Reaktion bei $T = 550 \text{ °C}$ machen deutlich, dass die ursprüngliche Morphologie bzgl. Perkolationsdichte massiv reduziert wird. Dieser Massenverlust spiegelt sich in den zuvor gezeigten Defektstrukturen (Abbildung 27) wider. Zusätzlich stellt der elektrische Widerstand R eine Funktion der Geometrie dar. Bezogen auf SPAN-Monolithe würde dies bedeuten, dass der Innenwiderstand gemäß Gleichung 7 proportional zur Geometrie der Elektrode (bzw. in Z-Richtung) ansteigt.^[119]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (7)$$

Wobei ρ den spezifischen Widerstand, A die Kontaktfläche und l die Länge (in Z-Richtung) des SPAN-Monolithen darstellt. Ist der spezifische Widerstand der SPAN-Monolithe bedingt durch eine schlechte elektrische Leitfähigkeit hoch, ist davon auszugehen, dass der elektrische Widerstand R mit steigender Probendicke $\rightarrow \infty$ strebt. Somit ist davon auszugehen, dass SPAN-Monolithe oberhalb der Kontaktfläche nicht mehr elektrochemisch aktiv sind.

3.3 SPAN-Monolithe als klassische Batterieelektroden

Die Korrelation der Morphologie von SPAN-Monolithen mit der elektrochemischen Charakterisierung legt nahe, dass eine direkte Kontaktierung von SPAN-Monolithen als freistehende Elektrode nicht zielführend ist. Als Ursache kann ein hoher Innenwiderstand der SPAN-Monolithe, welcher durch Strukturdefekte innerhalb der SPAN-Monolithe begünstigt wird, genannt werden. Demnach gilt es dem hohen Innenwiderstand durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Packungsdichte von SPAN-Monolithe entgegen zu wirken. Hierbei bietet es sich an, auf klassische Elektroden-Beschichtungstechniken zurückzugreifen und den SPAN-Monolithen als klassisches Aktivmaterial mit Hilfe eines nasschemischen Beschichtungsverfahrens zu erschließen. Dazu sollte der SPAN-Monolith zu einem homogenen Pulver verarbeitet und durch Zugabe eines Leitrußes und einem polymeren Binder auf eine Stromableiterfolie (Aluminiumfolie) beschichtet werden. Der Vorteil bei diesem Vorgehen liegt in der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Leitruß, sowie durch das Generieren von dünnen Schichtdicken der monolithischen SPAN-Kathode im μm -Bereich. Dadurch lässt sich der Einfluss der Geometrie in Z-Richtung auf den Innenwiderstand reduzieren sowie Erkenntnisse über das elektrochemische Verhalten von SPAN-Monolithen erzeugen.

3.3.1 Darstellung von monolithischen SPAN-Elektroden

Die Darstellung von monolithischen SPAN-Kathodenschlickern erfolgte nach der Literatur^[104] unter Verwendung von SPAN-Monolithen mit 30 und 40 Gew.-% Feststoffgehalt. Hierzu wurde der SPAN-Monolith homogenisiert. Der monolithische SPAN-Kathodenschlicker bestand aus 70 Gew.-% des homogenisierten SPAN-Monolithen, 15 Gew.-% Leitruß (carbon black Super C65) sowie 15 Gew.-% eines polymeren Binders (Poly(vinylidendifluorid), PVDF). Als Dispergiermittel diente *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in einem Verhältnis $m_{\text{SPAN}} : m_{\text{NMP}} = 1:10$. Nach Zugabe der jeweiligen Komponenten wurde das Gemenge mit einem Ultraturrax bei 11000 rpm für 30 min dispergiert und über Nacht gerührt. Anschließend erfolgte die Beschichtung mit einer Nassraketehöhe von 400 μm auf eine Aluminiumfolie. Nach dem Vortrocknen auf einer beheizten Vakuumplatte und dem finalen Trocknen in einem Trockenschrank bei reduziertem Druck, wurde eine monolithische SPAN-Elektrode erhalten. Abbildung 29 zeigt die monolithische SPAN-Elektrode.

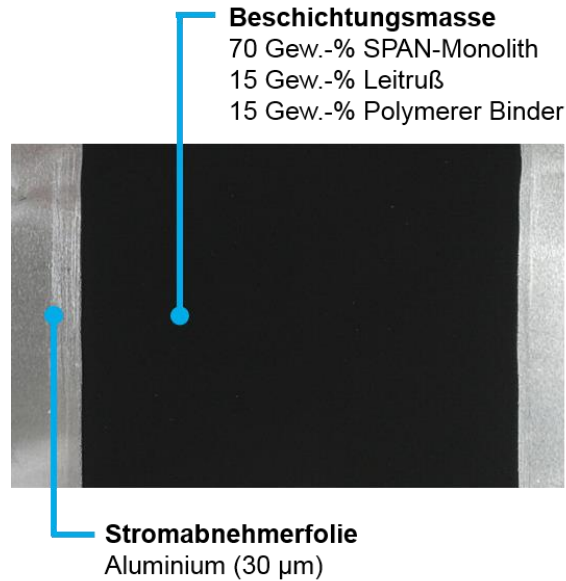


Abbildung 29: Beschichtete monolithische SPAN-Elektrode.

Aus dem erhaltenen Elektrodenblatt wurden Elektrodenscheiben mit passendem Durchmesser ($d = 12 \text{ mm}$, Swagelok T-Type Zelle) ausgestanzt und für die weitere elektrochemische Charakterisierung herangezogen.

3.3.2 Charakterisierung von monolithischen SPAN-Elektroden

Die erhaltenen Elektrodenscheiben wurden analog zu Kapitel 3.2.1 mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sowie Entlade- und Ladeversuchen charakterisiert. Als Elektrolyt wurde 1M Lithium-bis(trifluoromethyl)sulfonimid (LiTFSI) als Leitsalz in einem Gemisch aus 1,3-Dioxolan (DOL) und Dimethylether (DME) im Volumenverhältnis von 1 : 1 mit 1 Gew.-% Lithiumnitrat (LiNO_3) als Additiv verwendet. Die Notwendigkeit der Verwendung eines anderen Leitsalzes (vgl. Kapitel 3.2.1) ergab sich aus der Stabilität der Anionen, da TFSI^- verglichen mit PF_6^- eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Polysulfiden zeigt.^[61] Des Weiteren wurde durch die Zugabe von LiNO_3 als SEI-Bildner parasitäre Reaktionen von im Elektrolyten gelösten Polysulfiden mit der metallischen Lithium-Anode entgegengewirkt. Abbildung 30 zeigt die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Polarisation (Laden) der Kathode bei der Cyclovoltammetrie mit einer Stromrate von 0.1C. Ausgehend von ca. 2.6 V Leerlaufspannung (OCV) war zu Beginn der Ladung mit konstantem Strom (CC-Ladung) ein stetiger Anstieg der Spannung bis zur CC-Ladeschlussspannung von 3.0 V zu beobachten.

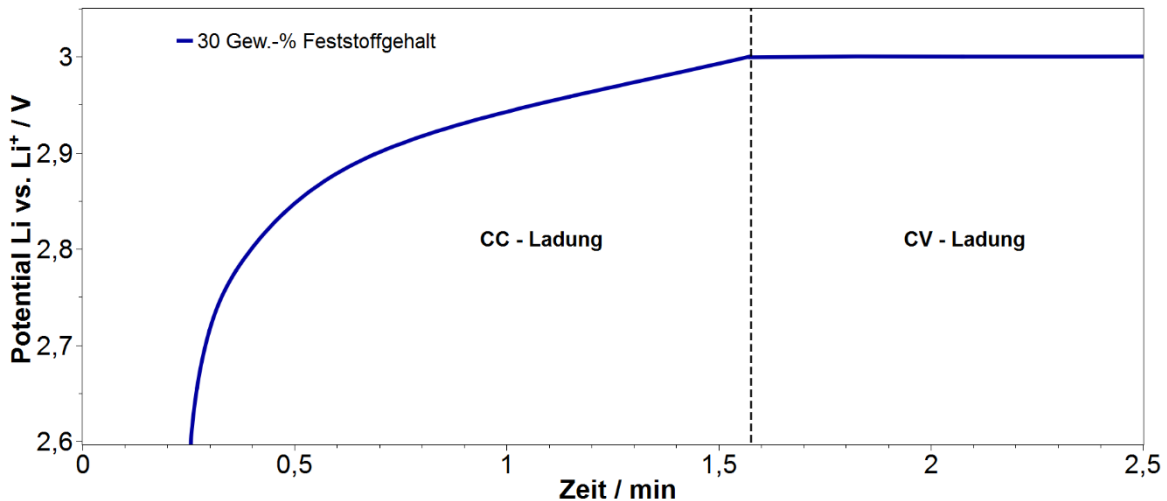


Abbildung 30: Spannungsverlauf einer monolithischen SPAN-Elektrode während der CC- und CV-Ladung. 1M LiTFSI DOL/DME (1:1) + 1 Gew.-% LiNO₃.

Dieses Potential konnte im CV-Ladeschritt konstant gehalten werden. Weiterhin lief der Wechsel der CC-Ladung zur CV-Ladung ohne Spannungsspitzen oder Spannungseinbrüchen ab. Ebenfalls konnte ein konstanter Abfall des Stromverlaufs gegen $I = 0$ mA beobachtet werden. Anders als bei direkt kontaktierten SPAN-Monolithen ist dieses Verhalten im Falle der beschichteten monolithischen SPAN-Elektroden auf eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit durch das Leitadditiv, eine verbesserte Kontaktierung über die Stromabnehmerfolie und die geringe Schichtdicke der Beschichtungsmasse zurückzuführen. Letzteres führt im Vergleich mit direkt kontaktierten SPAN-Monolithen zu einer deutlichen Erniedrigung des Innenwiderstandes. Festzuhalten bleibt, dass verglichen mit freistehenden SPAN-Monolithen eine deutlich homogenere Stromdichteverteilung innerhalb der Kathode erreicht werden konnte, die zu einer erfolgreichen Polarisierung vor der Cyclovoltammetrie führte. Abbildung 31 zeigt das im Anschluss erhaltene CV der beschichteten monolithischen SPAN-Elektrode. Das erhaltene CV zeigte analog zu Abbildung 25 charakteristische Redoxpotentiale für die Reduktion und Oxidation des monolithischen SPAN. Ausgehend von 3.0 V ist bei ca. 2.35 V die elektrochemische Aktivierung der langkettigen Schwefel-Fragmente des monolithischen SPAN zu erkennen. Weitere Signale sind von 2.1 V bis zum Wechselpotential von 1.5 V zu erkennen und repräsentieren die Reduktion der langkettigen Schwefel-Fragmente zu ihren kurzkettigen Intermediaten.

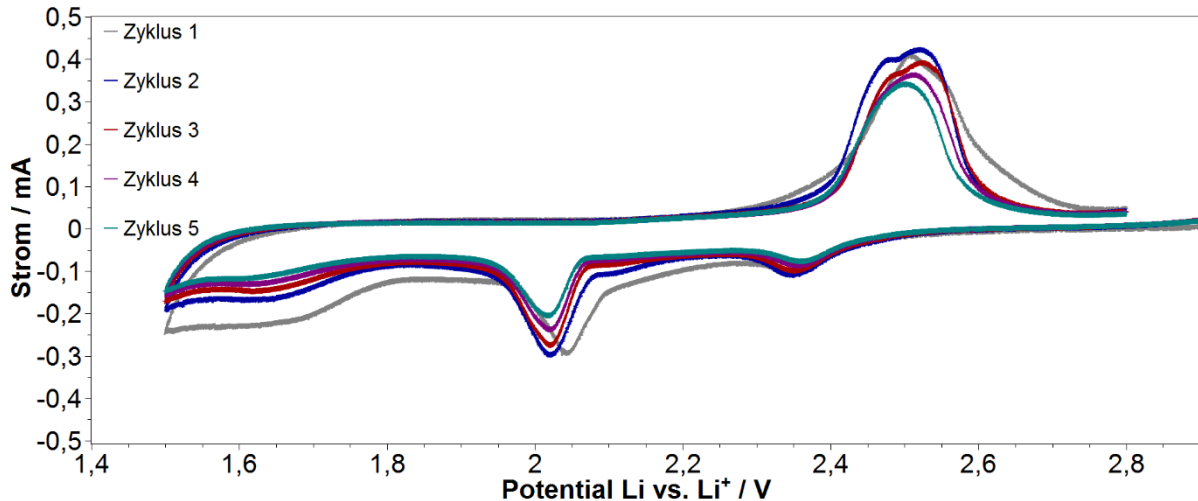


Abbildung 31: CV einer beschichteten monolithischen SPAN-Elektrode. Scanrate 0.05 mV/s. 1M LiTFSI DOL/DME (1:1) + 1 Gew.-% LiNO₃.

Im Oxidationsbereich ist ebenfalls ein breites Signal mit einem Strommaximum bei 2.5 V zu erkennen und zeigte die oxidative Verlängerung der kurzkettingen Schwefel-Fragmente in langkettige Spezies. Dieser Prozess ist, wie ebenfalls in Abbildung 25 gezeigt, reversibel. Jedoch unterscheidet sich die Signallage zum direkt kontaktierten SPAN-Monolith. Dieser Unterschied kann durch die verschiedenen Elektrolyten erklärt werden. Des Weiteren spiegeln sich Unterschiede in den einzelnen Kathodenkonzepten wider. Hierbei unterscheiden sich die Rahmenbedingungen für einen reversiblen elektrochemischen Prozess bzgl. Übergangs- und Innenwiderstand von beschichteten oder direkt kontaktierten SPAN-Monolithen. Diese Unterschiede definieren damit Aktivierungsbarrieren für die Reduktion und Oxidation der gebundenen Schwefelspezies im SPAN-Monolithen und damit auch die Lage der Signale in der Cyclovoltammetrie. Die beschichteten monolithischen SPAN-Elektroden wurden ebenfalls für Entlade- und Ladeversuche mit einer Stromrate von 0.1 C herangezogen. Abbildung 32 zeigt Entladekurven einer beschichteten monolithischen SPAN-Elektrode als Auftragung von Spannung gegen die Kapazität. Die erhaltenen Entladekurven zeigten einen stetigen Abfall der Spannung ohne Plateaubildung bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 1.0 V. Unterschiede lassen sich in den Spannungsverläufen der Initialentladung und den Folgezyklen beobachten. Der Spannungsabfall zu Beginn der Initialentladung ist deutlich größer als in den Folgeentladungen und ist durch ein Plateau bei

ca. 2.1 V ausgeprägt. In der Initialentladung konnte 65 % der Kapazität entladen werden, was auf eine gute Erreichbarkeit der im SPAN-Monolithen gebundenen Schwefelspezies durch die Porosität des monolithischen SPAN zurückzuführen ist.

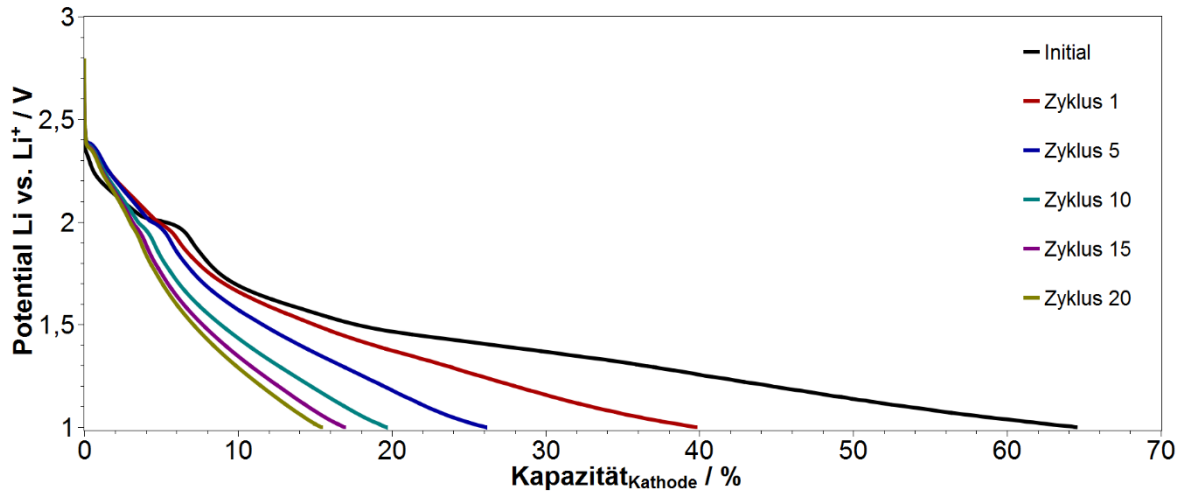


Abbildung 32: Ausgewählte Entladekurven von beschichteten monolithischen SPAN-Elektroden mit einer Stromrate von 0.1 C. 1M LiTFSI DOL/DME (1:1) + 1 Gew.-% LiNO₃.

In den weiteren Entladezyklen stellte sich der Spannungsabfall zu Beginn der zyklischen Entladungen deutlich geringer dar. Hierbei zeigt der Spannungsverlauf ein schwaches Plateau bei 2.4 V (Abbildung 33).

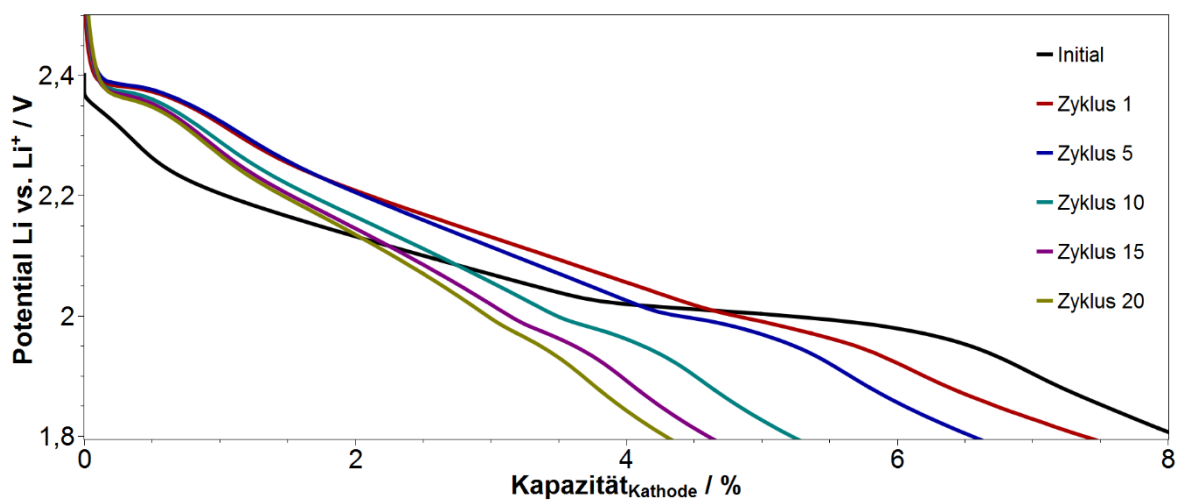


Abbildung 33: Entladekurven von beschichteten monolithischen SPAN-Elektroden zu Beginn der Entladung bei 0.1 C. 1M LiTFSI DOL/DME (1:1) + 1 Gew.-% LiNO₃.

Dieses Plateau (Abbildung 33) war für alle weiteren Entladungen ersichtlich und repräsentiert die Bildung von elementarem Schwefel in den vorherigen Ladeschritten. Die Bildung von elementarem Schwefel in SPAN-Kompositen ist in Ether-basierten Lösemittelgemischen literaturbekannt und verursacht einen Polysulfidshuttle langkettiger Polysulfide bis zu einem Potential von ca. 1.9 V.^[104] Demnach lässt sich der konstante Abfall der Entladekapazitäten durch den Polysulfidshuttle erklären, sodass in der 20. Entladung nur noch 15 % der Kapazität erhalten wurde. Abbildung 34 zeigt die Zyklenstabilität der beschichteten monolithischen SPAN-Elektroden. Deutlich zu erkennen ist der zuvor beschriebene Abfall der Entladekapazität. Die hohe spezifische Oberfläche des monolithischen SPAN lässt die Schlussfolgerung zu, dass beim Entladen und Laden der Li/SPAN Zelle ein großer Anteil des kovalent gebundenen Schwefels zur Verfügung gestellt wird. Dadurch ist der Polysulfidshuttle besonders gewichtet und erklärt den rapiden Abfall der Entladekapazität. Um die Zyklenstabilität des Systems zu erhöhen, musste neben der Betrachtung des monolithischen SPAN auch eine gemeinsame Betrachtung mit dem Elektrolyten erfolgen, um geeignete Elektrolyte für monolithische SPAN-Elektroden zu entwickeln, welche den Polysulfidshuttle effektiv unterdrücken.

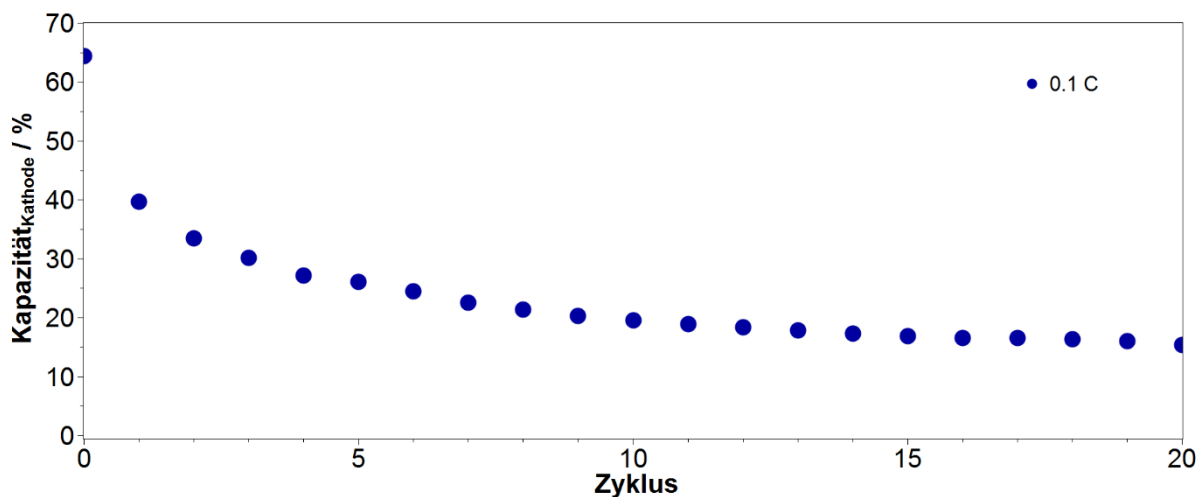


Abbildung 34: Zyklenstabilität von monolithischen SPAN-Elektroden bei einer Stromrate von 0.1 C. 1M LiTFSI DOL/DME (1:1) + 1 Gew.-% LiNO₃.

3.4 Elektrolyte für monolithische SPAN-Elektroden

Die Wahl des Elektrolyten für einen Li/SPAN-basierten Energiespeicher definiert stark dessen elektrochemisches Verhalten. Dadurch werden die Zyklenfestigkeit sowie auch die Stromratenfähigkeit des Energiespeichers beeinflusst. Bestehende Ansätze aus der Literatur verfolgen die unterschiedlichsten Strategien, die oftmals die Mobilität der in Lösung befindlichen langkettigen Polysulfide einschränkt oder das Lösen der Polysulfide im Elektrolyten verhindert.^{[120],[121]} Die Mobilität der Polysulfide lässt sich hauptsächlich über die Löslichkeit im gewählten Elektrolytssystem definieren. Daraus ergeben sich zwei Variationsmöglichkeiten, welche direkt in der Elektrolytentwicklung angewendet werden können. Dabei handelt es sich zum einen um die

- Viskosität der Lösungsmittel im Elektrolyten, zum anderen um die
- Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten.

Zweiteres beeinflusst demnach auch die Viskosität. Durch eine hohe Konzentration des Leitsalzes wird der Elektrolyt abgesättigt, was zu einer verminderten Löslichkeit von Polysulfiden im Elektrolyten führt. Daraus resultiert eine höhere Zyklenfestigkeit. Weiterhin führt eine erhöhte Viskosität zu einer eingeschränkten Mobilität von bereits gelösten Polysulfiden. Auch wenn durch die zuvor erwähnten Maßnahmen die Zyklenfestigkeit von Li/SPAN Zellen erhöht werden kann, muss in diesem Zusammenhang ebenfalls die Stromratenfähigkeit betrachtet werden. Eine Erhöhung der Viskosität führt zu einem höheren Diffusions- und damit zu einem erhöhten Innenwiderstand der Li/SPAN Zelle. Damit wird die Stromratenfähigkeit eingeschränkt, weswegen eine Balance zwischen Zyklenfestigkeit und Stromratenfähigkeit gefunden werden muss. Ein Ansatz wurde hierzu 2014 von Gao et al. vorgestellt. In dieser Studie wurde der Einfluss der Leitsalzkonzentration in viskosen Elektrolytlösungsmitteln an Li/SPAN Zellen untersucht. Durch die Verwendung von LiTFSI in abgestuften Konzentrationen von 1M, 3M und 5M in Kombination mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus viskosem Tetrathylenglycoldimethylether (TEGDME) und Dioxolan (DOL), konnte die Zyklenstabilität der SPAN-Zellen signifikant erhöht werden.^[64] Als Referenzsystem wurde ein niederviskoses Lösungsmittelgemisch bestehend aus DOL und DME mit gleich abgestufter Leitsalzkonzentration verwendet. Um den von Gao et al. vorgestellten Effekt zu überprüfen wurde dieses Elektrolytkonzept auf das monolithische SPAN übertragen. Hierzu wurde als viskose Lösemittelkomponente Poly(ethylenglycoldimethylether) (PEG-DME) mit einem Molekulargewicht $M_w = 250$ g/mol

verwendet. Die Verwendung dieser Lösemittelkomponente ist insofern vorteilhaft, da durch den hohen Flammpunkt ein nicht unbeachtlicher Sicherheitsaspekt für eine spätere Anwendung gegeben ist. Als Leitsalz wurde ebenfalls LiTFSI in verschiedenen Konzentrationen verwendet sowie Testzellen mit monolithischen SPAN Elektroden aufgebaut. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte zunächst mittels Cyclovoltammetrie. Abbildung 35 zeigt das erhaltene CV für den Elektrolyten 1M LiTFSI in PEG-DME. Das erhaltene CV zeigte in Kombination mit monolithischen SPAN-Elektroden analoge Signale im Reduktions- und Oxidationsbereich verglichen mit den in Kapitel 3.3.2 bereits untersuchten niederviskosen Elektrolyten. Auffällig war das erste Reduktionssignal, welches im Vergleich zu den untersuchten Elektrolyten von 2.35 V zu einem höheren Potential von 2.5 V verschoben war. Dieses Überpotential kann durch eine gehinderte Mobilität der Li-Ionen im höherviskosen PEG-DME Elektrolyten hervorgerufen werden. Auch das darauffolgende Reduktionssignal unterschied sich und war durch drei lokale Strommaxima bei 2.1 V, 2.0 V und 1.95 V ausgeprägt. Hierbei handelt es sich um die Reduktionsstufen der Schwefelspezies. Der niederviskose Elektrolyt zeigte in diesem Bereich ein breites Reduktionssignal, welches mit steigender Zyklenzahl zu einem geringeren Potential verschoben war.

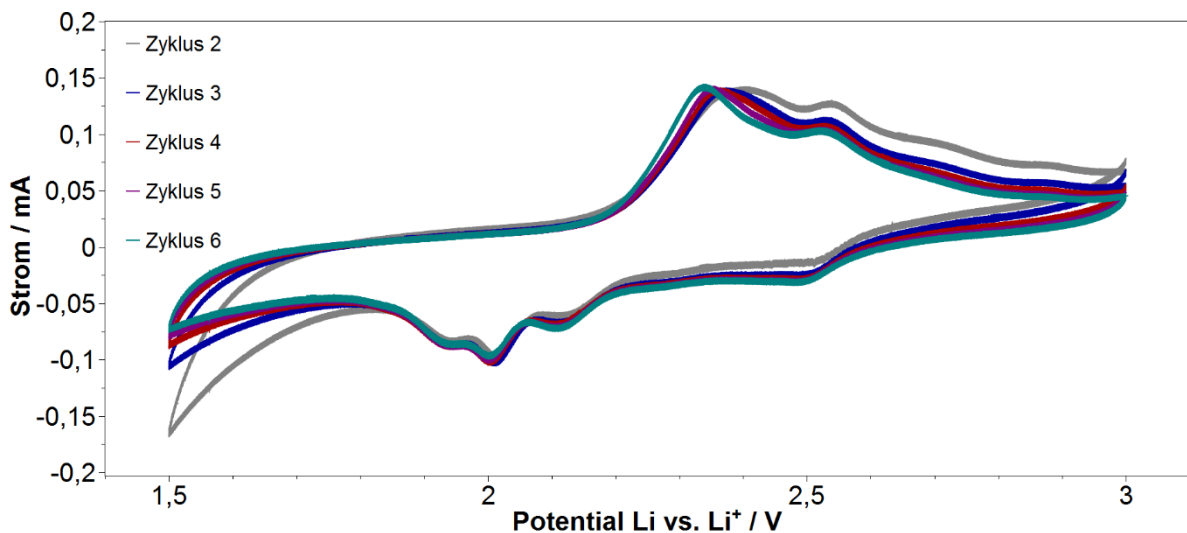


Abbildung 35: CV einer beschichteten monolithischen SPAN-Elektrode. Scanrate 0.05 mV/s. 1M LiTFSI in PEG-DME.

Das Oxidationssignal im Falle des PEG-DME-basierten Elektrolyten, beginnend bei ca. 2.15 V, war ebenfalls im Vergleich mit dem niederviskosen Elektrolyten deutlich breiter ausgeprägt und zeigte zwei lokale Strommaxima bei 2.3 V und 2.5 V. Neben

der unterschiedlichen Potentiallage waren auch die korrespondierenden Strommaxima der Potentiale unterschiedlich. Im Falle des PEG-DME-basierten Elektrolyten verhielten sich die einzelnen CV-Kurven deckungsgleich, was auf eine höhere Stabilität schließen lässt. Im Falle des niederviskosen Elektrolyten war ein konstanter Abfall der Strommaxima in den einzelnen CV-Kurven ersichtlich, was mit einem zyklischen Abfall der Kapazität einherging. Um weitere Informationen über den PEG-DME-basierten Elektrolyten zu erhalten wurde ein weiteres CV mit einer erhöhten Scanrate aufgenommen. Dies entsprach einer höheren Belastung der Zelle und würde kinetisch gehemmte (Neben-) Reaktionen aufzeigen. Abbildung 36 zeigt das erhaltene CV mit einer Scanrate von 0.1 mV/s.

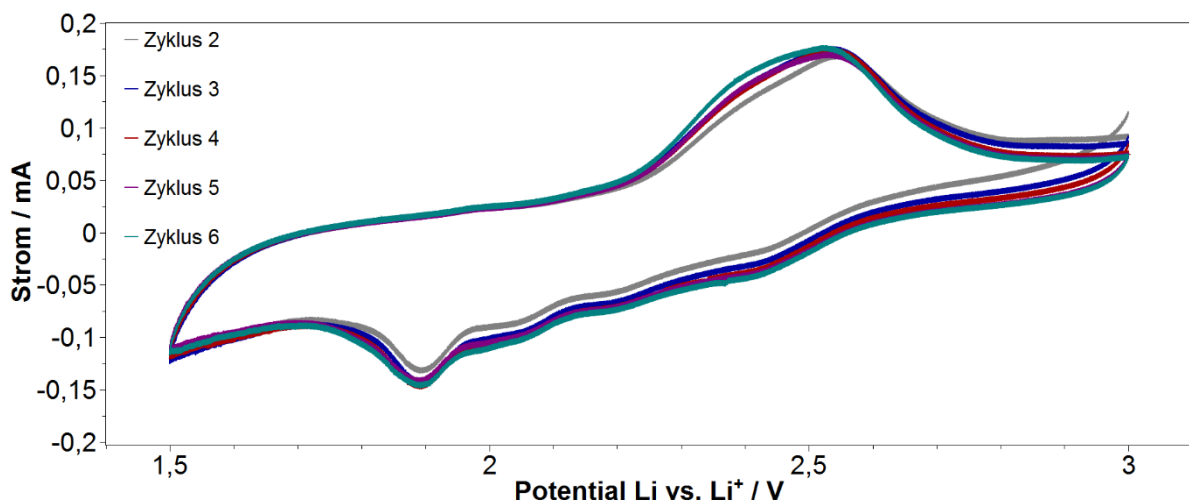


Abbildung 36: CV einer beschichteten monolithischen SPAN-Elektrode. Scanrate 0.1 mV/s. 1M LiTFSI in PEG-DME.

Das CV zeigte eine vergleichbare Potentiallage der Strommaxima verglichen mit dem CV mit einer Scanrate von 0.05 mV/s. Die korrespondierenden Strommaxima waren eindeutig im Reduktionsbereich erkennbar, jedoch überlappten diese in einem Potentialbereich von 2.5 V – 2.0 V, was der schnelleren Reaktionskinetik der Reduktion von langkettigen Polysulfiden in ihre kurzkettigen Spezies geschuldet war. Dadurch können die in der Kaskadenreaktion gebildeten Schwefelspezies nicht mehr eindeutig der Potentiallage zugeordnet werden. Auch das Oxidationssignal zeigte dasselbe Verhalten. Mit einer Scanrate von 0.05 mV/s waren zwei lokale Maxima (2.3 V und 2.5 V) zu erkennen. Im Falle einer Scanrate von 0.1 mV/s überlappten diese zu einem breiten

Oxidationssignal im Bereich von 2.2 V – 2.7 V. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die erhöhte Belastung der Zelle keine abweichenden Signale im Reduktions- und Oxidationsbereich festgestellt werden konnten. Weiterhin gestaltete sich die Potentiallage unabhängig von der Scanrate, was auf eine gute Stabilität des verwendeten Elektrolyten schließen lässt.

3.4.1 Variation der PEG-DME-basierten Elektrolyte

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.4 wurden Poly(ethylenglycoldimethyl-ether) ($M_w = 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) basierte Elektrolyte untersucht. In Anbetracht der Studie von Gao et al. sollten in diesem Zusammenhang eine geeignete Leitsalzkonzentration (LiTFSI) sowie ein geeignetes Cosolvens für PEG-DME-basierte Elektrolyte gefunden werden. Tabelle 3 zeigt die untersuchten PEG-DME-Elektrolytvariationen.

Tabelle 3: PEG-DME-basierte Elektrolyte.

Elektrolyt	LiTFSI	PEG-DME	1,3-Dioxolan
		(Volumenanteil)	(Volumenanteil)
(1)	1M	1	-
2	3M	1	-
3	5M	1	-
4	3M	1	1
5	5M	1	1
6	3M	2	1

Hierzu wurden Testzellen mit monolithischen SPAN-Elektroden (30 Gew.-% Feststoffgehalt) und den entsprechenden Elektrolyten **1 – 7** aufgebaut sowie mittels Entlade- und Ladeversuchen untersucht. Die Versuche erfolgten mit einer Stromrate von 0.1C. Zunächst wurde der Fokus auf die LiTFSI-Konzentration gelegt. Abbildung 37 zeigt das Zyklenverhalten der variierten Leitsalzkonzentration. Der erhaltene Verlauf zeigt

bei einer LiTFSI-Konzentration von 1M (Elektrolyt **1**) und 3M (Elektrolyt **2**) keine signifikanten Unterschiede. Lediglich die Initialentladung mit Elektrolyt **1** zeigte eine signifikant höhere Initialentladekapazität von ca. 1200 mAh/g_{Schwefel} verglichen mit ca. 1000 mAh/g_{Schwefel} im Falle von Elektrolyt **2**.

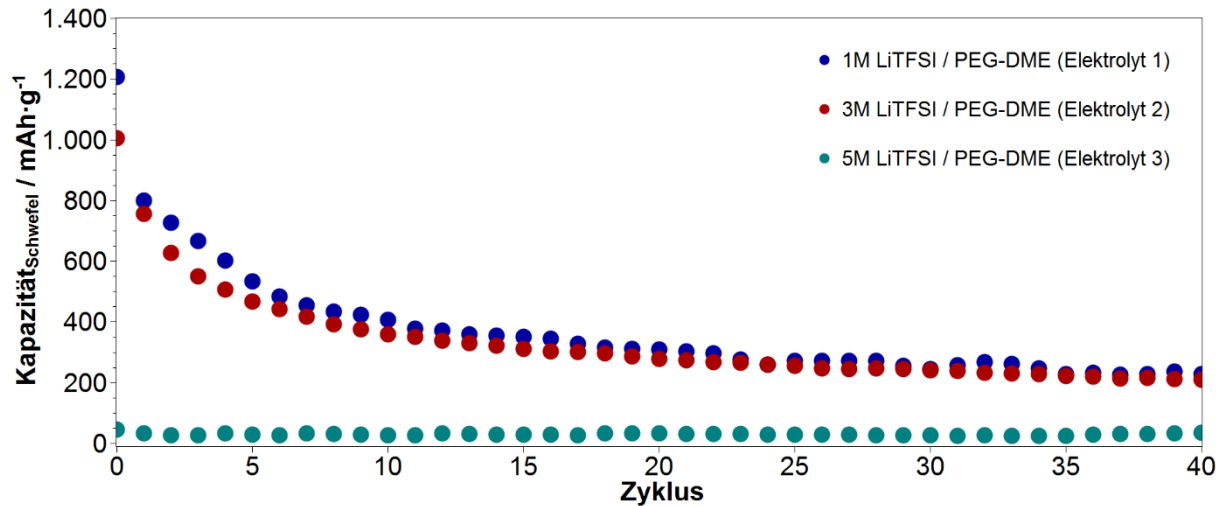


Abbildung 37: Zyklusstabilität von PEG-DME-basierten Elektrolyten mit 1M - 5M LiTFSI-Konzentration.

Der Unterschied lässt sich durch die höhere Viskosität von Elektrolyt **2** begründen. Dadurch ist die Diffusion in die poröse monolithische SPAN-Morphologie verglichen mit Elektrolyt **1**, gehindert. Daraus resultiert wiederum eine geringere Schwefelausnutzung in der Initialentladung. Dieser Effekt lässt sich durch die erhaltene Initialentladekapazität mit Elektrolyt **3** (5M) bestätigen. In diesem Fall war die erhaltene Initialentladekapazität mit ca. 47 mAh/g_{Schwefel} marginal, da der Elektrolyt bei einer Konzentration von 5M eine nahezu honigartige Viskosität aufwies, die ein Eindringen in die hochporöse monolithische SPAN-Struktur nicht ermöglichte. Im weiteren Verlauf zeigten Elektrolyt **1** und **2** einen ähnlichen Abfall der zyklischen Entladekapazitäten. Hierbei war mit Elektrolyt **1** bis zum 10. Entladezyklus ein etwas höheres Kapazitätsniveau erreichbar, jedoch glich sich dieses kontinuierlich an und war ab dem 20. Entladezyklus mit dem Kapazitätsniveau von Elektrolyt **2** vergleichbar. Eine Verbesserung der Zyklusfestigkeit konnte in diesem Experiment nicht gezeigt werden. Dies kann durch die geringe Schwefelausnutzung bedingt sein bei welcher nur im bedingten Maße Polysulfide in Lösung gehen. Um dies zu überprüfen, wurden die Elektrolyte **2** und **3** mit 1,3-Dioxolan (DOL) additiviert (Elektrolyt **4** und **5**). Dadurch wurde die Viskosität der

Elektrolyte erniedrigt, jedoch die Konzentration konstant gehalten. Abbildung 38 zeigt den Verlauf der mit DOL additivierten Elektrolyte auf PEG-DME-Basis.

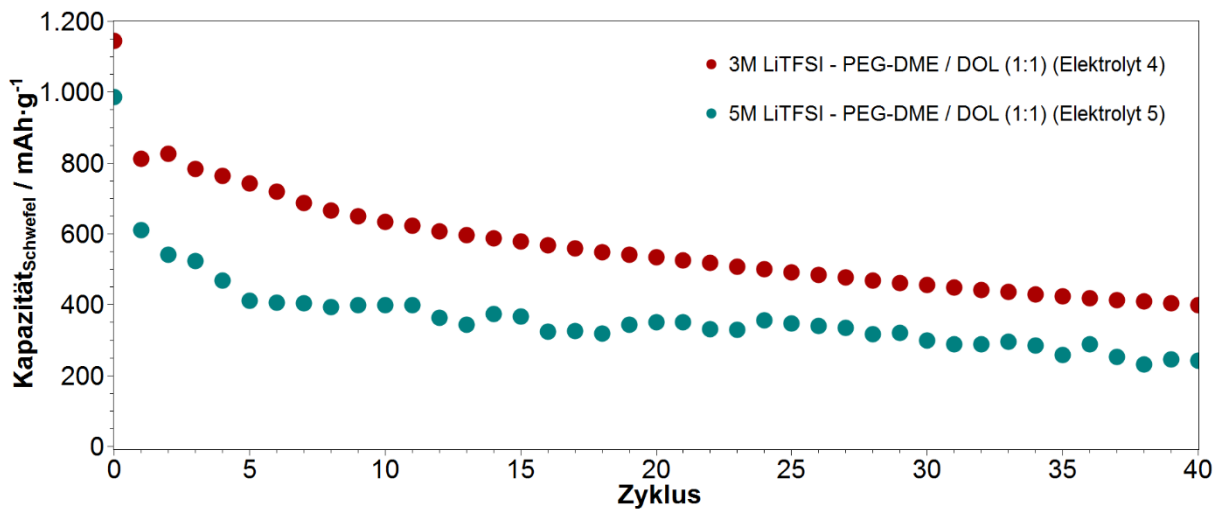


Abbildung 38: Zyklusstabilität von PEG-DME / DOL (1:1) basierten Elektrolyten mit 3M und 5M LiTFSI-Konzentration.

Die erhaltenen Entladekapazitäten zeigten eine verbesserte Initialkapazität bei Elektrolyt 5. Trotz der hohen Leitsalzkonzentration (5M) war durch die geringere Viskosität eine Initialkapazität von nahezu 1000 mAh/g_{Schwefel} erreichbar. Auffällig ist der sinusförmige Verlauf der reversiblen Entladekapazitäten, welcher ebenfalls in einem vergleichbaren System von Gao et al. ersichtlich ist. Dieses Phänomen kann durch Löslichkeitseffekte von Polysulfiden in einem gesättigten Elektrolyten hervorgerufen werden. Durch die Sättigung wird zum einen das in Lösung gehen der Polysulfide unterdrückt und zum anderen die Mobilität von bereits gelösten Polysulfide im Elektrolyten erschwert, sodass eine Migration der Polysulfide aus dem Kathodenraum verhindert wird. Daraus resultieren eine kontinuierliche elektrochemische Erreichbarkeit bzw. Wechselwirkungen der Polysulfide mit dem cPAN-Polymerückgrat, was letzten Endes zu einem Zurückhalten dieser und damit verbesserten Zyklusfestigkeit führt. Dies wird deutlich, wenn das Verhalten von Elektrolyt 4 (3M) in die Betrachtung mit einbezogen wird. In diesem Fall waren die absolut erreichten Entladekapazitäten zwar höher, jedoch wurde dies durch einen kontinuierlichen Abfall der Entladekapazitäten begleitet. Dies wird in Abbildung 39 verdeutlicht. Analog zu Elektrolyt 3 und seinem additivierten Pendant (Elektrolyt 5) war auch bei der Versuchsreihe mit 3M LiTFSI der Einfluss der Konzentration und Viskosität auf die Zyklusfestigkeit erkennbar.

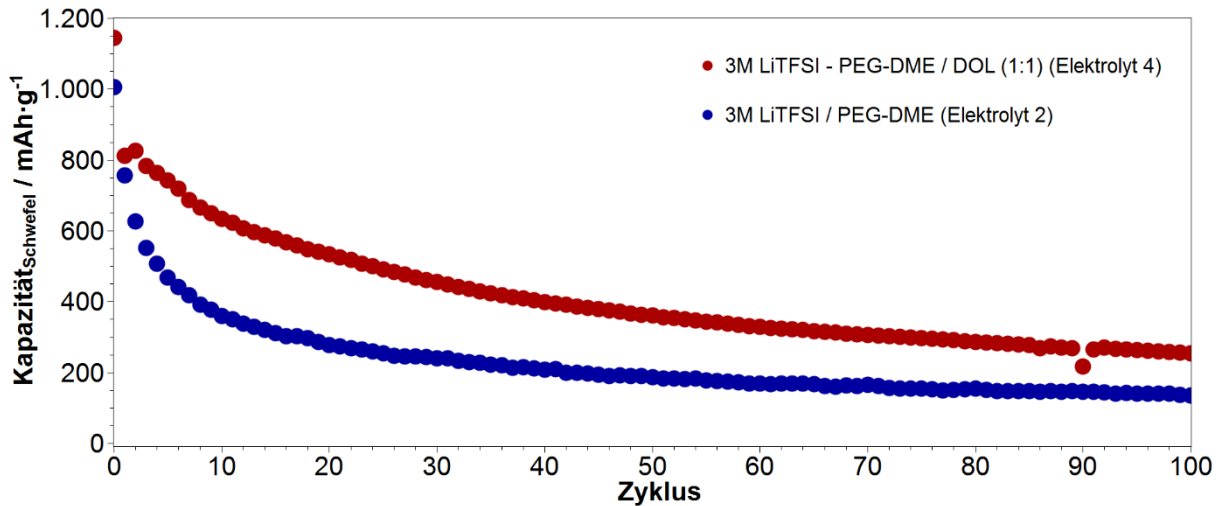


Abbildung 39: Zyklusstabilität von 3M LiTFSI PEG-DME-basierten Elektrolyten mit und ohne DOL-Additivierung.

Hohe Initialkapazitäten konnten durch das Erniedrigen der Viskosität erreicht werden, wobei die Zyklenfestigkeit unberührt blieb. Beide Elektrolyten folgen demselben Trend des Kapazitätsverlusts. Absolut betrachtet wurde im Falle von Elektrolyt 4 eine nahezu doppelte Entladekapazität bei 0.1C im 100. Entladezyklus erhalten. Die bisher erzielten Ergebnisse zeigten demnach eine Diskrepanz zwischen erreichbarer Kapazität und Zyklenfestigkeit. Beide Parameter sind für Li/SPAN Zellen von Bedeutung, weswegen ein Kompromiss aus beiden Parametern gefunden werden musste. Darüber hinaus musste dieser Kompromiss die eingangs erwähnte Stromratenfähigkeit beibehalten, die ebenfalls durch die Wahl der Konzentration und Lösungsmittelanteile beeinflusst wird. Um einen Konsens zwischen allen Parametern zu generieren, wurde Elektrolyt 4 ein weiterer Volumenanteil PEG-DME zugefügt (Elektrolyt 6). Dadurch wird die Viskosität bei konstanter Leitsalzkonzentration erhöht. Abbildung 40 zeigt das Zyklenverhalten der 3M LiTFSI / PEG-DME-basierten Elektrolyte mit ihren additivierten Pendanten. Dabei zeigte Elektrolyt 6 eine Initialentladekapazität von ca. 2200 mAh/g_{Schwefel}. Die erhaltene Initialentladekapazität war um ein vielfaches höher in Bezug auf die theoretisch mögliche Kapazität von 1672 mAh/g_{Schwefel}. Dieser Effekt der Überkapazität ist bereits in der Literatur bekannt und auf eine Überreduktion des cPAN-Polymerückgrates der SPAN-Monolithe zurückzuführen, was zur initialen Überkapazität führt. Da dieser Prozess nicht reversibel ist, wurde dieser in den Folgezyklen der hier untersuchten Systeme auch nicht weiter beobachtet.^[104]

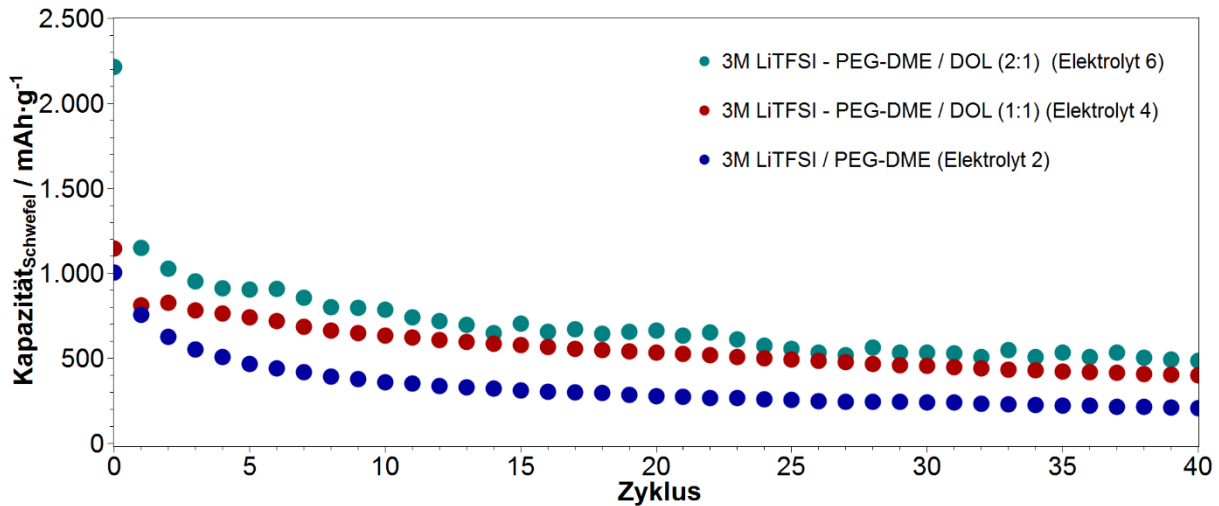


Abbildung 40: Zyklusstabilität von 3M LiTFSI PEG-DME-basierten Elektrolyten.

Ungeachtet dessen, zeigte Elektrolyt **6** analog zu Elektrolyt **5** einen wellenförmigen Verlauf der Entladekapazitäten. Dies kann durch die zuvor beschriebenen Löslichkeits-effekte oder aber durch Temperaturschwankungen beim Zyklisieren der Zellen hervorgerufen worden sein. Eine erhöhte Temperatur hätte damit einen Einfluss auf die in der Redox-Chemie zugrundeliegenden Aktivierungsbarrieren. Durch eine Erhöhung der Umgebungstemperatur erniedrigen sich Aktivierungsbarrieren, was im Falle einer Li/SPAN-Zelle bspw. zu einem verbesserten Diffusionsverhalten des Elektrolyten führen würde. Dies hätte eine Erniedrigung des Innenwiderstandes der Li/SPAN-Zelle zur Folge, was die Schwefelausnutzung aber auch parasitäre Reaktionen erhöht.^{[59],[122]} Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Elektrolyt **6** (3M LiTFSI – PEG-DME / DOL (2:1)) in der Versuchsreihe die besten Eigenschaften bezüglich Zyklusfestigkeit zeigte. Ebenfalls konnte analog zu Gao et al. ein signifikanter Einfluss der Leitsalzkon-zentration und der Viskosität des Elektrolyten in Kombination mit monolithischen SPAN-Elektroden gezeigt werden.

3.4.2 PEG-DME-basierte Elektrolyte mit LiNO₃ als SEI-Bildner

Um die Zyklusfestigkeit der in Kapitel 3.4.1 untersuchten Elektrolyte zu erhöhen, wurde dem Elektrolyten 3M LiTFSI – PEG-DME / DOL (2:1) (Elektrolyt **6**, vgl. Kapitel 3.4.1) Lithiumnitrat (LiNO₃) zugesetzt. Lithiumnitrat fungiert anodenseitig als SEI-Bildner und soll durch Ausbildung einer Schutzschicht parasitäre Reaktionen mit migrierten Polysul-

fiden verhindern. Um eine verbesserte Zyklenfestigkeit zu überprüfen wurden Testzellen mit monolithischen SPAN-Elektroden und 3M LiTFSI – PEG-DME / DOL (2:1) + 0.25M LiNO₃ aufgebaut. Die Entlade- und Ladeversuche erfolgten mit einer Stromrate von 0.1C. Des Weiteren wurden die Entladeschlussgrenzen modifiziert, da LiNO₃ unterhalb eines Potentials von 1.6 V elektrochemisch zersetzt wird.^{[75],[123]} Abbildung 41 zeigt das Zyklenverhalten.

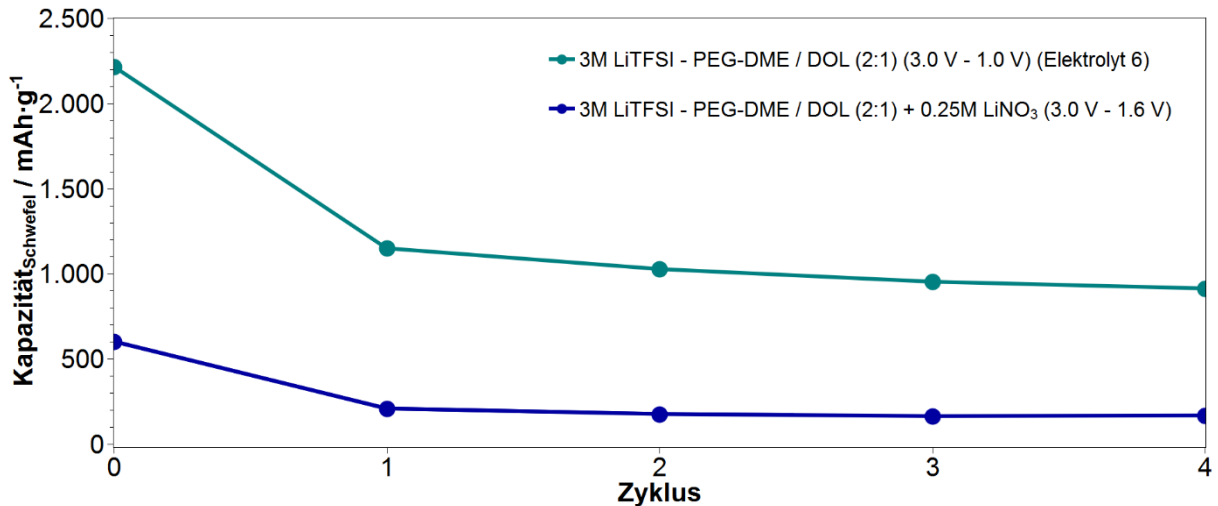


Abbildung 41: Zyklenstabilität von 3M LiTFSI - PEG-DME / DOL (2:1) + 0.25M LiNO₃ Elektrolyten.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten im Vergleich zu Elektrolyten ohne LiNO₃ ein signifikant geringeres Kapazitätsniveau. Während in der Initial- sowie der ersten zyklischen Entladung mit Elektrolyt **6** eine Kapazität von ca. 2200 mAh/g_{Schwefel} und 1200 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden konnte, stellte der LiNO₃-haltige Elektrolyt bedeutend geringere Kapazitäten zur Verfügung. Dies ist der deutlich höheren Entladeschlussspannung von 1.6 V geschuldet. Dadurch ist eine vollständige Reduktion des im monolithischen SPAN gebundenen Schwefels zum finalen Entladeprodukt Li₂S nicht möglich. Ebenfalls könnte eine zu dichte SEI auf der Anodenseite die Ladereaktion hemmen, was die Energiedichte im darauffolgenden Entladezyklus drastisch minimiert. Ein positiver Effekt bei der Verwendung von LiNO₃, insbesondere eine stabilisierte Zyklenfestigkeit, konnte nicht beobachtet werden. Die Verwendung von LiNO₃ wird ebenfalls in der Literatur kontrovers diskutiert. Positive Effekte werden oftmals in den ersten Entladezyklen von Lithium-Schwefel Zellen beobachtet. Jedoch wird ebenfalls berichtet, dass dieser Effekt nach wenigen Zyklen aufgrund von stetigem Konsum des LiNO₃

durch Reaktionen mit gelösten Polysulfiden nachlässt und letztlich ganz erlischt.^[124] Eine Verwendung von LiNO₃-haltigen Elektrolyten in Kombination mit Li/SPAN Zellen ist ebenfalls aufgrund der geringeren Spannungslage während der Entladung im Vergleich zu konventionellen Lithium-Schwefel Zellen, nicht sinnvoll.

3.5 Optimierte PAN- und SPAN-Monolithe

Das bisher diskutierte elektrochemische Verhalten von SPAN-Monolithen und monolithischen SPAN-Elektroden zeigte Optimierungsbedarf bzgl. der Morphologie von SPAN-Monolithen. Eine Optimierung musste hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit sowie durch den Erhalt der monolithischen Morphologie bei der thermischen Zyklisierungsreaktion bei $T = 550\text{ °C}$ mit elementarem Schwefel erfolgen. Der Erhalt der monolithischen Morphologie und damit der Perkulationsdichte, sollte durch die Verwendung von thermisch stabileren Quervernetzern, z.B. aromatischen Verbindungen, fokussiert werden. Weiterhin sollte durch Verwendung von Kohlenstoff-basierten Leitadditiven die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden.

3.5.1 PAN-basierte Monolithe mit aromatischen Quervernetzern

Die Darstellung von PAN-basierten Monolithen erfolgte mit Divinylbenzol (DVB) (technisches Isomerengemisch) analog zu EGDM-basierten Monolithen. Hierzu wurde im ersten Schritt die RAFT-Copolymerisationskinetik von Acrylnitril und Divinylbenzol mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 42).

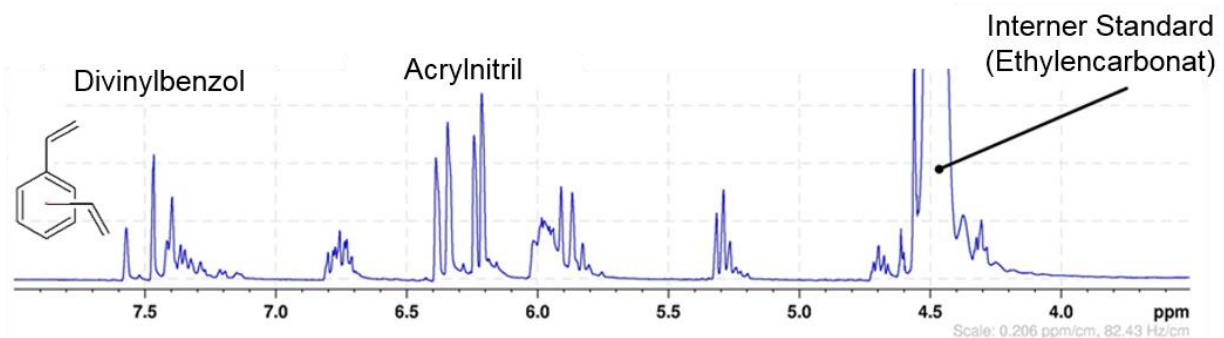


Abbildung 42: ¹H-NMR-Spektrum: 0-Probe der untersuchten RAFT-Copolymerisationskinetik von Acrylnitril und Divinylbenzol.

Das Experiment erfolgte unter Schutzgasatmosphäre. Als interner Standard wurde das Signal von Ethylencarbonat herangezogen. Des Weiteren wurden alle Ausgangskomponenten vor der Verwendung gereinigt. Die Einwaage der Initiatoren, AIBN und CPDT (RAFT-Initiator, 2-Cyano-2-propyl-dodecyl-trithiocarbonat) erfolgte separat.

Tabelle 4: Reaktionsansatz für die untersuchte Kinetik.

Kinetik	T [°C]	AN [äq.]	DVB [äq.]	CPDT [äq.]	AIBN [äq.]
1-DVB	75	1000	250	2.5	1

Die Entnahme der Proben erfolgte in definierten Zeitabständen. Die Berechnung des Umsatzes von Acrylnitril und Divinylbenzol über das Verhältnis des Integrals der jeweiligen charakteristischen Signale, zum Integral des Standards, erfolgte gemäß Gleichung 8.

$$U = 1 - \left(\frac{\text{Int}_{\text{EC}}}{\text{Int}_X} \right)_0 \cdot \left(\frac{\text{Int}_X}{\text{Int}_{\text{EC}}} \right)_t \quad (8)$$

· Int_X = Integral des Signal X, Int_{EC} = Integral des internen Standards ·

Die Integration erfolgte für alle Proben mit identischen Integrationsgrenzen. Den Verlauf der Umsätze für Divinylbenzol und Acrylnitril als Auftragung gegen die Zeit zeigt Abbildung 43. Die Auftragung der Kinetik 1. Ordnung ist in Abbildung 44 gezeigt. Die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersuchte RAFT-Copolymerisation von Acrylnitril mit Divinylbenzol zeigte ein vergleichbares Verhalten zu PAN-Monolithen auf EGDM-Basis.^[43] Der Umsatz von Acrylnitril konnte nach einer Reaktionszeit von 3h mit ca. 50 % ermittelt werden. Der Umsatz von Divinylbenzol lag bei 84 % nach 3h Reaktionszeit vergleichbar hoch, wobei beide Monomere bis ca. 40 min nach Polymerisationsbeginn einen nahezu gleichen Umsatz zeigten. Im Falle von Divinylbenzol trat nach 40 min ein bevorzugter Einbau auf. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei den EGDM-basierten Systemen beobachtet und ist Folge einer Makrophasenseparation des Poly(AN)-Blocks und des Poly(DVB)-Blocks. Hierbei ist die Löslichkeit der Quervernetzter (DVB)

im eigenen Block deutlich besser, was den bevorzugten Einbau erklärt. Das Verhalten der Kinetik 1. Ordnung war ebenfalls vergleichbar mit EGDM-basierten Systemen.

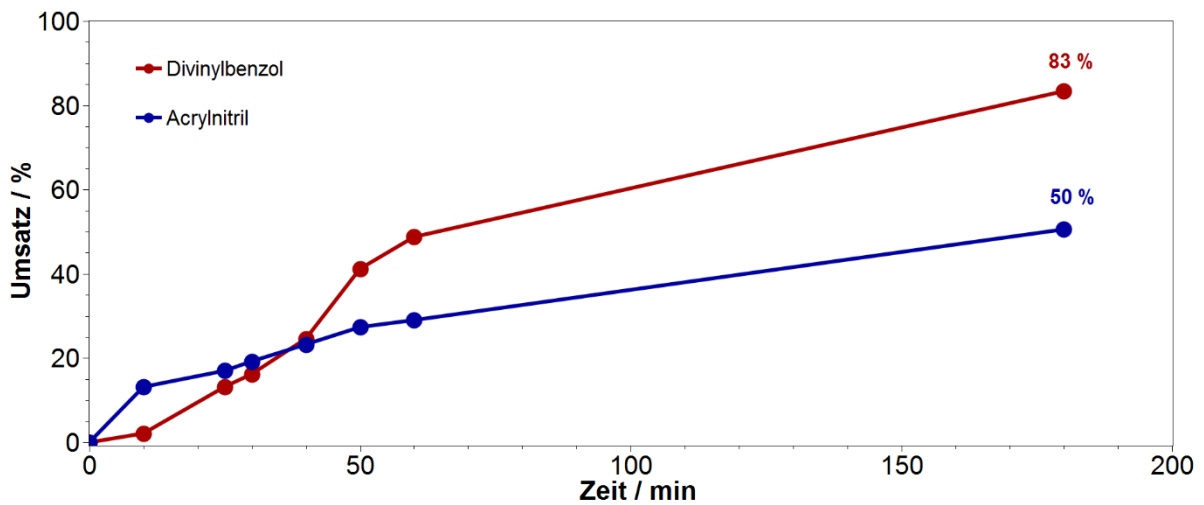


Abbildung 43: RAFT-Copolymerisationskinetik für Acrylnitril und Divinylbenzol. Umsatz vs. Zeit.

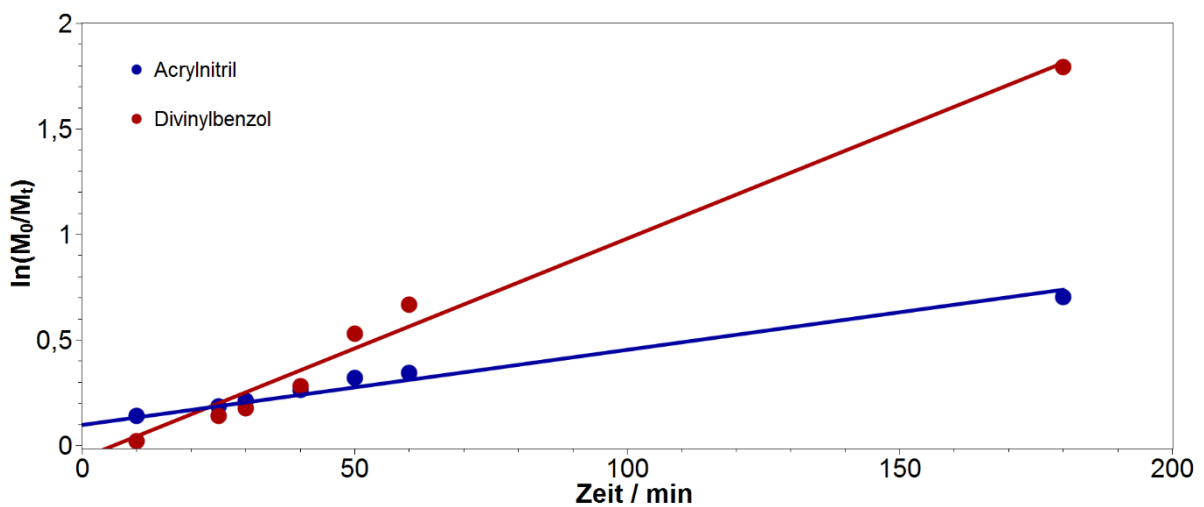


Abbildung 44: RAFT-Copolymerisationskinetik für Acrylnitril und Divinylbenzol. Kinetik der 1. Ordnung.

Im Falle der untersuchten Copolymerisation ist ein zweifach lineares Verhalten für Acrylnitril und Divinylbenzol zu erkennen. Insgesamt zeigte die Kinetik der 1. Ordnung einen kontrollierten Charakter der Copolymerisation für das System Acrylnitril und Divinylbenzol auf.^{[125],[126]} Das während der Untersuchung erhaltene Copolymer wurde

final in Methanol (MeOH) ausgefällt und mehrfach gewaschen sowie unter reduzierten Druck getrocknet. Abbildung 45 zeigt das erhaltene FT-IR-Spektrum.

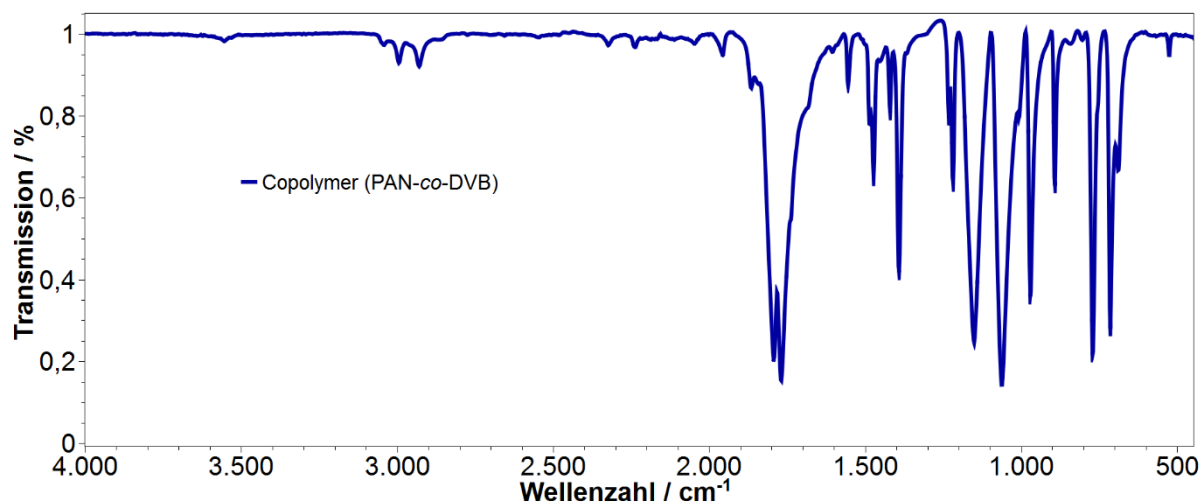


Abbildung 45: FT-IR-Spektrum des PAN-co-DVB-Polymeren.

Das erhaltene Poly(AN-co-DVB) zeigte charakteristische Signale für den Poly(AN)- und Poly(DVB)-Block. Im Fingerprint-Bereich waren charakteristische Banden von Deformations-Ringschwingungen bei $750 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (s) erkennbar. Daraus lässt sich ein aromatischer Ring mit vier benachbarten Wasserstoffatomen, bzw. ein disubstituierter aromatischer Ring ableiten, welcher dem Poly(DVB)-Block zuzuordnen ist. Ebenfalls konnten diesem Strukturmotiv (C=C)-Streckschwingungen im Bereich von $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Charakteristische aliphatische (C-H)-Streckschwingungen konnten den Banden bei ca. 3000 cm^{-1} (s) zugeordnet werden.^[127] Die Nitril-Bande aus dem Poly(AN)-Block war bei 2234 cm^{-1} (w) ersichtlich. Die geringe Intensität ist analog zu den EGDM-basierten FT-IR-Spektren auf die intensiven Banden der Aromaten zurückzuführen.

3.5.2 Darstellung von DVB-basierten PAN-Monolithen

Die Darstellung der DVB-basierten PAN-Monolithe erfolgte mit Ethanol (EtOH) und Isopropanol (iPrOH) als Porogen. Die Zusammensetzung der mit EtOH hergestellten DVB-basierten PAN-Monolithe ist in Tabelle 5 gezeigt. Als Vorgriff zu einem der folgenden Kapitel in dieser Dissertation zeigte sich, dass die Darstellung dicht gepackter DVB-Monolithe (> 50 Gew.-% Feststoffgehalt) unter Verwendung höherer Äquivalente

von DVB (350 äquiv.) möglich war. Alle der aufgezeigten Synthesekombinationen zeigten eine definierte Phasenseparation. Eine Ausnahme stellte F60-DVB (60 Gew.-% Feststoffgehalt) dar. Hier konnten nur verglaste Proben erhalten werden. Um ebenfalls dicht gepackte DVB-Systeme mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt erhalten zu können, wurde analog zu Tabelle 6, i PrOH anstelle von EtOH als Porogen verwendet. Die Darstellung gelang durch die Verwendung von i PrOH (Abbildung 46).

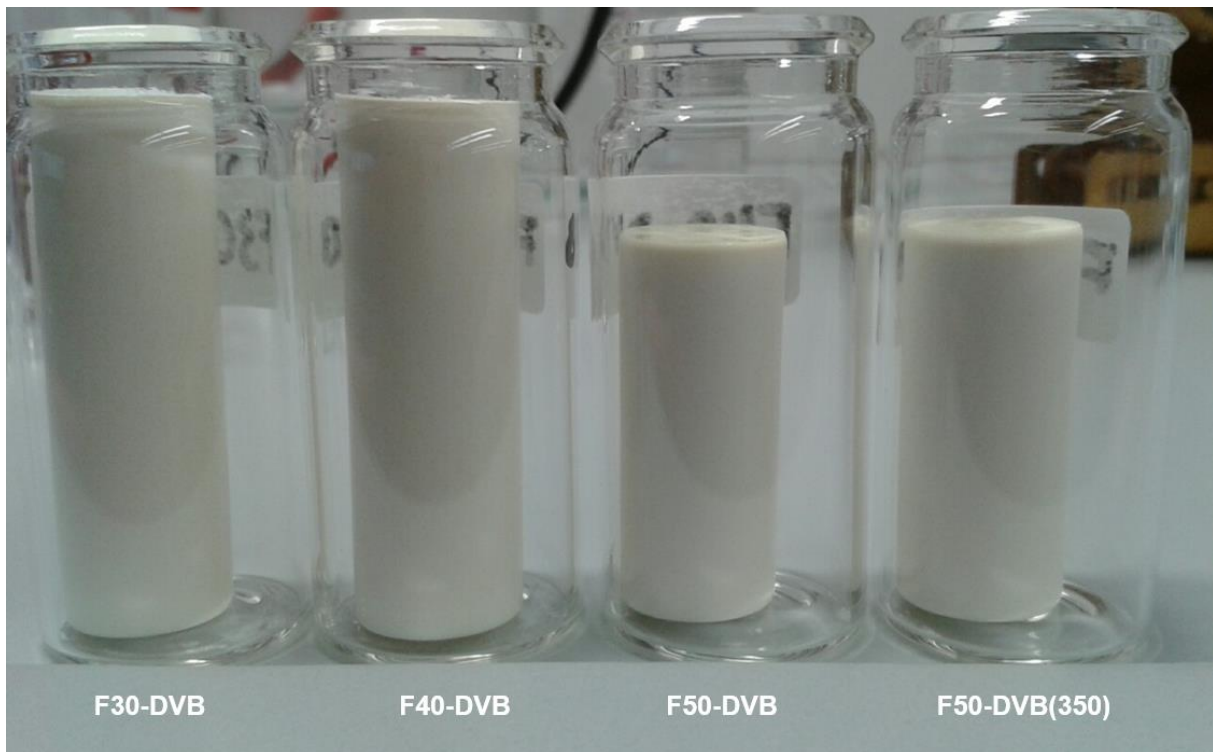


Abbildung 46: Getrocknete PAN-Monolithe mit DVB als Quervernetzer.

Einzig die Probe F60-DVB(350) zeigte an der Mantelfläche eine Verglasung. Jedoch zeigte sich der Kern der Probe homogen phasensepariert.

Tabelle 5: Hergestellte DVB-basierte PAN-Monolithe mit EtOH als Porogen.

Monolith	Masse [Gew.-%]	Acrylnitril [Gew.-%]	DVB [Gew.-%]	EtOH [Gew.-%]	EC [Gew.-%]	Phasen- separation
F30-DVB	30	15	15	50	20	✓
F40-DVB	40	20	20	50	10	✓
F50-DVB	50	25	25	45	5	✓
F50-DVB (350) ¹	50	25	25	45	5	✓
F60-DVB	60	30	30	35	5	✗

Tabelle 6: Hergestellte DVB-basierte PAN-Monolithe mit ⁱPrOH als Porogen.

Monolith	Masse [Gew.-%]	Acrylnitril [Gew.-%]	DVB [Gew.-%]	ⁱ PrOH [Gew.-%]	EC [Gew.-%]	Phasen- separation
F50-DVB	50	25	25	50	20	✓
F50-DVB (350) ²	50	25	25	45	5	✓
F60-DVB	60	30	30	50	10	✓
F60-DVB (350) ³	60	30	30	35	5	✓

^{1, 2, 3} Anteil von DVB entspricht 350 Äquivalenten

3.5.3 Charakterisierung von DVB-basierten PAN-Monolithen

Die dargestellten DVB-basierten PAN-Monolithe wurden ebenfalls via FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 47 zeigt die erhaltenen FT-IR-Spektren ausgewählter Systeme.

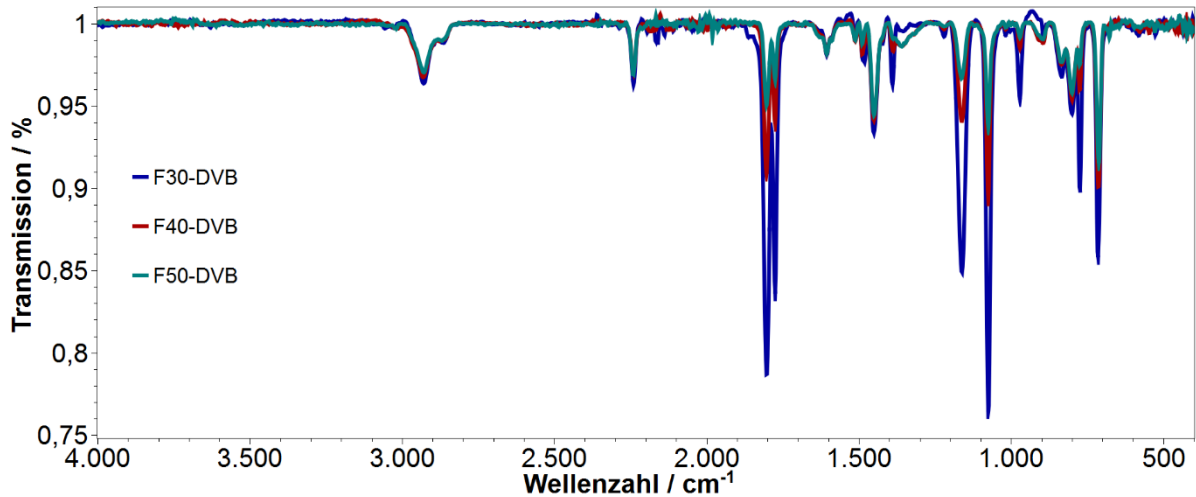


Abbildung 47: FT-IR-Spektrum verschiedener DVB-basierter PAN-Monolithe.

Wie auch das in Kapitel 3.5.1 hergestellte Poly(AN-co-DVB), zeigten alle DVB-basierten PAN-Monolithe charakteristische Signale die der Zuordnung in Kapitel 3.5.1 entsprachen. Zu erwähnen ist die intensive Bande in Abbildung 47 der Nitril-Gruppe bei 2234 cm⁻¹ (s), welche im Falle der PAN-Monolithe deutlich ausgeprägt ist. Damit lässt sich festhalten, dass eine RAFT-Copolymerisation von Acrylnitril und Divinylbenzol in Gegenwart des Porogens erfolgreich war. Die Porosität von DVB-basierten PAN-Monolithen wurde über Rasterelektronenmikroskopie und N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode) untersucht. Abbildung 48 zeigt exemplarisch Rasterelektronenbilder von DVB-basierten PAN-Monolithen, welche mit EtOH als Porogen dargestellt wurden. Deutlich zu erkennen sind agglomerierte Mikroglobuli für a) Monolithe mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt, b) Monolithe mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und c) Monolithe mit 50 Gew.-% Feststoffgehalt. Ebenfalls zeigten die Monolithe mit steigendem Feststoffgehalt eine höhere Steifigkeit. Insbesondere Monolithe, welche mit erhöhtem DVB-Anteil (350 äquiv.) dargestellt wurden, zeigten aufgrund des höheren Vernetzungsgrades deutlich steifere mechanische Eigenschaften.

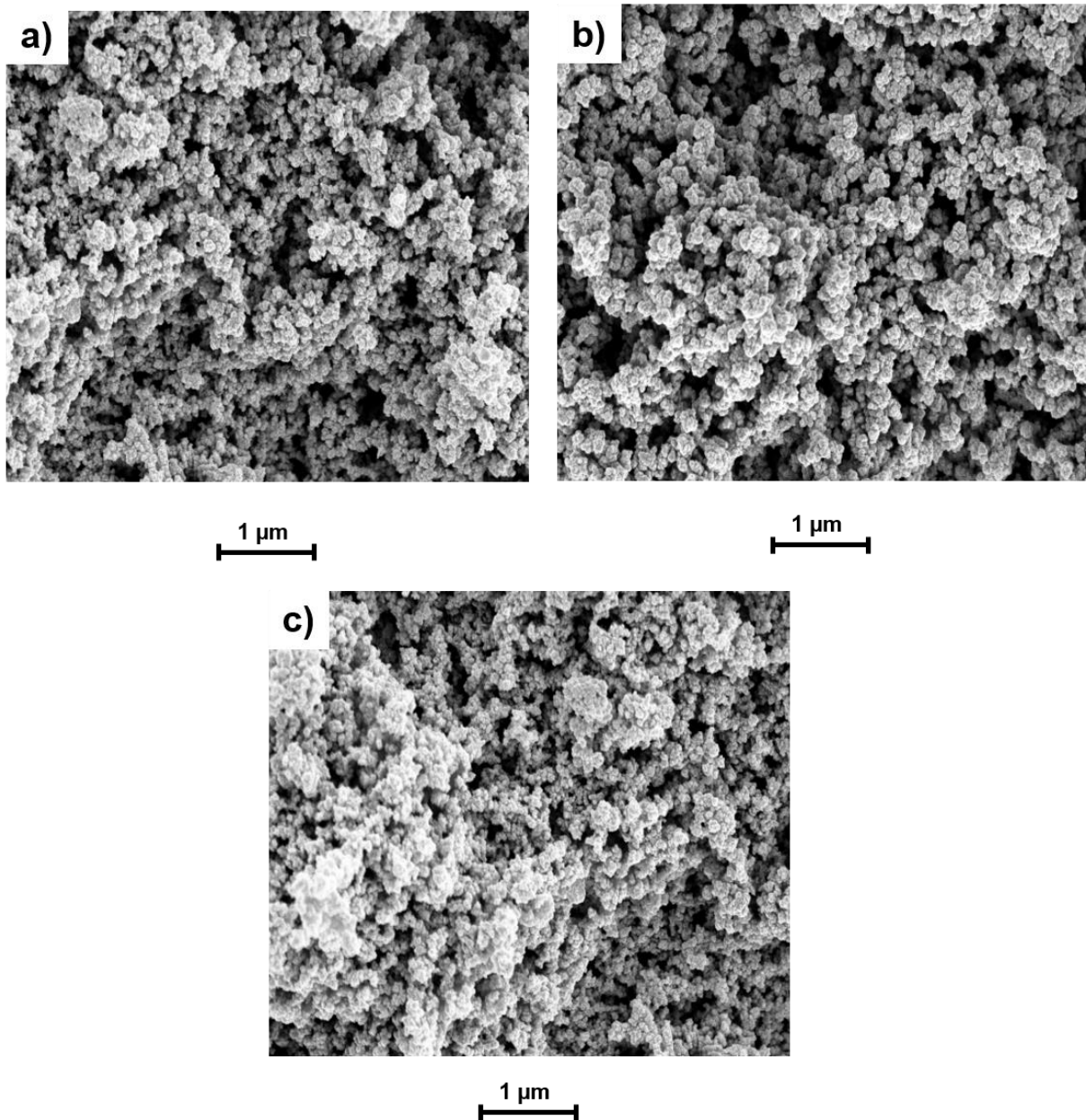


Abbildung 48: Rasterelektronenbilder von DVB-basierten PAN-Monolithen. a) F30-DVB, b) F40-DVB und c) F50-DVB.

Zur Untersuchung der Porosität von DVB-basierten PAN-Monolithen wurden die Proben F30-DVB, F40-DVB und F50-DVB in 1 mm starke Scheiben geschnitten. Mehrere Scheiben wurden anschließend homogenisiert und für die Bestimmung der Porosität verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 gelistet und sind bzgl. der spezifischen Oberfläche, dem durchschnittlichen Porendurchmesser und dem durchschnittlichen Porenvolumen mit EGDM-basierten Systemen vergleichbar. Die erhalte-

nen Daten zeigten für den DVB-basierten Monolithen mit dem geringsten Feststoffgehalt (30 Gew.-%) die höchste spezifische Oberfläche. Der DVB-Monolith mit dem höchsten Feststoffgehalt (50 Gew.-%) zeigte eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche sowie den größten durchschnittlichen Porendurchmesser.

Tabelle 7: Porositätsdaten von DVB-basierten PAN-Monolithen.

Monolith	σ [m²/g]	dP [nm]	dV [cm³/g]
F30-DVB	104	39	1.024
F40-DVB	71	34	0.627
F50-DVB	90	41	0.929

Gemäß der Literatur nimmt die spezifische Oberfläche mit steigendem Feststoffgehalt ab, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt.^[128] Dieser Trend ist durch eine höhere lokale Monomerkonzentration nach der Phasenseparation im Falle von F50-DVB (50 Gew.-% Feststoffgehalt) bedingt. Dadurch wird die Kinetik der Copolymerisation beschleunigt, was zur Bildung von großen Mikroglobuli führt. Eine geringere spezifische Oberfläche ist die Folge. Für das System F40-DVB (40 Gew.-% Feststoffgehalt) trifft dieser Trend nicht zu. Weitere wichtige physikalische Eigenschaften von Monolithen betreffen Kapillarkräfte, welche in porösen Medien grundsätzlich vorherrschend sind.^[129] Diese Eigenschaften werden bei PAN-basierten Monolithen für die Infiltration der Materialien mit elementarem Schwefel ausgenutzt und wurden ebenfalls für DVB-basierte PAN-Monolithe angewendet. Hierzu erfolgte die Schwefelinfiltration mit Hilfe eines Schwefelschmelz-Diffusionsverfahrens bei $T = 135 \text{ °C}$. Die aus den DVB-basierten PAN-Monolithen gefertigten Scheiben (1 mm Stärke) konnten vollständig homogen mit Schwefel beladen werden. Dabei zeigte sich auch eine zeitliche Abhängigkeit analog den PAN-Monolithen auf EGDM-Basis. Je geringer die Porosität, umso länger dauerte der Schwefel-Infiltrationsprozess. Die Beladung der mit Schwefel infiltrierten PAN-Monolithe wurde gravimetrisch bestimmt. Dabei wurde die Masse der PAN-Monolithe vor und nach der Infiltration mit Schwefel ermittelt. Die Differenz aus beiden Massen beschreibt die Masse

des enthaltenen Schwefels innerhalb der Probe. Durch Division der ursprünglichen Masse, ließ sich ein Beladungsfaktor F ermitteln. Tabelle 8 zeigt die ermittelten Werte des Beladungsfaktors F welcher über eine Mittelung aus jeweils fünf Werten erfolgte.

Tabelle 8: Schwefel-Beladungsfaktoren für DVB-basierte PAN-Monolithe.

Monolith	Beladungsfaktor $F \cdot 100$ Gew.-%
F30-DVB	4 (4.3)
F40-DVB	3 (3.3)
F50-DVB	2 (2.3)

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass mit steigendem Feststoffgehalt die Beladung mit elementarem Schwefel sinkt. Im Falle von F30-DVB konnte die vierfache Masse an Schwefel, bezogen auf die Masse des PAN-Monolithen, infiltriert werden. Gleichzeitig konnte bei F50-DVB nur die zweifache Masse an Schwefel, eingelagert werden. Dieser Trend korrelierte mit der Porosität der dargestellten DVB-Systeme. Verglichen mit allen dargestellten PAN-Monolithen auf DVB-Basis, war im Falle von F30-DVB der resultierende Feststoffgehalt nach der Copolymerisation am geringsten. Daraus ergibt sich das größte interpartikuläre Volumen innerhalb des PAN-Monolithen. Folglich ließ sich in diesem Fall die maximale Masse an elementarem Schwefel infiltrieren. Im Falle des PAN-Monolithen mit dem höchsten Feststoffgehalt (F50-DVB) ergibt sich ein minimales interpartikuläres Volumen, welches sich mit einer minimalen Masse an elementarem Schwefel infiltrieren ließ. Dieser Trend untermauerte ebenfalls die kontrollierbaren Eigenschaften bzgl. Porosität in der Synthese von PAN-basierten Monolithen. Um weitere Eigenschaften über DVB-basierte PAN-Monolithe zu erhalten, wurde analog zu Kapitel 3.2.2 das thermische Verhalten untersucht. Hierzu wurde der Massenabbau der DVB-basierten PAN-Monolithe mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht. Abbildung 49 zeigt den thermisch bedingten Massenabbau ausgewählter Systeme. Hierbei war vor allem der Temperaturbereich von $T = 550$ °C von besonderem Interesse, da im weiteren Vorgehen die Umsetzung zum SPAN-Monolithen bei dieser Temperatur durchgeführt wurde. Die Temperaturkurven zeigten für

alle Systeme einen ähnlichen Verlauf. Signifikante Unterschiede bzgl. der Restmasse zeigten sich im Bereich von $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

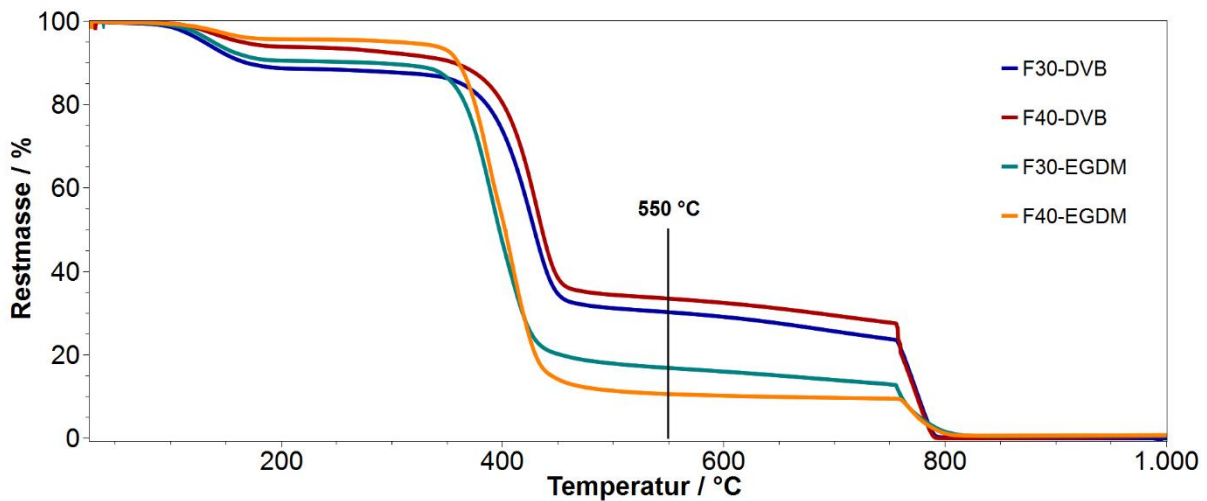


Abbildung 49: Thermischer Massenabbau von DVB-basierten PAN-Monolithen im Vergleich zu EGDM-basierten Systemen.

Bei den DVB-basierten PAN-Monolithen war eine nahezu doppelte Restmasse von ca. 40 % verglichen mit EGDM-basierten PAN-Monolithen vorhanden. Dieser Trend spiegelte sich ebenfalls für eine Temperatur von $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder. Der Erhalt der höheren Restmasse im Falle der DVB-basierten Systeme ergibt sich demnach aus der thermischen Stabilität des Poly(DVB)-Blocks verglichen mit dem Poly(EGDM)-Block, da keine thermisch labilen Sauerstoff-Funktionalitäten vorhanden waren. Eine thermische Eliminierung von niedermolekularen sowie sauerstoffhaltigen Verbindungen wie bspw. CO_2 , CO , etc. konnte nicht erfolgen. Das Ergebnis legt somit nahe, dass durch die Verwendung eines thermisch stabileren Quervernetzers, ein deutlich höherer Massenerhalt bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel erreicht werden kann. Daraus lässt sich ableiten, dass die resultierende monolithische Struktur von DVB-basierten SPAN-Monolithen deutlich kompakter ausgestaltet sein musste.

3.5.4 Zyklisierung zu DVB-basierten SPAN-Monolithen

Nach erfolgreicher Darstellung von DVB-basierten PAN-Monolithen und deren Infiltration mit elementarem Schwefel, erfolgte die thermische Umsetzung im Überschuss von Schwefel. Die Zyklisierung erfolgte dabei bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3h (Abbildung 50). Nach beendeter Reaktion konnten 1 mm starke DVB-basierte SPAN-Monolithe als Scheiben

erhalten werden. Eine anschließende Soxhlet-Extraktion mit Toluol über Nacht diente dem Entfernen von überschüssigem und nicht kovalent gebundenem Schwefel.



Abbildung 50: Darstellung von DVB-basierten SPAN-Monolithen.

Zur Untersuchung der Schwefelbindungsverhältnisse in DVB-basierten SPAN-Monolithen wurden FT-IR-Spektren angefertigt (Abbildung 51).

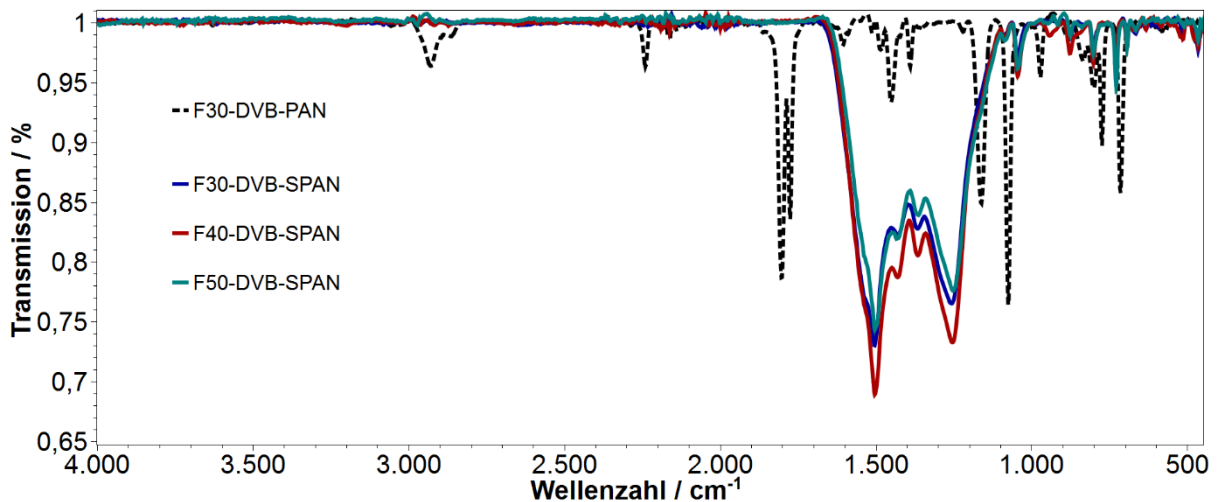
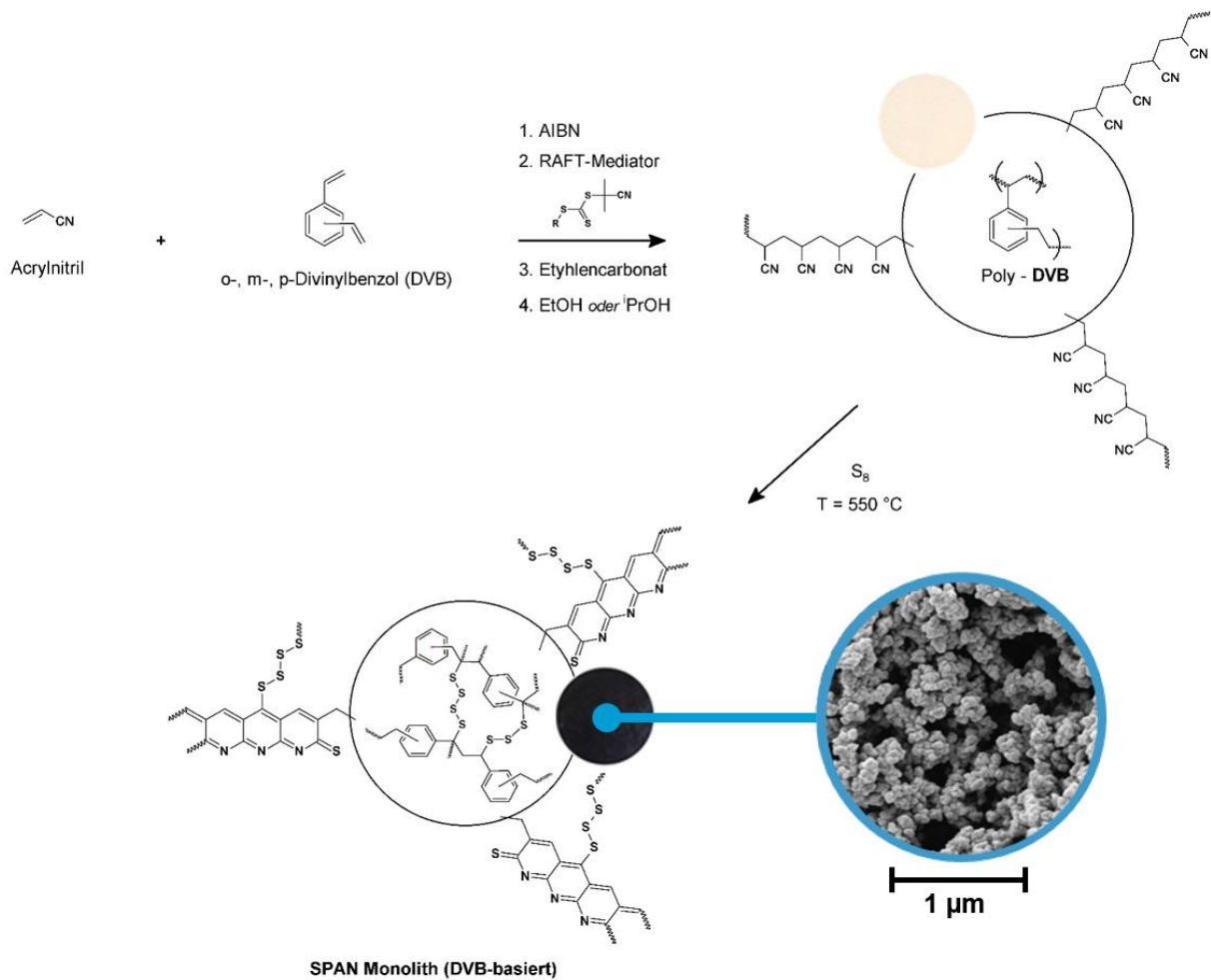


Abbildung 51: FT-IR-Spektren von DVB-basierten SPAN-Monolithen.

Die erhaltenen Spektren zeigen die erfolgreiche Umsetzung von DVB-basierten PAN-Monolithen in ihre SPAN-Analoga. Dies war anhand der nicht mehr vorhandenen Nitril-Bande bei ca. 2234 cm⁻¹ (s) in den SPAN-Spektren ersichtlich. Weiterhin war eine breite Bande im Bereich 1700 – 1000 cm⁻¹ ersichtlich, welche Pyridin-Einheiten zugeordnet werden konnte und die erfolgreiche Zyklisierung von PAN zu cPAN untermauert (Schema 4). Die Pyridin-Bande war in allen drei Spektren deutlich ausgeprägt. Eine

Nitril-Bande aus dem monolithischen PAN-Präkursor war nicht mehr zu erkennen. Im Fingerprint-Bereich ($550 - 450 \text{ cm}^{-1}$) waren ebenfalls deutliche C-S-Bindungszustände zu erkennen.



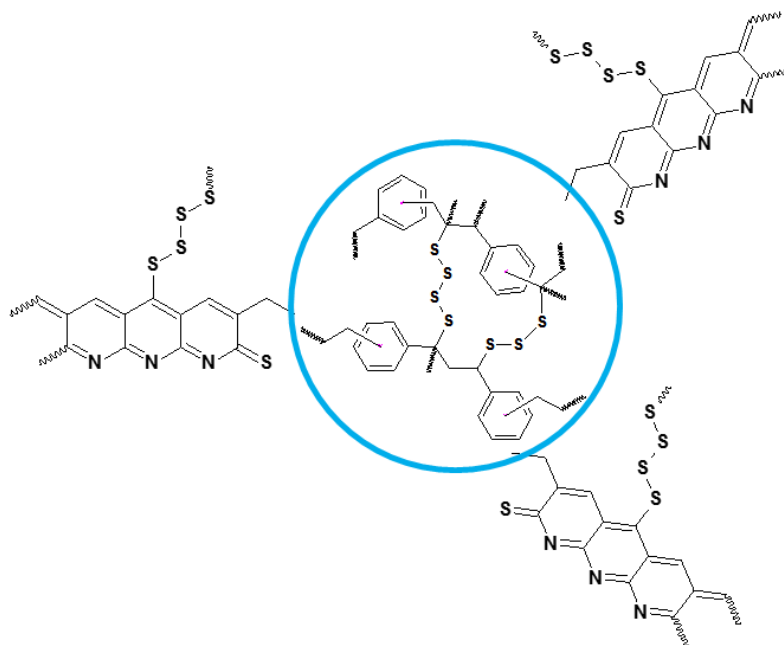
Schema 4: Reaktionspfad zur Darstellung von DVB-basierten PAN- und SPAN-Monolithen.

Die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung von DVB-basierten SPAN-Monolithen erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse. Die erhaltenen Daten zeigt Tabelle 9. Hierbei bestätigte der geringe Wasserstoffgehalt $< 1 \text{ Gew.}\%$ eine nahezu vollständige Dehydrogenierung während der Reaktion mit elementarem Schwefel bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Stickstoffgehalt belief sich für alle untersuchten Proben auf ca. $6.6 \text{ Gew.}\%$ und entstammte den Pyridin-Einheiten im cPAN-Polymerückgrat.

Tabelle 9: Elementare Zusammensetzung von DVB-basierten SPAN-Monolithen.

Monolith	C [Gew.-%]	N [Gew.-%]	H [Gew.-%]	S [Gew.-%]
F30-DVB-SPAN	41.85	6.56	0.745	49.51
F40-DVB-SPAN	42.04	6.65	0.856	48.26
F50-DVB-SPAN	43.05	6.66	0.928	48.05

Im Vergleich zu EGDM-basierten SPAN-Monolithen, zeigten die DVB-basierten PAN-Monolithe einen deutlichen Anstieg des Schwefelgehalts von 42 – 44 Gew.-% auf > 48 Gew.-%. Dieser Anstieg lässt sich über eine intermolekulare Vernetzung mit Schwefelketten des Poly(DVB)-Blocks erklären. Die Vernetzung findet dabei, gemäß Schema 5, während der Zyklisierung durch Substitution an den phenylogenen Protonen^[90] des Poly(DVB)-Blocks statt und erhöht damit signifikant den Schwefelgehalt.

**Schema 5:** Mögliche chemische Struktur von SPAN-Monolithen auf DVB-Basis.

Im Vergleich dazu ist bei EGDM-basierten SPAN-Monolithen eine intermolekulare Vernetzung mit Schwefel über den Quervernetzer nicht möglich, da durch die thermische

Reaktion der Poly(EGDM)-Block weitestgehend eliminiert wird. Die weitere Untersuchung von DVB-basierten SPAN-Monolithen zeigte ebenfalls Vorteile in der resultierenden Porosität verglichen mit EGDM-Systemen. Tabelle 10 zeigt die ermittelten Daten aus der N₂-Adsorption (BET-Methode) der DVB-basierten SPAN-Monolithe. Die DVB-basierten SPAN-Monolithe zeigten im Vergleich zu ihren PAN-Präkursoren einen signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche. Die maximale spezifische Oberfläche von 473 m²/g konnte für das System F40-DVB-SPAN (40 Gew.-% Feststoffgehalt) erreicht werden. Im Vergleich zum EGDM-basierten SPAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt ($\sigma_{\max} = 238 \text{ m}^2/\text{g}$) konnte die spezifische Oberfläche nahezu verdoppelt werden. Dieser Befund lässt sich mit der thermischen Stabilität des Poly(DVB)-Blocks im DVB-basierten PAN-Monolithen erklären. Wie in Kapitel 3.5.3 diskutiert, konnte im Falle der DVB-basierten PAN-Monolithe eine signifikant höhere Restmasse im Vergleich zu EGDM-basierten PAN-Monolithen erhalten werden.

Tabelle 10: Porosität von DVB-basierten SPAN-Monolithen im Vergleich zu ihren PAN-Präkursoren.

Monolith	σ [m ² /g]	dP [nm]	dV [cm ³ /g]
F30-DVB	104	39	1.024
F30-DVB-SPAN	372	10	0.933
F40-DVB	71	34	0.627
F40-DVB-SPAN	473	7	0.781
F50-DVB	90	41	0.929
F50-DVB-SPAN	350	9	0.793

Diese höhere Restmasse führt in letzter Konsequenz dazu, dass deutlich mehr Mikroporen innerhalb der monolithischen Struktur durch Eliminierung niedermolekularer Nebenprodukte gebildet werden. Im Vergleich zu EGDM-basierten PAN-Monolithen führt

dies zum Erhalt des Trägermaterials, welches für die Reaktion mit Schwefel zur Verfügung steht (Tabelle 11).

Tabelle 11: Vergleich der Porosität von DVB-basierten und EGDM-basierten SPAN-Monolithen.

Monolith	$m_{550^\circ\text{C}}^4$ [%]	σ [m ² /g]	dP [nm]	dV [cm ³ /g]
F40-EGDM-SPAN	10.5	238	8	0.527
F40-DVB-SPAN	33.1	473	7	0.781

Damit müssen DVB-basierte SPAN-Monolithe eine deutlich größere spezifische Oberfläche besitzen. Interessant ist dabei der lineare Trend der Restmasse des Trägermaterials bei $T = 550^\circ\text{C}$ und der spezifischen Oberfläche von DVB-basierten SPAN-Monolithen im Vergleich zu EGDM-basierten Systemen. Zusammenfassend konnten PAN- und SPAN-basierte Monolithe erfolgreich mit DVB als Quervernetzer dargestellt werden. Die DVB-basierten PAN- und SPAN-Monolithe zeigten analoge monolithische Charakteristika wie EGDM-basierte Systeme. Durch die Verwendung von DVB konnte weiterhin der Schwefelgehalt sowie die spezifische Oberfläche im resultierenden DVB-basierten SPAN-Monolith im Vergleich zu EGDM-basierten Systemen signifikant erhöht werden.

3.5.5 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Monolithen mit DVB als Quervernetzer

Die erhaltenen SPAN-Monolithe auf DVB-Basis wurden analog zu Kapitel 3.2.1 elektrochemisch charakterisiert. Hierzu wurden die Monolithe homogenisiert und Kathodenschlicker hergestellt. Das Beschichten des Kathodenschlickers erfolgte auf Aluminiumfolie (Schichtdicke $200\ \mu\text{m}_{\text{mass}}$). Aus dem erhaltenen Kathodenblatt wurden Elektroden scheiben mit $d = 12\ \text{mm}$ ausgestanzt und in Swagelok T-Zellen verbaut. Als Elektrolyt wurde 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1) (Elektrolyt **6**) verwendet. Im ersten Schritt wurde ein CV bei einer Scanrate von $0.05\ \text{mV/s}$ gemessen. Abbildung 52 zeigt exemplarisch das CV von F30-DVB-SPAN (30 Gew.-% Feststoffgehalt).

⁴ Restmasse des PAN-basierten Monolithen. Ermittelt mittels TGA, vgl. Kapitel 3.5.3.

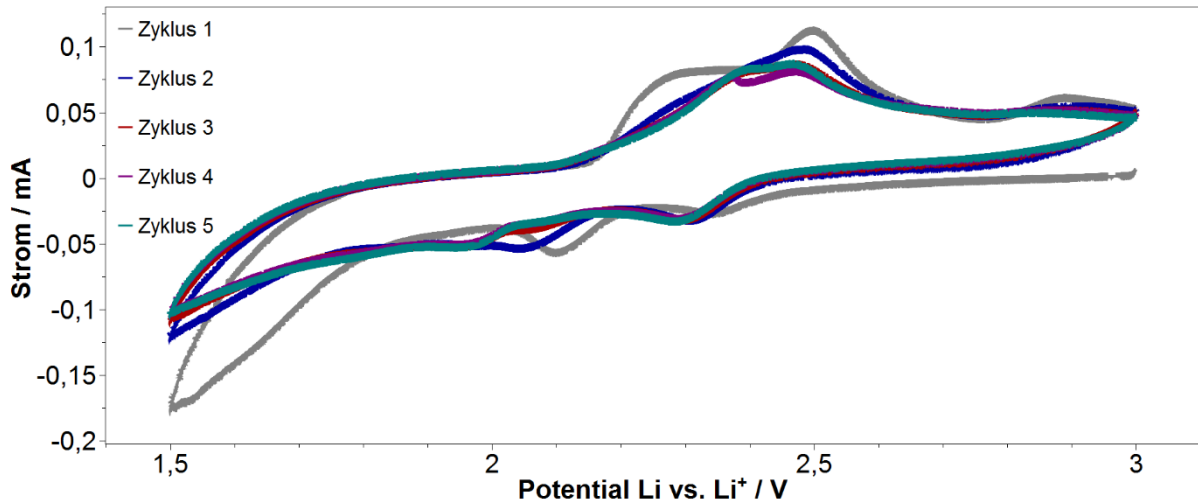


Abbildung 52: Cyclovoltammogramm von beschichteten SPAN-Monolithen auf DVB-Basis. Scanrate 0.05 mV/s. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Die erhaltenen CV-Kurven zeigten alle essentiellen Signale im Reduktions- und Oxidationsbereich, die charakteristisch für einen SPAN-Kompositen sind. Der Initialzyklus zeigte im Reduktionsbereich (3.0 V – 1.5 V) ein erstes Signal bei 2.35 V. Dieses Signal zeigt die Reduktion von langkettigen Schwefel-Fragmenten im monolithischen SPAN-Kompositen sowie möglicherweise auch die Reduktion der quervernetzenden Schwefel-Brücken innerhalb des Poly(DVB)-Blocks an. Ein weiteres Signal war bei 2.1 V zu erkennen und zeigte die weitere Reduktion von langkettigen zu kurzkettigen Schwefel-Fragmenten im monolithischen DVB-SPAN-Kompositen, bis die Kaskadenreaktion bei einer Umkehrspannung von 1.5 V unterbrochen wurde. Die darauffolgende Oxidation im Bereich von 1.5 V - 3.0 V zeigte allerdings Auffälligkeiten. Ein erstes Signal für die Oxidation von kurzkettigen zu langkettigen Schwefel-Fragmenten war bei ca. 2.1 V ersichtlich. Dieses Signal zeigte eine breite Schulter und erreichte bei 2.5 V ein Strommaximum. Bei diesem Potential liegen normalerweise langkettige Schwefel-Fragmente vor, welche im besten Fall am cPAN-Polymerrückgrat des Poly(SPAN)-Blocks kovalent gebunden sind. Da aber im Oxidationsbereich ein weiteres deutliches Strommaximum bei ca. 2.9 V zu erkennen war, liegt die Bildung von freien Polysulfiden nahe. Weiterhin zeigt ein Signal bei dieser hohen Potentiallage (2.9 V), dass Polysulfide an der Anode reagiert haben. Das untermauert die Existenz eines Polysulfidshuttles. Alle darauffolgenden CV-Zyklen (Zyklus 2 – Zyklus 5) zeigten kein Signal bei 2.9 V. Eben-

falls war im Reduktionsbereich kein weiteres Signal bei 2.1 V zu erkennen. Dieser Befund legt nahe, dass im Initialzyklus der am Poly(DVB)-Block gebundene sowie quervernetzende Schwefel zwar elektrochemisch adressiert und umgesetzt wurde, doch aufgrund der Bildung zu Polysulfiden während der Oxidation an der Anode (Polysulfidshuttle) verloren wurde. Dieser Ansatz wird in der weiteren Argumentation untermauert, da ein Poly(DVB)-Block in den monolithischen SPAN-Kompositen, aufgrund der fehlenden Thioketone, anders als der Poly(SPAN)-Block, keine reversible Schwefelanbindung zulässt. Demnach ist in den folgenden CV-Zyklen nur noch die Redoxchemie der Schwefelspezies, gebunden an den Poly(SPAN)-Block, beobachtbar. Neben der Cyclovoltammetrie wurden ebenfalls zyklische Entlade- und Ladeversuche durchgeführt. Abbildung 53 zeigt die Zyklusstabilität von monolithischen DVB-SPAN bei einer Stromrate von 0.1C für die ersten 30 Entlade- und Ladezyklen. Diese zeigten einen schnellen Kapazitätsabfall für beide Systeme. Die Zyklusfestigkeit war nicht ausreichend gegeben.

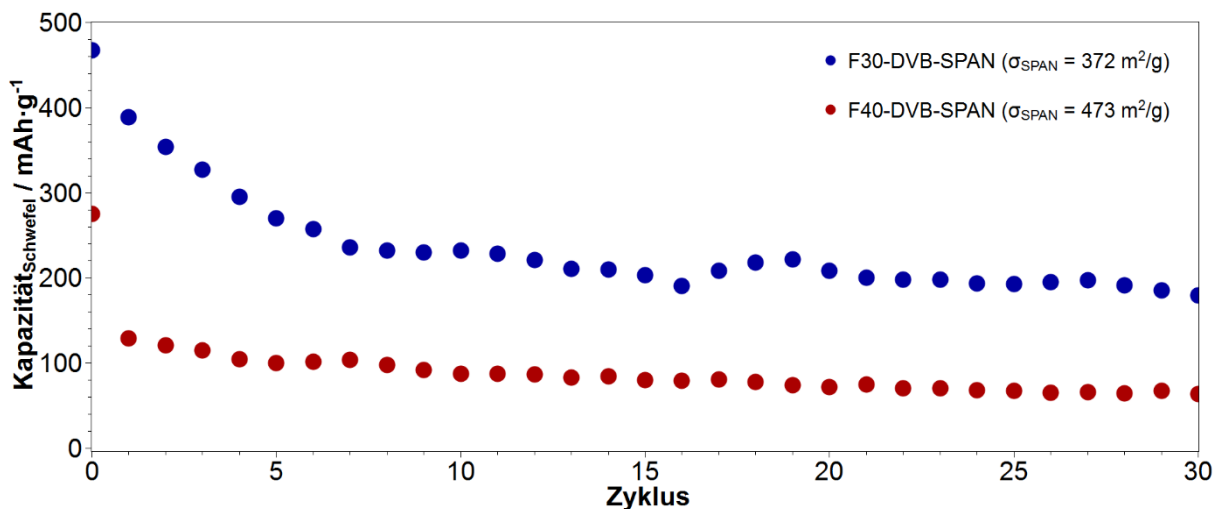


Abbildung 53: Zyklusstabilität von DVB-SPAN-Systemen. Stromrate 0.1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Im Falle von F30-DVB-SPAN war ein stetiger Abfall der Entladekapazitäten in den ersten acht Entladezyklen zu beobachten, anschließend erreichten die Folgezyklen ein Kapazitätsniveau von ca. 250 mAh/g_{Schwefel}. Die Entladung von F40-DVB-SPAN zeigte nach der Initialentladung ein deutlich geringeres Kapazitätsniveau in den Folgeentladungen von ca. 100 mAh/g_{Schwefel}. Auffällig sind die Initialentladungen der DVB-SPAN-Monolithe unterschiedlicher Porosität. Hierbei zeigte das System F30-DVB-SPAN im

Vergleich zu F40-DVB-SPAN eine nahezu doppelte Initialentladekapazität. Erwartungsgemäß sollte das System F40-DVB-SPAN aufgrund seiner signifikant höheren spezifischen Oberfläche, eine höhere Initialentladekapazität aufzeigen, da theoretisch deutlich mehr Schwefel elektrochemisch umgesetzt werden kann. Eine Erklärung für diesen umgekehrten Trend bietet die monolithische Morphologie beider Komposite. Aus den Daten der N₂-Adsorption war ersichtlich, dass das durchschnittliche Porenvolumen (Vgl. Kapitel 3.5.4, Tabelle 10) für F30-DVB-SPAN ($dV = 0.933 \text{ cm}^3/\text{g}$) deutlich größer war, als das von F40-DVB-SPAN ($dV = 0.781 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dies ist dadurch bedingt, dass durch den höheren Feststoffgehalt das System eine deutlich kompaktere Morphologie besitzt und zu einer Reduzierung des Totvolumens führt. Das geringere Totvolumen im Fall von F40-DVB-SPAN führte dazu, dass der viskose Elektrolyt deutlich langsamer in die Porenstruktur des monolithischen SPAN eindiffundieren konnte. Das Resultat ist eine deutlich geringere Initialentladekapazität trotz deutlich höherer spezifischer Oberfläche, da der verfügbare Schwefel, elektrochemisch nicht erreicht werden kann. Abbildung 54 zeigt die Entladekurven für die Systeme F30-DVB-SPAN und F40-DVB-SPAN. Die Initialentladung für F30-DVB-SPAN zeigte ein Plateau, beginnend bei ca. 2.0 V. Dieses Plateau repräsentiert die Konversion von langkettigen zu kurzkettigen Schwefel-Fragmenten analog zum erhaltenen CV. Das System F40-DVB-SPAN zeigte dieses Plateau nur sehr schwach ausgeprägt und in den Folgeentladungen nicht mehr. Gemäß den erhaltenen Daten, fand dabei keine Konversion von langkettigen zu kurzkettigen Schwefel-Fragmenten statt. Dies erklärt ebenfalls den signifikanten Kapazitätsabfall von ursprünglich $275 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ auf $129 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ in der ersten zyklischen Entladung, da die Schwefelausnutzung (elektrochemisch umgesetzte Masse Schwefel) gering ist. Da davon auszugehen ist, dass die Schwefelbindungszustände in beiden Systemen identisch sind, müsste ebenfalls in den Folgeentladungen für F30-DVB-SPAN das Plateau nicht mehr präsent sein. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten lässt sich aus dem Zusammenspiel des elektrochemisch aktiven Speichermaterials und dem Elektrolyten ableiten. Demnach war der viskose Elektrolyt, im Falle von F30-DVB-SPAN, aufgrund des deutlich größeren Totvolumens in der Lage, kontinuierlich in die Porenstruktur des SPAN-Monolithen einzudringen. Folglich wird die Schwefelausbeute langkettiger Spezies zyklisch größer. Im Falle von F40-DVB-SPAN lässt die deutlich kompaktere Struktur bzw. das deutlich geringere Totvolumen keine oder aber nur eine gehemmte kontinuierliche Diffusion in die Porenstruktur des Monolithen zu.

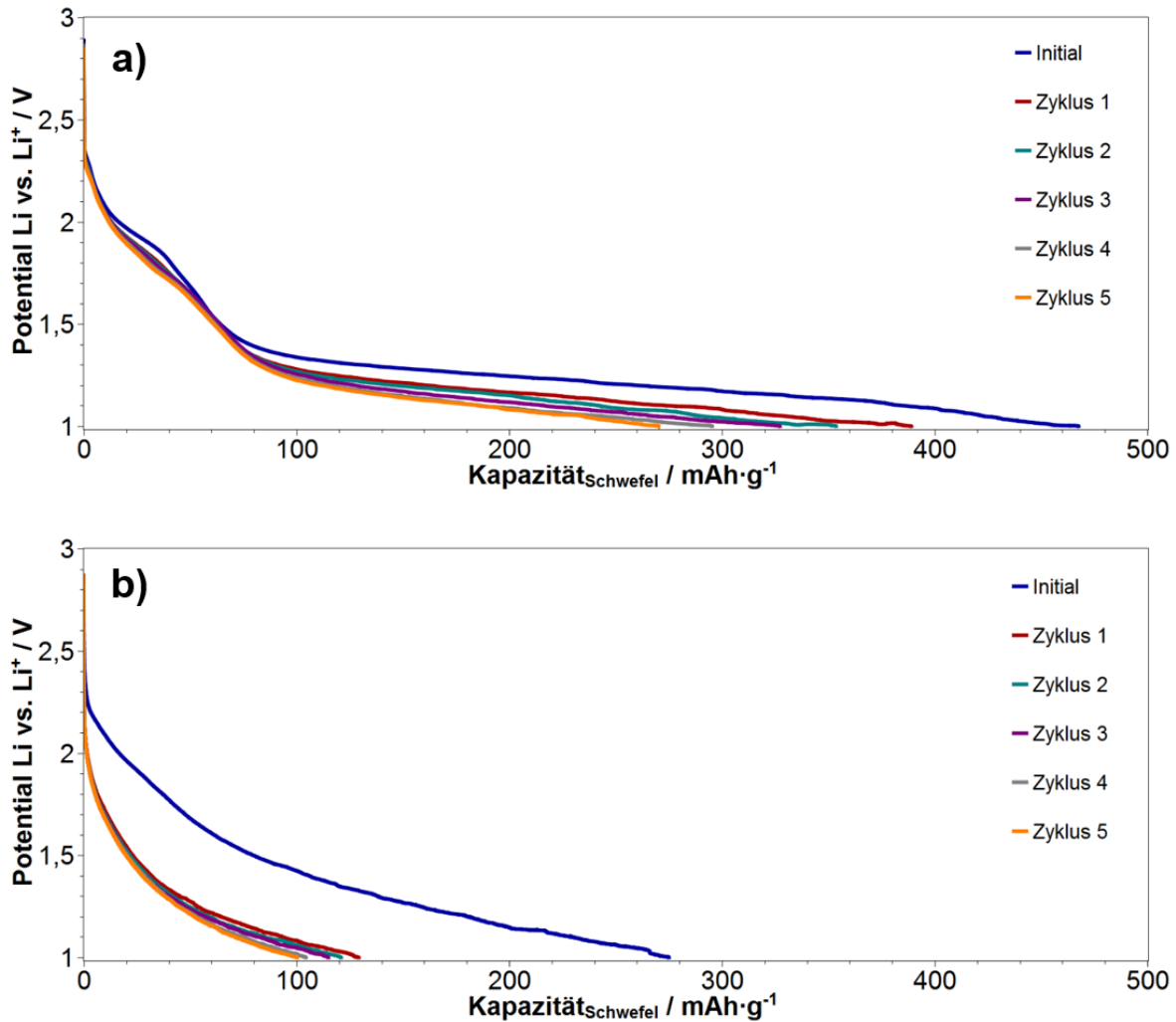


Abbildung 54: Entladekurven von monolithischen DVB-SPAN auf Aluminiumfolie beschichtet. a) F30-DVB-SPAN b) F40-DVB-SPAN. Stromrate 0.1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2).

Dies führte dazu, dass der Elektrolyt statisch in einem bestimmten Volumenelement des Monolithen verweilte. Die Ausbeute weiterer langkettiger Schwefel-Fragmenten, die letzten Endes eine Kapazitätserhöhung zur Folge gehabt hätten, war nicht mehr möglich. Untermuert wird dies durch die Ausbildung eines nahezu konstanten Kapazitätsniveaus für F40-DVB-SPAN bei ca. 100 mAh/g_{Schwefel}. Dies war für F30-DVB-SPAN nicht der Fall. Zwar fand auch hier ein kontinuierlicher Abfall der Kapazität in der zyklischen Entladung bzw. die Ausbildung eines konstanten Kapazitätsniveaus statt, jedoch waren bis zum Erreichen dieses stationären Zustandes acht Entladezyklen notwendig. Dies lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Eine elektrochemische Reintegration von langkettigen Schwefelspezies in einen DVB-SPAN-Monolithen über den Poly(DVB)-Block ist aufgrund des fehlenden Entladeplateaus bei 2.0 V nicht möglich.
- Der kontinuierliche Abfall der Entladekapazität spiegelt die Summe des über einen Polysulfidshuttle elektrochemisch verlorenen Schwefels sowie durch die Elektrolytdiffusion innerhalb der monolithischen Porenstruktur, neu adressierten (langkettigen) Schwefelspezies wider.

Dieser Befund untermauert die starke Abhängigkeit der porösen Struktur des SPAN-basierten Energiespeichermaterials und des verwendeten Elektrolyten.

3.6 Graphenoxid additivierte PAN- und SPAN-Monolithe

Die schlechte elektrische Leitfähigkeit von Schwefel/Polymerkompositen ist literaturbekannt und wurde für den SPAN-Kompositen im Bereich von 10^{-4} S/cm beziffert.^[99] Die Gruppe um Nuli et al. zeigte im Jahr 2011 und 2012 eine deutliche Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit von SPAN durch die *in situ* Polymerisation von Acrylnitril auf Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) sowie Graphenoxid-Partikeln.^{[96],[130]} Nach anschließender Zyklisierung zum SPAN-Kompositen konnte die elektrische Leitfähigkeit durch einen geringen Anteil dieser Kohlenstoff basierten Additive signifikant erhöht werden. Dieses Konzept wurde ebenfalls auf PAN-Monolithe übertragen. Die Basis stellten hierbei PAN-Monolithe mit EGDM als Quervernetzer dar. Hierzu wurde die Reaktionslösung zur Darstellung von PAN-Monolithen mit einer geringen Menge Leitruß versetzt.^[131] Die Herausforderung bestand in der Ausgestaltung einer homogen verteilten Kohlenstoffmatrix, auf dessen Oberfläche, der PAN-Monolith *in situ* gebildet werden sollte. In Anlehnung an Nuli et al. wurden Leitruß mit einem Anteil 4 und 8 Gew.-% in der Gesamtlösung verwendet. Die Homogenisierung der Leitruß-haltigen Reaktionslösung wurde mit Hilfe eines Ultraturrax (12000 rpm für 30 min) unter kontinuierlicher Kühlung durchgeführt. Anschließend wurde die Copolymerisation gestartet. Hierbei musste die Kohlenstoffmatrix zwingend bis zum Eintreten eines Viskositätsanstiegs der Reaktionslösung bzw. der Phasenseparation stabil gehalten werden. Vorversuche zeigten dass kommerziell verwendeter Leitruß wie z.B. „carbon black“ zu schneller und stark ausgeprägter Aggregatsbildung neigten. Trotz der Einleitung von Scherkräften durch den Ultraturrax, welche dem Aufbrechen dieser Agglomerate gal-

ten, konnten eine Reagglomeration sowie die Sedimentation dieser Kohlenstoff-Partikel bis zur Phasenseparation nicht verhindert werden (Abbildung 55). Bemerkenswerterweise, konnte jedoch mit Hilfe der Vorversuche festgestellt werden, dass die Einleitung der Scherkräfte in die Reaktionslösung unter Anwesenheit des RAFT-Mediators sowie des Radikalinitiators problemlos, ohne spontan einsetzende Polymerisation, möglich war. Als alternativer Ansatz wurde Graphenoxid (GO) als Kohlenstoffzusatz gewählt. Graphenoxid besitzt aufgrund seiner Sauerstoff-Funktionalitäten einen deutlich polaren Charakter verglichen mit konventionellen Leitrußen.

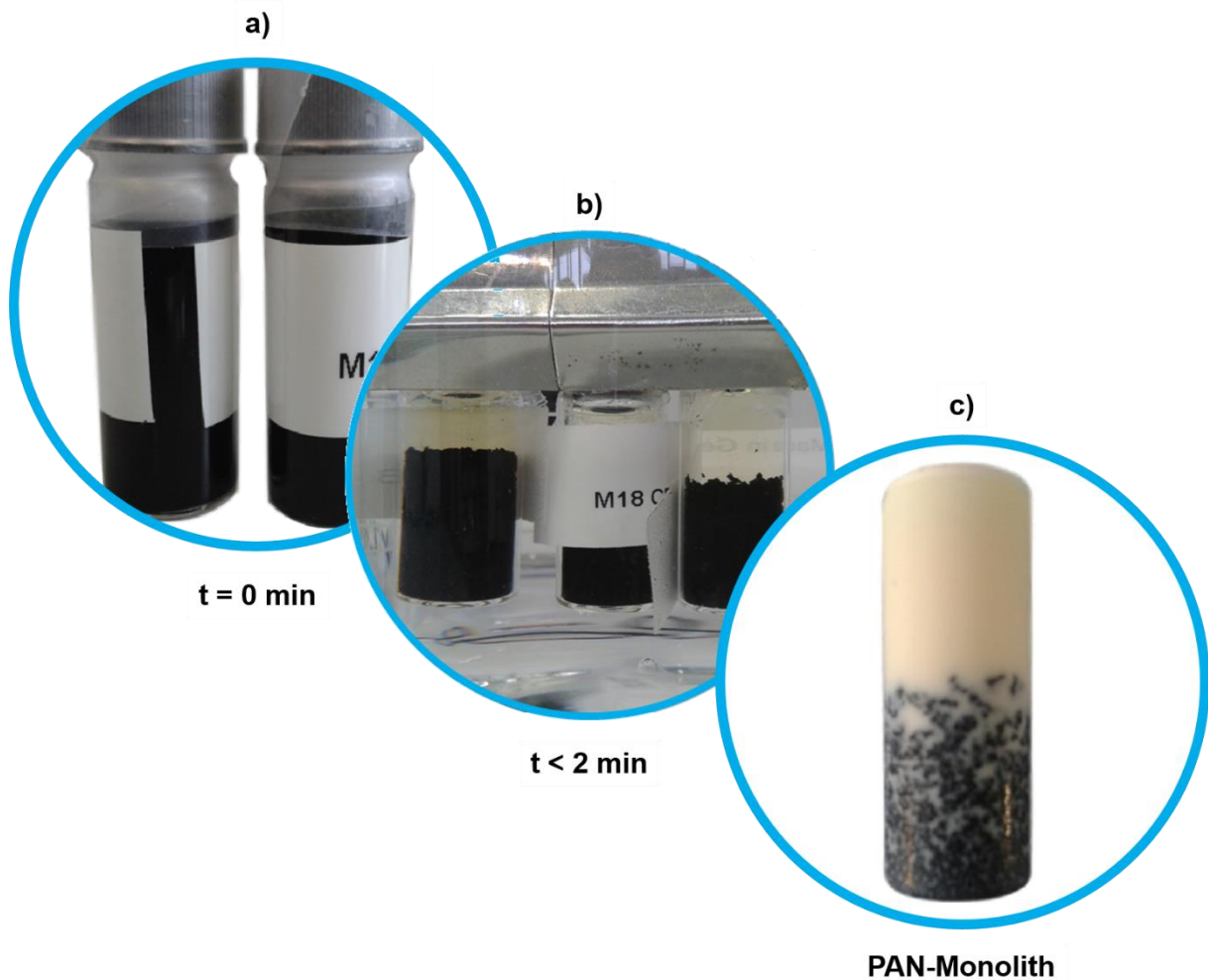


Abbildung 55: Vorversuche zur Additivierung von PAN-Monolithen mit Leitruß a) Dispergierte Reaktionslösung b) Separierte und sedimentierte Leitrußpartikel innerhalb der Reaktionslösung, c) Auspolymerisierter sowie inhomogener Leitruß-PAN-Monolith.

Diese Sauerstoff-Funktionalitäten führen zu einer ausreichenden Kompatibilität der PAN-Reaktionslösung, welche eine Stabilisierung der Dispersion bis zu einem Viskositätsanstieg bzw. der Phasenseparation nach initiiertes Copolymerisation, ermöglicht.

Analog erfolgte die Darstellung von PAN-Monolithen mit Graphenoxid-Zusätzen von 4 und 8 Gew.-%. Abbildung 56 zeigt Graphenoxid (GO) basierte PAN/GO-Monolithe mit 30 und 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

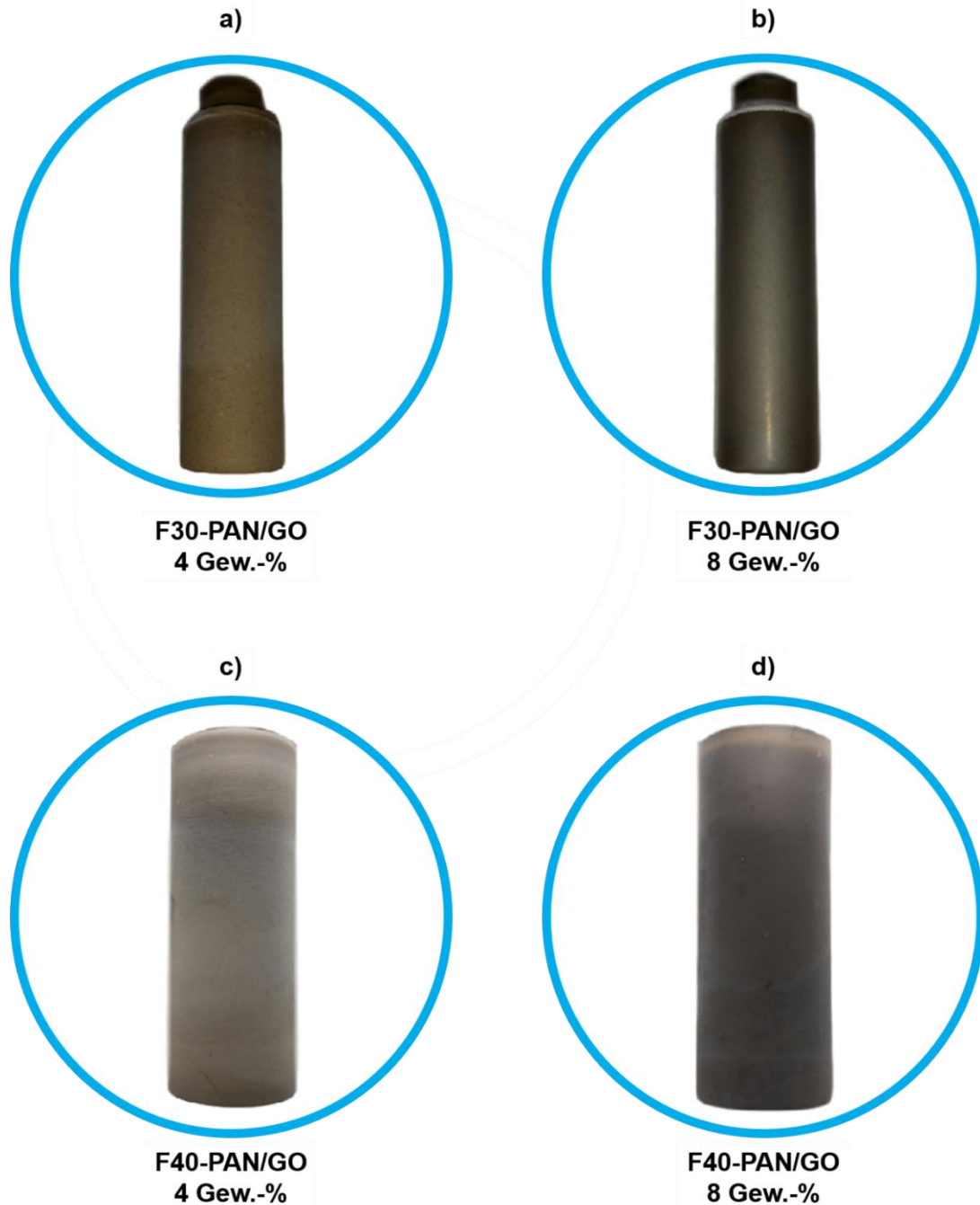


Abbildung 56: PAN-Monolithe mit Graphenoxid-Zusatz. Verschiedene Feststoff- und Graphenoxidanteile.

Hierzu wurden die Graphenoxid-haltigen Reaktionslösungen mit einem Ultraturrax (12000 rpm für 30 min) unter ständiger Kühlung dispergiert. Die erhaltenen Dispersionen wurde anschließend in das Reaktionsgefäß überführt und in einem auf $T = 75\text{ °C}$

vortemperierten Wasserbad über Nacht auspolymerisiert. Auffällig war die verzögerte Phasenseparation, welche verglichen mit den Systemen ohne GO deutlich später (>1h vs. ca. 35 min) eintrat. Nach mehrfachem Spülen sowie Trocknen unter reduziertem Druck, zeigten die Materialien charakteristisches Schrumpf- und Quellverhalten. Interessanterweise, zeigten die Materialien ebenfalls eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^{[132],[133]} Dies machte sich durch eine enorme Steifigkeit der Monolithe, verglichen mit Monolithen ohne GO-Additivierung, bemerkbar. Für die Darstellung von GO/SPAN-Monolithen wurden die GO/PAN-Monolithe in dünne Scheiben (1.5 mm Stärke) geschnitten. Abbildung 57 zeigt die erhaltenen GO/PAN-Monolith-Scheiben.



Abbildung 57: GO/PAN-Monolithe. In Scheiben geschnitten.

3.6.1 Morphologie von GO/PAN-Monolithen

In Analogie zu Nuli et al., stellte das in Kapitel 3.5.5 vorgestellte Konzept eine *in situ* Bildung der monolithischen PAN-Matrix, unter Umhüllung der GO-Partikel mit dem PAN-basiertem Copolymer, dar. Damit bilden die homogen verteilten GO-Partikel eine Comatrix hoher Perkulationsdichte aus. Um dies zu überprüfen wurden REM-Bilder von Bruch- und Oberfläche der GO/PAN-Monolithe angefertigt. Abbildung 58 - 65 zeigt die Morphologie der Monolithe. Die Form der GO-Partikel, welche innerhalb der monolithischen Matrix eingebettet sind, war deutlich zu erkennen. Im Fall der GO/PAN-Monolithen mit 8 Gew.-% GO-Anteil, war die höhere Perkulationsdichte ebenfalls gut zu erkennen. Unter Beachtung der geometrischen Struktur von Mikroglobuli mit und ohne GO, war im Falle der klassischen Monolithe ohne GO, eine sphärische Struktur der Agglomerate zu erkennen (Abbildung 66). Die monolithischen Systeme, welche dagegen in Gegenwart von GO polymerisiert wurden, wiesen die geometrische Struktur der GO-Partikel auf. Dadurch war eine sphärische Geometrie der Mikroglobuli weitestgehend nicht mehr zu erkennen. Charakteristisch und ebenfalls in Analogie zu Nuli et al., zeigte sich die monolithische PAN-Matrix als dünne Schicht bzw. eine Schicht aus sehr kleinen Agglomeraten auf der Oberfläche der GO-Partikel (Abbildung 61-65).

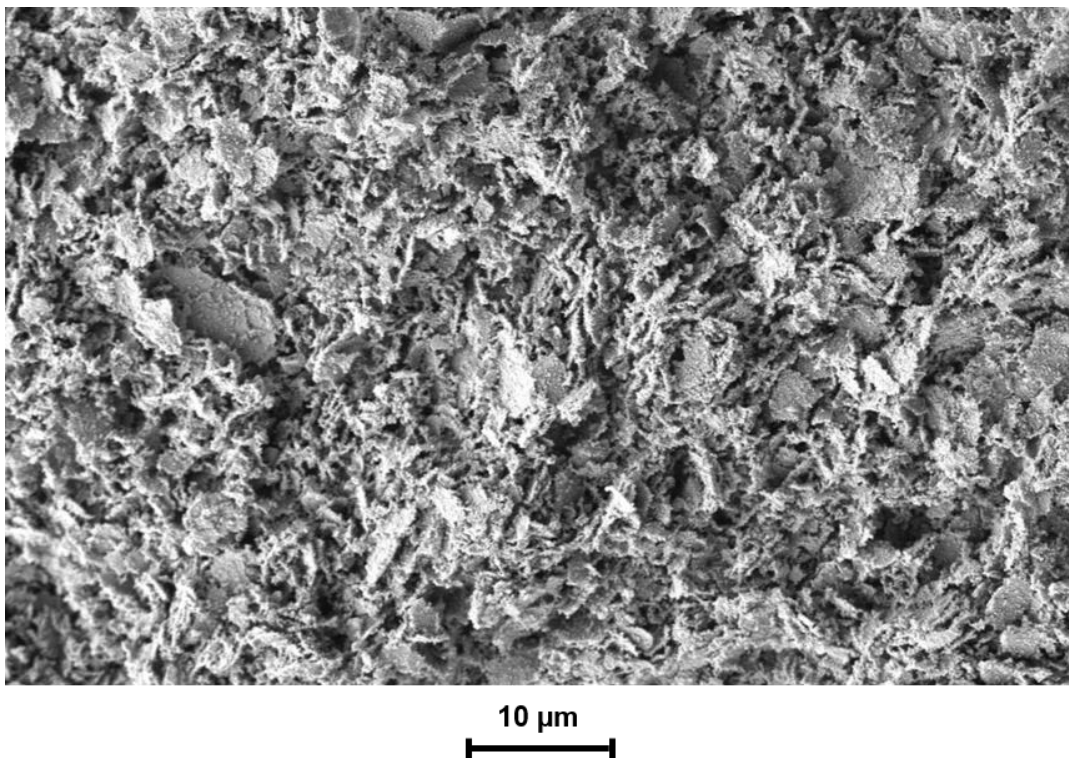
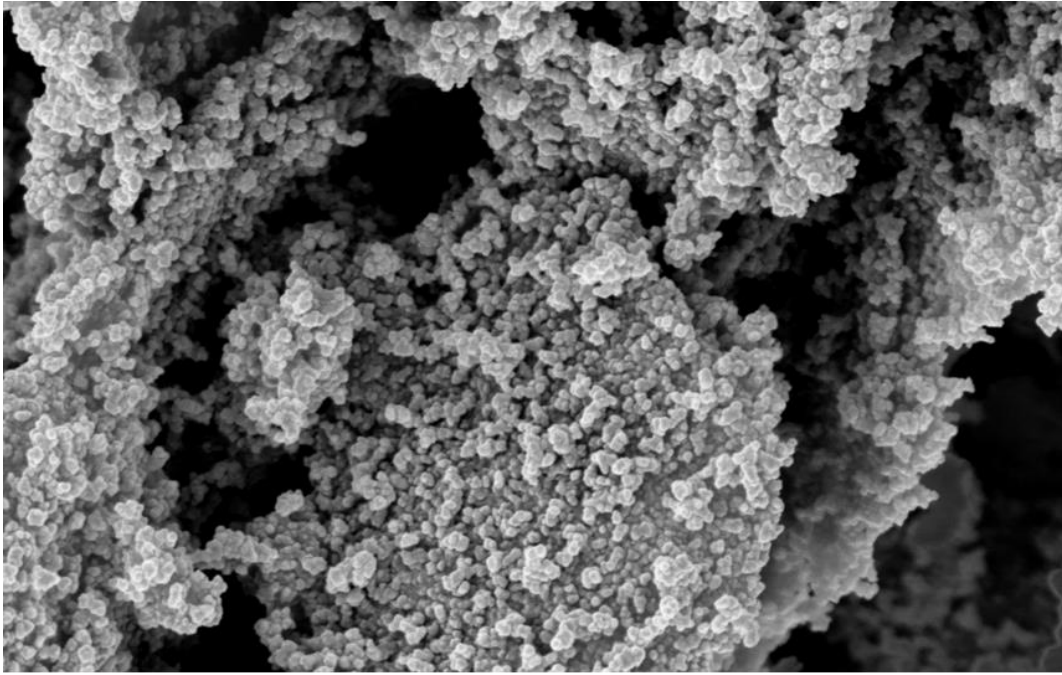
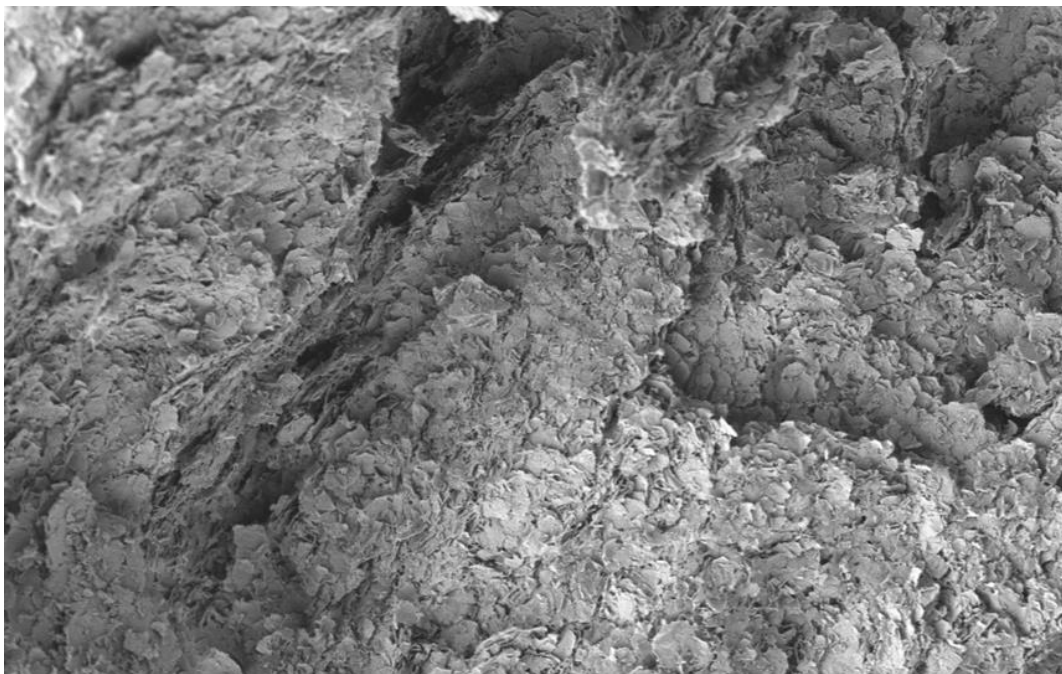


Abbildung 58: GO/PAN-Monolith mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt und 4 Gew.-% GO. Übersicht.



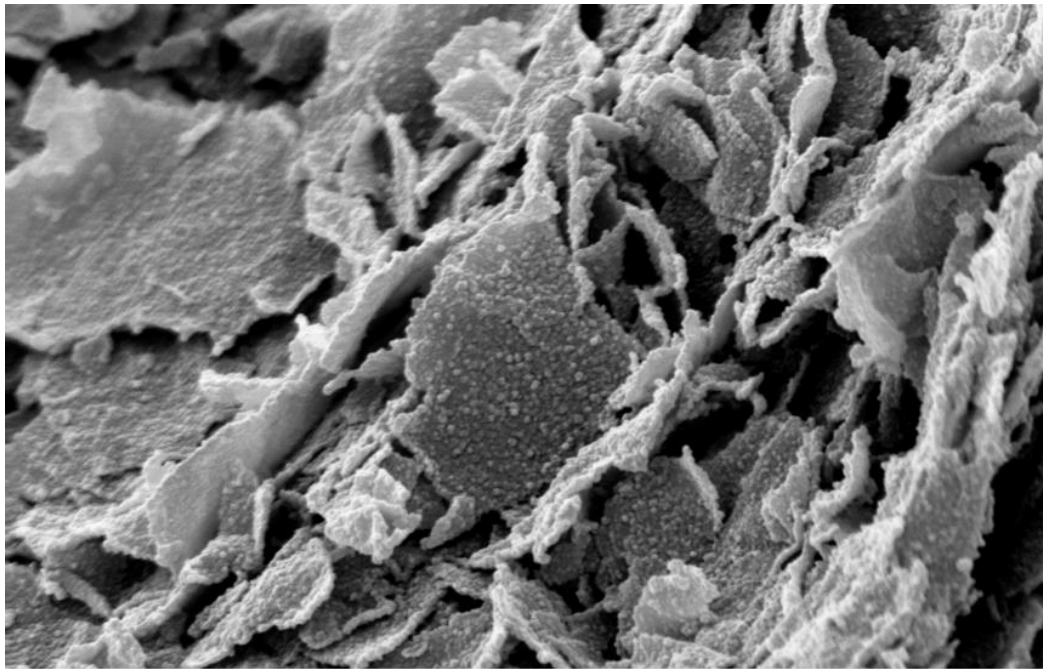
200 nm
┌───┐

Abbildung 59: GO/PAN-Monolith mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt und 4 Gew.-% GO. Partikel.



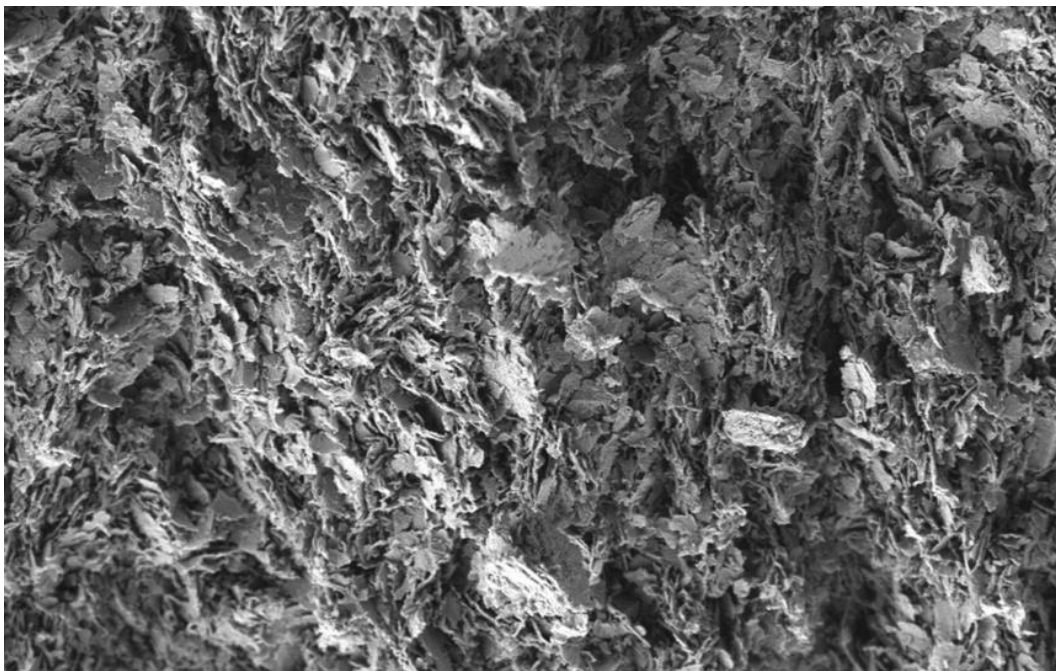
10 µm
┌───┐

Abbildung 60: GO/PAN-Monolith mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt und 8 Gew.-% GO. Übersicht.



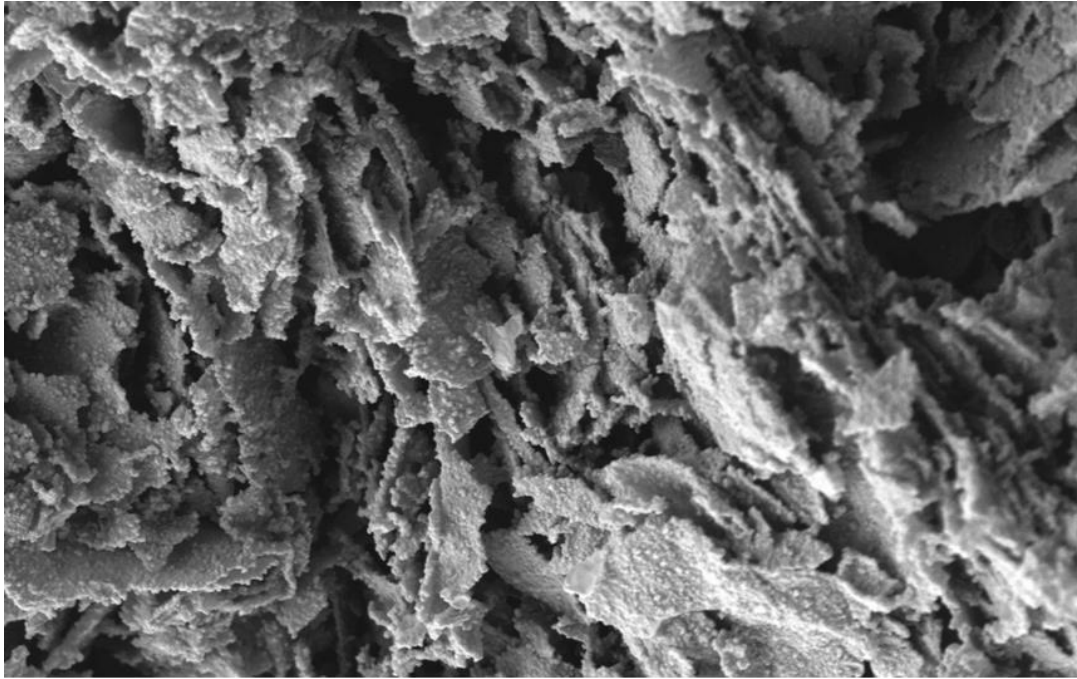
200 nm
┌───┐

Abbildung 61: GO/PAN-Monolith mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt und 8 Gew.-% GO. Partikel.



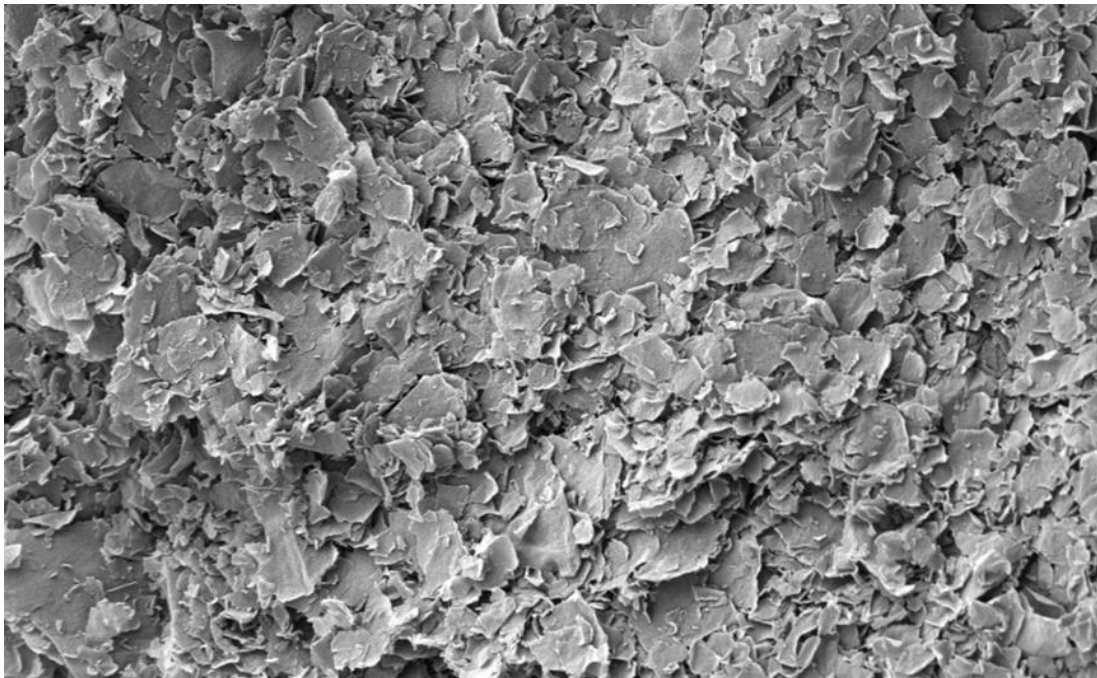
10 µm
┌───┐

Abbildung 62: GO/PAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und 4 Gew.-% GO. Übersicht.



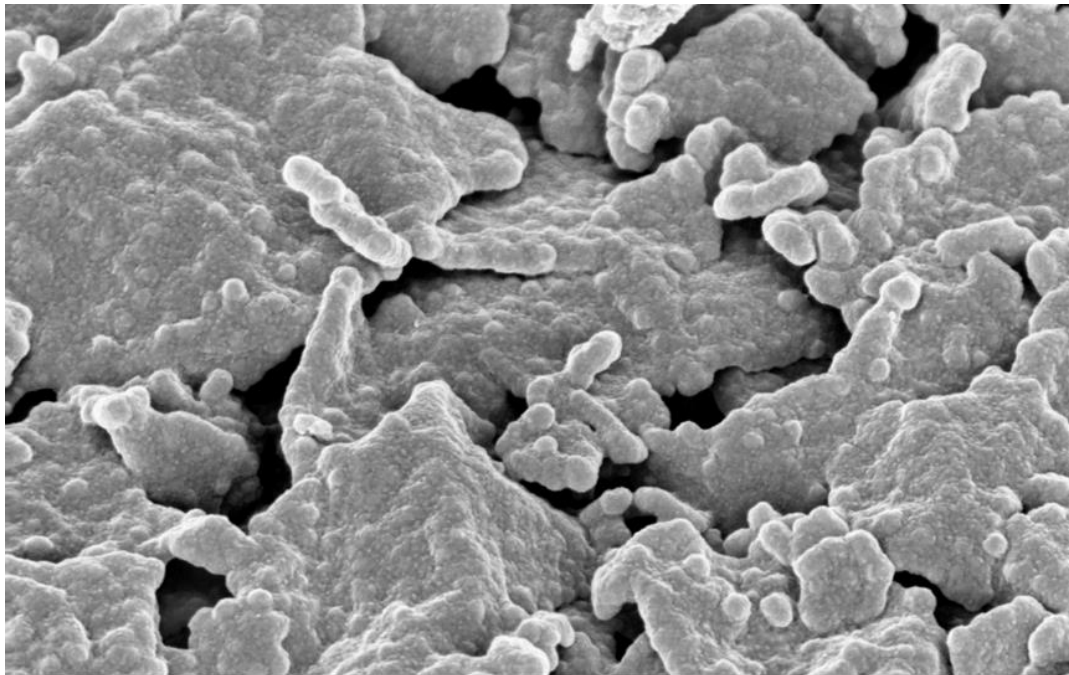
1 μm

Abbildung 63: GO/PAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und 4 Gew.-% GO. Partikel.



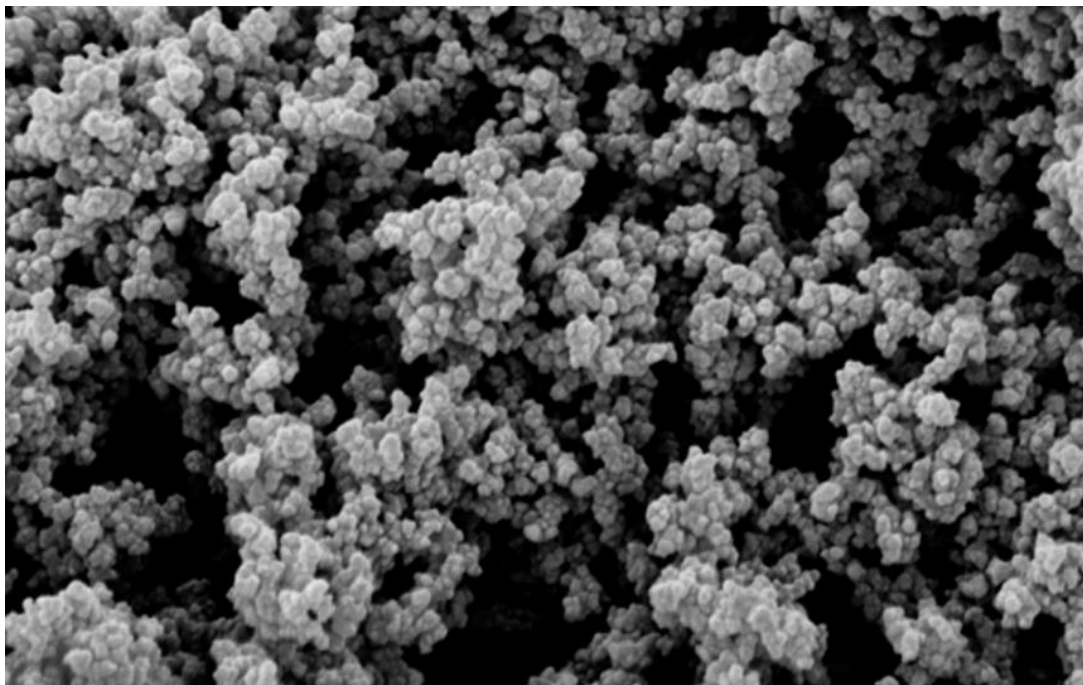
2 μm

Abbildung 64: GO/PAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und 8 Gew.-% GO. Übersicht.



200 nm
┌───┐

Abbildung 65: GO/PAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und 8 Gew.-% GO. Partikel.



200 nm
┌───┐

Abbildung 66: Klassischer Monolith mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt. Sphärische Mikroglobuli.

Weiterhin ließen sich Unterschiede im Totvolumen der Proben erkennen. Insbesondere bei GO/PAN-Monolithen, welche 8 Gew.-% GO enthielten, war das freie Volumen zwischen den monolithischen Agglomeraten gering. Im Vergleich zu klassischen Monolithen, welche grundsätzlich ein weitaus höheres Totvolumen besitzen, war bei den GO/PAN-Monolithen das Totvolumen durch die GO-Partikel aufgefüllt. Insgesamt gestaltete sich die Morphologie der GO/PAN-Monolithe deutlich kompakter. Von Interesse war ebenfalls die Porosität der GO/PAN-Monolithe. Die Einflüsse der GO-Partikel sowie die Unterschiede in der Porosität wurden mit Hilfe von N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode) untersucht. Tabelle 12 zeigt die ermittelten Daten.

Tabelle 12: Porositätsdaten der N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode) von GO/PAN-Monolithen.

Monolith	GO-Anteil [Gew.-%]	σ [m²/g]	dP [nm]	dV [cm³/g]
F30-GO/PAN	4	48	28	0.333
F30-GO/PAN	8	72	30	0.492
F40-GO/PAN	4	30	28	0.214
F40-GO/PAN	8	42	36	0.381

Die Proben mit erhöhtem GO-Anteil zeigten einen Anstieg der spezifischen Oberfläche. Dieser Trend war für beide Systeme (F30-GO/PAN und F40-GO/PAN) zu erkennen. Gemäß den Rasterelektronenbildern, war die monolithische PAN-Matrix auf der Oberfläche der GO-Partikel bzw. der GO-Comatrix ausgebildet. Im Falle der Systeme mit 8 Gew.-% GO-Anteil musste die spezifische Oberfläche der GO-Comatrix im Vergleich zu Systemen mit 4 Gew.-% deutlich größer sein, da die höhere spezifische Oberfläche der GO-Comatrix eine größeren Oberfläche für die Ausbildung der monolithischen PAN-Matrix, bei gleichem Feststoffgehalt, bietet. Vergleicht man hingegen unterschiedliche Feststoffgehalte bei konstanten GO-Anteilen, musste die lokale Monomerkonzentration in Bezug auf ein definiertes Volumenelement zum Zeitpunkt der Phasenseparation erhöht sein. Dies führte wie bereits in Kapitel 3.5.3 ausgeführt zu Systemen mit einer geringeren spezifischen Oberfläche. Dies war für die Systeme

F30-GO/PAN und F40-GO/PAN mit jeweils 4 Gew.-% GO-Anteil sowie für F30-GO/PAN und F40-GO/PAN mit jeweils 8 Gew.-% GO-Anteil der Fall. Untermuert wird dies mit Hilfe der ermittelten durchschnittlichen Porendurchmesser, welcher sich ebenfalls mit steigendem Feststoffgehalt erhöhte. Gleiches galt für das durchschnittliche Porenvolumen. Folglich lässt sich daraus schließen, dass die zugrundeliegende Polymerphysik durch die Ausbildung von PAN-basierten Monolithen in Gegenwart von Graphenoxid nicht beeinflusst wird.

3.6.2 Schwefelinfiltration von GO/PAN-Monolithen und deren Zyklisierung zu GO/SPAN-Monolithen

Die Infiltration der GO/PAN-Monolithe mit elementarem Schwefel erfolgte analog zu Kapitel 3.5.3 mit Hilfe der Schwefeldiffusion in der Schwefelschmelze. Auffällig war der verlängerte Zeithorizont bis die GO/PAN-Monolithe, verglichen mit konventionellen PAN-Monolithen, vollständig mit Schwefel beladen waren (Abbildung 67).



Abbildung 67: GO/PAN-Monolithe in der Schwefelschmelze bei $T = 135\text{ °C}$.

Dieser Befund legte nahe, dass die Kapillarkräfte in GO/PAN-Monolithen deutlich geringer ausgeprägt waren, wodurch die Schwefelinfiltration mehr Zeit in Anspruch nahm. Ursache hierfür liegt in der dicht gepackten Morphologie bzw. dem geringeren Totvolumen. Die darauffolgende gravimetrische Bestimmung der infiltrierten Schwefelmasse ergab 300 Gew.-% ($F = 3$, Mittelwert aus 5 Bestimmungen) in Bezug auf die Masse des ursprünglichen GO/PAN-Monolithen. Um weitere Informationen über die Homogenität der Schwefelinfiltration zu erhalten, wurden ebenfalls Rasterelektronenbilder von den mit elementarem Schwefel beladenen GO/PAN-Monolithen angefertigt.

Abbildung 68 zeigt exemplarisch mit elementarem Schwefel infiltrierte GO/PAN-Monolithen.

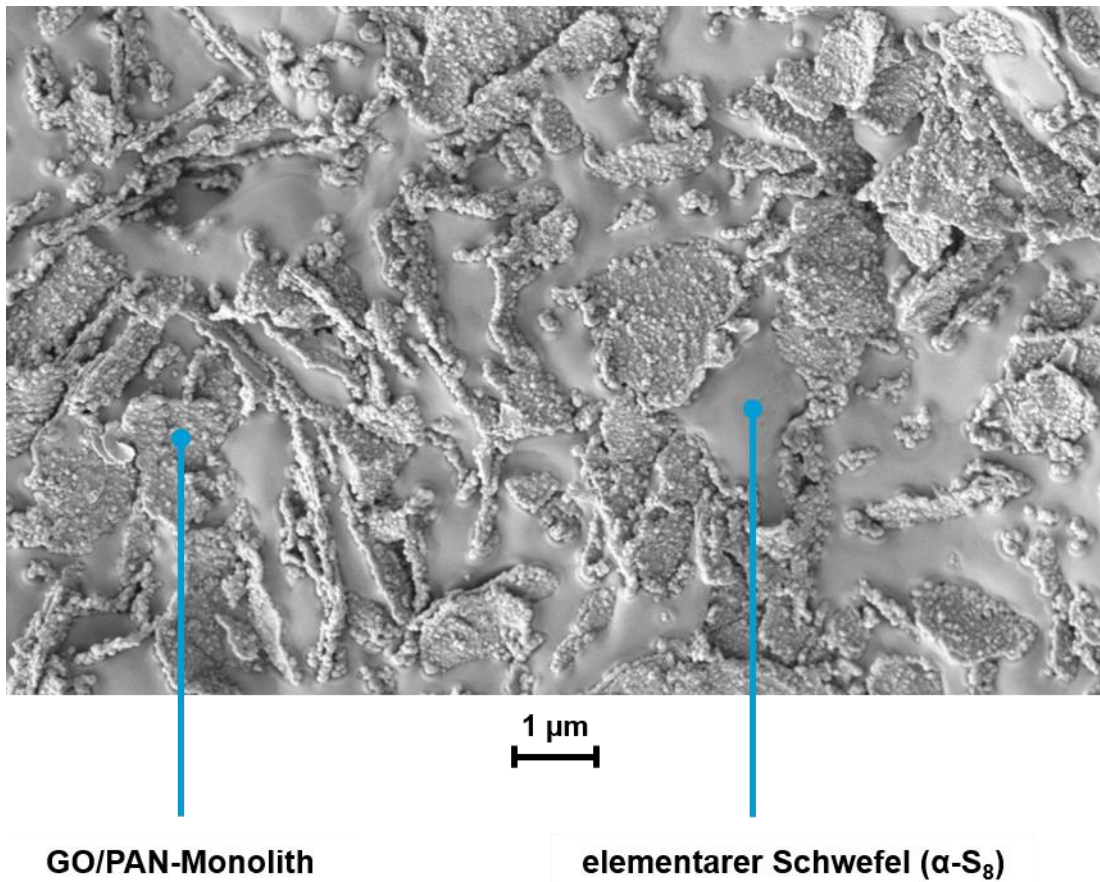


Abbildung 68: GO/PAN Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt und 4 Gew.-% GO sowie mit Schwefel infiltrierte.

Hierbei zeigte sich, wie erwartet und analog zu klassischen PAN-Monolithen ohne GO-Zusatz, dass der elementare Schwefel über die Kapillarkräfte in den Monolithen infiltrierte und das verfügbare Totvolumen vollständig ausfüllt. Des Weiteren wurden die mit Schwefel infiltrierte GO/PAN-Monolithen analog zu klassischen PAN-Monolithen bei $T = 550\text{ °C}$ im Überschuss von Schwefel und unter Schutzgasatmosphäre umgesetzt. Die GO/PAN-Monolithen konnten nach einer Soxhlet-Toluol-Extraktion erhalten werden. Die erfolgreiche Umsetzung zu GO/PAN-Monolithen konnte mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie bestätigt werden. Abbildung 69 zeigt die FT-IR-Spektren von GO/PAN-Monolithen. Der Vergleich der FT-IR-Spektren zeigte die vollständige Umsetzung von GO/PAN-Monolithen zu GO/PAN-Monolithen, da die Nitril-Bande (ca.

2243 cm^{-1} , Referenz GO/PAN-Monolith) in den GO/SPAN-Spektren nicht mehr ersichtlich war. Markant war ebenfalls die Abwesenheit der Carbonyl-Bande (ca. 1725 cm^{-1} , Referenz GO/PAN-Monolith) in den GO/SPAN-Spektren, was auf eine vollständige Eliminierung des EGDM-basierten Quervernetzers deutete.

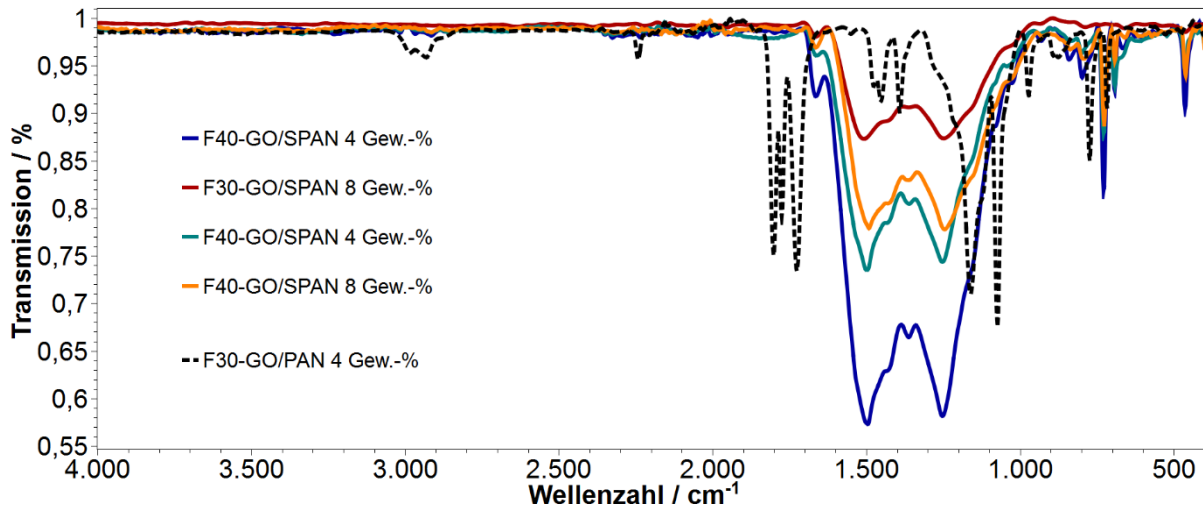


Abbildung 69: FT-IR-Spektren von GO/SPAN-Monolithen.

Die Zyklisierung von PAN zu cPAN innerhalb der GO/PAN-Monolithe zeigte die Bande im Bereich von ca. 1600 – 1200 cm^{-1} (alle GO/SPAN-Spektren), welche der Pyridin-Schwingung zugeordnet werden kann. Im Fingerprint-Bereich waren charakteristische Banden von Schwefelbindungszuständen des GO/SPAN-Kompositen vorhanden. Die Banden im Bereich von ca. 800 – 600 cm^{-1} konnten C-S-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ repräsentiert eine S-S-Streckschwingung. Insgesamt zeigte die Charakterisierung von GO/SPAN-Monolithen via FT-IR-Spektroskopie vergleichbare Schwefelbindungszustände analog zu klassischen SPAN-Monolithen. Damit sind GO/SPAN-Monolithe bzgl. der Schwefelbindungszustände als gleichwertig zu betrachten. Die elementare Zusammensetzung des monolithischen GO/SPAN-Kompositen zeigt Tabelle 13. Alle erhaltenen GO/SPAN-Monolithe zeigten ebenfalls hohe kovalent gebundene Schwefelanteile, welche vergleichbar mit DVB/SPAN-Monolithen sind. Weiterhin wurden die GO/SPAN-Monolithe mit Hilfe von EDX-Mapping untersucht. Abbildung 70 zeigt exemplarisch das Elementmapping eines GO/SPAN-Monolithen sowie eine homogene Elementverteilung entlang der Bruchfläche für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Daraus

lässt sich ableiten, dass die poröse Struktur für die thermische Reaktion mit Schwefel trotz GO-Comatrix, zugänglich ist.

Tabelle 13: Elementare Zusammensetzung von GO/SPAN-Monolithen.

Monolith	GO-Anteil [Gew.-%]	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	S [Gew.-%]
F30-GO/SPAN	4	42.35	1.01	7.72	46.60
F30-GO/SPAN	8	40.49	0.69	7.37	48.28
F40-GO/SPAN	4	40.67	0.82	8.73	48.50
F40-GO/SPAN	8	43.55	1.09	7.54	47.71

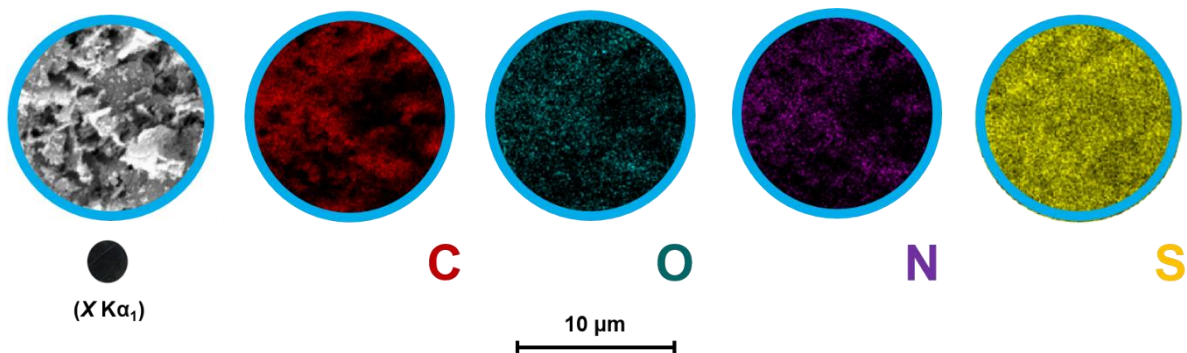


Abbildung 70: EDX-Elementmapping der Bruchfläche eines GO/SPAN-Monolithen. F30-GO/SPAN 4 Gew.-%.

Des Weiteren wurden die Porositätseigenschaften von GO/SPAN-Monolithen mittels N_2 -Adsorptionsmessungen (BET-Methode) untersucht. Tabelle 14 zeigt die erhaltenen Porositätsdaten im Vergleich zu GO/PAN-Monolithen. Die erhaltenen Daten zeigten im Falle der GO/SPAN-Monolithe einen signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche $\gg 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Anstieg der spezifischen Oberfläche ist durch die thermische Eliminierung niedermolekularer Abbauprodukte, welche Mikro- und Makroporosität induzieren, zu erklären. Die ermittelten durchschnittlichen Porendurchmesser beliefen

sich auf 7 - 14 nm. Dabei zeigte das System mit dem höchsten Feststoffgehalt (F40-GO/SPAN 8 Gew.-%) den größten Porendurchmesser sowie die geringste spezifische Oberfläche.

Tabelle 14: Porositätsdaten von GO/SPAN-Monolithen im Vergleich mit ihren GO/PAN-Präkursoren.

Monolith	GO-Anteil [Gew.-%]	σ [m²/g]	dP [nm]	dV [cm³/g]
F30-GO/PAN	4	48	28	0.333
F30-GO/SPAN	4	144	7	0.242
F30-GO/PAN	8	72	30	0.492
F30-GO/SPAN	8	182	8	0.362
F40-GO/PAN	4	30	28	0.214
F40-GO/SPAN	4	203	8	0.400
F40-GO/PAN	8	42	36	0.381
F40-GO/SPAN	8	117	14	0.420

Abbildung 71 zeigt Rasterelektronenbilder der erhaltenen GO/SPAN-Monolithe. Die monolithische Struktur von GO/SPAN-Monolithen war deutlich auf der Oberfläche der GO-Comatrix zu erkennen (Abbildung 71c, 71d). Analog zu SPAN-Monolithen auf EGDM-Basis, waren ebenfalls Defektstrukturen zu erkennen (Abbildung 71a). Diese Defektstrukturen zeigten eine erodierte Oberfläche des SPAN-Polymers auf der Oberfläche der GO-Comatrix (Abbildung 71b). Charakteristische sphärische Mikroglobuli waren in diesem Fall nicht mehr zu erkennen oder zeigten sich nur sehr schwach ausgeprägt. Besonders auffällig war diese Defektstruktur für die Systeme mit 8 Gew.-%

GO-Anteil (Abbildung 72). Eine direkte Korrelation der Materialparameter (Feststoffgehalt, GO-Anteil) mit den Daten aus den N₂-Adsorptionsmessungen gestaltete sich aufgrund der Defektstrukturen schwierig.

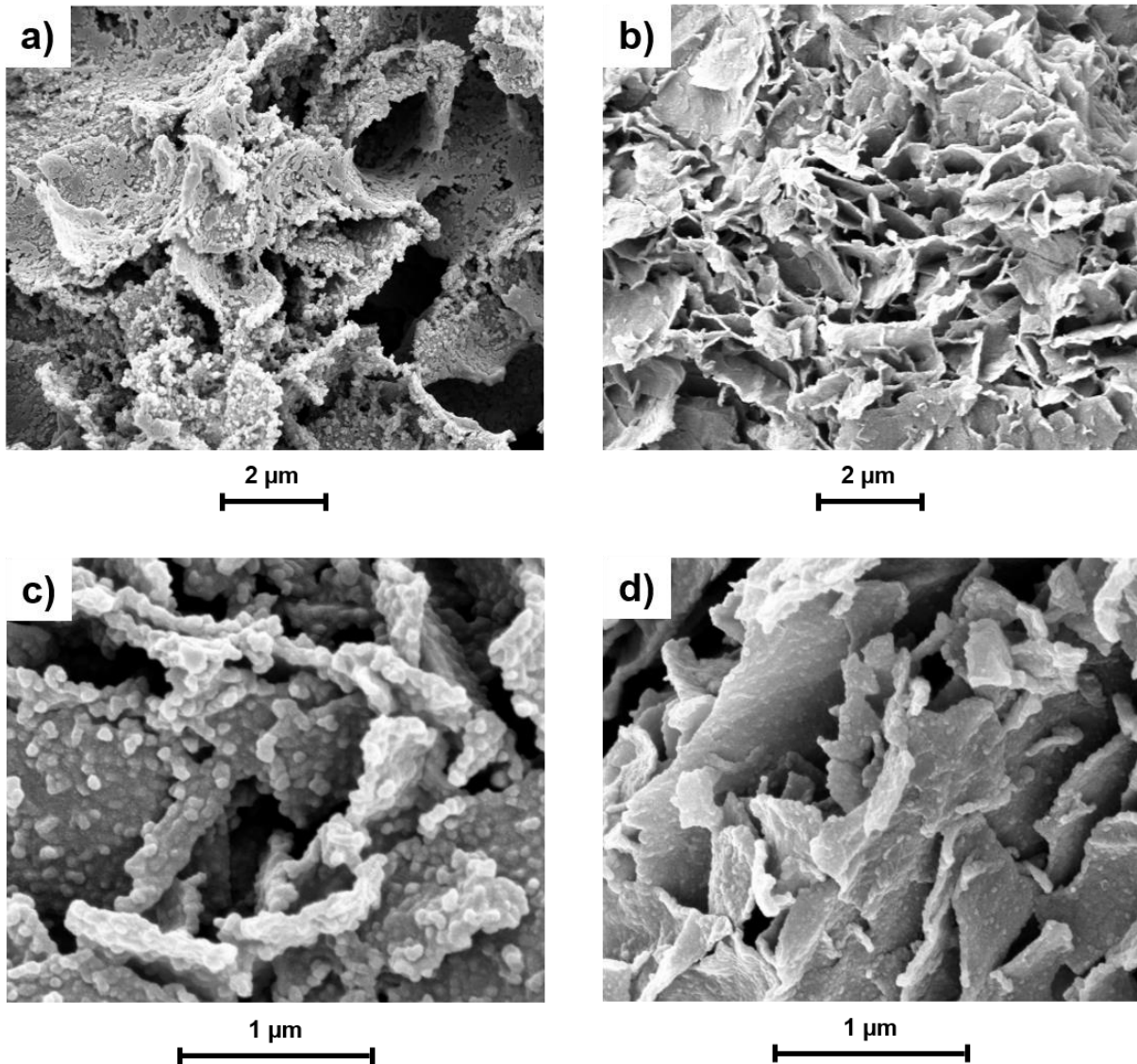


Abbildung 71: Rasterelektronenbilder von GO/SPAN-Monolithen: a) F30-GO/SPAN 4 Gew.-%, b) F30-GO/SPAN 8 Gew.-%, c) F40-GO/SPAN 4 Gew.-%, d) F40-GO/SPAN 8 Gew.-%.

Prinzipiell zeigte sich insofern ein analoger Trend zu den SPAN-Monolithen ohne GO-Zusatz, dass bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel die monolithische Struktur erhalten blieb und dies zu einem signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche führte. Die zuvor diskutierte thermische Stabilität des Quervernetzers im GO/PAN-Präkursor ist demnach stark gewichtet, da die Ausbildung der monolithischen PAN-Matrix als dünne Polymerschicht auf der Oberfläche der GO-Partikel erfolgte (Abbildung 73).

Ein Lösungsansatz könnte die Darstellung von GO/SPAN-Monolithen mit einem Feststoffgehalt > 40 Gew.-% bei konstantem GO-Anteil sein. Dies würde dazu führen, dass die SPAN-Polymerschicht deutlich dicker, als direkte Konsequenz der erhöhten lokalen Monomerkonzentration, ausgebildet wird.

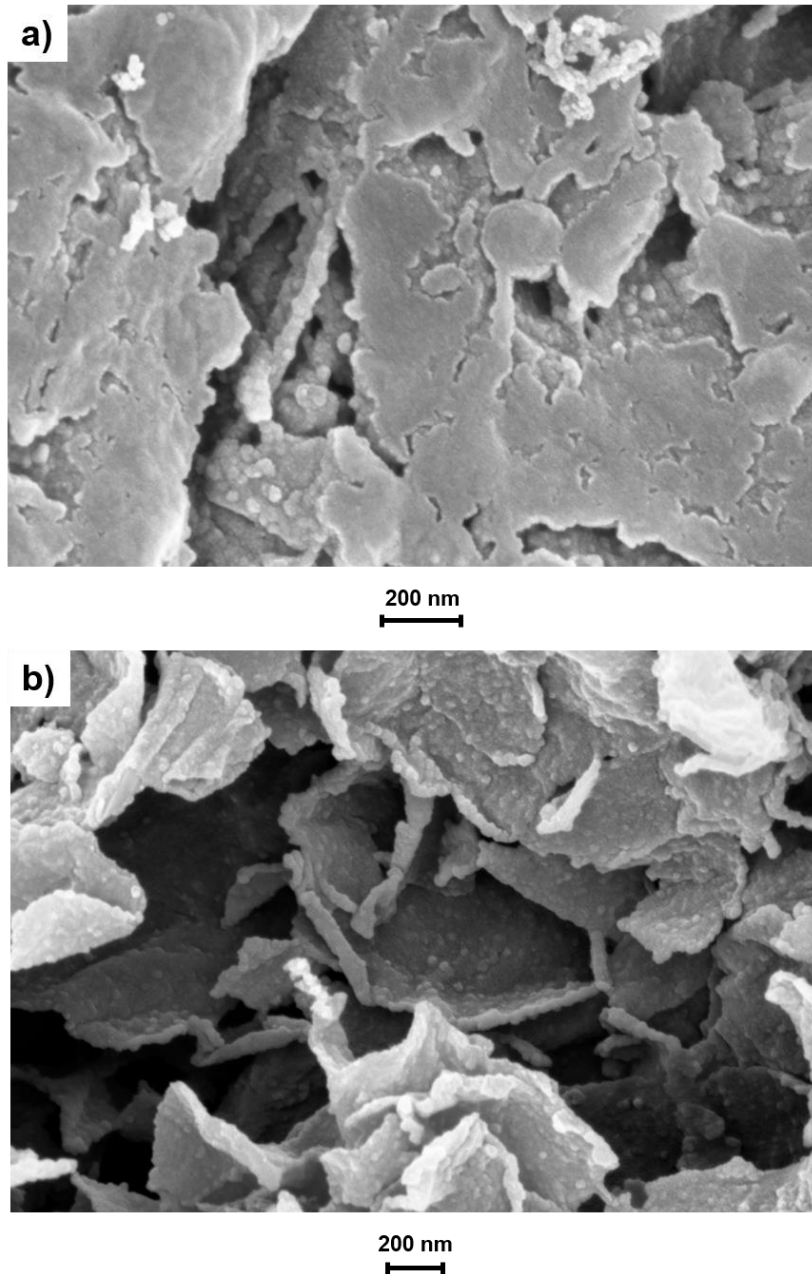


Abbildung 72: Defektstrukturen von GO/SPAN-Monolithen: a) erodierte SPAN-Mikroglobuli bei F30-GO/SPAN 8 Gew.-%, b) schwach ausgeprägte Mikroglobuli bei F40-GO/SPAN 8 Gew.-%.

Da aber während der Polymerisation ein nicht unerheblicher Anteil an GO-Partikeln präsent ist, wäre ein Verglasen des GO/PAN-Monolithen sehr wahrscheinlich oder das

resultierende Totvolumen so gering, dass wie in Kapitel 3.4.1. gezeigt, elektrochemisch vorteilhafte, konzentrierte und viskose Elektrolyte den resultierenden GO/SPAN-Monolithen nicht mehr passieren bzw. infiltrieren könnten. Eine schlechte Schwefel- ausbeute (geringe Entladekapazität) sowie eine gehemmte Stromratenfähigkeit wären die Folge. Abbildung 74 zeigt die dichte monolithische Morphologie am Beispiel des Monolithen F30-GO/SPAN 8 Gew.-%.

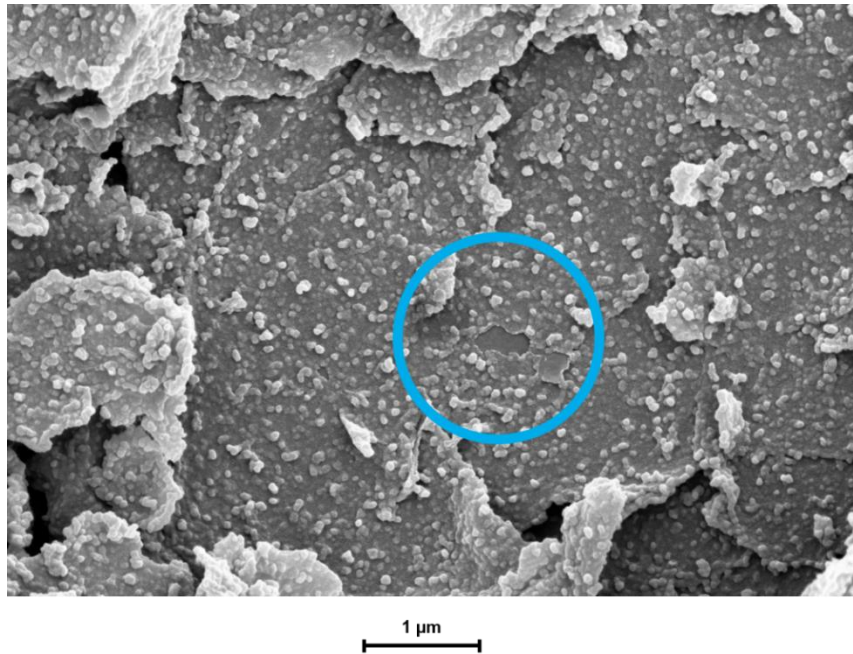


Abbildung 73: SPAN-Polymer auf GO-Partikel am Beispiel von F40-GO/SPAN 4 Gew.-%.

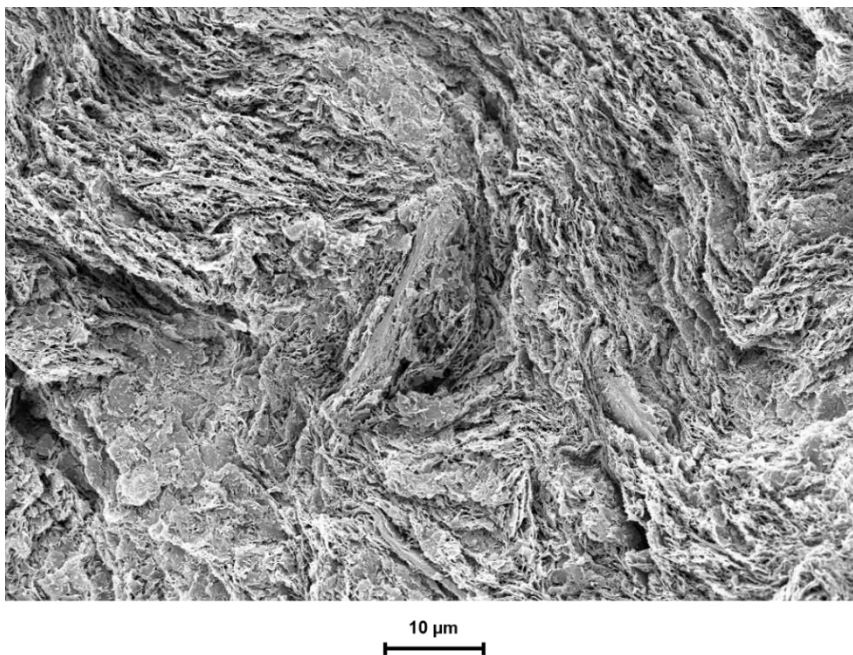


Abbildung 74: Dicht gepackter GO/SPAN-Monolith. F30-GO/SPAN 8 Gew.-%.

3.6.3 Elektrochemische Charakterisierung von GO/SPAN-Monolithen

Die elektrochemische Charakterisierung der GO/SPAN-Monolithe erfolgte als freistehendes Kathodenkonzept. Hierzu wurden die GO/SPAN-Monolithe vor dem Einbau in die Testzellen mit Elektrolyt **6** infiltriert. Des Weiteren wurden die mit Elektrolyt infiltrierten GO/SPAN-Monolithe direkt kontaktiert. Als Kathode diente die Probe F40-GO/SPAN 4 Gew.-%. Im Anschluss wurde versucht ein CV mit einer Scanrate von 0.05 mV/s und vorgelagerter CC/CV-Ladung bei 0.1C aufzunehmen. Zu Beginn der CC/CV-Ladung wurde ein stark ausgeprägter Spannungsabfall beobachtet, welcher zur sofortigen Beendigung des Tests führte. Dieser Spannungsabfall ist bedingt durch einen hohen Übergangswiderstand zwischen GO/SPAN-Monolith und dem Kontaktstempel der Zelle.

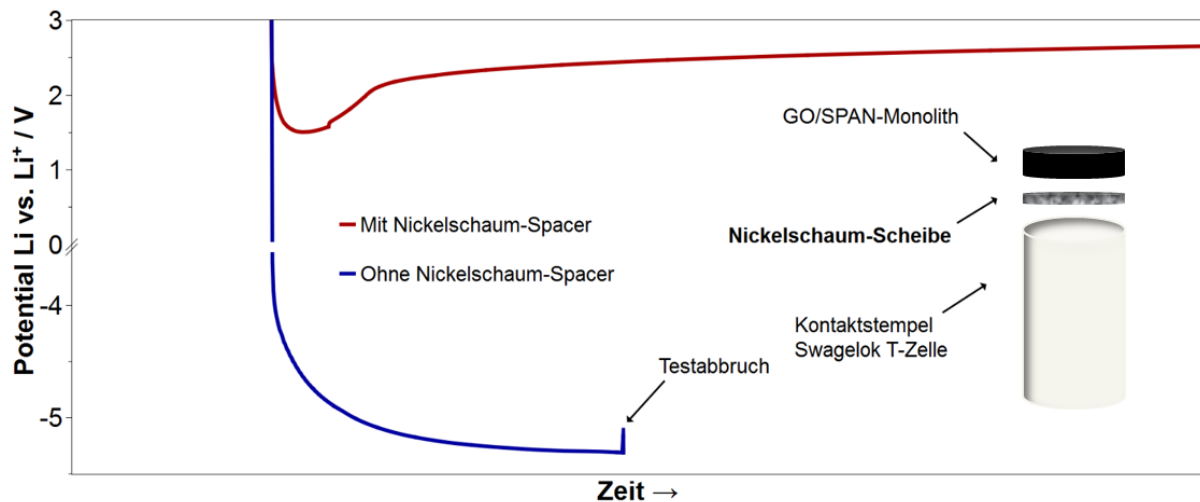


Abbildung 75: Spannungsabfall zu Testbeginn. Kathode F40-GO/SPAN 4 Gew.-%.
3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1)

Um eine ausreichende Kontaktierung und einen geringen Übergangswiderstand zu gewährleisten, wurde eine Testzelle aufgebaut, bei der eine Nickelschaum-Scheibe zwischen Kontaktstempel und GO/SPAN-Monolith platziert, sowie ein GO/SPAN-Monolith mit 8 Gew.-% GO-Anteil (F30-GO/SPAN 8 Gew.-%) verwendet, wurde. Durch das finale Verpressen der Kontaktstempel (Anode/Kathode) konnte ein homogener Druck auf den GO/SPAN-Monolithen ausgeübt werden, wodurch der GO/SPAN-Monolith dicht an die Nickelschaum-Scheibe gepresst wurde (Abbildung 75). Jegliche Un-

ebenheiten des GO/SPAN-Monolithen konnten dadurch ausgeglichen werden. Ein anschließender Neustart des Versuchs zeigte einen deutlich reduzierten Spannungsabfall, welcher nicht zum Abbruch bei der vorgelagerten CC-CV-Ladung führte. Jedoch war die CC-CV-Ladung mit einer C-Rate von 0.1C nicht möglich. Abbildung 76 zeigt das erhaltene CV. Die CV-Zyklen zeigten jeweils ein Reduktionssignal mit einem definierten Strommaximum bei 2.35 V. Ein weiteres jedoch breites Reduktionssignal im Bereich von 2.2 V bis 1.80 V mit lokalem Strommaximum, konnte ebenfalls beobachtet werden. Die im Reduktionsbereich bei 2.35 V und 1.80 V ersichtlichen Strommaxima waren bei allen CV-Zyklen ersichtlich, was auf eine reversible Bildung beider Schwefelspezies schließen lässt. Im Oxidationsbereich waren ebenfalls zwei lokal definierte Strommaxima bei ca. 2.25 V und 2.45 V zu erkennen. Hierbei zeigte das Signal bei ca. 2.45 V einen zyklischen Abfall des Strommaximums. Die Potentiallage des Signals entspricht der Bildung langkettiger Schwefelfragmente im GO/SPAN-Monolith. Der Abfall der Stromspitze deutete auf einen Verlust dieser Schwefelspezies hin, die durch einen Poolsulfidshuttle bedingt sein kann. Das Strommaximum bei 2.25 V hingegen gestaltete sich in den CV-Zyklen als konstant. Die dabei gebildete Schwefelspezies muss somit kurzketziger sowie unlöslicher im Elektrolyten sein. Eine oxidative Reintegration in den GO/SPAN-Monolithen war in diesem Fall möglich, da durch die eingeschränkte Mobilität der Polysulfide, diese im GO/SPAN-Monolithen verblieben.

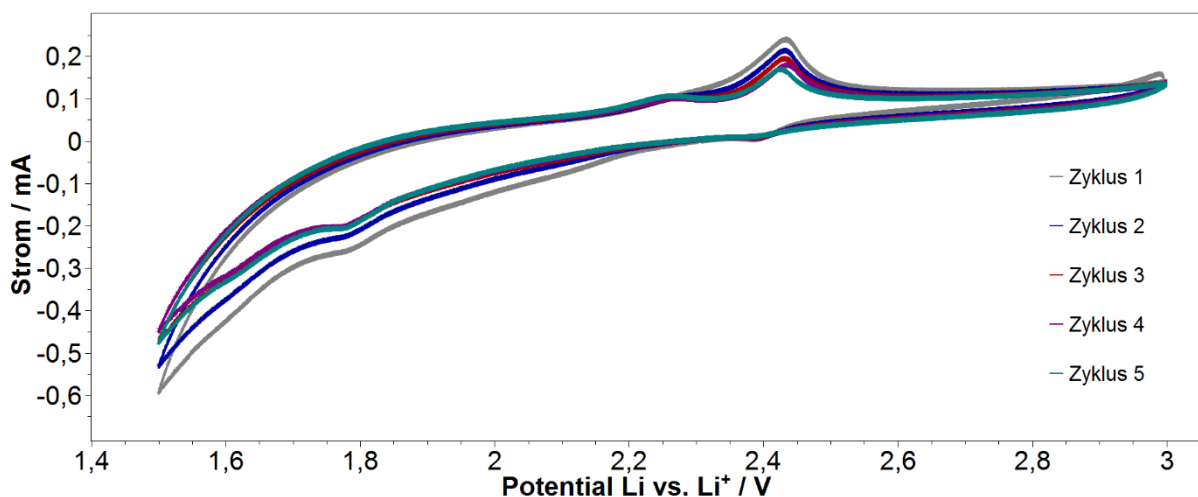


Abbildung 76: CV von F30-GO/SPAN 8 Gew.-%. Scanrate 0.05 mV/s. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Grundsätzlich zeigte das erhaltene CV ein ähnliches elektrochemisches Verhalten der GO/SPAN-Monolithe im Vergleich zu konventionellen SPAN-Monolithen. Dies untermauert die Potentiallage der Reduktions- und Oxidationssignale. Ebenfalls wurden Entlade- und Ladeversuche mit einer Stromrate von 0.01C durchgeführt. Abbildung 77 zeigt die Zyklenfestigkeit der GO-SPAN-Monolithe. Für die Probe mit 4 Gew.-% GO-Anteil war ein deutlich höheres Kapazitätsniveau ersichtlich, da diese Systeme ein größeres Totvolumen besitzen, was zu einer verbesserten Elektrolyt-Diffusion innerhalb der monolithischen Morphologie und damit zu einer höheren Schwefelausbeute führte.

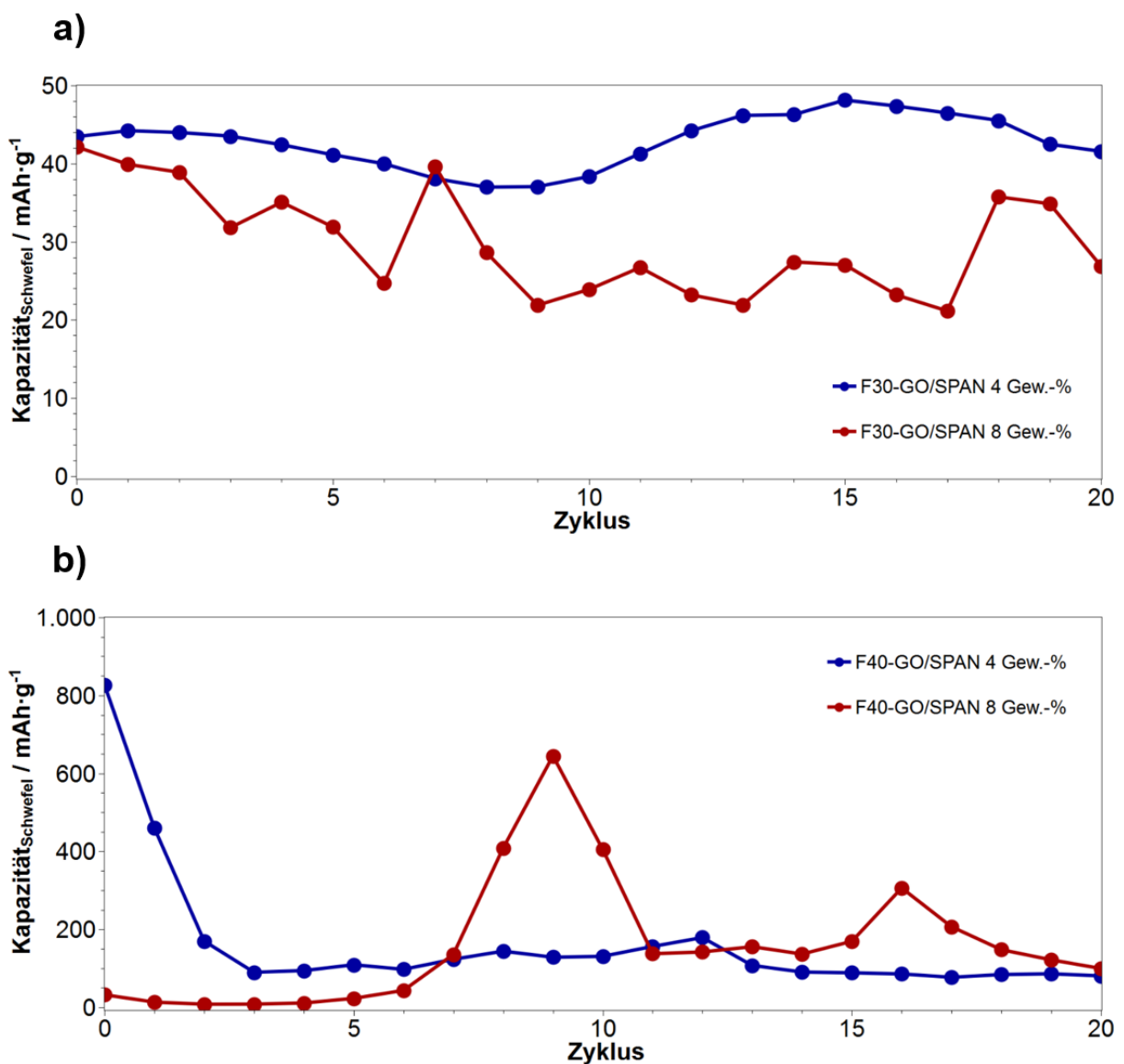


Abbildung 77: Zyklenfestigkeit von GO/SPAN-Monolithen bei einer Stromrate von 0.01C, a) F30-GO/SPAN, b) F40-GO/SPAN. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Auffällig war die Initialentladung für das System F40-GO/SPAN 4 Gew.-%. Hier konnte eine Kapazität von ca. 825 mAh/g_{Schwefel} entladen werden. Dies spricht für eine gute elektrochemische Erreichbarkeit des Schwefels innerhalb der GO/SPAN-Monolithe. Im Vergleich war bei F40-GO/SPAN 8 Gew.-% ein kontinuierlicher Anstieg der Entladekapazität bis zum neunten Entladezyklus mit einer entladbaren Maximalkapazität von ca. 635 mAh/g_{Schwefel} zu beobachten. Aufgrund des hohen GO-Anteils war die elektrochemische Erreichbarkeit des Schwefels in diesem System eingeschränkt. Eine Erhöhung der Entladekapazität erfolgte über die kontinuierliche Diffusion des verwendeten Elektrolyten in die monolithische Porenstruktur. Des Weiteren führte die elektrochemische Erreichbarkeit über den Elektrolyten zu einem verstärkten Lösen des am GO/SPAN-Monolithen kovalent gebundenen Schwefels, aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Systeme. Dies war am schnellen Kapazitätsabfall ersichtlich. Ursache hierfür kann ein Polysulfidshuttle gewesen sein. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das erreichbare Kapazitätsniveau bei GO/SPAN-Monolithen im Vergleich zu konventionellen SPAN-Monolithen signifikant höher war. Dies ist durch eine höhere Packungsdichte bzw. einen höheren Feststoffanteil zu begründen. Im Falle der GO/SPAN-Monolithe mit 30 Gew.-% Feststoffanteil war das Kapazitätsniveau vergleichsweise gering.

3.6.4 GO/PAN-Monolithe mit Divinylbenzol (DVB) als Quervernetzer

Die bisher aufgezeigten elektrochemischen Eigenschaften von SPAN-Monolithen waren stark von ihrer Morphologie abhängig, da die Packungsdichte der Systeme einen wesentlichen Einfluss auf den Übergangs- und Innenwiderstand, aber auch auf die Diffusionseigenschaften des Elektrolyten innerhalb der SPAN-Monolithe haben. Um eine hohe Packungsdichte der Systeme nach der thermischen Umsetzung mit elementarem Schwefel bei $T = 550\text{ °C}$ sicher zu stellen, wurde versucht GO/SPAN-Monolithe mit Divinylbenzol als Quervernetzer darzustellen. Die Darstellung erfolgte analog zu Kapitel 3.6. Interessanterweise konnten keine GO/PAN-Monolithe mit Divinylbenzol als Quervernetzer erhalten werden. Vermutlich erfolgte eine frühzeitige Terminierung der RAFT-Copolymerisation, da trotz Polymerisation über Nacht, keine Phasenseparation auftrat. Deswegen wurde kontinuierlich die Stöchiometrie des Radikalinitiators sowie des RAFT-Mediators erhöht. Tabelle 15 zeigt die untersuchten Stöchiometrien für die RAFT-Copolymerisation von Acrylnitril und Divinylbenzol in Gegenwart von Graphenoxid. Dabei wurde die Stöchiometrie bis um den Faktor 5

erhöht. Darüber hinaus, wurde eine freie radikalische Copolymerisation initiiert (Tabelle 15, Versuch 2). In allen Fällen konnte keine Phasenseparation der Systeme erreicht werden. Dies war ebenfalls für die freie radikalische Copolymerisation der Fall. Zu beobachten war lediglich ein Anstieg der Viskosität der Systeme mit steigender Initiatorstöchiometrie. Die erhaltenen Ergebnisse legen damit eine Inkompatibilität der RAFT-Addukte in Gegenwart von Graphenoxid nahe. Dies kann an einer Terminierung der RAFT-Addukte durch das Graphenoxid liegen, da möglicherweise das Graphenoxid als Radikalfänger wirkte. Die Verwendung anderer RAFT-Mediatoren könnte zielführend sein, jedoch wurde dieser Optimierungspfad im Rahmen dieser Dissertation nicht betrachtet.^[134] Im Vergleich war die RAFT-Copolymerisation von EGDM in Gegenwart von Graphenoxid, jedoch mit deutlich zeitlich verzögerter Phasenseparation, möglich. Dies lässt den Rückschluss zu, dass auch bei EGDM-basierenden System in Gegenwart von Graphenoxid, Terminierungsreaktionen stärker ausgeprägt waren.

Tabelle 15: Untersuchte Stöchiometrie des Radikalinitiators sowie des RAFT-Mediators für die Copolymerisation von Acrylnitril und Divinylbenzol in Gegenwart von Graphenoxid.

Versuch	Acrylnitril [mg]	Divinylbenzol [mg]	Ethylencarbonat [mg]	Ethanol [mg]	CPDT [mg]	AIBN [mg]
1	1292	792	521	2606	21	4
2	1292	792	521	2606	-	4
3	1292	792	521	2606	42	8
4	1292	792	521	2606	63	12
5	1292	792	521	2606	105	20

Um den exakten Umsatz von Divinylbenzol während der Copolymerisation von Acrylnitril in Gegenwart von Graphenoxid zu bestimmen, wurde eine Copolymerisationskinetik mittels $^1\text{H-NMR}$ vermessen. Dabei wurde eine 0-Probe bestimmt und die Copolymerisation über Nacht gestartet. Die aus dem Experiment gewonnenen Erkenntnisse, zeigten einen Umsatz von 2 % Acrylnitril und 5 % Divinylbenzol. Folglich waren die Divinylbenzol/RAFT-Addukte in Gegenwart von Graphenoxid nicht stabil.

3.7 Dicht gepackte GO/PAN-Monolithe

Alle bisher diskutierten SPAN-Monolithe beruhten auf Systemen mit geringer Packungsdichte. Hierbei wurden Systeme mit 30 bzw. 40 Gew.-% Feststoffgehalt dargestellt sowie bzgl. ihrer porösen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung zeigte einen Zusammenhang zwischen der monolithischen Morphologie und dem elektrischen Verhalten in den Testzellen. Die daraus abgeleiteten Lösungsansätze betrachteten einen optimierten Massenerhalt durch Verwendung von Divinylbenzol als thermisch stabilen Quervernetzer sowie die *in situ* Polymerisation von PAN-Monolithen in Gegenwart einer Graphenoxid-basierten Comatrix. Beide Ansätze dienten dem Erhalt der Perkolationsdichte sowie der Erniedrigung des Innenwiderstands von SPAN-Monolithen. Da die RAFT-Copolymerisation eines PAN/DVB-Systems in Gegenwart einer elektrisch leitfähigen Comatrix nicht erfolgreich war, wurde im Folgenden versucht die Packungsdichte von PAN-basierten Monolithen signifikant zu erhöhen. Hierbei wurde Ethylenglycoldimethacrylat (EGDM) als Quervernetzer verwendet, da die Kompatibilität einer RAFT-Copolymerisation in Gegenwart einer elektrisch leitfähigen Comatrix bereits gezeigt werden konnte.

3.7.1 GO/PAN-Monolithe mit einem Feststoffanteil ≥ 60 Gew.-%

Wie bereits in Kapitel 3.5.2 gezeigt, konnten durch die Verwendung von Isopropanol (iPrOH) als Porogen sowie einem erhöhten Quervernetzer-Äquivalent, PAN-Monolithe mit einem Feststoffgehalt von 60 Gew.-% dargestellt werden. Dies konnte durch Experimente mit einem verwendeten Quervernetzer-Anteil von 250 äquiv. gezeigt werden. Eine definierte Phasenseparation konnte mit diesem verwendeten Quervernetzer-Anteil nicht erreicht werden. Als Konsequenz wurde die Phasenseparation durch eine Erhöhung des Quervernetzer-Anteils auf 350 äquiv. früher induziert, sodass die Monolithe nicht mehr verglasten. Basierend auf diesem Befund wurde versucht, PAN-Monolithe mit einem Feststoffgehalt von bis zu 80 Gew.-% darzustellen. Tabelle 16

zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Systeme. Dabei zeigte sich eine Darstellungsgrenze von 80 Gew.-% Feststoffgehalt. PAN-Monolithe mit diesem hohen Feststoffgehalt zeigten weiterhin keine Phasenseparation und verglasten. PAN-Monolithe mit einem Feststoffgehalt < 80 Gew.-% zeigten erwartungsgemäß sehr gute mechanische Eigenschaften sowie eine homogene Phasenseparation entlang der gesamten Bruchfläche der Probe (Abbildung 78). Es folgte die Charakterisierung der Porosität via N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode). Tabelle 17 zeigt die Porositätsdaten der dicht gepackten PAN-Monolithe.

Tabelle 16: Zusammensetzung von dicht gepackten PAN-Monolithen.

Monolith	Äquivalent Quervernetzer	Acrylnitril	EGDM	iPrOH	Phasenseparation
F60-350	350	2584 mg 30 Gew.-%	3379 mg 30 Gew.-%	3976 mg 40 Gew.-%	✓
F70-350	350	2584 mg 35 Gew.-%	3379 mg 35 Gew.-%	2556 mg 30 Gew.-%	✓
F80-350	350	2584 mg 40 Gew.-%	3379 mg 40 Gew.-%	1491 mg 20 Gew.-%	✗

Tabelle 17: N₂-Adsorptionsdaten von dicht gepackten PAN-Monolithen.

Monolith	Äquivalent Quervernetzer	σ [m ² ·g ⁻¹]	dP [nm]	dV [cm ³ ·g ⁻¹]
F60-350	350	103	25	0.642
F70-350	350	116	10	0.427

Auffällig waren der Anstieg der spezifischen Oberfläche sowie der abfallende durchschnittliche Porendurchmesser der dicht gepackten PAN-Monolithe mit zunehmendem

Feststoffgehalt. Eine Erklärung für diesen Trend ist der zunehmend schlechtere Wärmeaustrag aus dem System während der Copolymerisation. Durch den erhöhten Quervernetzeranteil stieg durch die schnellere Polymerisationskinetik der Quervernetzungsgrad, weswegen ebenfalls die Viskosität der Reaktionslösung schneller anstieg. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Temperatur innerhalb der Probe, was wiederum den Zerfall des Radikalinitiators begünstigt.



Abbildung 78: PAN-basierter Monolith mit 70 Gew.-% Feststoffanteil. Homogen phasensepariert.

Als Konsequenz erhöhte sich ebenfalls die Anzahl der propagierenden Polymerketten, was letztendlich zu einer Vielzahl an wachsenden Mikroglobuli und damit zu kleinen Porendurchmessern und hohen spezifischen Oberflächen führt. Das durchschnittliche Porenvolumen folgte diesem Trend umgekehrt proportional. Hierbei sank das durchschnittliche Porenvolumen mit steigendem Feststoffgehalt. Auch dieser Trend ist stimmig, da das verfügbare Totvolumen mit steigendem Feststoffgehalt sinken muss. Abbildung 79 zeigt im Vergleich Rasterelektronenbilder von PAN-Monolithen mit geringem und hohem Feststoffgehalt. Deutlich in Abbildung 79a zu erkennen, ist das hohe Totvolumen der monolithischen Morphologie bei dem System mit 30 Gew.-% Feststoffgehalt. Verglichen dazu zeigt Abbildung 79b eine deutlich kompaktere Struktur, welche eine deutlich höhere Perkolationsdichte aufweist. Dies spiegelte sich ebenfalls beim anschließenden Infiltrieren mit elementarem Schwefel wieder. Während bei den Systemen mit geringem Feststoffanteil bis zu 400 Gew.-% elementarer Schwefel (bezogen auf die Masse des PAN-Präkursoren) eingelagert werden konnte, belief sich dies bei den dicht gepackten Systemen auf max. 150 Gew.-% elementarem Schwefel (bezogen auf die Masse des PAN-Präkursoren). Um die elektrische Leitfähigkeit zusätzlich zu

verbessern, wurden die in Tabelle 16 vorgestellten Systeme mit 4 Gew.-% Graphenoxid additiviert. Auf eine Additivierung mit 8 Gew.-% Graphenoxid wurde verzichtet. Dies begründet sich durch die bereits deutlich kompakte Struktur von PAN-Monolithen mit einem Feststoffanteil ≥ 60 Gew.-%. Eine zu hohe Additivierung mit Graphenoxid hätte möglicherweise eine Blockade der monolithischen Morphologie zur Folge, welches den Verlust der Kapillarkräfte bedeuten würde.

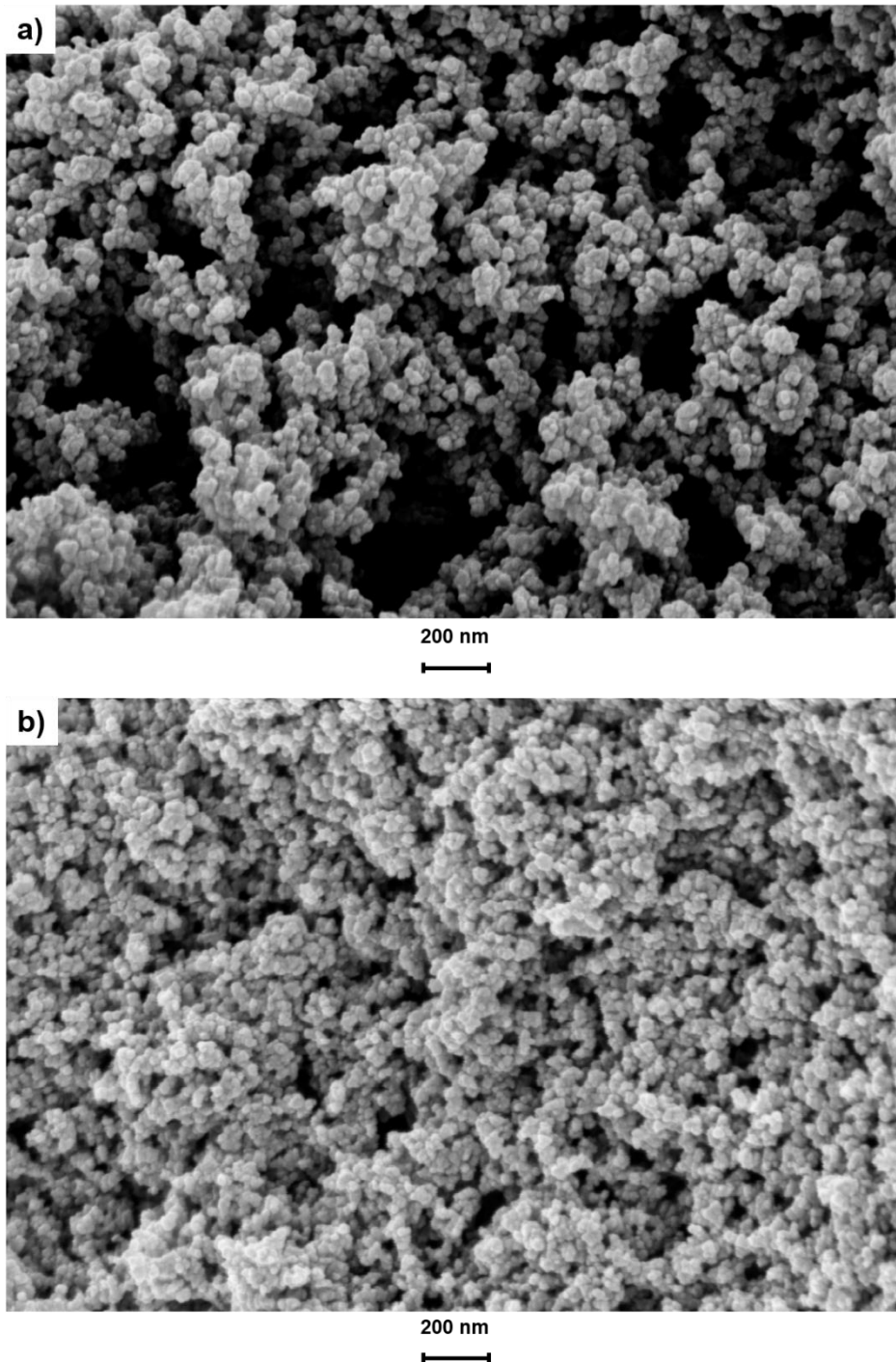


Abbildung 79: Rasterelektronenbilder von PAN-Monolithen mit a) 30 Gew.-% Feststoffgehalt^[43] und b) 60 Gew.-% Feststoffgehalt.

Diese sind zum einen für die Infiltration der Monolithe mit elementarem Schwefel, zum anderen mit Hinblick auf SPAN-Analoga für eine (zügige) Diffusion der Elektrolyte innerhalb des SPAN-Monolithen, zwingend notwendig. Abbildung 80 zeigt die dicht gepackten und mit Graphenoxid additvierten GO/PAN-Monolithe.

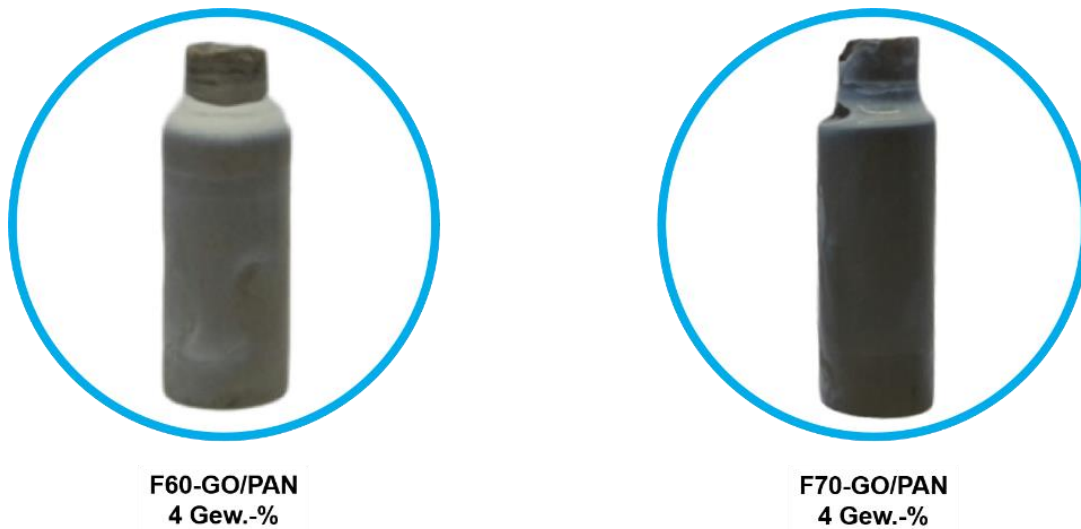


Abbildung 80: GO/PAN-Monolithe mit hohem Feststoffgehalt. Graphenoxid-Anteil 4 Gew.-%.

Die erhaltenen GO/PAN-Monolithe (≥ 60 Gew.-% Feststoffgehalt) mit 4 Gew.-% GO-Anteil, wurden im Anschluss in 1 mm starke Scheiben geschnitten und mit elementarem Schwefel infiltriert. Die Zyklisierung mit Überschuss an elementarem Schwefel bei $T = 550$ °C führte zu GO/SPAN-Monolithen. Die erhaltenen GO/SPAN-Monolithe wurden bzgl. ihrer Porosität und ihres Schwefelgehalts untersucht. Tabelle 18 zeigt die erhaltenen Daten der N_2 -Adsorptionsmessungen (BET-Methode) und der Elementaranalyse.

Tabelle 18: N_2 -Adsorptionsdaten und Schwefelgehalt von dicht gepackten GO/SPAN-Monolithen.

Monolith	GO-Anteil [Gew.-%]	σ [$m^2 \cdot g^{-1}$]	dP [nm]	dV [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	S [Gew.-%]
F60-350-GO/SPAN	4	134	6	0.19	47.89
F70-350-GO/SPAN	4	34	5	0.03	43.78

Auch diese Systeme zeigten nach dem Zyklisieren eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch die Eliminierung niedermolekularer Abbauprodukte, welche Mikroporosität und damit eine erhöhte spezifische Oberfläche zur Folge hatten. Einzig die Probe F70-350-GO/SPAN 4 Gew.-% zeigte eine Erniedrigung der spezifischen Oberfläche. In diesem Fall zeigte der PAN-Präkursor einen vergleichsweise geringen Porendurchmesser von 10 nm (vgl. Tabelle 17). Möglicherweise war dadurch die Diffusion des Schwefels in die Porenstruktur gehindert. Dies führte zwar zu einer Zyklisierung zum cPAN, jedoch lokal nicht zur Ausbildung von Schwefelbindungszuständen. Damit wäre keine Reduktion mit Schwefel möglich was zu einen signifikanten Massenverlust führen und die spezifische Oberfläche erniedrigen würde. Hinweise dafür zeigten der geringe Porenvolumen von 0.03 cm^3 sowie der vergleichsweise niedrige Schwefelgehalt von ca. 43 Gew.-% in dem SPAN-Analogon.

3.7.2 Entlade- und Ladeversuche von dicht gepackten GO/SPAN-Monolithen

Die aus Kapitel 3.7.1 erhaltenen GO/SPAN-Monolithe wurden ebenfalls elektrochemisch untersucht. Hierzu wurden Zellen aufgebaut in welchen die GO/SPAN-Monolithe mit einer Nickelschaum-Scheibe zur Zelle direkt kontaktiert wurden (Verringerung des Übergangswiderstands). Als Elektrolyt wurde 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1) (Elektrolyt **6**) verwendet. Im Anschluss wurden Entlade- und Ladeversuche mit einer Stromrate von 0.1C durchgeführt. Das Entladen der dicht gepackten GO/SPAN-Monolithe mit einer Stromrate von 0.1C war nicht möglich. Die Zellen zeigten weiterhin einen kapazitiven sowie sprunghaften Spannungsverlauf. Abbildung 81 zeigt exemplarisch die Auftragung des Spannungsverlaufs gegen die Zeit für das System F60-350-GO/SPAN 4 Gew.-%. Eine Entladung der dicht gepackten GO/SPAN-Monolithe war nur mit einer reduzierten Stromrate von 0.01C möglich. Abbildung 83 zeigt das Zyklenverhalten der GO/SPAN-Monolithe mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt sowie 30 Gew.-% Feststoffgehalt. Beide GO/SPAN-Monolithe beinhalteten 4 Gew.-% Graphenoxid als Leitadditiv. Dabei zeigte der GO/SPAN-Monolith mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt eine lange Formierungsperiode. Diese erreichte im 19. Entladezyklus ihr Kapazitätsmaximum von ca. $450 \text{ mA/g}_{\text{Schwefel}}$ und bildete nach weiteren drei Entladezyklen ein konstantes Kapazitätsniveau von ca. $300 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ aus. Wie bereits in Kapitel 3.6.3 in Abbildung 77 erläutert, war beim GO/SPAN-Monolith mit 30 Gew.-% Feststoff- und 4 Gew.-% GO-Anteil keine Formierungsperiode zu beobachten. In diesem Fall war die

Ausbildung eines sofortigen Kapazitätsniveaus von ca. 45 mAh/g_{Schwefel} zu beobachten. Dieser Vergleich zeigt wiederum die starke Abhängigkeit der monolithischen Morphologie im Zusammenspiel mit dem Elektrolyten.

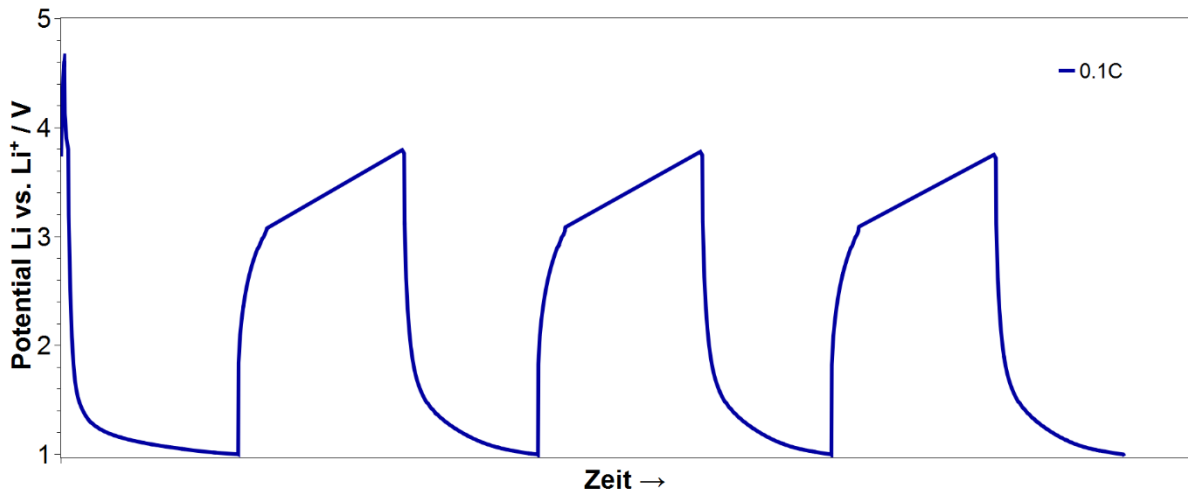


Abbildung 81: Spannungsverlauf gegen die Zeit für die Entladung und Ladung mit einer Stromrate von 0.1C.

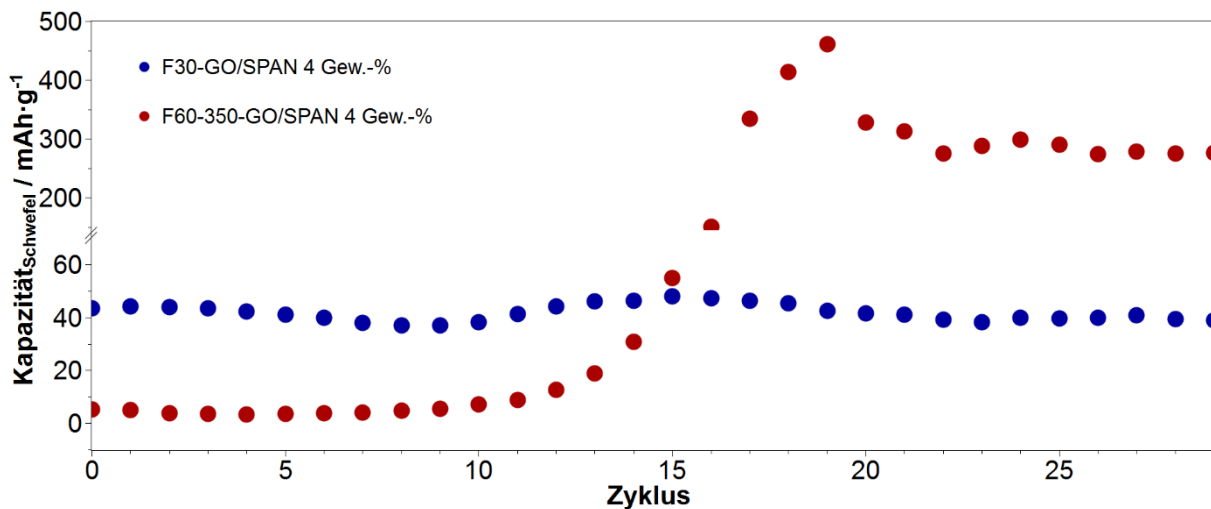


Abbildung 82: Zyklenverhalten von dicht und weniger dicht gepackten GO/SPAN-Monolithen. Beide Systeme enthielten eine Additivierung mit 4 Gew.-% GO. Stromrate 0.01C.

Durch die hohe Packungsdichte und dem damit geringeren Totvolumen im Falle des GO/SPAN-Monolithen mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt, war die Diffusion des Elektrolyten in die Porenstruktur gehemmt. Dies erklärt die lange Formierungsperiode. Jedoch

war nach Abschluss der Formierungsperiode ein deutlich höheres Kapazitätsniveau reversibel elektrochemisch adressierbar, was auf den geringeren Innenwiderstand zurückgeführt werden kann. Dieses Verhalten wurde bereits für das System F40-GO/SPAN 8 Gew.-% beobachtet (vgl. Abbildung 77). Vergleicht man das Zyklenverhalten dieses Systems, so lässt sich eine Abhängigkeit des Feststoffgehaltes und der Formierungsperiode feststellen. Abbildung 83 zeigt das Zyklenverhalten von F60-350-GO/SPAN 4 Gew.-% im Vergleich mit F40-GO/SPAN 8 Gew.-%

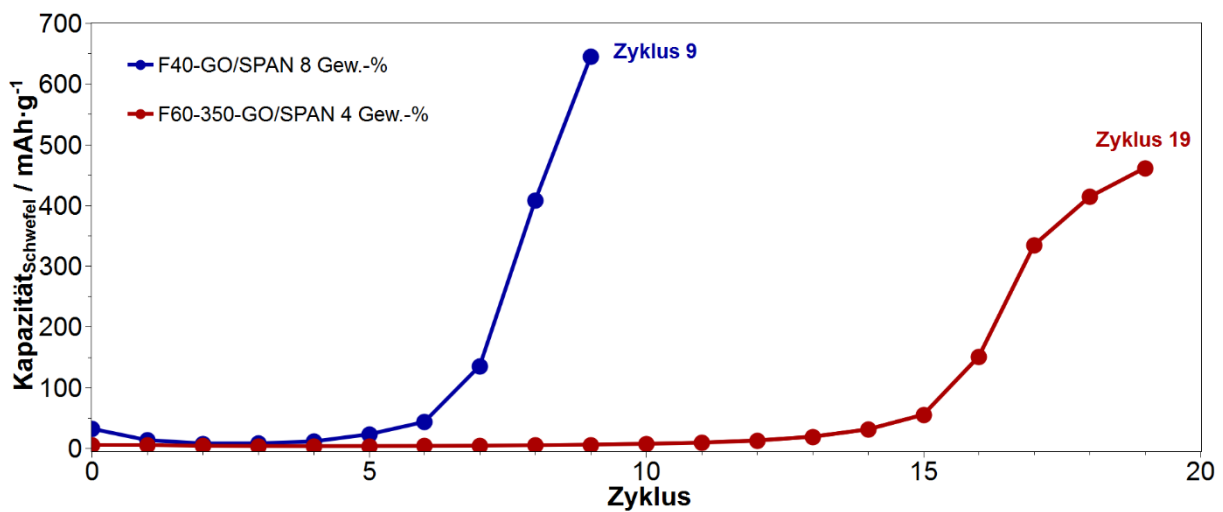


Abbildung 83: Formierungsperiode von GO/SPAN-Monolithen mit niedrigen (40 Gew.-%) und hohen (60 Gew.-%) Feststoffgehalt. Stromrate 0.01C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Hierbei zeigte das System F60-350-GO/SPAN 4 Gew.-% eine nahezu doppelte Zyklenzahl bis zum Erreichen des Kapazitätsmaximums.

3.7.3 Einfluss der Phasengrenze GO/SPAN-Monolith und Elektrolyt

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln ausführlich beschrieben, kann das kapazitive Verhalten auf die unzureichende elektrische Leitfähigkeit in SPAN-Monolithen zurückgeführt werden. Neben der elektrischen Leitfähigkeit können auch Diffusionseffekte an der Phasengrenze zwischen SPAN-Monolith und Elektrolyt, der sog. Helmholtz-Schicht, unzureichend bzw. limitierend sein.^{[135],[136]} Durch die hohe spezifische Oberfläche der SPAN-Monolithe können z.B. Atmosphärenrückstände wie Luftsauerstoff in den Poren der Monolithe adsorbieren. Ein Eindringen oder das Benetzen der Poren durch den Elektrolyten wäre damit gehindert. Auch ein Übertritt der Li-Ionen aus dem Elektrolyten in die elektrochemisch aktive Porenstruktur des SPAN-Monolithen wäre

problematisch, da möglicherweise Reaktionen der Li-Ionen mit den adsorbierten Atmosphärenrückständen zu passivierenden Reaktionsprodukten führen könnten. Um diese Problematik zu umgehen und um die Benetzung des Elektrolyten im SPAN-Monolithen zu optimieren, musste die vorhandene Restatmosphäre im SPAN-Monolithen vollständig entfernt werden. Dazu wurde ein GO/SPAN-Monolith innerhalb der Glovebox im Elektrolyten und unter Schutzgasatmosphäre entgast. Im ersten Schritt wurde der SPAN-Monolith mit einem definierten PEG-DME-Volumenanteil gemäß Darstellungsvorschrift Elektrolyt getränkt. Die Elektrolytkomponente PEG-DME wurde zuvor über mehrere FDPT-Zyklen entgast. Im zweiten Schritt wurde ein dynamisches Vakuum angelegt, wodurch eine sofortige Blasenbildung bzw. ein Blasenaustritt aus dem GO/SPAN-Monolithen beobachtet wurde. Der Blasenaustritt kam nach ca. 2h unter konstantem dynamischem Vakuum zum Erliegen. Im dritten Schritt wurde unter statischem Vakuum die zweite Elektrolytkomponente mit gelösten Leitsalz (3M LiTFSI in 1,3-Dioxolan) zugeführt und über Nacht stehen gelassen. Durch die Diffusion stellte sich die finale Elektrolytkonzentration (3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1)) simultan ein. Abbildung 84 verdeutlicht das Vorgehen.

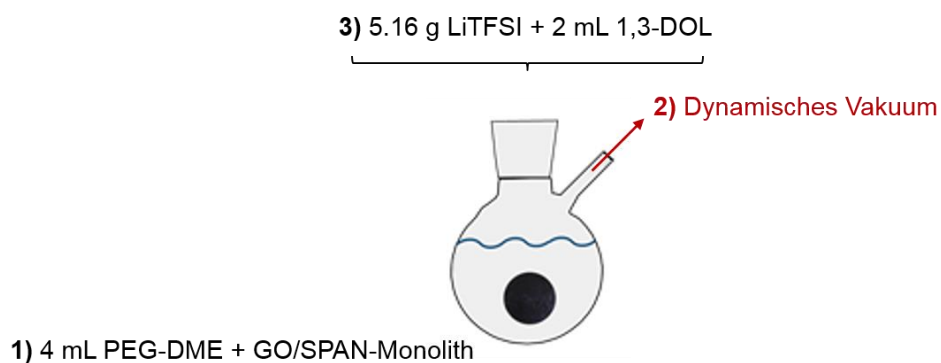


Abbildung 84: Vorgehensweise zum Entgasen von GO/SPAN-Monolithen.

Mit den entgasten GO/SPAN-Monolithen wurden im Folgenden Testzellen aufgebaut und die GO/SPAN-Monolithe für drei Zyklen bei einer Stromrate von 0.01C entladen sowie geladen. Abbildung 85 zeigt die erhaltenen Entladekapazitäten am Beispiel der Probe F60-350-GO/SPAN 4 Gew.-%. Dabei konnten vergleichsweise hohe Initialentladekapazitäten von ca. 250 mAh/g_{Schwefel} im Falle des entgasten GO/SPAN-Monolithen beobachtet werden. In den darauffolgenden drei Entlade- und Ladezyklen nahm die Entladekapazität stetig zu und erreichte im dritten Entladezyklus eine Kapazität von

ca. 400 mAh/g_{Schwefel}. Im Falle des nicht entgasten GO/SPAN-Monolithen konnte in den ersten drei Entladezyklen kein Anstieg der Entladekapazität beobachtet werden. Das Kapazitätsniveau blieb bis zum dritten Entladezyklus bei ca. 5 mAh/g_{Schwefel} konstant. Ein signifikanter Anstieg der Entladekapazität war erst ab dem 15. Entladezyklus ersichtlich (vgl. Abbildung 85).

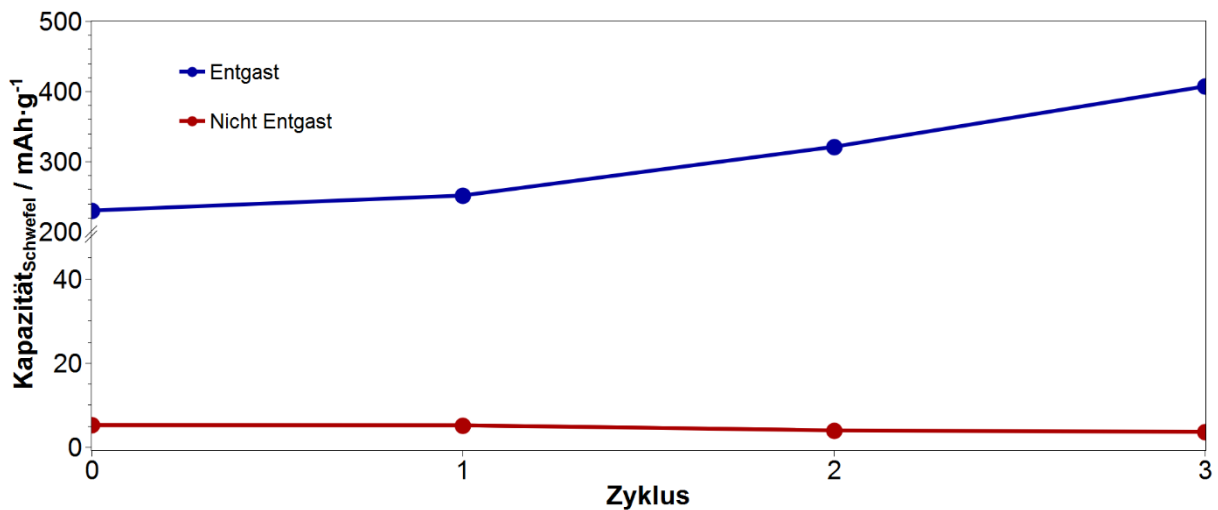


Abbildung 85: Formierungsphase von entgasten und nicht entgasten GO/SPAN-Monolithen. Beispiel F60-350-GO/SPAN 4 Gew.-%. Stromrate 0.01C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Das Entgasen von GO/SPAN-Monolithen ist demnach notwendig um optimale Voraussetzungen bzgl. der Porenbenetzung und dem Diffusionsverhalten des Elektrolyten zu generieren. Zum einen werden störende Atmosphärenrückstände an der Oberfläche der GO/SPAN-Monolithe bzw. innerhalb der Porenstruktur entfernt, zum anderen bewirkt die Zugabe des Elektrolyten bzw. seiner Komponenten unter konstantem Vakuum ein verbessertes Eindringen des Elektrolyten in die Mikroporen der GO/SPAN-Monolithe. Festzuhalten bleibt, dass durch die bessere Infiltration des Elektrolyten in die monolithische Morphologie, die Schwefelausbeute beim Entladen und Laden der Zelle signifikant gesteigert werden konnte.

3.8 Konzept der Ni/PAN- und Ni/SPAN-Monolithe

Da die Darstellung von PAN-basierten Monolithen auf einer Lösungspolymerisation beruht, ist die Ausgestaltung dieser Reaktion variabel. Diesen Vorteil nutzend, wurde zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit die Darstellung von PAN-Monolithen

in einer hoch leitfähigen Metallmatrix ausgeführt. Das Konzept zielt auf eine Entkopplung des Innenwiderstands von seiner geometrischen Abhängigkeit ab (vgl. Gleichung 7). Da PAN-Monolith-Scheiben aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften nach dem Zyklisieren zu SPAN-Monolith-Scheiben nicht beliebig dünn dargestellt werden konnten, ist der Innenwiderstand aufgrund ihrer Dicken (grundsätzlich 1 mm) hoch. Betrachtet man ein konventionelles Elektrodendesign, so werden vergleichsweise dünne Schichtdicken über nasschemische Verfahren auf Aluminiumfolie (Stromabnehmer) erzeugt. Diese Schichtdicken belaufen sich in einer Größenordnung von 75 μm (Leistungszelle, bspw. PlugIn-Hybrid) bis 150 μm (Energiezelle, bspw. Batterie elektrisches Vehicle, BEV).^[7] Dementsprechend ist auch der Innenwiderstand solcher konventionell dargestellten Elektroden, verglichen mit einem frei stehenden Kathodenkonzept wie dem der SPAN-Monolithen, gering. Durch eine *in situ* Polymerisation von PAN-Monolithen in einer homogenen Nickelschaum-Matrix kann die elektronenleitende Komponente (Stromabnehmer) innerhalb des SPAN-Monolithen generiert werden. Im übertragenen Sinne beliefe sich die tatsächliche Schichtdicke des Aktivmaterials in einem Ni/SPAN-Monolithen ebenfalls im Mikrometerbereich. Dadurch würde die monolithische SPAN-Matrix eine homogen verteilte sowie elektrisch hochleitende Komponente beinhalten. Ein homogener Elektronentransport längs der gesamten Probe wäre die Konsequenz.

3.8.1 Darstellung von Ni/PAN- und Ni/SPAN-Monolithe

Um das zuvor beschriebene Konzept zu realisieren, wurde ein PAN-Monolith basierend auf EGDM und einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% in einem Stapel aus Nickelschaum-Scheiben hergestellt. Die Darstellung der dafür benötigten Nickelschaum-Scheiben ($d = 11.5 \text{ mm}$) erfolgte über ein Lasertrennverfahren in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Leitz (Daimler AG, PT/TVB, Team Laserbearbeitung). Dieses Verfahren erlaubte eine Darstellung der gewünschten Nickelschaum-Geometrie ohne mechanische Krafteinwirkung, welche andernfalls eine Deformation der Scheiben (z.B. Wölbung beim Ausstanzen) zur Folge gehabt hätte. Nach der Infiltration des Stapels, bestehend aus Nickelschaum-Scheiben und der Reaktionslösung, wurde die Lösung mehrere Minuten im Ultraschallbad entgast. Dadurch konnten Inhomogenität, z.B. verursacht durch Luftblaseneinschlüsse, entfernt werden. Im Anschluss wurde das Reaktionsgefäß dicht verschlossen und im Wasserbad bei $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht auspolymerisiert. Die Phasenseparation trat wie erwartet nach ca. 35 min ein. Der Ni/PAN-

Monolith konnte im Anschluss, nach mehrfachem Waschen in EtOH und Trocknen unter vermindertem Druck, als zylindrische Probe erhalten werden (Abbildung 86). Eine anschließende Widerstandsmessung zeigte einen hochleitfähigen monolithischen Ni/PAN-Kompositen. Die vermessenen elektrischen Widerstände der zylindrischen Probe (ca. 5 cm Länge, Messelektroden Anordnung gegenüberliegend) belief sich auf ca. 30 Ω . Die weitere Vorgehensweise sah ein Abtrennen von Scheiben mit 1 mm Stärke vor.

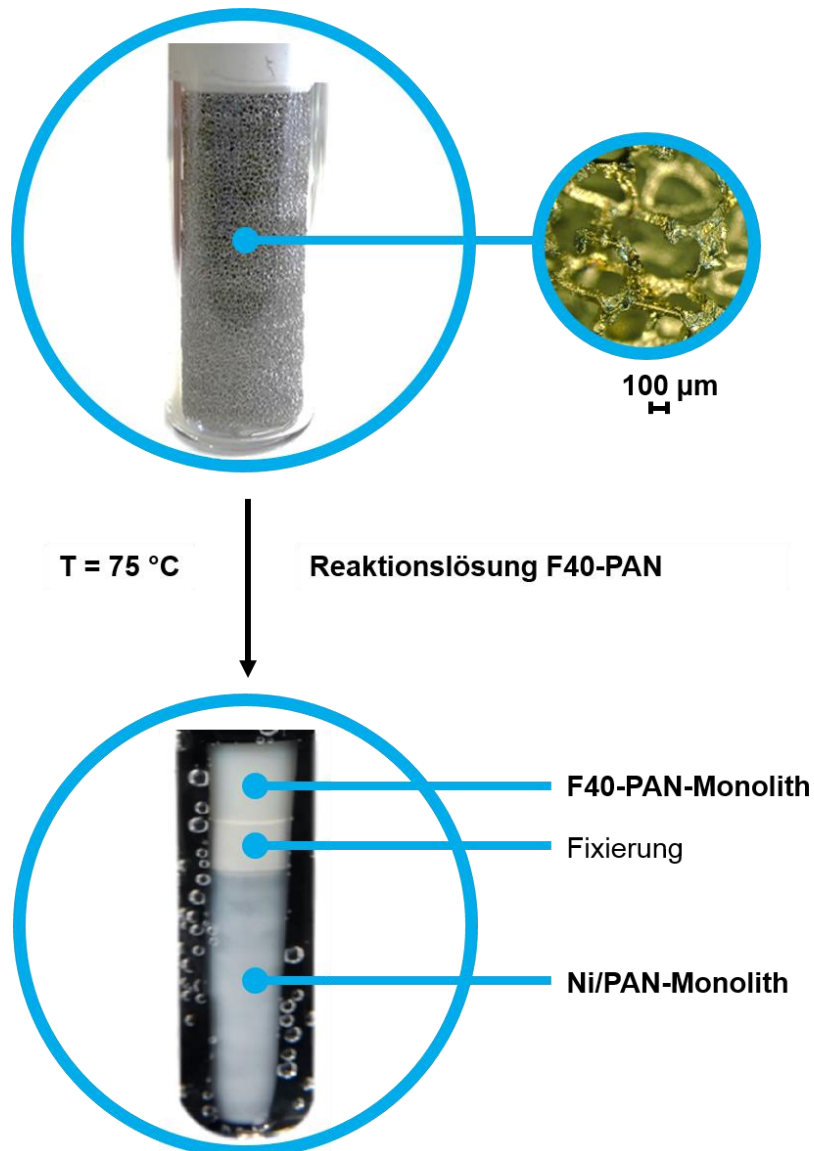


Abbildung 86: Darstellung von Ni/PAN-Monolithen.

Die erhaltenen monolithischen Ni/PAN-Scheiben wurden ebenfalls mikroskopisch untersucht. Die Schliffbilder der Proben zeigten eine homogene Ausgestaltung des Materials. Eine mögliche Dekontaktierung des PAN-Monolithen an der Grenzfläche zur Nickelschaum-Matrix, z.B. durch Schrumpfung, konnte zunächst nicht beobachtet werden. Eine Analyse mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 87) zeigte allerdings lokale Dekontaktierungen des PAN-Monolithen von der Nickelschaum-Matrix. Diese Dekontaktierung beruhte auf dem Schrumpfen des PAN-Monolithen während des Entfernens des Porogens unter reduziertem Druck. Die dabei gebildeten Abstände zwischen PAN-Monolithen und Nickelschaum-Matrix beliefen sich auf eine Größenordnung von ca. 5 μm .

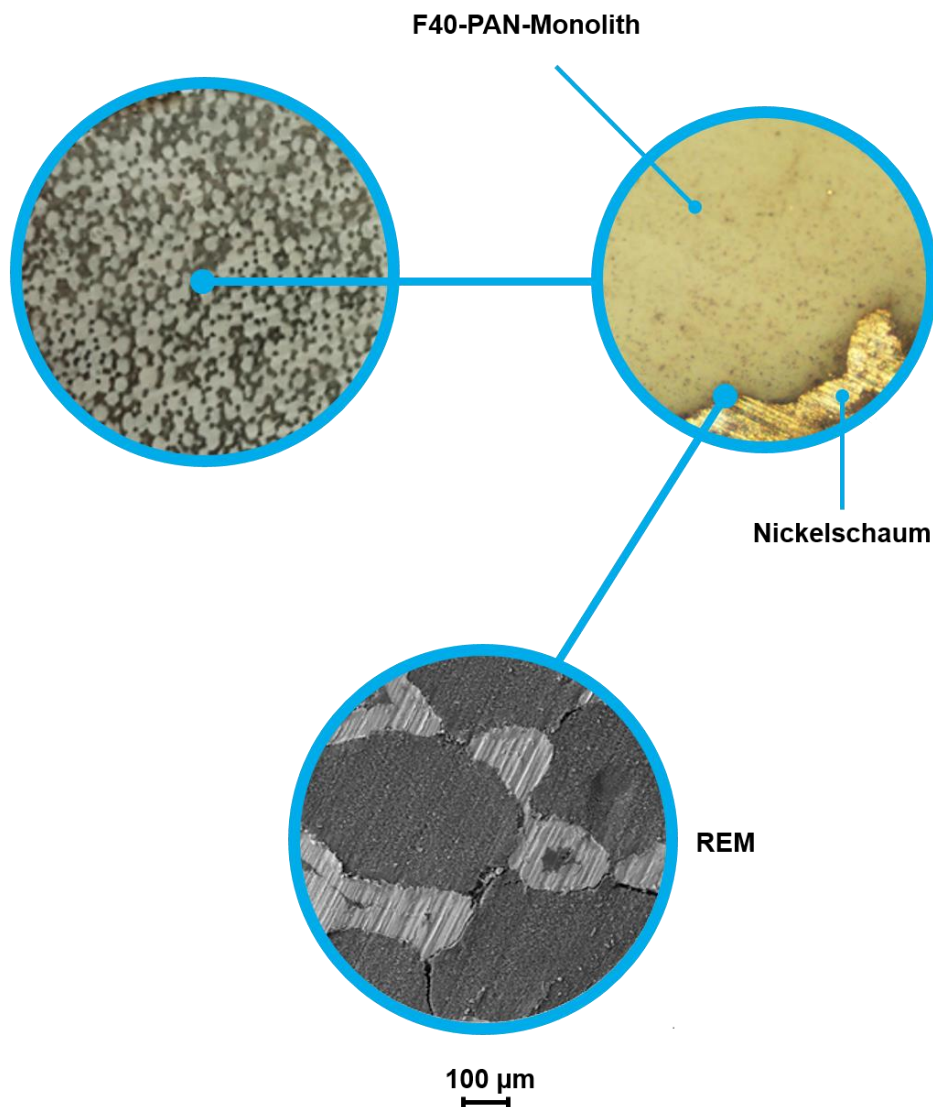


Abbildung 87: Rasterelektronenbild eines Ni/PAN-Monolithen mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

Des Weiteren folgte die Infiltration mit elementarem Schwefel analog zu dem in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Prozess. Die Ermittlung der Schwefelbeladung erfolgte gravimetrisch über das Gewicht der Probe vor und nach der Schwefelinfiltration. Dabei konnte eine Beladung von 150 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der ursprünglichen Probe erreicht werden ($F = 1.5$). Zusätzlich war die elektrische Leitfähigkeit des mit elementarem Schwefel beladenen Ni/PAN-Monolithen weiterhin gegeben. Dies konnte durch Messung des elektrischen Widerstands von ca. 30Ω gezeigt werden. Laut Literatur schmilzt Nickel bei $T = 1455 \text{ }^\circ\text{C}$. Deshalb konnte die Umsetzung zu Ni/SPAN-Monolithen gemäß Vorschrift bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ im Überschuss von Schwefel erfolgen.^[137] Nach Entfernen des überschüssigen Schwefels mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion in Toluol konnte der Ni/SPAN-Monolith erhalten werden (Abbildung 88).

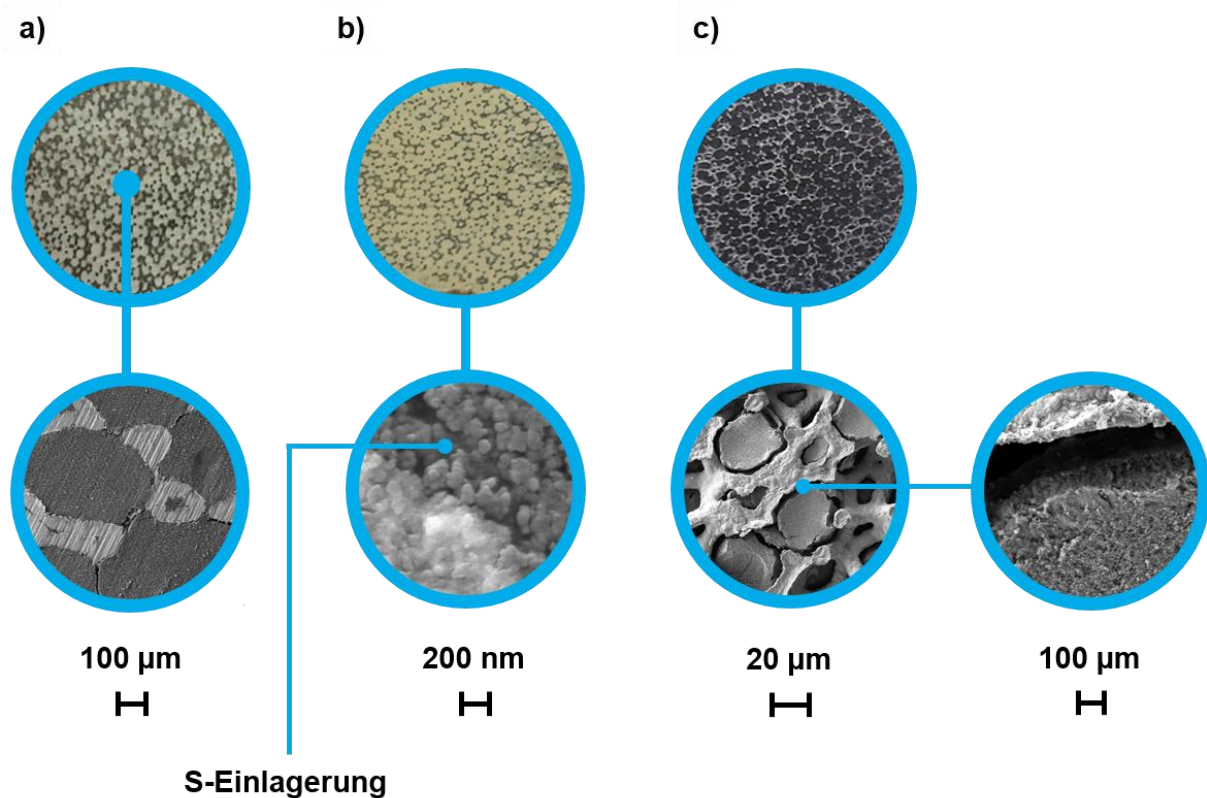


Abbildung 88: Darstellung von Ni/PAN- und Ni/SPAN-Monolithen, a) Ni/PAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt, b) mit Schwefel infiltriert, c) Ni/SPAN-Monolith mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

Die Untersuchung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie ergab, dass die Nickelschaum-Matrix nach der thermischen Reaktion mit elementarem Schwefel bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden konnte. Im Vergleich zum Ni/PAN-Monolithen konnten jedoch relativ große Hohlräume zwischen Nickelschaum-Matrix und SPAN-Monolith beobachtet

werden. Der durch diese Hohlräume induzierte Abstand zwischen Nickelschaum-Matrix und SPAN-Monolith vergrößerte sich von ca. 5 μm im Ni/PAN-Monolithen auf ca. 20 μm im Ni/SPAN-Monolithen (Abbildung 88c). Diese Vergrößerung beruht auf dem thermischen Abbau des monolithischen Copolymers bei der Zyklierungsreaktion und führte gemäß Befund, zu einer lokalen Dekontaktierung der elektrisch leitfähigen Nickelschaum-Matrix zum SPAN-Monolithen. Der erhaltene Ni/SPAN-Monolith wurde ebenfalls bzgl. seines Schwefelgehalts untersucht. Die Elementaranalyse ergab einen Schwefelgehalt von 46.62 Gew.-%. Damit ist der Schwefelgehalt vergleichbar mit allen anderen SPAN-Systemen.

3.8.2 Elektrochemische Charakterisierung der Ni/SPAN-Monolithe

Die elektrochemische Charakterisierung von Ni/SPAN-Monolithen erfolgte über eine direkte Kontaktierung in den Testzellen als freistehendes Kathodenkonzept. Vor dem Verbau in die Testzellen wurden die Ni/SPAN-Monolithe gemäß Kapitel 3.7.3 entgast. Als Elektrolyt wurde 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1) (Elektrolyt **6**) verwendet. Von besonderem Interesse war das Entladeverhalten bei einer Stromrate von 0.1C. Abbildung 89 zeigt den Spannungsverlauf der Initialentladung im Vergleich zu einem direkt kontaktierten GO/SPAN-Monolithen als Funktion der Zeit.

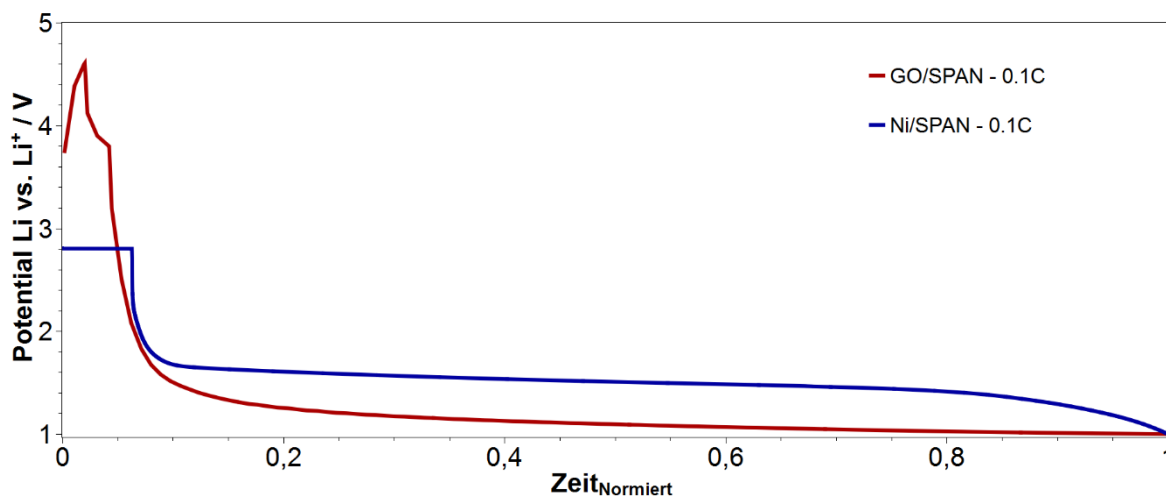


Abbildung 89: Spannungsverlauf als Funktion der Zeit bei der Initialentladung eines Ni/SPAN-Monolithen im Vergleich mit einem GO/SPAN-Monolithen. Beide Systeme wurden direkt kontaktiert. Stromrate 0.1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Der Wechsel von OCV zur Belastung (Entladen) im Falle des Ni/SPAN-Monolithen erfolgte ohne Spannungseinbruch (IR-Drop, Abbildung 89). Im weiteren Spannungsverlauf war ein erstes Entladeplateau bei einem Potential von ca. 2.2 V zu beobachten, welches bei ca. 1.75 V in ein zweites Entladeplateau bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 1.0 V überging. Der Spannungsverlauf im Falle des Ni/SPAN-Monolithen ist demnach charakteristisch für einen SPAN-Kompositen. Im Vergleich dazu zeigte der Spannungsverlauf des direkt kontaktierten GO/SPAN-Monolithen zu Beginn der Entladung bei einer Stromrate von 0.1C eine Spannungsspitze bei einem Potential von ca. 4.60 V, kurz nach Beginn der Entladung. Diese Spannungsspitze wurde durch den hohen Übergangswiderstand verursacht. Im weiteren Spannungsverlauf sank das Potential kontinuierlich bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung ab. Ein charakteristisches Entladeplateau bildete sich im Falle des GO/SPAN-Monolithen nicht aus, was darauf hindeutete, dass keine elektrochemische Konversion der kovalent gebundenen Schwefelspezies stattfand. Folglich war durch den hohen Übergangs- und Innenwiderstand eine homogene Aktivierung der Schwefelspezies durch eine Reduktion nicht möglich. Ein Ladungsausgleich konnte deshalb nicht stattfinden, was zu einem kapazitiven Verhalten des Systems führte (vgl. Kapitel 3.7.2, Abbildung 81). Den Spannungsverlauf gegen die Kapazität_{Schwefel} der vermessenen Ni/SPAN-Monolithe zeigt Abbildung 90.

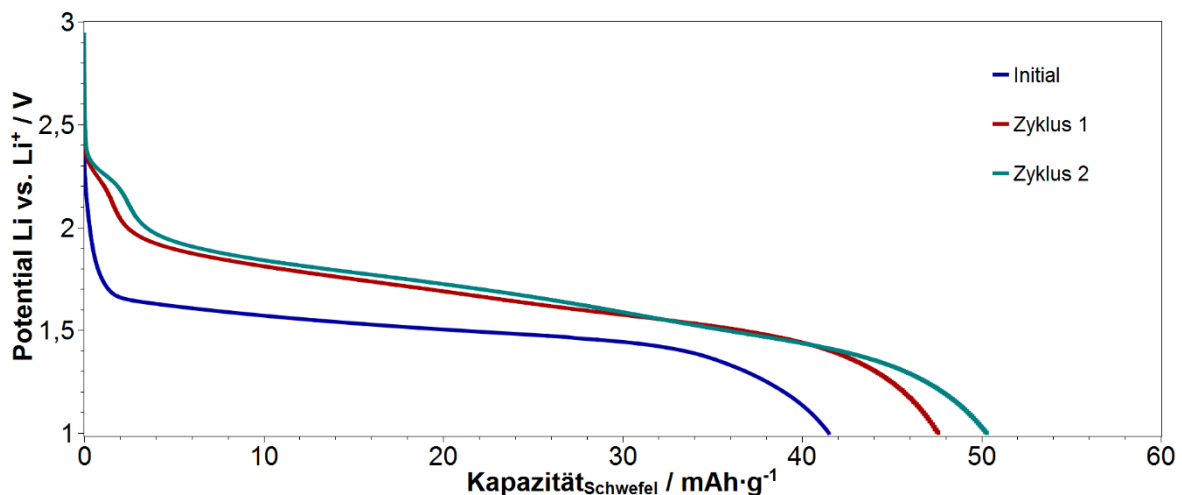


Abbildung 90: Spannungsverlauf gegen die Kapazität_{Schwefel} des Ni/SPAN-Monolithen. Stromrate 0.1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Entladekapazität des Ni/SPAN-Monolithen analog zu den bereits untersuchten SPAN-Monolithen zyklisch aufbaute. Auffällig war die Ausbildung eines ersten, deutlich ausgeprägten Entladeplateaus bei einem Potential von ca. 2.35 V. Diese Potentiallage spiegelte das in der Cyclovoltammetrie ersichtliche Signal zur Reduktion langkettiger Schwefelspezies im SPAN-Monolithen wider. Dieser Reduktionsprozess war durch die sehr gute elektrische Leitfähigkeit des Ni/SPAN-Monolithen möglich. Die erreichten Entladekapazitäten waren allerdings mit nur ca. 50 mAh/g_{Schwefel} im zweiten Entladezyklus gering. Betrachtet man die Zyklenfestigkeit, so wurde ein Kapazitätsmaximum im 95. Entladezyklus von ca. 100 mAh/g_{Schwefel} erreicht (Abbildung 91).

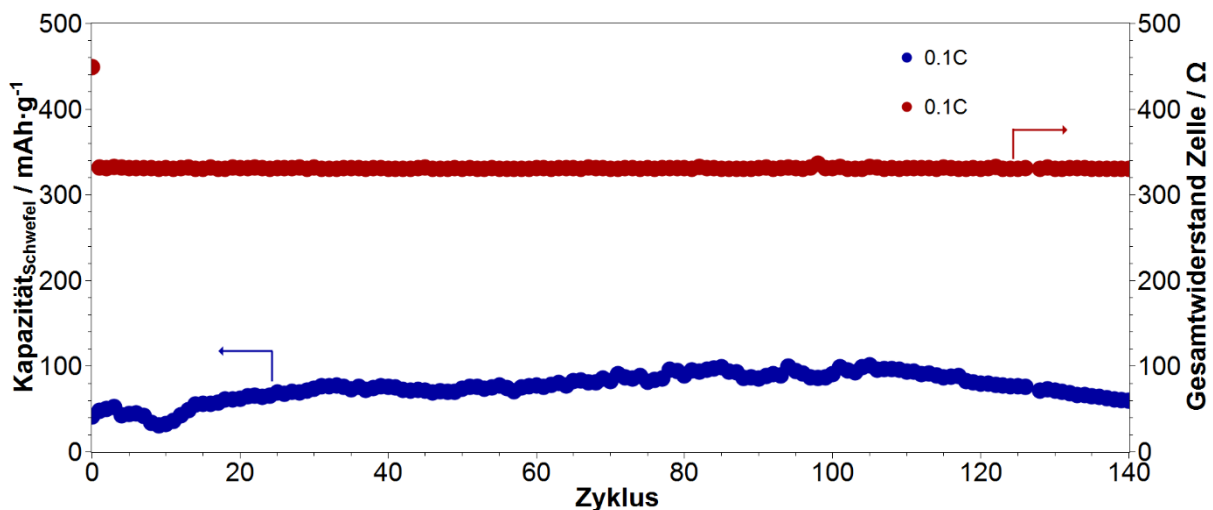


Abbildung 91: Zyklenfestigkeit und Gesamtwiderstand eines direkt kontaktierten Ni/SPAN-Monolithen. Stromrate 0.1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Der Gesamtwiderstand der Zelle lag bei allen Entladezyklen konstant bei 330 Ω und war der leitfähigen Nickelschaum-Matrix geschuldet. Einzig die Initialentladung zeigte einen erhöhten Gesamtwiderstand der Zelle von ca. 450 Ω. Dies wurde durch Formierungsreaktionen an der Phasengrenze des SPAN-Monolithen und dem Elektrolyt (SEI) verursacht. Die erhaltenen Entladekapazitäten sind in Anbetracht der Morphologie der Ni/SPAN-Monolithe nach der Zyklisierungsreaktion bei $T = 550\text{ °C}$ nicht verwunderlich. Wie bereits erläutert, führte eine lokale Dekontaktierung des SPAN-Monolithen zur Nickelschaum-Matrix (vgl. Kapitel 3.8.1, Abbildung 88c) zu einer reduzierten Schwefel- ausbeute beim Entladen der Zelle. Ungeachtet der geringen Entladekapazitäten konnte dennoch gezeigt werden, dass die homogene Ausgestaltung einer elektrisch

leitfähigen Comatrix innerhalb der SPAN-Monolithe, zielführend war. Erstmals konnten Ni/SPAN-Monolithe über eine direkte Kontaktierung als freistehendes Kathodenkonzept mit einer Stromrate von 0.1C entladen werden.

3.9 Faser-basierte PAN- und SPAN-Komposite als Energiepeichermaterial

Poly(acrylnitril) besitzt ein breites technisches Anwendungsspektrum. Das PAN-Fasermaterial findet oftmals in textilen Anwendungen^{[138],[139]}, als Membran in Trennprozessen^[140] oder in Energiewandlern^[141] sowie als Vorläuferverbindung für die Carbonfaserindustrie^{[142],[143]} Verwendung. Daraus ergibt sich die Tatsache, dass PAN-Fasern als technisches Produkt bereits im technischen Maßstab skaliert vorliegen. Weiterhin sind die Eigenschaften dieser Fasern sehr gut bekannt sowie kommerziell verfügbar. Damit bietet sich dieses Material als Basis neuer PAN-basierter Kathodenmaterialien für Lithium-SPAN Zellen an. In diesem Kapitel soll die Modifizierung von kommerziell erhältlichen PAN-Fasern zu SPAN-Fasern analog zur Darstellung monolithischer SPAN-Komposite aufgezeigt und diskutiert werden.

3.9.1 Faser-basierte SPAN-Komposite

Als Ausgangsmaterial diente ein PAN-Gewebe (Abbildung 92) bestehend aus einer Mischfaser mit einem Anteil von 95 Gew.-% Poly(acrylnitril) (PAN) und 5 Gew.-% Poly(methylmethacrylat) (PMMA).



Abbildung 92: PAN-Gewebe basierend auf einer Mischfaser der Zusammensetzung 95 Gew.-% PAN und 5 Gew.-% PMMA.

Die grundlegende Charakterisierung des Materials erfolgte mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie. Abbildung 93 zeigt das erhaltene FT-IR-Spektrum. Die Bande für die Nitrilgruppe war bei ca. 2234 cm^{-1} stark ausgeprägt und ist dem PAN-Polymer zuzuordnen.

Weiterhin ließ sich ebenfalls eine intensive Bande bei ca. 1725 cm^{-1} als Carbonyl-Gruppe des PMMA-Polymers identifizieren. Im Fingerprint-Bereich waren CH/CH_2 -Valenzschwingungen zu beobachten, die dem aliphatischen Polymerrückgrat von PAN und PMMA zuzuordnen sind.

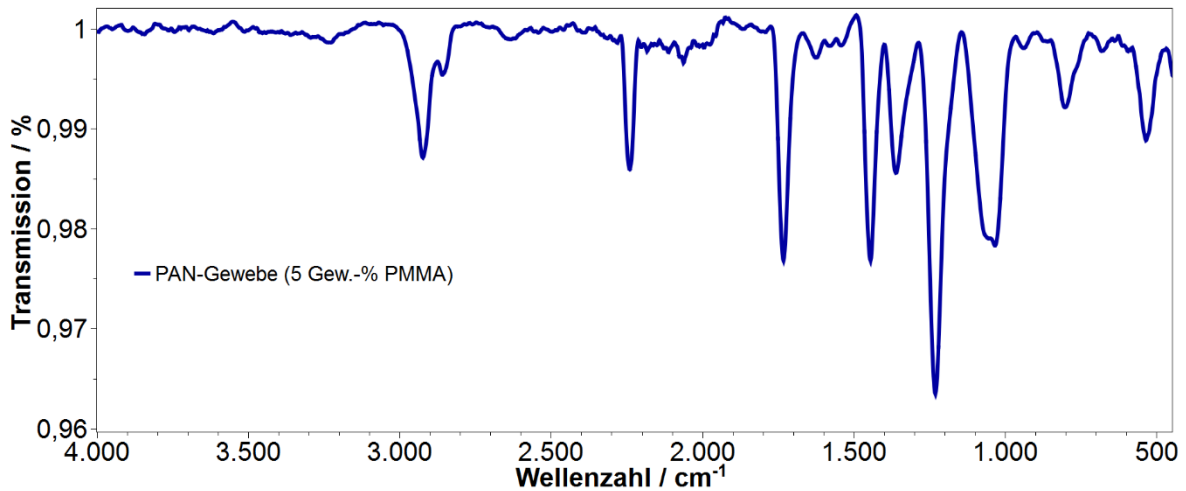


Abbildung 93: FT-IR-Spektrum eines Gewebes der Zusammensetzung 95 Gew.-% PAN und 5 Gew.-% PMMA.

Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass das Material als Grundlage und für die weitere thermische Umsetzung mit elementarem Schwefel, analog zu SPAN-Monolithen, geeignet war. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche sollte demnach über die Eliminierung des PMMA-Anteils erfolgen. Abbildung 94 zeigt die Umsetzung des PAN-Gewebes zum SPAN-Gewebe analog Kapitel 3.5.4.

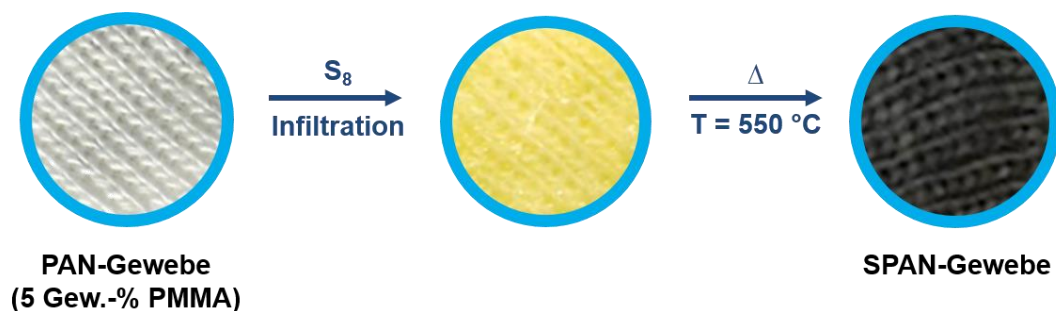


Abbildung 94: Darstellung von SPAN-Geweben.

Das erhaltene SPAN-Gewebe zeichnete sich durch einen Schrumpf der Ursprungsgeometrie aus. Die Flexibilität des PAN-Gewebes war nach der Umsetzung mit Schwefel nicht mehr gegeben und die mechanischen Eigenschaften des SPAN-Gewebes waren hart sowie spröde. Die Gewebsstruktur (Abbildung 94) blieb jedoch erhalten. Um die erfolgreiche Umsetzung von PAN- zu SPAN-Geweben nachweisen zu können, wurde ein FT-IR-Spektrum der Probe angefertigt. Abbildung 95 zeigt das FT-IR-Spektrum der SPAN-Gewebe.

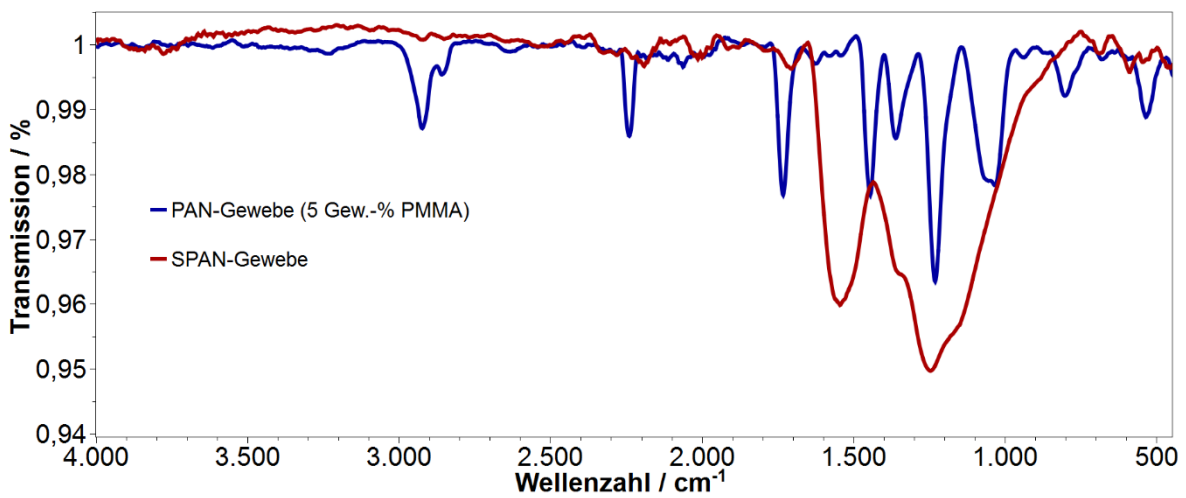


Abbildung 95: FT-IR-Spektrum eines SPAN-Gewebes der ursprünglichen Zusammensetzung von 95 Gew.-% PAN und 5 Gew.-% PMMA.

Das erhaltene FT-IR-Spektrum zeigte die erfolgreiche Umsetzung des PAN-Gewebes in sein SPAN-Analogon. Durch die Abwesenheit der Nitril-Bande (2234 cm^{-1}) des PAN-Polymers sowie der Carbonyl-Bande (1725 cm^{-1}) des PMMA-Polymers im FT-IR-Spektrum des SPAN-Gewebes konnte dies bewiesen werden. Dies deutete ebenfalls darauf hin, dass das PMMA-Polymer bei der thermischen Reaktion vollständig eliminiert wurde. Die Bildung einer neuen sowie breiten Bande im Bereich von ca. $1700 - 1000\text{ cm}^{-1}$ war auch ersichtlich. Diese ist Pyridin-Einheiten zuzuordnen und deutet auf die erfolgreiche Zyklisierung von PAN zu cPAN. Auffällig waren die Banden im Fingerprint-Bereich welche auf Schwefelbindungszustände ($450 - 500\text{ cm}^{-1}$) hinweisen würden, welche nur sehr schwach bis gar nicht ausgeprägt waren. Dies deutete auf einen geringen Schwefelgehalt hin. Erkenntnisse über den kovalent gebundenen Schwefelgehalt sowie über die Porosität des SPAN-Gewebes ergaben die Elementaranalyse

und N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode) der Proben. Tabelle 19 zeigt die elementare Zusammensetzung des SPAN-Gewebes. Überraschend konnte nur ein marginaler Schwefelgehalt von 5.44 Gew.-% erhalten werden, weshalb in einem zweiten Experiment die Reaktionszeit von 8 auf 16 h erhöht wurde. Durch die erhöhte Reaktionszeit konnte der Schwefelgehalt mit 7.37 Gew.-% nicht signifikant erhöht werden. Analog gestalteten sich die erhaltenen Ergebnisse der N₂-Adsorptionsmessungen (BET-Methode, Tabelle 20). Auch durch eine längere Reaktionszeit konnte die spezifische Oberfläche nicht erhöht werden.

Tabelle 19: Elementare Zusammensetzung von SPAN-Geweben mit variiertes Verweilzeit im Ofen.

Probe	T_{Ofen} [h]	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	S [Gew.-%]
SPAN-Gewebe 1	8	66.05	2.59	18.79	5.44
SPAN-Gewebe 2	16	66.12	2.53	18.90	7.37

Tabelle 20: N₂-Adsorptionsdaten (BET-Methode) für SPAN-Gewebe mit variiertes Verweilzeit im Ofen.

Probe	T_{Ofen} [h]	σ [m²/g]	dP [nm]	dV [cm³/g]
SPAN-Gewebe 1	8	6.98	8.14	0.014
SPAN-Gewebe 2	16	3.44	12.5	0.010

Die erhaltenen durchschnittlichen Porendurchmesser der SPAN-Gewebe waren allerdings mit 8.14 nm im Falle des SPAN-Gewebes 1 und 12.5 nm im Falle des SPAN-Gewebes 2 vergleichbar mit SPAN-Monolithen. Der deutlich größere Porendurchmesser im Falle des SPAN-Gewebes 2 erklärt auch die Reduzierung der spezifischen

Oberfläche bei erhöhter Reaktionszeit. Ungeachtet der erhaltenen Daten konnte jedoch das kovalente Anbinden von Schwefel mit Hilfe einer thermischen Reaktion analog den SPAN-Monolithen gezeigt werden. Um den geringen Schwefelanteil der SPAN-Gewebe sowie die Lokalisierung des Schwefels an den Faserfilamenten zu ermitteln, wurde ein REM-EDX-Mapping der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel durchgeführt (Abbildung 96). Die Untersuchung erfolgte mit der Probe der höheren Verweilzeit im Ofen von 16h.

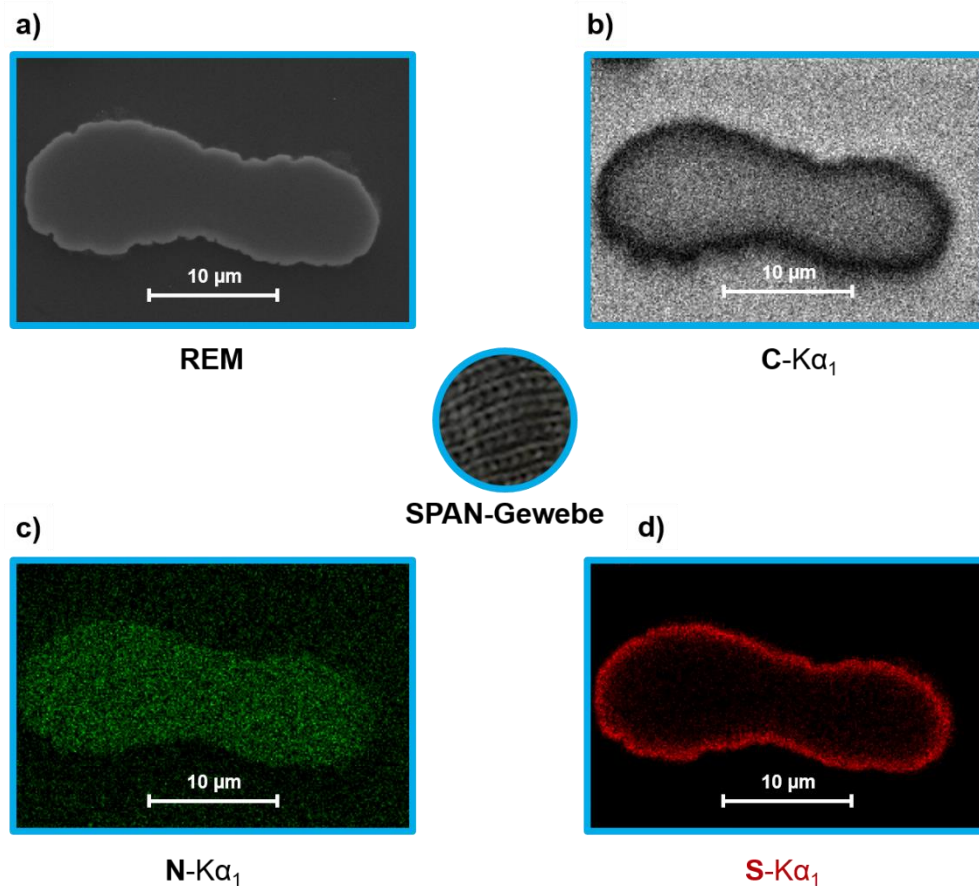


Abbildung 96: REM-EDX-Mapping von SPAN-Geweben.

Der Querschnitt der SPAN-Faserfilamente ist deutlich in Abbildung 96a zu erkennen und zeigt, dass die Morphologie der PAN-Faserfilamente bei der thermischen Reaktion mit Schwefel erhalten blieb. Abbildung 96c zeigt weiterhin die homogene Verteilung von Stickstoff. Die Lokalisierung des an den SPAN-Faserfilamenten gebundenen Schwefels zeigt Abbildung 96b und 96c. Dieser war an der Mantelfläche lokalisiert. Weiterhin ließ sich eine geringe Eindringtiefe des Schwefels von wenigen Mikrometern ableiten. Dieser Befund war für die weitere Vorgehensweise von wichtiger Bedeutung.

Das für die Reaktion mit elementarem Schwefel verwendete Ausgangsmaterial war ein kommerzielles Textil, welches entsprechend die Anforderungen der textilen Anwendung erfüllen muss. Dazu gehören u.a. gute mechanische Eigenschaften, welche die Langlebigkeit des Textils gewährleisten. Diese mechanische Integrität wird über ein Verstrecken der PAN-Fasern im Spinnprozess realisiert.^[144] Durch die Verstreckung werden die PAN-Polymerketten längs der Zugrichtung zueinander ausgerichtet, was letztlich zu einer dichteren Packung der Polymerketten und der Ausbildung von kristallinen Domänen in den resultierenden PAN-Faser führt. Typischerweise werden technische PAN-Fasern mit einer Verstreckung von 500 % dargestellt. Daraus resultiert eine Kristallinität von ca. 45 %.^[145] Diese hohe Kristallinität hinderte den Schwefel bei der thermischen Reaktion über eine Diffusion in die Faserfilamente einzudringen, um dort homogen als Reduktionsmittel zur Dehydrogenierung des cPAN-Polymerrückgrates zu agieren.

3.9.2 Optimierte PAN- und SPAN-Fasern

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.9.1 musste der Kristallinitätsgrad in den PAN-basierten Ausgangsmaterialien reduziert werden. Hierzu können zwei Strategien verfolgt werden. Zum einen kann im Spinnprozess der PAN-Faser die Verstreckung reduziert werden. Durch die fehlende bzw. geringere Ausrichtung der Polymerketten längs zur Zugrichtung wird der amorphe Anteil der Faser erhöht. Zum anderen kann der Mischpolymeranteil erhöht werden. Das Mischpolymer sollte demnach einen hohen Sauerstoffanteil besitzen, um eine thermische Instabilität sicherzustellen. Durch die Erhöhung des Mischpolymeranteils sollte zusätzlich, aufgrund der thermischen Instabilität, die Ausbildung einer hohen Porosität begünstigt werden. Demnach agierte das Mischpolymer als Templat und wurde während der Reaktion mit Schwefel bei $T = 550\text{ °C}$ thermisch eliminiert. Für das weitere Vorgehen wurden beide Strategien kombiniert. Hierzu wurde mit Unterstützung der Firma Dralon GmbH PAN-Mischpolymere in der Modifikation als Vliese verwendet. Die verwendeten PAN-Mischpolymere enthielten jeweils 25 Gew.-% Poly(methylmethacrylat) (PMMA) oder 25 Gew.-% Poly(vinylacetat) (PVAc). Diese PAN-Vliese wurden weiterhin durch die Dralon GmbH mit verschiedenen Verstreckungen im Bereich von 120 - 500 % zur Verfügung gestellt (Tabelle 21). Diese wurden analog zu Kapitel 3.9.1 mit elementarem Schwefel bei $T = 550\text{ °C}$ umgesetzt. Die chemische Zusammensetzung der erhaltenen SPAN-Vliese wurde mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt (Tabelle 22).

Tabelle 21: Materialeigenschaften der verwendeten PAN-Vliese mit 75 Gew.-% Poly(acrylnitril).

Probe	Mischpolymer	Verstreckung	Titer
PAN-V1	25 Gew.-% PVAc	200 %	fein
PAN-V2	25 Gew.-% PMMA	200 %	fein
PAN-V3	25 Gew.-% PVAc	120 %	grob
PAN-V4	25 Gew.-% PMMA	120 %	grob
PAN-V5	25 Gew.-% PVAc	500 %	mittel
PAN-V6	25 Gew.-% PMMA	500 %	mittel

Tabelle 22: SPAN-Vliese basierend auf 75 Gew.-% Poly(acrylnitril).

Probe	Mischpolymer	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	S [Gew.-%]
SPAN-V1	25 Gew.-% PVAc	41.13	0.73	12.79	45.01
SPAN-V2	25 Gew.-% PMMA	39.51	0.91	12.87	44.00
SPAN-V3	25 Gew.-% PVAc	39.15	0.98	12.15	46.04
SPAN-V4	25 Gew.-% PMMA	39.19	0.89	12.14	44.16
SPAN-V5	25 Gew.-% PVAc	40.77	0.74	12.82	42.19
SPAN-V6	25 Gew.-% PMMA	39.70	0.86	13.08	40.52

Die erhaltenen Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten für alle dargestellten SPAN-Vliese einen signifikant erhöhten Schwefelgehalt > 40 Gew.-%. Der hohe Schwefelgehalt war vergleichbar mit SPAN-Monolithen. Dabei zeigte die Probe SPAN-V3 mit der geringsten Verstreckung von 120 % den höchsten Schwefelgehalt von ca. 46 Gew.-%. Dies ist stimmig, da die Proben SPAN-V5 und SPAN-V6 mit einer deutlich höheren Verstreckung (500 %) einen geringeren Schwefelgehalt aufwiesen. Dieser Befund erklärt sich über die zuvor beschriebene Kristallinität, welche durch eine geringere Verstreckung reduziert werden konnte, bzw. amorphe Domänen induzierte. Dadurch konnte der Schwefel homogen innerhalb des PAN-Faserfilaments reagieren. Als Resultat stieg der Schwefelanteil des SPAN-Faserfilaments signifikant an. Um die erfolgreiche Umsetzung zu SPAN-Vliesen zu überprüfen wurde ebenfalls ein FT-IR-Spektrum angefertigt (Abbildung 97).

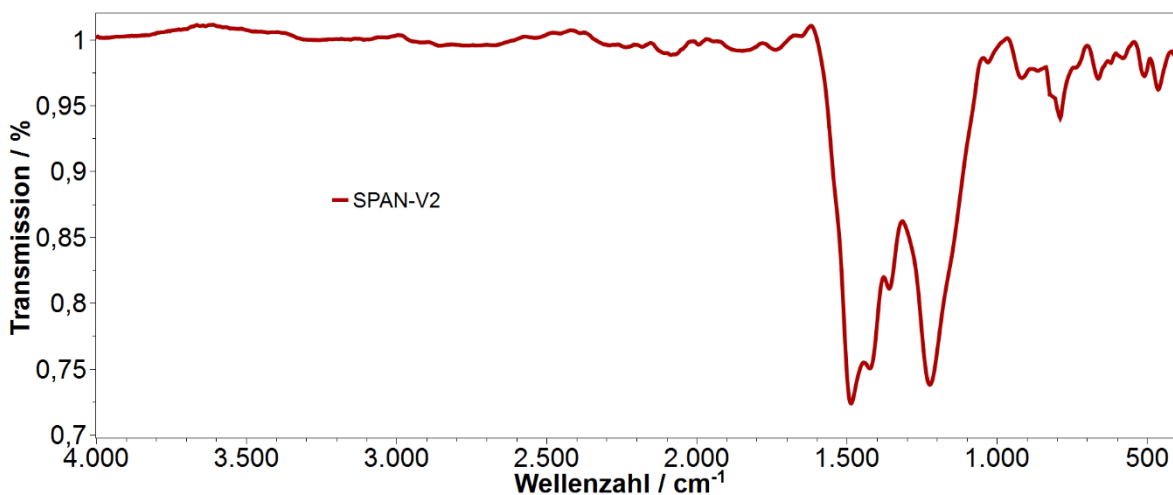


Abbildung 97: FT-IR-Spektrum von SPAN-Vliesen mit einer Verstreckung von 200 %.

Das erhaltene FT-IR-Spektrum zeigte eine breite Bande im Bereich von ca. 1700 – 1000 cm⁻¹. Dieses Signal konnte den Pyridin-Einheiten im cPAN-Polymerrückgrat zugeordnet werden. Die Banden im Bereich von ca. 800 – 600 cm⁻¹ sind C-S-Streckschwingungen zuzuordnen. Die Bande bei ca. 500 cm⁻¹ konnte einer S-S-Streckschwingung zugeordnet werden. Weiterhin wurden die SPAN-Vliese mittels XPS-Spektroskopie analog zu Kapitel 3.1.4 untersucht. Diese Untersuchung erfolgte im

Rahmen der Dissertation von Hr. Roland Zenn^[105] und beweist die chemische Äquivalenz der Schwefelbindungszustände verglichen mit konventionellen SPAN-Kompositen, weshalb diese Ergebnisse in der vorliegenden Dissertation nicht diskutiert werden.

3.9.3 Morphologie optimierter PAN- und SPAN-Fasern

Durch die Verwendung von PAN-Fasern als Mischpolymer mit einem Mischpolymeranteil von 25 Gew.-% konnte der Schwefelanteil nach der thermischen Reaktion mit Schwefel bei $T = 550 \text{ °C}$ signifikant erhöht werden. Im Folgenden wurden Rasterelektronenbilder der erhaltenen SPAN-Vliese angefertigt um mögliche Änderungen der Fasermorphologie bewerten zu können. Abbildung 98 zeigt die Fasermorphologie nach der thermischen Reaktion mit Schwefel am Beispiel von SPAN-V6.

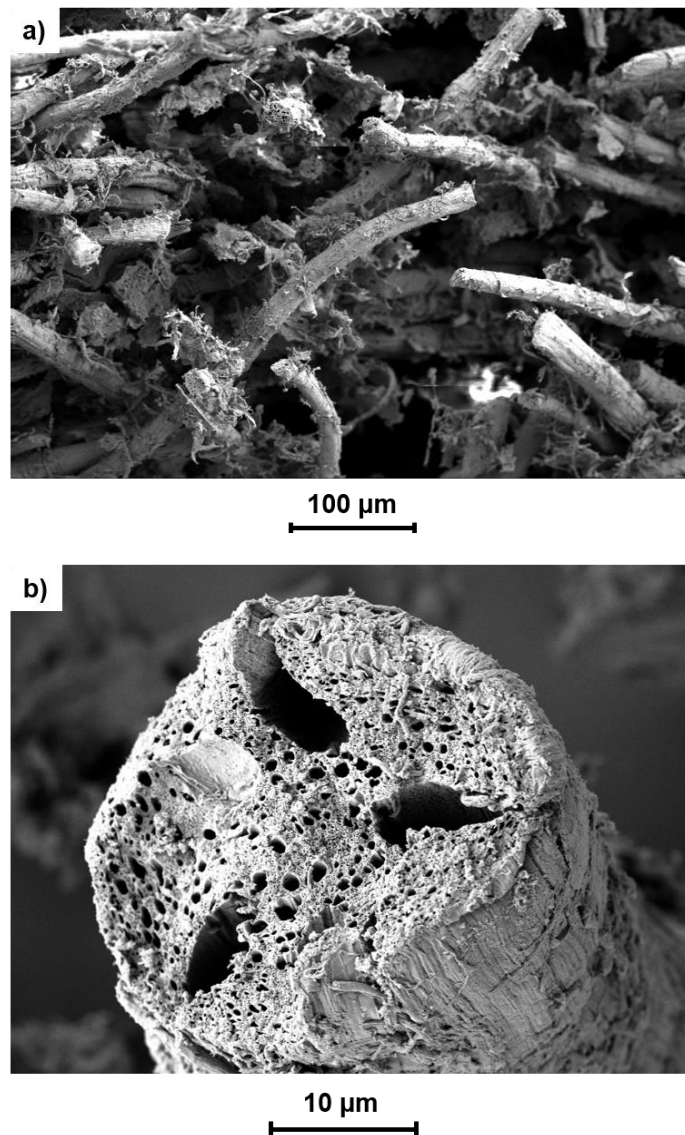


Abbildung 98: Morphologie von a) SPAN-Faserfilamenten und b) ihr Querschnitt.

In Abbildung 98a ist deutlich zu erkennen, dass die Fasermorphologie der PAN-Mischpolymerfasern nach der thermischen Reaktion mit Schwefel analog zu den zuvor verwendeten PAN-Geweben erhalten blieb. Weiterhin ist in Abbildung 98b der Querschnitt der SPAN-Faserfilamente zu sehen. Auffällig war hierbei die ausgebildete Porenstruktur längs des Querschnitts. Diese war durch vergleichsweise große Poren mit einer Länge von ca. 10 μm gekennzeichnet. Des Weiteren zeigte der Querschnitt der SPAN-Faserfilamente eine homogene Verteilung von kleinen Poren in der Größenordnung von 1 – 2 μm . Grundsätzlich stellte sich der Querschnitt der SPAN-Faserfilamente, basierend auf einem PAN-Mischpolymer, deutlich porös dar. Demnach war bei den dargestellten SPAN-Vliesen von einer deutlichen Steigerung der spezifischen Oberfläche auszugehen. Im Vergleich dazu zeigten die zuvor dargestellten SPAN-Faserfilamente, basierend auf PAN-Geweben, eine vergleichsweise kompakte Struktur. Die SPAN-Vliese wurden mit Hilfe von N_2 -Adsorptionsmessungen (BET-Methode) untersucht. Tabelle 23 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 23: N_2 -Adsorptionsdaten (BET-Methode) von SPAN-Vliesen.

Probe	Mischpolymer	Verstreckung	Titer	σ [m^2/g]	dp [nm]	dV [cm^3/g]
SPAN-V1	25 Gew.-% PVAc	200 %	fein	3	31	0.028
SPAN-V2	25 Gew.-% PMMA	200 %	fein	26	10	0.064
SPAN-V3	25 Gew.-% PVAc	120 %	grob	27	6	0.039
SPAN-V4	25 Gew.-% PMMA	120 %	grob	35	7	0.065
SPAN-V5	25 Gew.-% PVAc	500 %	mittel	27	6	0.041
SPAN-V6	25 Gew.-% PMMA	500 %	mittel	27	9	0.060

Wie zuvor vermutet, zeigten die erhaltenen Daten der N_2 -Adsorptionsmessungen eine signifikante Steigerung der spezifischen Oberfläche für die SPAN-Vliese. Dabei konnte

für die Fasern mit der geringsten Verstreckung (120 %) die höchste spezifische Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden. Die SPAN-Vliese mit jeweils 200 und 500 % Verstreckung zeigten eine vergleichbare spezifische Oberfläche im Bereich von $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Einzig die Probe SPAN-V1 zeigte eine geringe spezifische Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$, jedoch den größten durchschnittlichen Porendurchmesser von 31 nm. Die durchschnittlichen Porendurchmesser aller anderen Proben beliefen sich im Bereich von 6 – 10 nm und waren vergleichbar mit den Porendurchmessern von SPAN-Monolithen. Auch hier stieg die spezifische Oberfläche mit sinkendem Porendurchmesser. Unterschiede der Porosität oder aber des Schwefelgehaltes (vgl. Tabelle 22), basierend auf den verwendeten Mischpolymeren PMMA oder PVAc, konnten anhand der Daten nicht festgestellt werden. Verglichen mit den zuvor verwendeten PAN-Geweben war damit der Anteil des Mischpolymers (25 Gew.-% vs. 5 Gew.-%) ausschlaggebend für die Steigerung der Porosität. Die Schwefelverteilung längs des Querschnitts wurde ebenfalls für SPAN-Vliese mit Hilfe von REM-EDX untersucht (Abbildung 99).

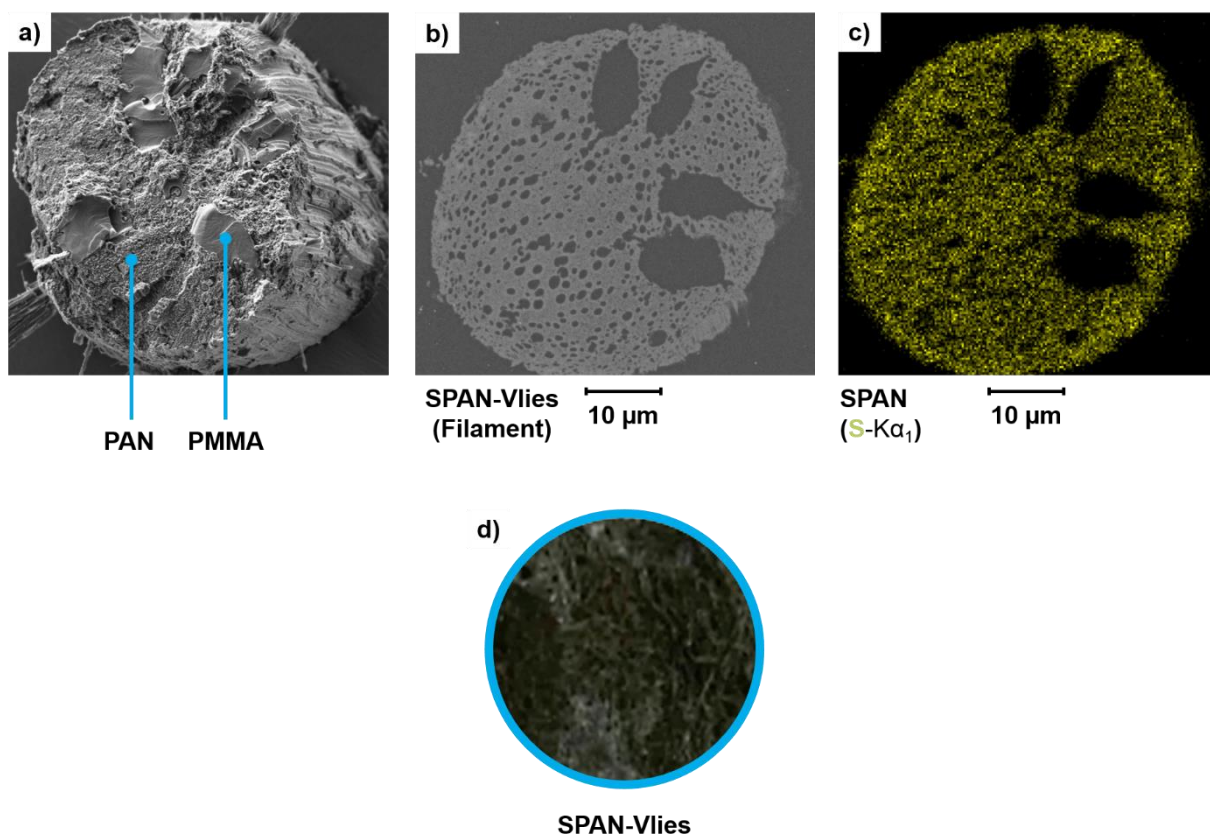


Abbildung 99: REM-EDX-Untersuchung am Beispiel von SPAN-V6. a) Querschnitt, b) Porenstruktur, c) Schwefel-Mapping, d) SPAN-Vliesstruktur.

Abbildung 99c zeigt das Schwefel-Elementmapping eines SPAN-Faserfilaments längs des Querschnitts am Beispiel von SPAN-V6. Hierbei war eine homogene Elementverteilung für Schwefel festzustellen. Die Randbereiche zeigten dabei eine hellere Darstellung, weswegen in diesen Bereichen von einer erhöhten Schwefelkonzentration auszugehen ist. Weiterhin sind in Abbildung 99a Domänen basierend auf PAN und PMMA deutlich ersichtlich, die nach der Zyklisierungsreaktion mit elementarem Schwefel die Porenstruktur der SPAN-Faserfilamente ausbildeten (Abbildung 99b). Durch den Abgleich beider Bilder ist zu erkennen, dass die PMMA-Domäne vollständig unter Ausbildung großer Poren (ca. 10 μm) thermisch eliminiert wurde. Festzuhalten bleibt daher, dass die Darstellung von SPAN-Fasern unter Erhalt der Fasermorphologie sowie mit signifikant erhöhtem Schwefelgehalt und erhöhter Porosität, möglich ist.

3.10 Elektrochemische Charakterisierung von SPAN-Fasern

Die elektrochemische Charakterisierung der dargestellten SPAN-Vliese wurde auf die Proben SPAN-V5 und SPAN-V6 beschränkt und erfolgte analog zu den SPAN-Monolithen. Hierzu wurden Kathodenschlicker der Zusammensetzung 70 Gew.-% SPAN-Vlies, 15 Gew.-% Leitruß und 15 Gew.-% polymerer Binder (PVDF) hergestellt. Die dargestellten Kathodenschlicker wurden im Anschluss auf eine Aluminiumfolie (Stromabnehmerfolie) mit der Schichtdicke von 200 $\mu\text{m}_{\text{nass}}$ beschichtet. Die Testzellen wurden mit Elektrolyt **6** (3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1)) aufgebaut. Abbildung 100 zeigt das erhaltene CV bei einer Scanrate von 0.1 mV/s.

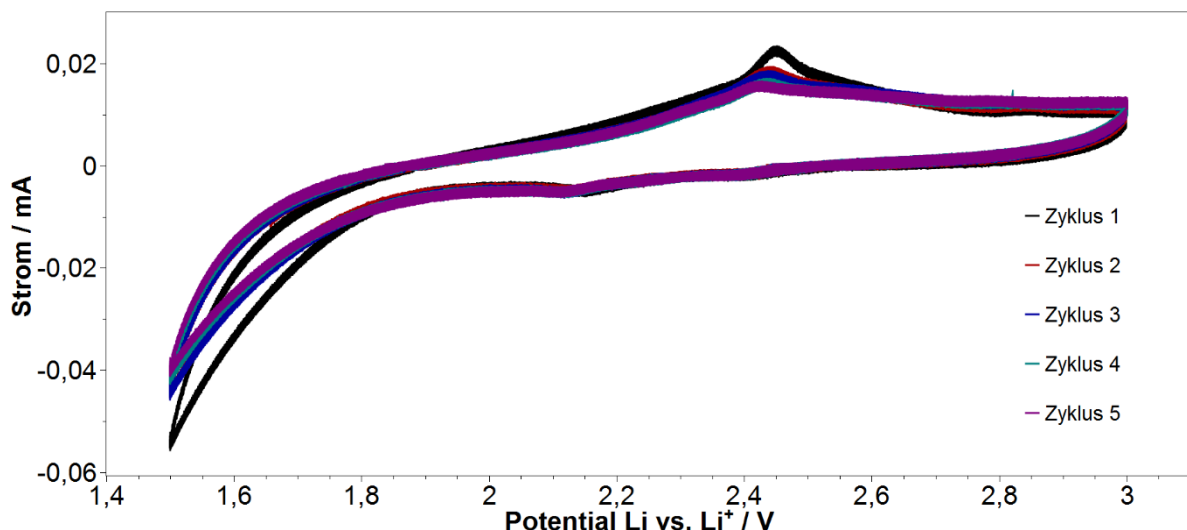


Abbildung 100: Cyclovoltammetrie von SPAN-Vliesen am Beispiel SPAN-V5. Scanrate 0.1 mV/s. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Das erhaltene CV zeigte analog zu den SPAN-Monolithen zwei charakteristische Strommaxima im Reduktionsbereich, beginnend bei einem Potential von ca. 2.40 V und 2.10 V. Beide Strommaxima zeigten damit die Aktivierung (2.40 V), der an den SPAN-Faserfilamenten kovalent gebundenen langkettigen Schwefelspezies sowie die weitere Reduktion zu kurzkettigen Schwefel-Fragmenten (≤ 2.10 V) an. Nach dem Erreichen der Umkehrspannung von 1.50 V konnte die Einleitung der Oxidation bei einem Potential von 2.10 V beobachtet werden, welche bis zu einem Potential von ca. 2.70 V verlief. Dabei zeigte das breite Signal ein Strommaximum bei ca. 2.40 V. Die Potentiallage der Reduktions- sowie Oxidationssignale war demnach symmetrisch ausgebildet und deutete auf einen reversiblen Redox-Prozess hin. Weiterhin war im ersten CV-Zyklus eine leichte Stromspitze bei einem Potential von ca. 2.80 V zu erkennen. Dieses Strommaximum weist auf Reaktionen einer aktiven Schwefelspezies auf der Anodenseite hin. Demnach ist von einem Polysulfidshuttle auszugehen. Die Signalschulter war in den Folgezyklen nur sehr schwach ausgebildet, jedoch fiel die Stromspitze bei einem Potential von ca. 2.40 V kontinuierlich ab. Dies deutete wieder auf einen kontinuierlich stattfindenden Polysulfidshuttle in den weiteren CV-Zyklen hin. Ungeachtet dessen lässt sich feststellen, dass eine Redox-Aktivität von SPAN-Vliesen analog zu SPAN-Monolithen, gegeben war. Ebenfalls wurden Entlade- und Ladeversuche durchgeführt. Abbildung 101 zeigt den Spannungsverlauf der Initialentladung basierend auf SPAN-V5 mit einer Stromrate von 0.1C und 0.5C.

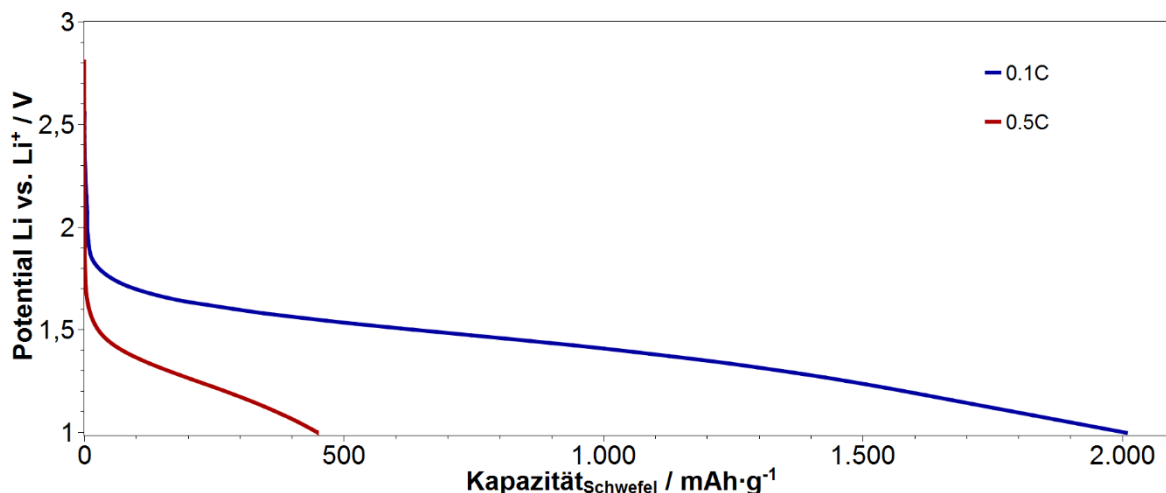


Abbildung 101: Spannungsverlauf der Initialentladung für SPAN-V5 bei einer Stromrate von 0.1C und 0.5 C. 3M LITFSI PEG-DME/DOL (2:1).

Bei der Initialentladung mit einer Stromrate von 0.1C konnte eine Entladekapazität von ca. 2000 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden. Dies entsprach einer Überkapazität von ca. 400 mAh/g_{Schwefel} verglichen mit der theoretisch erreichbaren Kapazität von Schwefel (1672 mAh/g). Dieser Effekt wurde ebenfalls bei SPAN-Monolithen beobachtet und ist auf die irreversible Reduktion des cPAN-Polymerrückgrates zurückzuführen. Basierend auf der erhaltenen hohen Initialentladekapazität kann eine sehr gute Zugänglichkeit des Elektrolyten in die Porenstruktur der SPAN-Faserfilamente abgeleitet werden. Dies war der hohen Porosität der SPAN-Faserfilamente geschuldet. Der allgemeine Spannungsverlauf der Initialentladung war ebenfalls vergleichbar mit den Spannungsverläufen der Initialentladung von SPAN-Monolithen. Diese war durch eine schwache Schulter bei einem Potential von 2.10 V ausgeprägt, welche ab einem Potential von ca. 1.90 V in einen stetig, bis zur Entladeschlussspannung von 1.0 V, abfallenden Verlauf überging. Eine Plateauausbildung bei ca. 2.40 V und 2.10 V, welche auf die Anwesenheit von elementarem Schwefel hinweisen würde, war nicht zu beobachten. Erstmals wurden auch Entladeversuche mit einer Stromrate von 0.5C durchgeführt. Die dabei erreichte Initialentladekapazität belief sich auf ca. 450 mAh/g_{Schwefel}. Dabei wurde ein hoher Spannungsabfall zu Beginn der Entladung verglichen mit einer Initialentladerate von 0.1C beobachtet. Letztlich bedeutet eine erhöhte Stromrate eine schnellere Diffusionskinetik der Li-Ionen innerhalb des verwendeten Elektrolyten und damit schnellere Ionen-Durchtritte an der Grenzfläche zur Elektrode (Helmholtz-Schicht). Dies war basierend auf den verwendeten Elektrolyten **6** und seiner konzentrationsbedingten (Leitsalz) hohen Viskosität nicht verwunderlich. Folglich fiel die Schwefelausbeute dramatisch ab. Um diese Problematik zu umgehen und um die Schwefelausbeute bei hohen Stromraten zu erhöhen, wurde der Elektrolyt hinsichtlich seiner Viskosität modifiziert. Hierzu wurde der Anteil von 1,3-Dioxolan (DOL) erhöht sowie der Anteil an Poly(ethylenglycoldimethylether) (PEG-DME) verringert. Die Konzentration des Leitsalzes von 3M wurde konstant gehalten. Der resultierende Elektrolyt **7** zeigte die folgende Zusammensetzung:

3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2).

Im Anschluss wurden weitere Zellen basierend auf SPAN-V5 Elektroden aufgebaut und die Initialentladung wiederholt. Abbildung 102 zeigt die erhaltene Entladekurve bei 0.5C im Vergleich zur Entladekurve bei Verwendung von Elektrolyt **6**. Durch den in der Viskosität modifizierten Elektrolyt **7** konnte eine Initialentladekapazität von ca.

1600 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden. Zusätzlich konnte verglichen mit Elektrolyt **6** kein Abfall der Spannung zu Beginn der Entladung mit 0.5C beobachtet werden. Um die limitierende Stromrate des Systems zu ermitteln, wurden unter Verwendung von Elektrolyt **7** Testzellen aufgebaut und mit einer Stromrate von 0.1C, 0.5C und 1C entladen.

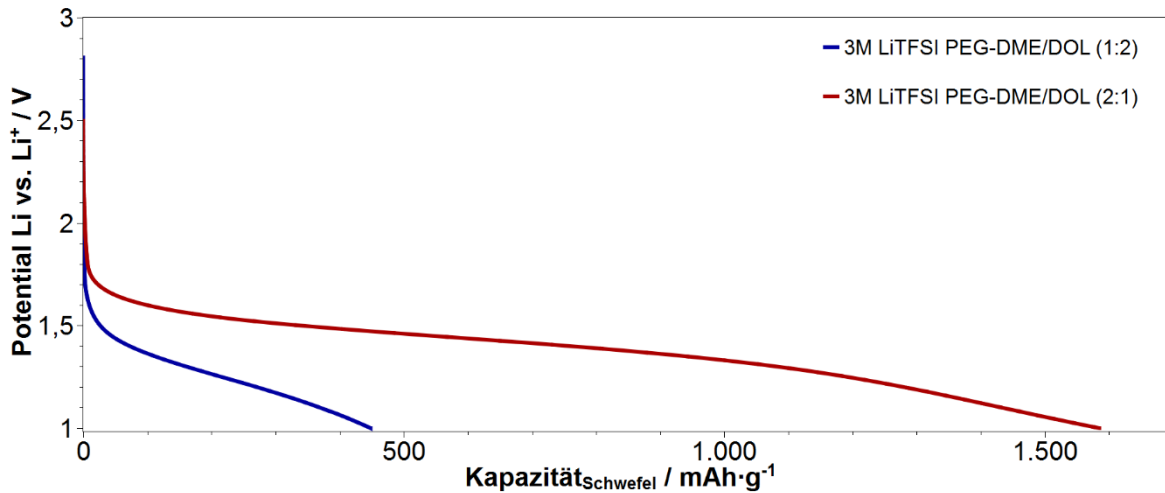


Abbildung 102: Spannungsverlauf der Initialentladung für SPAN-V5 mit optimierten Elektrolyten. Stromrate 0.5C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2).

Abbildung 103 zeigt den Spannungsverlauf der Initialentladungen bei 0.1C, 0.5C und 1C. Wie aus Abbildung 103 zu erkennen ist, konnte auch bei einer Stromrate von 1C eine hohe Entladekapazität von ca. 1300 mA/g_{Schwefel} erreicht werden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Porenstruktur der SPAN-Faserfilamente einen schnellen Massentransport von Li-Ionen zuließ. Letztlich ist eine ausgewogene Porosität aus großen Transportporen sowie kleinen Poren zwingend notwendig, um bei Entladungen mit einer hohen Stromrate eine hohe Kapazität zu erreichen. Dadurch konnten mit dem in Abbildung 103 verwendeten Elektrolyten **7** und seiner verbesserten Fließfähigkeit, aktive Schwefelzentren in den Mikroporen elektrochemisch adressiert werden. Auch in diesem Experiment zeigten sich Analogien zu den untersuchten SPAN-Monolithen, welche ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Porenstruktur mit verwendeten Elektrolyten aufwiesen. Auffällig war die Entladekurve bei einer Stromrate von 0.1C. Bei dieser Initialentladung kam es aufgrund der erreichten Überkapazität (Reduktion cPAN-Polymerrückgrat) zu einem frühzeitigen Abbruch der Entladung, da das Zeitkriterium von $t > 11$ h erreicht wurde. Die Zyklenfestigkeit der Faser-basierten Li/SPAN Zellen wurde ebenfalls bei einer Stromrate von 1C betrachtet (Abbildung 104). Hierzu wurde

die Testzelle mit 100 Entlade- und Ladezyklen vermessen. Auffällig war der Kapazitätsverlust nach der Initialentladung von ca. 700 mA/g_{Schwefel}. Die Folgeentladungen zeigten ebenfalls einen kontinuierlichen und zyklischen Abfall der Entladekapazitäten. Dies war bis zum 40. Entladezyklus der Fall. Ab dem 40. Entladezyklus stellte sich ein konstantes Kapazitätsniveau von ca. 200 mA/g_{Schwefel} ein.

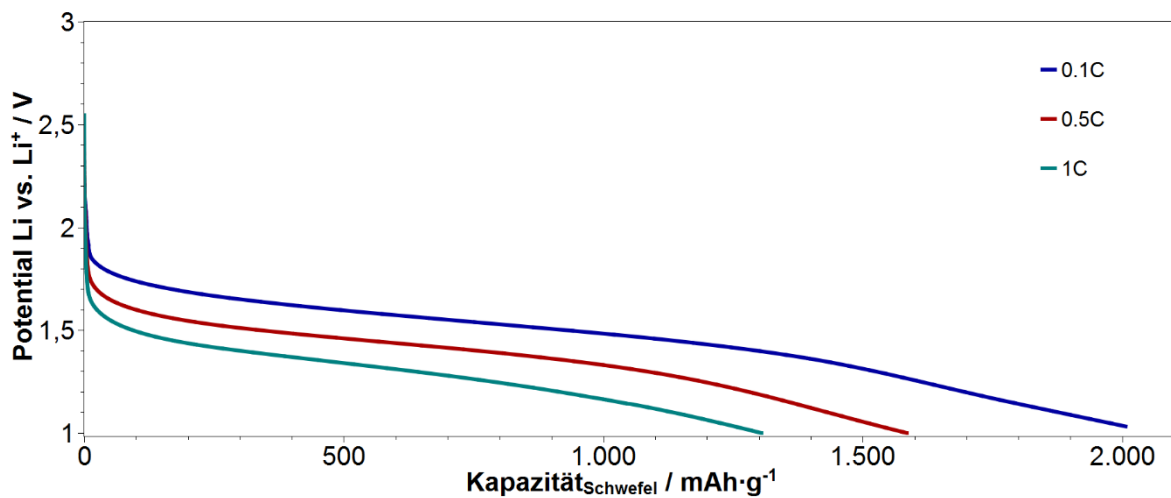


Abbildung 103: Spannungsverlauf der Initialentladung für SPAN-V5 bei verschiedenen Stromraten. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2).

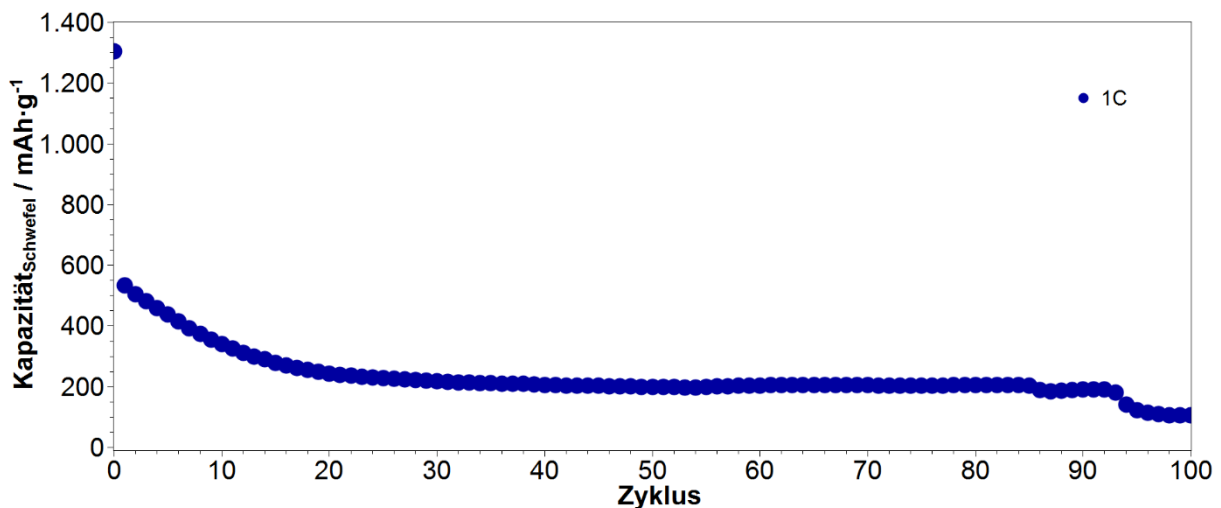


Abbildung 104: Zyklenfestigkeit von SPAN-V5 bei einer Stromrate von 1C. 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2).

Der konstante Abfall der Entladekapazität wurde ebenfalls für Elektroden beobachtet, welche basierend auf SPAN-Monolithen dargestellt wurden und ebenfalls unter Verwendung von PEG-DME-basierten Elektrolyten betrieben wurden. Ein stattgefundenener Polysulfidshuttle wurde als Ursache diskutiert. Auch bei der zugrundeliegenden Elektrode, basierend auf SPAN-V5, war von einem Schwefelverlust durch einen Polysulfidshuttle auszugehen. Damit lässt sich festhalten, dass der Einfluss des Elektrolyten bzgl. Zyklenfestigkeit überwog und PEG-DME-basierte Elektrolyte (Elektrolyt **6** und **7**) ungeeignet für zyklenstabile Li/SPAN Zellen waren.

3.10.1 Zyklenstabile Elektrolyte für SPAN-Fasern

Die bisher untersuchten elektrochemischen Eigenschaften der SPAN-basierten Systeme zeigten ein Defizit bzgl. ihrer Zyklenfestigkeit. Dafür ausschlaggebend war ein irreversibler Verlust der aktiven Schwefelspezies über einen Polysulfidshuttle. Dieser Effekt war sowohl bei SPAN-Monolithen als auch bei SPAN-Fasern aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche, insbesondere bei der Initialentladung und der ersten zyklischen Entladung, stark ausgeprägt. Da der Polysulfidshuttle durch die sehr gute Löslichkeit von langkettigen Polysulfiden bedingt ist, musste eine Strategie entwickelt werden, welche es ermöglichte langkettige Polysulfide möglichst lange in der Kathode verweilen zu lassen. Strategien hierfür können eine Modifikation der Schwefelbindungszustände bspw. durch ein thermisches Cracken langkettiger Schwefel-Fragmente postwendend nach der Reaktion mit Schwefel, sein. Dies hätte jedoch die Schwefel- ausbeute und damit die Kapazität der SPAN-Kompositen deutlich reduziert, da insgesamt weniger Schwefel für eine elektrochemische Umsetzung zu Li_2S_x zur Verfügung gestanden hätte. Letztlich blieb der Elektrolyt als wichtiger Einflussfaktor. Hierzu wurde in der Literatur durch Aurbach et al. gezeigt, dass die Verwendung von Fluorethylen-carbonat (FEC) die Zyklenfestigkeit von konventionellen Li-Ionen-Batterien (NMC basiert) deutlich steigerte.^[146] Der grundlegende Mechanismus beruht auf einer *in situ* Polymerisation von FEC an der Kathodenoberfläche, welche eine *cathode deposition layer* (CDL) ausbildete. Als Ursache wurde ein elektronenziehender Effekt der Fluor-funktionalität beschrieben (-I), welcher eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem TFSI-Anion aufwies. Dies führte dazu, dass während der Formierungsperiode die CDL-Bildung besonders schnell abgeschlossen wurde. Zusätzlich konnte von Aurbach et al. eine bessere Permeabilität der gebildeten CDL gezeigt werden, welche die Aktivierungsbarriere für den Ein- und Austritt der Li-Ionen sowohl an der Anoden- als auch

der Kathodenseite erniedrigte. Weiterhin wurde von Aurbach et al. gezeigt, dass die gebildete CDL eine Poly(ethylenoxid) ähnliche Struktur aufwies und die bei Li-Ionen-Batterien typische Erosion der NMC-Kathode durch intermediär gebildetes HF aus Spuren von Wasser verhinderte.^[146] Die Zyklenfestigkeit einer solch geschützten NMC-Kathode stieg an. Dieser Ansatz könnte übertragen auf ein Li/SPAN-System bedeuten, dass sich im Umkehrschluss die in Lösung befindlichen und mobilen Polysulfide im SPAN-Kathodenraum zurückhalten lassen. Ein Verlassen der Kathode wäre aufgrund der *in situ* gebildeten CDL deutlich gehindert. Basierend auf diesem Ansatz, wurde FEC als Cosolvens untersucht. Dabei wurde die Konzentration des Leitsalzes (LiTFSI) bei 3M belassen, um eine Sättigung der Lösemittelkomponenten zu erreichen. Elektrolyt **8** wurde nach folgender Zusammensetzung dargestellt:

3M LiTFSI FEC/DOL (1:2).

Analog zu Kapitel 3.10 wurden Testzellen basierend auf SPAN-V5 Elektroden aufgebaut und die Initialentladung beobachtet. Abbildung 105 zeigt die erhaltenen Initialentladekurven bei verschiedenen Stromraten.

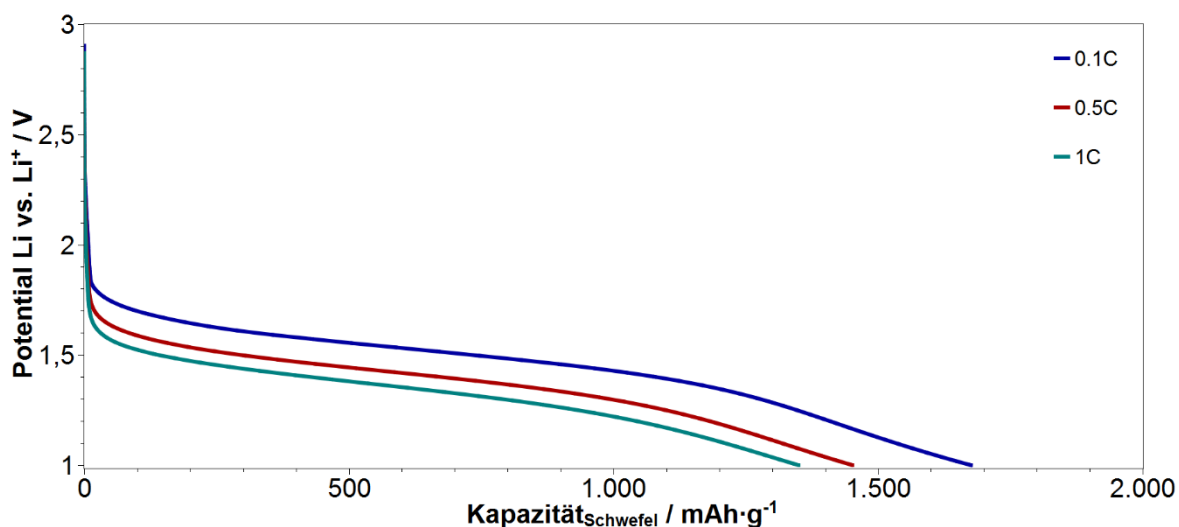


Abbildung 105: Spannungsverlauf der Initialentladung für SPAN-V5 bei verschiedenen Stromraten. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:2).

Die erhaltenen Initialentladekapazitäten bei 0.1C, 0.5C und 1C waren ähnlich hoch wie bei der Verwendung des PEG-DME-basierten Elektrolyten. Eine Überkapazität, basierend auf einer Reduktion des cPAN-Polymerückgrates, konnte nicht beobachtet werden. Die Initialentladung bei 0.1C ergab eine Kapazität von 1675 mA/h_{Schwefel}, was der

theoretisch maximal erreichbaren Kapazität von Schwefel entspricht. Wie groß der Anteil einer Reduktion des cPAN-Polymerrückgrates war, konnte mit diesem Experiment nicht ausgesagt werden. Die Initialentladekapazität bei 1C war mit $1350 \text{ mA/g}_{\text{Schwefel}}$ höher als bei Verwendung des PEG-DME-basierten Elektrolyten. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass auch unter Verwendung des FEC-basierten Elektrolyten die elektrochemische Erreichbarkeit des in den SPAN-Fasern kovalent gebundenen Schwefels gegeben war. Die ausgebildete CDL, wie durch Aurbach et al. beschrieben, hatte demnach keinen limitierenden Einfluss auf die Initialentladekapazität. Abbildung 106 zeigt die Zyklenfestigkeit von Elektrolyt **8** (FEC-basiert) im Vergleich zu Elektrolyt **7** (PEG-DME-basiert) bei einer Stromrate von 1C für die Entladung und Ladung mit 100 Vollzyklen.

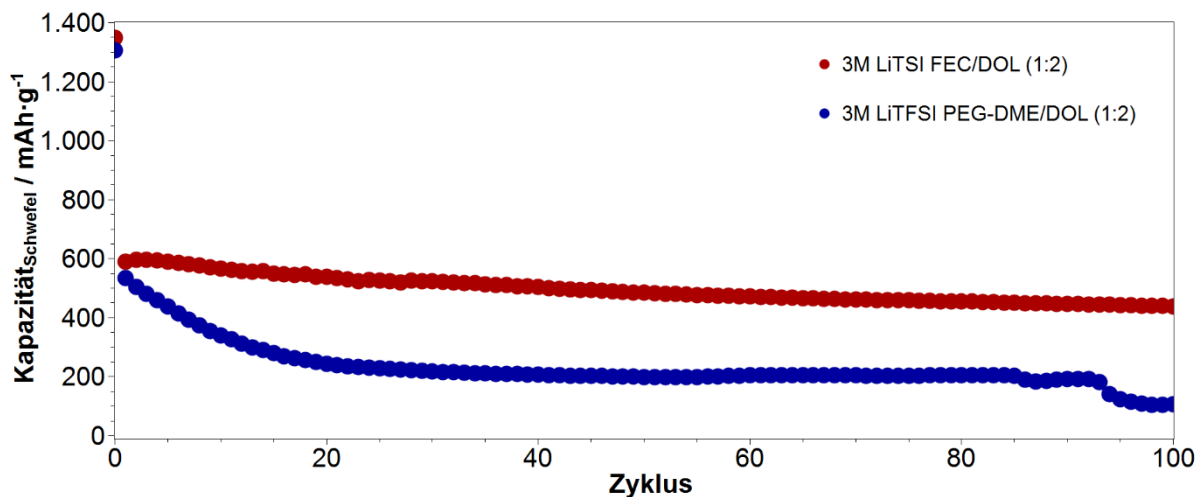


Abbildung 106: Vergleich der Zyklenfestigkeit des FEC-basierten und PEG-DME-basierten Elektrolyten. Stromrate 1C.

Nahezu identisch gestalten sich die Initialentladekapazität sowie der irreversible Kapazitätsverlust für beide Elektrolyte nach der ersten zyklischen Entladung. Signifikante Unterschiede ließen sich jedoch bzgl. der Zyklenfestigkeit in den Folgeentladungen feststellen. Während sich bei Elektrolyt **8** ein sofortiges sowie reversibles Kapazitätsniveau von ca. $600 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ ausbildete, war bei Elektrolyt **7**, wie zuvor beschrieben, ein stetiger Kapazitätsabfall bis zum 40. Entladezyklus zu beobachten. Nach 100 Folgezyklen war bei Elektrolyt **8** eine Kapazität von ca. $440 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ verfügbar. Dies entsprach einer Kapazitätsverlustrate von $1.51 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ pro Zyklus (Berechnung erfolgte ohne die Initialkapazität). Im direkten Vergleich war für Elektrolyt **7** nach

100 Folgezyklen eine deutlich geringere Kapazität von ca. 106 mAh/g_{Schwefel} verfügbar. Dies entsprach einer dreifach höheren Verlustrate von 4.28 mAh/g_{Schwefel} je Zyklus (die Berechnung erfolgte ohne Initialkapazität). Damit lässt sich festhalten, dass durch die Verwendung von FEC-basierten Elektrolyten eine deutlich verbesserte Zyklenfestigkeit bei hohen Stromraten darstellbar war.

3.10.2 Variation der FEC-basierten Elektrolyte für SPAN-Fasern

Durch die Verwendung von Elektrolyt **8** konnte die Zyklenfestigkeit der SPAN-V5 basierten Elektroden signifikant gesteigert werden. Des Weiteren wurde der Einfluss von FEC untersucht und der FEC-Anteil variiert. Tabelle 24 zeigt die Zusammensetzung der Elektrolyte.

Tabelle 24: Variation von FEC-basierten Elektrolyten.

Elektrolyt	LiTFSI	FEC (Volumenanteil)	1,3-Dioxolan (Volumenanteil)
8	3M	1	2
9	3M	1	1
10	3M	2	1

Ebenfalls wurden Testzellen, basierend auf SPAN-V5, mit den Elektrolyten **8** - **10** aufgebaut und mit einer Stromrate von 1C vermessen. Abbildung 107a zeigt die Zyklenfestigkeit der untersuchten Elektrolyte im Vergleich zu PEG-DME-basierten Elektrolyten. Hierbei konnte bei Elektrolyt **10** eine Überkapazität beobachtet werden. Die erreichte Initialentladekapazität betrug 2174 mAh/g_{Schwefel} bei einer Stromrate von 1C. Des Weiteren war ein Trend bzgl. des erreichten Kapazitätsniveaus mit steigendem FEC-Anteil ersichtlich. Je höher der FEC-Anteil war, desto höher war das reversible Kapazitätsniveau (Abbildung 107b). Dieses betrug für Elektrolyt **10** im Durchschnitt 1189 mA/g_{Schwefel} bei 100 Vollzyklen. Auch für Elektrolyt **8** und **9** konnten hohe Kapazitätsniveaus innerhalb von 100 Entlade- und Ladezyklen mit durchschnittlich

784 mAh/g_{Schwefel} und 571 mAh/g_{Schwefel} erreicht werden. Ein hohes sowie reversibles Kapazitätsniveau bedeutet, dass der Polysulfidshuttle eingeschränkt war. Wenn dies durch eine CDL, gemäß Aurbach et al.^[146], erwirkt werden kann, dann wäre die Verwendung von einem erhöhten FEC-Anteil vorteilhaft. Dies liegt daran, dass die postulierte Bildung der CDL durch eine *in situ* Polymerisation hervorgerufen wird.

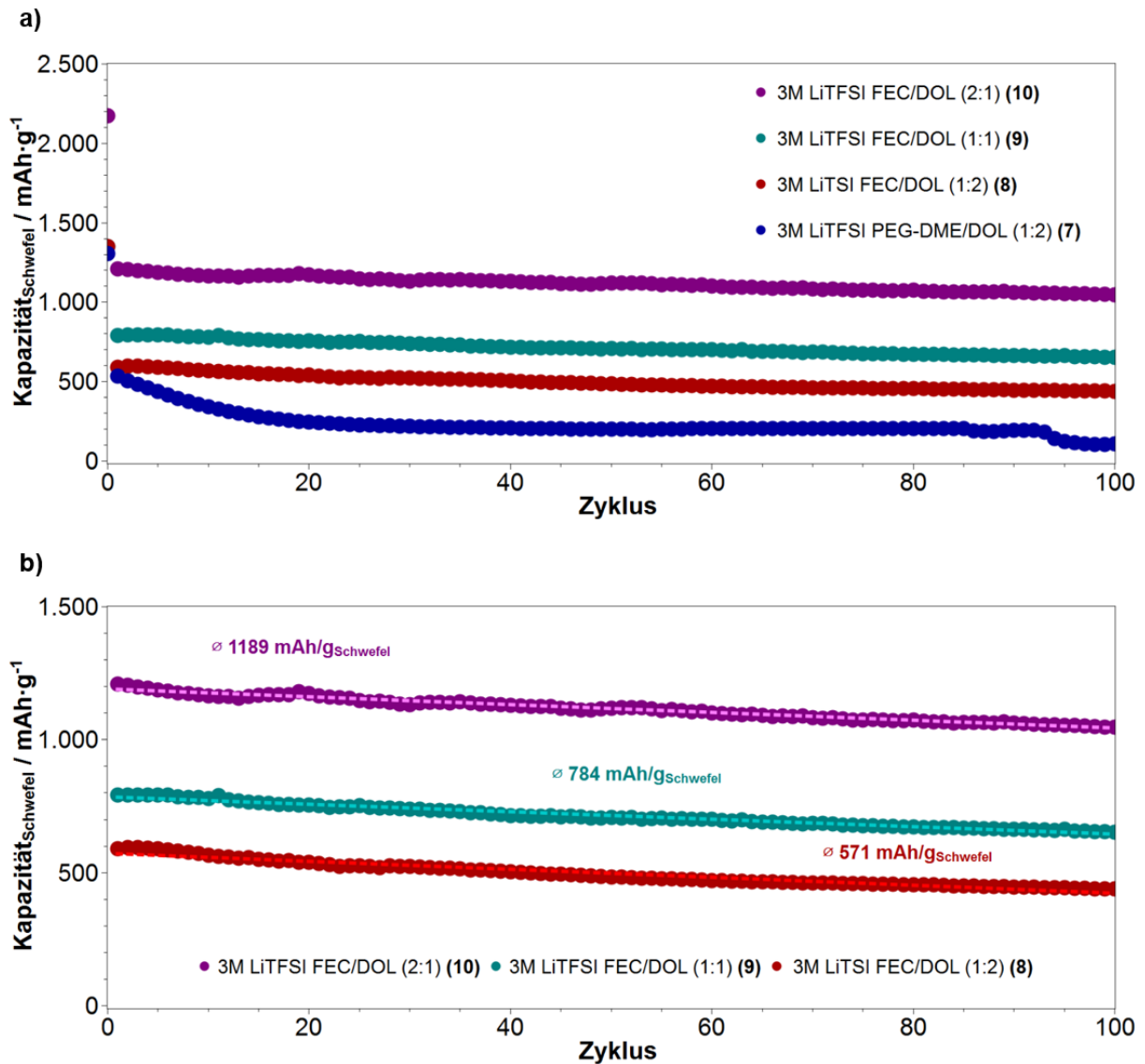


Abbildung 107: Zyklusfestigkeit von SPAN-V5 a) mit verschiedenen FEC-basierten Elektrolyten im Vergleich zu PEG-DME-basierten Elektrolyten, b) durchschnittliches Kapazitätsniveau nach 100 Vollzyklen bei einer Stromrate von 1C.

Demnach war es naheliegend, dass durch einen erhöhten FEC-Anteil die Monomerkonzentration höher sein musste. Dies würde bedeuten, dass die *in situ* Polymerisation von FEC deutlich schneller verläuft. Als Konsequenz wäre die Bildung einer deutlich

dichteren CDL denkbar, welche eine sehr gute Barriere für gelöste und damit mobile Polysulfide darstellt. Dies spiegelte sich ebenfalls in der Ermittlung des durchschnittlichen Kapazitätsverlustes pro Zyklus der untersuchten FEC-Elektrolyte wider (Tabelle 25).

Tabelle 25: Kapazitätsverluste von FEC-basierten Elektrolyten. Ermittelt bei einer Stromrate von 1C.

Elektrolyt	LiTFSI	FEC	DOL	Verhältnis (FEC/DOL)	Kapazitätsverlust/Zyklus [mAh/g _{Schwefel}]
8	3M	1	2	0.5	1.51
9	3M	1	1	1	1.40
10	3M	2	1	2	1.42

Hierbei war eine Abnahme des Kapazitätsverlustes mit steigendem FEC-Anteil pro Zyklus zu erkennen. Für Elektrolyt **9** und **10** war der Kapazitätsverlust nahezu identisch. Dies würde bedeuten, dass eine weitere Erhöhung des FEC-Anteils, wie in Elektrolyt **10** dargestellt, keinen weiteren Beitrag zur Eindämmung des Polysulfidshuttles zur Folge hat. Demnach kann das höhere Kapazitätsniveau möglicherweise auf ein vorteilhafteres Fließverhalten des Elektrolyten innerhalb der SPAN-Faserfilamente zurückgeführt werden, was eine insgesamt höhere Schwefelausbeute erklären würde.

3.10.3 Einfluss der Formierungsperiode

Die Formierung kommerzieller Batteriezellen ist im Herstellungsprozess ein wichtiger Schritt, welcher die Lebensdauer von Lithium-basierten Zellen beeinflusst. Dabei werden Zellen mit niedrigen Stromraten < 0.3C mehrfach entladen und geladen, um die Bildung einer ausgeprägten SEI auf der Anodenseite zu gewährleisten.^[147] Da dieser Schritt aufgrund der geringen Stromraten sehr zeitintensiv ist, verursacht die Formierung hohe Kosten, die zum Preisniveau kommerzieller Batterien beitragen. Aurbach et

al. postulierte eine schnelle Ausbildung einer CDL auf der Kathodenseite bei der Verwendung eines FEC-basierten Elektrolyten in Kombination mit kommerziellen NMC-basierten Elektroden. Dieser Vorgang stellt ebenfalls eine Formierung dar, weswegen der Einfluss der Formierung mit geringen Stromraten für das System SPAN-V5 in Kombination mit Elektrolyt **9** untersucht wurde. Hierzu wurden Testzellen aufgebaut und der Prüfplan so modifiziert, dass die Initialentladung mit einer Stromrate von 0.1C erfolgte. Des Weiteren wurden die Folgezyklen mit einer Stromrate von 1C durchgeführt. Abbildung 108 zeigt die erhaltenen Entladekapazitäten bei einer Initialentladung mit 0.1C und 1C.

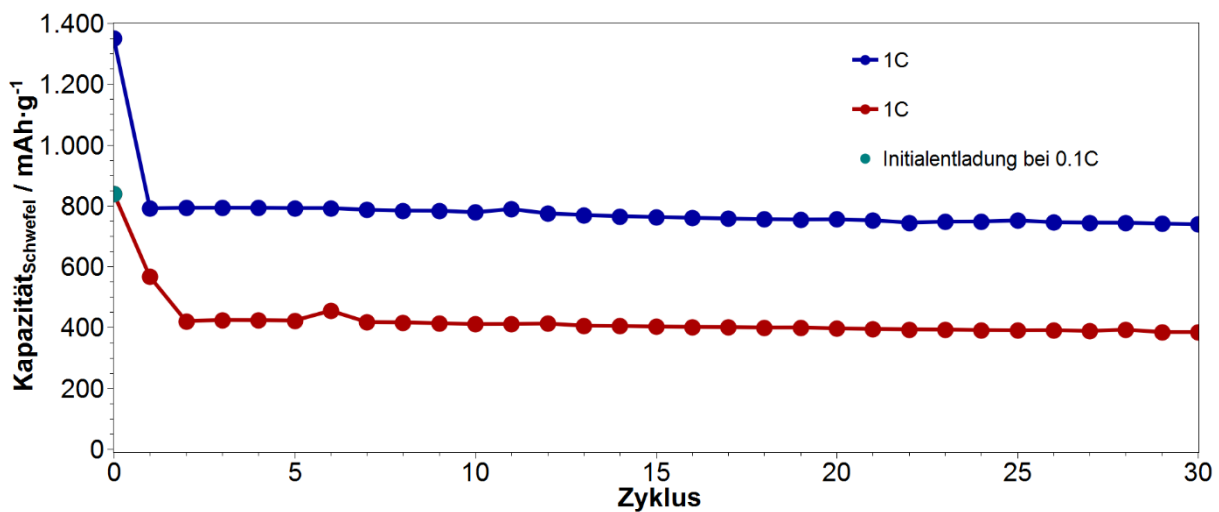


Abbildung 108: Einfluss der Stromrate bei Initialentladung auf die Zyklenfestigkeit. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Die Zelle, welche zu Beginn mit einer Stromrate von 1C entladen wurde zeigte, dass im Kapitel 3.10.2 beschriebene Verhalten. Dies war durch eine hohe Initialentladekapazität und der Ausbildung eines hohen Kapazitätsniveaus in den Folgezyklen ausgeprägt. Unterschiede zeigten sich jedoch bei der Initialentladung mit einer Stromrate von 0.1C. Hierbei konnte eine Initialentladekapazität von ca. 840 mAh/g_{Schwefel} entladen werden. Die folgenden Entladezyklen zeigten im Vergleich keine Ausbildung des konstanten Kapazitätsniveaus. Erst nach einem weiteren Entladezyklus mit 1C, welcher zu einer Entladekapazität von ca. 560 mAh/g_{Schwefel} führte, stellte sich ein konstantes Kapazitätsniveau bei ca. 400 mAh/g_{Schwefel} ein. Dieser Befund legte nahe, dass ein signifikanter Verlust der aktiven Schwefelspezies innerhalb der ersten beiden Entladezyklen erfolgte sowie eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Stromrate bei

der Initialentladung bestand. Wie durch Aurbach et al. beschrieben^[146], beruht die Bildung der CDL bei einem NMC-basierten System, auf einen nukleophilen Angriff des TFSI-Anions am FEC. Dieser Angriff wird ebenfalls durch die elektronenziehende Natur des Fluors (-I) im FEC zusätzlich begünstigt. Demnach ist es naheliegend, dass der Kapazitätsverlust nach der Initialentladung durch einen nukleophilen Angriff von gebildeten Polysulfiden am FEC erfolgte. Dadurch können während der Initialentladung gebildete Polysulfide irreversibel deaktiviert werden und wären demnach für einen reversiblen Redox-Prozess nicht mehr verfügbar. Dies wird zusätzlich durch eine gute Löslichkeit langkettiger Polysulfide in Carbonat-basierten Elektrolyten untermauert. Eine hohe Stromrate deutet auf eine schnelle Reduktionskinetik der aktiven Schwefelspezies hin. Liegt eine hohe Stromrate vor, so ist die Konversion langkettiger Schwefelspezies in ihre kurzkettigen Derivate deutlich schneller, als bei einer geringen Stromrate. Übertragen auf das zuvor beschriebene Experiment bedeutet dies, dass die Konversionskinetik langkettiger Polysulfide bei einer Stromrate von 1C deutlich schneller verlief, als der nukleophile Angriff am FEC, welcher zu einer Deaktivierung dieser Spezies führen würde. Bei einer zugrundeliegenden geringen Stromrate ist die Reduktionskinetik der Reduktion einer langkettiger Schwefelspezies zu ihren kurzkettigen Intermediaten deutlich langsamer. Dies führt dazu, dass die zuvor beschriebene passivierende Reaktion des FEC konkurrieren konnte und gemäß den erhaltenen Daten überwog. Die Konsequenz war ein irreversibler Verlust der aktiven Schwefelspezies. Weiterhin gestalteten sich die erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf die Formierung als insofern vorteilhaft, als dass eine Formierung von SPAN-Faser-basierten Zellen mit einem FEC Elektrolyten unter einer enormen Zeitersparnis, bedingt durch die hohe Stromrate, möglich war. Um dies näher zu untersuchen, wurden weitere Testzellen gebaut und mit Stromraten von 0.5C, 1C, 2C, 3C und 4C vermessen. Abbildung 109 zeigt die erhaltene Zyklenfestigkeiten für das System SPAN-V5 mit Elektrolyt **9** bei hohen Stromraten. Die Ergebnisse zeigten, dass für eine Stromrate von 0.5C ebenfalls eine hohe Initialentladekapazität erhalten werden konnte. Nach der Initialentladung wurde ebenfalls die Bildung eines Kapazitätsniveaus von ca. 1000 mAh/g_{Schwefel} beobachtet. Eine Formierungsperiode, welche gemäß der zuvor beschriebenen Theorie einen einzigen Formierungszyklus überschritt, wurde nicht beobachtet. Dies war für C-Raten $\leq 0.5C$ der Fall. Die erhaltenen Initialentladekapazitäten für die Stromraten 2C, 3C und insbesondere für 4C lagen auf einem hohen Kapazitätsniveau von ca. 1000 mAh/g_{Schwefel}.

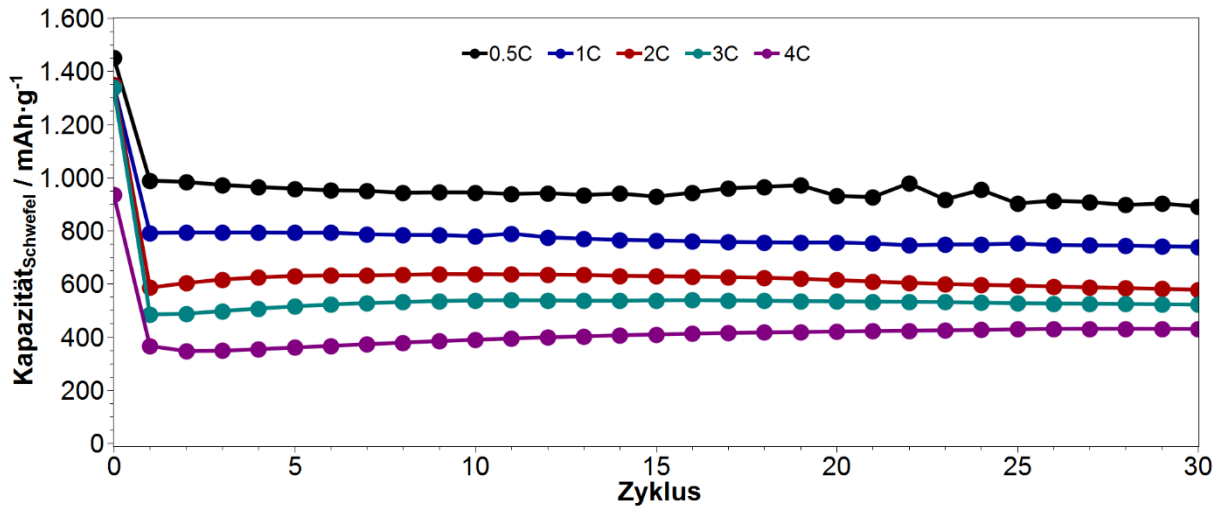


Abbildung 109: Zyklenfestigkeit von SPAN-V5 bei Stromraten von 0.5C – 4C. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Auch bei diesen Li/SPAN Zellen konnte nach der Initialentladung die Bildung eines konstanten Kapazitätsniveaus beobachtet werden. Beeindruckend gestaltete sich ebenfalls die Reversibilität der Kapazität bei Stromraten $> 1C$. Innerhalb der beobachteten 30 Vollzyklen konnte eine durchschnittliche Kapazität von $635 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ bei 2C, $514 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ bei 3C und $354 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ bei 4C erreicht werden. Zusätzlich ließ sich aus den erhaltenen Ergebnissen ableiten, dass eine schnelle Formierung mit hohen Stromraten unter Verwendung eines FEC-basierten Elektrolyten möglich war und keinen negativen Einfluss auf die Zyklenfestigkeit hatte. Weiterhin war die Verwendung einer hohen Stromrate $\geq 0.5C$ während der Initialentladung essentiell für ein hohes und reversibles Kapazitätsniveau in den Folgezyklen.

3.10.4 Evaluierung der Mischpolymere in SPAN-Fasern

Da durch die Verwendung mit FEC-basierten Elektrolyten zyklenstabile Li/SPAN Zellen dargestellt werden konnten, wurden im Folgenden die unterschiedlichen Mischpolymere (PVAc und PMMA) der PAN-Faserpräkursoren evaluiert. Dies erfolgte mit Hilfe eines Stromratentests, welcher beginnend mit einer Stromrate von 0.5C bis 8C für je fünf Vollzyklen durchgeführt wurde. Hierzu wurden Testzellen mit den Proben SPAN-V5 (PVAc-Mischpolymer) und SPAN-V6 (PMMA-Mischpolymer) aufgebaut. Als Elektrolyt wurde Elektrolyt **9** verwendet, da dieser den nominell geringsten Kapazitätsverlust pro Zyklus zeigte (vgl. Tabelle 25). Abbildung 110 zeigt den Stromratentest.

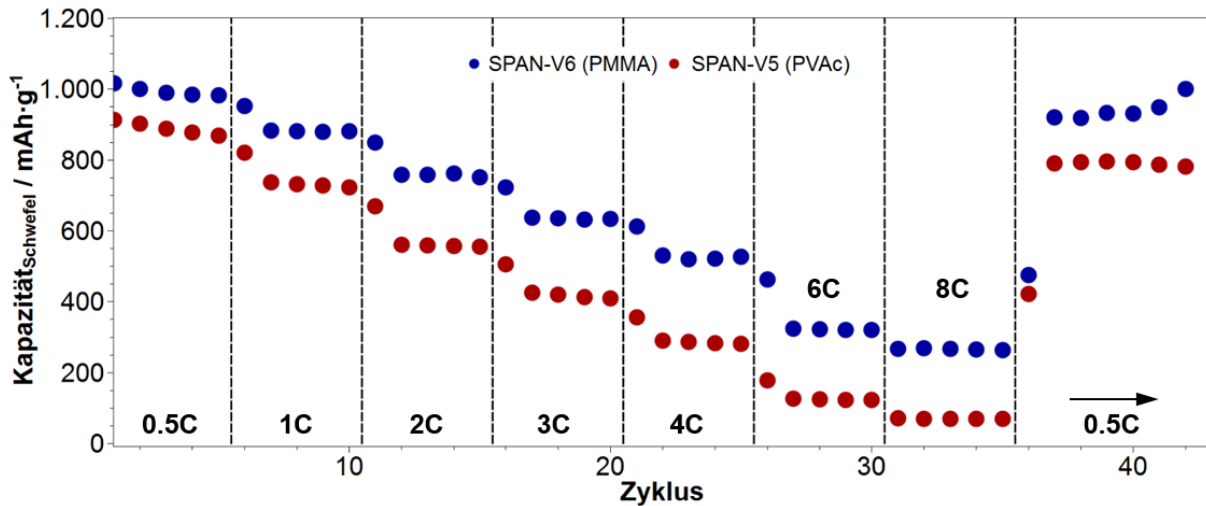


Abbildung 110: Stromratentest für SPAN-V5 (PVAc) und SPAN-V6 (PMMA).
3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Die erhaltenen Daten zeigten grundsätzlich ein sehr hohes Kapazitätsniveau bei einer steigenden Stromrate bis 8C. Auch bei anschließender zyklischer Entlastung der Zellen mit einer Stromrate von 0.5C war das ursprüngliche Kapazitätsniveau beider Faser-basierten SPAN-Komposite für SPAN-V5 bei ca. 850 mAh/g_{Schwefel} sowie für SPAN-V6 bei ca. 1000 mAh/g_{Schwefel}, gegeben. Auffällig war die Spreizung der erhaltenen Entladekapazitäten mit steigender Stromrate. Dabei lag das Kapazitätsniveau für SPAN-V5 (basierend auf einem PVAc-Mischpolymer) für jede Stromrate kontinuierlich unterhalb des Kapazitätsniveaus des SPAN-V6 (basierend auf einem PMMA-Mischpolymer). Dies war insbesondere bei Stromraten $\geq 6C$ deutlich ausgeprägt. Bei 6C erreichte SPAN-V5 eine Entladekapazität von ca. 123 mAh/g_{Schwefel}. Bei einer Stromrate von 8C war nur noch eine Kapazität von ca. 70 mAh/g_{Schwefel} der Li/SPAN Zelle verfügbar. Hierbei zeigte SPAN-V6, basierend auf einem PMMA-Mischpolymer, deutlich höhere Entladekapazitäten, welche sich für eine Stromrate von 6C und 8C mit ca. 320 mAh/g_{Schwefel} und 270 mAh/g_{Schwefel} beziffern ließen. Dies entsprach einem Faktor der Kapazität von 2.6 für 6C und 3.8 für 8C im Falle von SPAN-V6. Ursachen für diesen Befund spiegelten sich in der Morphologie beider SPAN-Faserfilamente wider. Die aus Kapitel 3.9.3 ermittelten Parameter der Porosität zeigen für SPAN-V5, basierend auf PVAc einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 6 nm. Der ermittelte durchschnittliche Porendurchmesser für SPAN-V6, basierend auf PMMA, konnte mit 9

nm beziffert. Demnach führen unterschiedliche Mischpolymere, (bei gleichem Massenanteil des Mischpolymers von 25 Gew.-%) in den PAN-Faserpräkursoren, zu unterschiedlichen durchschnittlichen Porendurchmessern, die im Falle von SPAN-V6 deutlich größer ausgebildet waren. Dieser größere Porendurchmesser führte letztlich zu einem verbesserten Transport von Li-Ionen bei hohen Stromraten, da deutlich mehr Masse innerhalb der Poren transportiert werden konnte. Dies führte zu einem verringerten Innenwiderstand der Kathoden, insbesondere bei hohen Stromraten, wodurch die Schwefelausbeute stieg. Damit lässt sich festhalten, dass ein vergleichsweise großer Porendurchmesser durch die Verwendung einer PAN-Faser, basierend auf einem PAN-Mischpolymer, vorteilhaft für das elektrochemische Verhalten der SPAN-Fasern bei hohen Stromraten ist.

3.10.5 Charakterisierung verschiedener SPAN-Materialien

Im Rahmen dieser Dissertation wurden bereits in der Literatur bekannte SPAN-Materialien mit partikulärer Morphologie diskutiert. Um auf Einflüsse der Morphologie verschiedener SPAN-Materialien einzugehen und ihr elektrochemisches Verhalten zu korrelieren, wurde SPAN gemäß der Literatur mit partikulärer Morphologie hergestellt.^[104] Dies gelang analog zu SPAN-Monolithen und SPAN-Fasern durch die thermische Umsetzung von pulverförmigen PAN-Polymeren mit elementarem Schwefel bei $T = 550\text{ °C}$. Der erhaltene partikuläre SPAN-Komposit wurde anschließend zu einem Kathodenschlicker mit der Zusammensetzung 70 Gew.-% SPAN-Partikulär, 15 Gew.-% Leitruß und 15 Gew.-% polymerer Binder, hergestellt und auf Aluminiumfolie beschichtet. Damit waren vergleichbare Elektroden basierend auf SPAN-Partikeln, SPAN-Monolithen und SPAN-Fasern verfügbar. Für die Charakterisierung wurden je drei Testzellen, mit den unterschiedlichen SPAN-Materialien und unter Verwendung von Elektrolyt **9**, aufgebaut. Im Anschluss wurden diese Zellen mit einer Stromrate von 1C zyklisch entladen und geladen. Abbildung 111 zeigt die erhaltenen Zyklenfestigkeiten der unterschiedlichen SPAN-Komposite. Die erhaltenen Daten zeigten für alle Komposite hohe Initialentladekapazitäten $> 1200\text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$. Im Falle der SPAN-Partikel konnte ebenfalls eine Überkapazität von ca. $100\text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ beobachtet werden. In den weiteren Entladungen zeigte das System SPAN-Monolith bereits in der ersten zyklischen Entladung einen signifikanten Kapazitätsabfall mit einer Stromrate von 1C auf ca. $200\text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$. Die Folgezyklen zeigten im Vergleich das geringste Kapazitätsniveau innerhalb von 40 Vollzyklen. Ursache hierfür war, wie bereits in den Kapiteln zuvor

ausgeführt, die geringe Perkolationsdichte des verwendeten SPAN-Monolithen (40 Gew.-% Feststoffanteil).

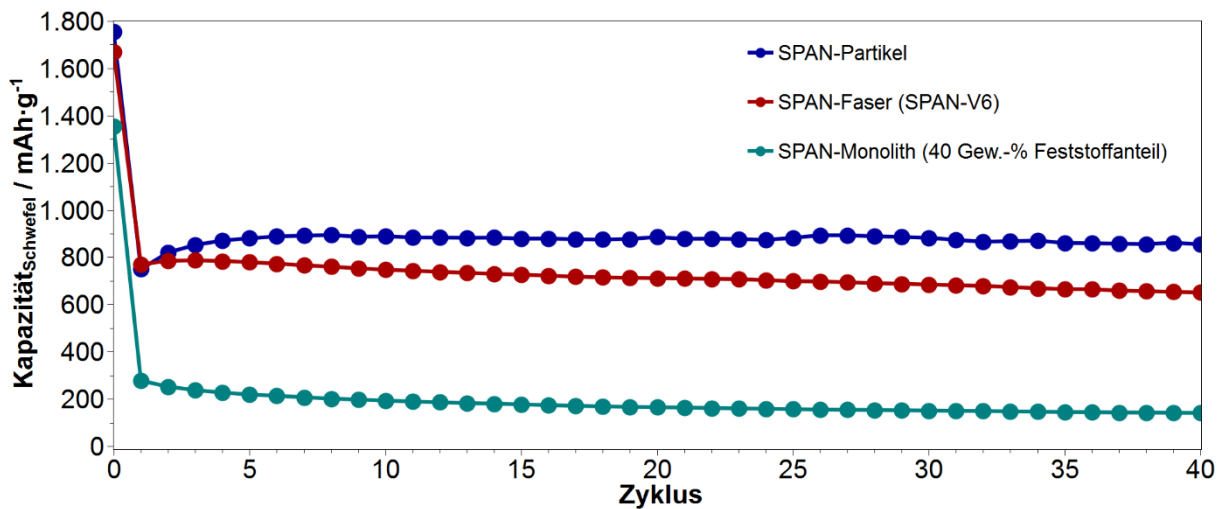


Abbildung 111: Zyklusfestigkeit von SPAN-Kompositen verschiedener Morphologie. Stromrate 1C. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Dies führte zu einem hohen Innenwiderstand innerhalb des monolithischen SPAN und damit der Elektrode, welche die Schwefelausbeute, insbesondere bei hohen C-Raten, limitierte. Anders verhielten sich SPAN-Partikel und SPAN-Fasern. Beide Systeme zeigten einen nahezu identischen Kapazitätsabfall zu ca. 800 mAh/g_{Schwefel} nach der ersten zyklischen Entladung, bei einer Stromrate von 1C. Die Folgezyklen zeigten weiterhin ein hohes Kapazitätsniveau. Im Falle der SPAN-Partikel war dieses um ca. 150 mA/g_{Schwefel} höher als mit SPAN-Fasern. Um die limitierende Stromrate beider Systeme zu ermitteln, wurde mit den Systemen SPAN-Partikel und SPAN-Faser ein Stromratentest, analog zu Kapitel 3.10.3, durchgeführt. Dabei war ersichtlich, dass beide Systeme bei einer Stromrate von 0.5C ein vergleichbares Kapazitätsniveau von ca. 900 mAh/g_{Schwefel} nach der fünften zyklischen Entladung zur Verfügung stellten (Abbildung 112). Ab einer Stromrate von 1C war für das System SPAN-Partikel ein deutlicher Abfall der Entladekapazität im Vergleich zu den SPAN-Fasern ersichtlich. Diese Spreizung der Entladekapazitäten erhöhte sich für das System SPAN-Partikel in den weiteren Zyklen sowie mit steigender Stromrate deutlich. Bei einer Stromrate von 4C war im fünften Entladezyklus nur noch eine Kapazität von ca. 100 mAh/g_{Schwefel} erreichbar. Das System SPAN-Faser stellte im Vergleich dazu eine Entladekapazität von ca. 500 mAh/g_{Schwefel} zur Verfügung. Ab einer Stromrate von 6C und 8C tendierten

die entladbaren Kapazitäten für System der SPAN-Partikel gegen $0 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$.

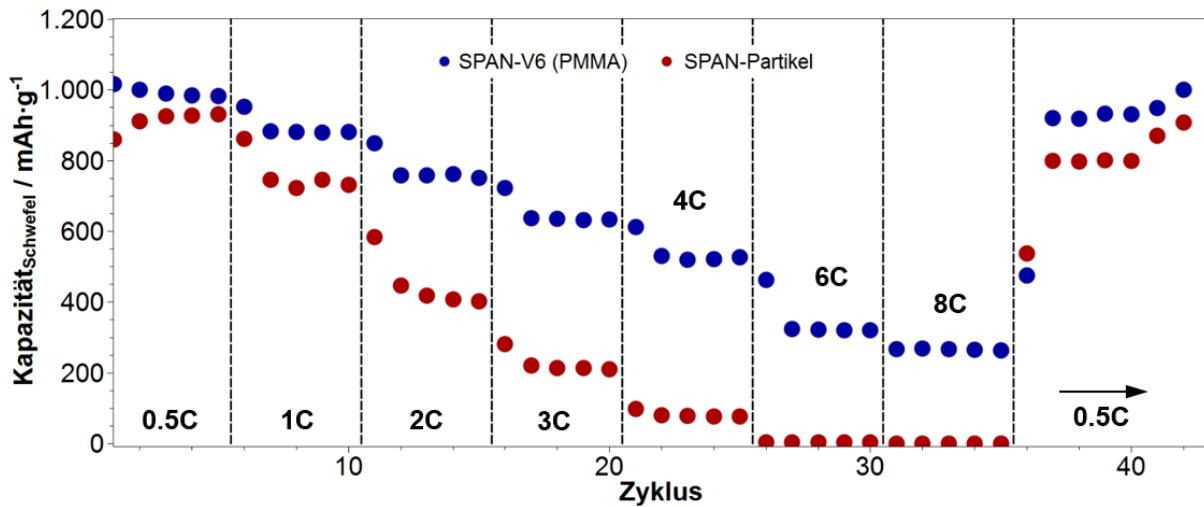


Abbildung 112: Stromratentest für das System SPAN-Partikel und SPAN-Faser. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Im Gegensatz dazu wurde für das System SPAN-Faser eine Entladekapazität von $320 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ und $280 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ mit Stromraten von 6C und 8C erhalten. Da beide Systeme einen identischen Schwefelbindungszustand besaßen, mussten die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten in der Kathodenmorphologie liegen. Um dies zu überprüfen, wurden beide Kathoden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 113 zeigt die unterschiedlichen Kathodenstrukturen. Im Falle der SPAN-Faser-basierten Elektroden (Abbildung 113a) war deutlich zu erkennen, dass eine homogene Verteilung der SPAN-Faserfilamente innerhalb der Kathode vorlag. Im Falle der Elektrode basierend auf SPAN-Partikel (Abbildung 113b) war ebenfalls eine homogene Verteilung der Partikel ersichtlich. Unterschiede ließen sich jedoch anhand von Defektstrukturen erkennen. Im Falle der SPAN-Partikel waren Mikrorisse ersichtlich. Diese Mikrorisse führten zur Bildung von Isolationsinseln innerhalb der Kathodenstruktur, was zur Folge hatte, dass elektrische Leitungspfade unterbrochen wurden und der Innenwiderstand anstieg. Hinzu kam, dass die Perkolation der SPAN-Partikel gering ausgeprägt war. Die Rissbildung sowie die geringe Perkolation der SPAN-Partikel führten letztlich dazu, dass eine ausreichend hohe Stromratenfähigkeit der SPAN-Partikel-basierten Elektroden nicht mehr gegeben war und zu einem Abfall der Entladekapazitäten bei hohen Stromraten führte. Dies deckte sich ebenfalls mit den im Stromratentest erhaltenen Ergebnissen.

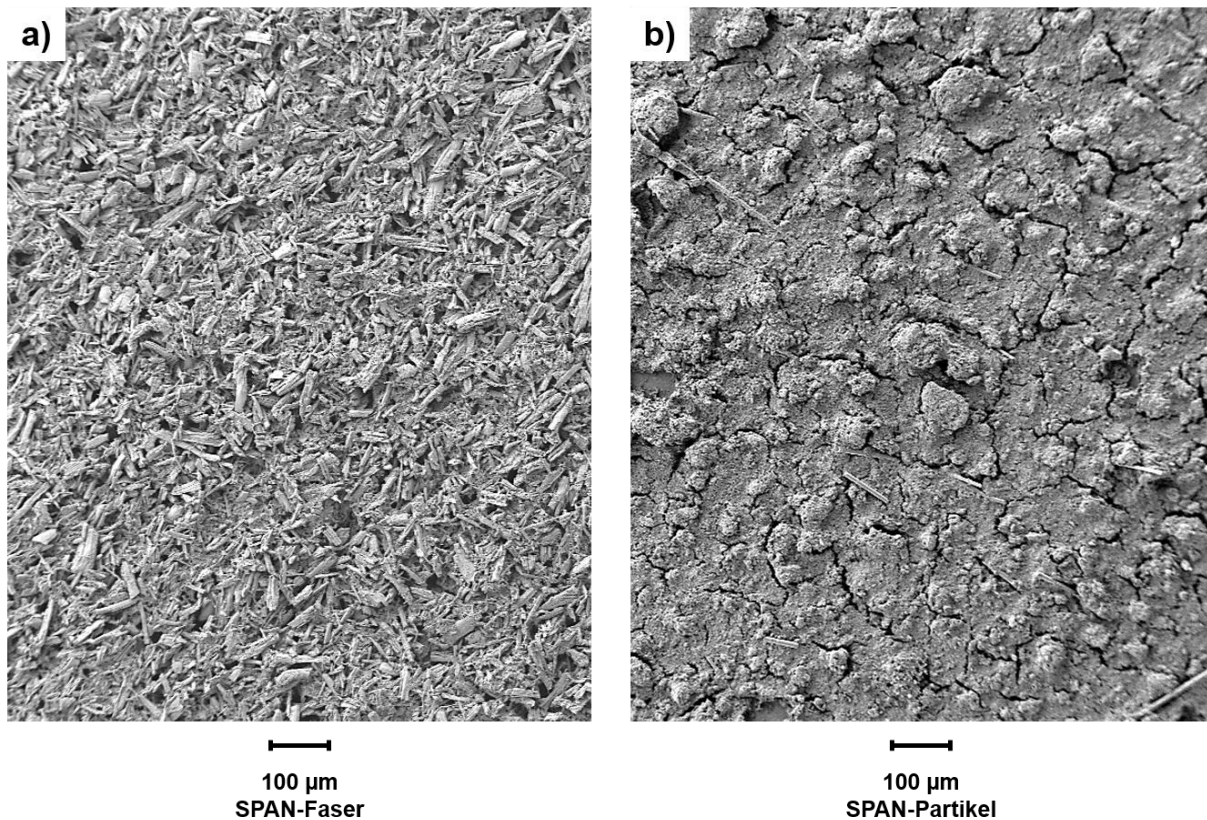


Abbildung 113: Rasterelektronenbilder von Kathoden basierend auf a) SPAN-Fasern und b) SPAN-Partikeln.

Bei SPAN-Faser basierten Elektroden konnte keine Rissbildung beobachtet werden. Dies lag daran, dass durch die Wechselwirkung von polymeren Binder und Faserfilamenten ein flexibles Netzwerk ausgebildet wurde. Dieser Verbund aus SPAN-Fasern und polymeren Binder könnte mechanische Belastungen während des Darstellungsprozesses der Elektroden, bspw. beim Trocknen kompensieren. Weiterhin wäre aufgrund der SPAN-Fasermorphologie ein Überbrücken von möglichen Rissen entweder ausgelöst durch die Darstellung der Elektroden oder aber im Lade- und Entladebetrieb, möglich gewesen. Durch die stäbchenförmige Geometrie der SPAN-Faserfilamente war im Vergleich zu SPAN-Partikeln eine hohe Perkolation gegeben. Demnach ließ sich die gute Stromratenfähigkeit der SPAN-Faser-basierten Elektroden zum einen über die Unversehrtheit der Elektrodenbeschichtung, zum anderen über die hohe Perkolation der SPAN-Faserfilamente erklären.

3.10.6 Belastbarkeit von SPAN-Faser Elektroden

Die bisher untersuchten Systeme basierend auf SPAN-Fasern zeigten in Kombination mit einem FEC-basierten Elektrolyten sehr gute elektrochemische Eigenschaften. Im Folgenden wurde der Fokus auf die Belastbarkeit der SPAN-Faser-basierten Systeme gelegt. Dies wurde in Anlehnung an Kapitel 3.10.4 mit einem symmetrischen Stromrattentest untersucht und erfolgte beginnend bei einer Stromrate von 0.5C stufenweise mit je fünf Vollzyklen bis zu einer Stromrate von 8C. Anschließend wurde die Stromrate beginnend bei 8C stufenweise nach je fünf Vollzyklen bis zu einer Stromrate von 0.5C erniedrigt. Abbildung 114 zeigt die erhaltenen Ergebnisse des symmetrischen Stromrattentests unter Verwendung von SPAN-V6. Die Entladezyklen beim Wechsel zwischen den einzelnen Stromraten sind in Abbildung 114 nicht dargestellt.

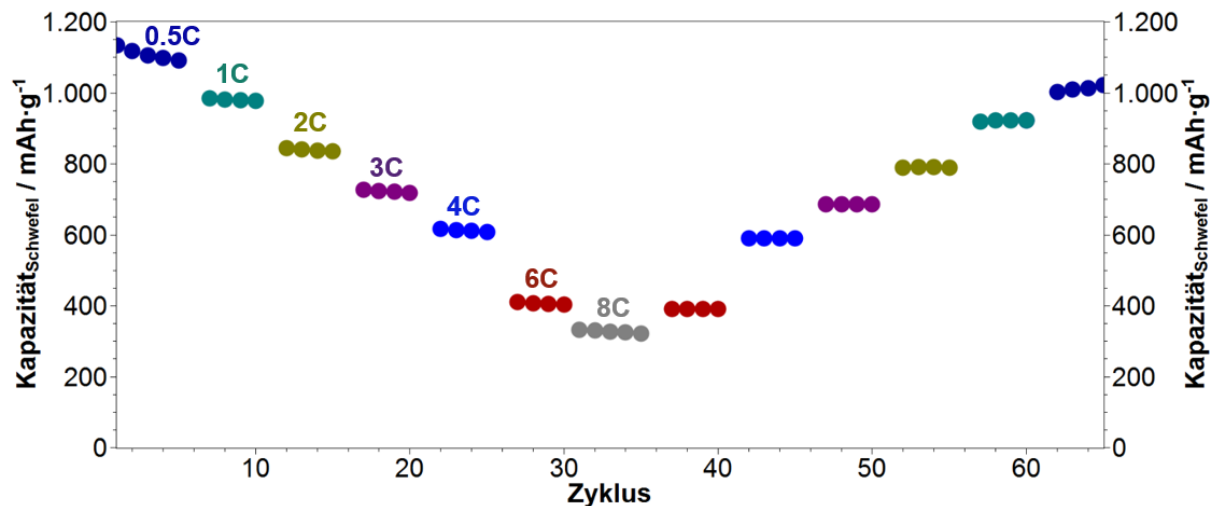


Abbildung 114: Symmetrischer Stromrattentest von SPAN-V6. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Der durchgeführte symmetrische Belastungstest zeigte ein spiegelbildliches Verhalten von Belastung und Entlastungen. Dabei zeigten die einzelnen Kapazitätsniveaus der betrachteten Stromraten ein nahezu konstantes Kapazitätsniveau. Dies zeigte sich ebenfalls bei der stufenweisen Entlastung bis 0.5C und ließ damit auf eine hohe Reversibilität der Redox-Prozesse schließen, da nach dem 60. Entladezyklus unter ständigem Stromratenwechsel die nahezu ursprüngliche Kapazität von ca. 1000 mAh/g_{Schwefel} erreicht wurde. Gemäß den erhaltenen Daten konnte keine Alterung über einen Verlust der aktiven Schwefelspezies beobachtet werden. Um die Alterung unter

der kontinuierlichen Belastung bewerten zu können, wurde der in Abbildung 114 gezeigte Stromratentest als Iteration bis 1000 Vollzyklen durchgeführt. Im Anschluss dieser Belastung wurden weitere 300 Vollzyklen mit einer Stromrate von 0.5C durchgeführt. Abbildung 115 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

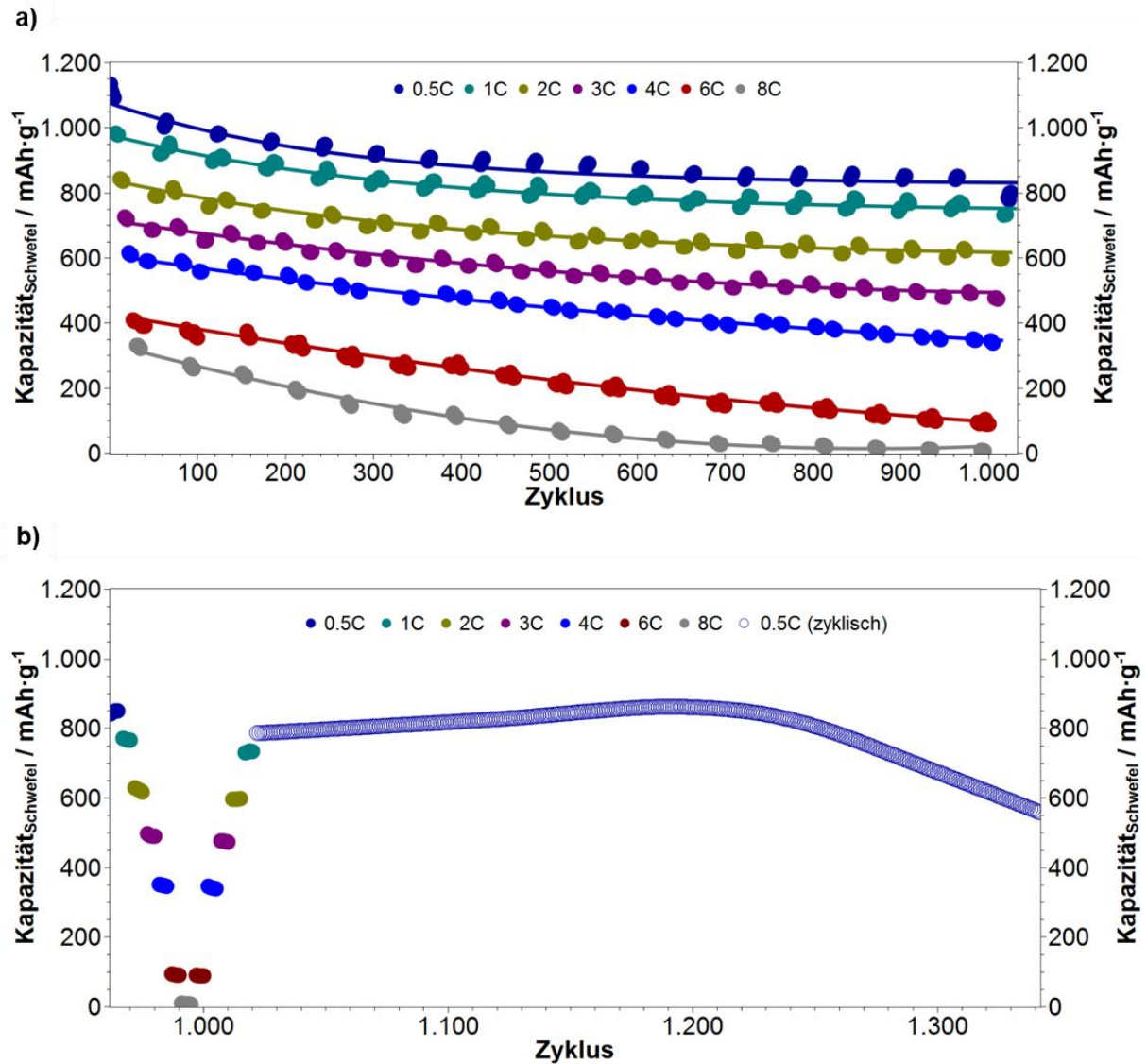


Abbildung 115: Symmetrischer sowie kontinuierlicher Stromratentest von SPAN-V6. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Gemäß Abbildung 115a konnte eine sehr gute Zyklenfestigkeit für die Stromraten 0.5C, 1C, 2C, 3C und 4C beobachtet werden. Hierbei zeigte sich innerhalb von 1000 Vollzyklen für die Stromraten 0.5C, 1C, 2C und 3C die Ausbildung eines konstanten Kapazitätsniveaus nach ca. 500 Vollzyklen. Dies ließ darauf schließen, dass parasitäre Reaktionen, bspw. mit dem Elektrolyten, zum Erliegen kamen. Für die Stromraten 4C

und 6C wurde ein linearer Trend bzgl. des Kapazitätsverlustes beobachtet. Die erhaltenen Entladekapazitäten waren auch nach 1000 Belastungszyklen mit ca. 340 mAh/g_{Schwefel} bei 4C und ca. 100 mAh/g_{Schwefel} bei 6C hoch. Bei einer Stromrate von 8C konnte bis zum 400. Belastungszyklus ebenfalls ein linearer Abfall der Entladekapazität beobachtet werden. Ab dem 400. Belastungszyklus konnten weiterhin Entladekapazitäten > 100 mAh/g_{Schwefel} erreicht. Ab dem 700. Belastungszyklus stellte sich ebenfalls, analog den anderen Stromraten, ein konstantes Kapazitätsniveau ein. Jedoch konnten nur noch marginale Entladekapazitäten < 50 mAh/g_{Schwefel} erhalten werden. Tabelle 26 zeigt die erhaltenen Entladekapazitäten nach 1000 Belastungszyklen.

Tabelle 26: Entladekapazitäten und Verlust je Zyklus für SPAN-V6 bei kontinuierlicher Belastung.

Stromrate [1C = 1675 mA]	Kapazität Zyklus 1 [mAh/g_{Schwefel}]	Kapazität Zyklus > 1000 [mAh/g_{Schwefel}]	Kapazitätsverlust/Zyklus [mAh/g_{Schwefel}]
0.5	1133	801	0.25
1	984	734	0.23
2	844	599	0.23
3	726	474	0.25
4	616	339	0.28
6	410	89	0.33
8	331	8	0.33

Deutlich zu erkennen war, dass der Kapazitätsverlust pro Belastungszyklus mit $\ll 1$ mAh/g_{Schwefel} beziffert werden konnte. Im weiteren Verlauf der Untersuchung konnte gemäß Abbildung 115b ebenfalls gezeigt werden, dass nach einer hohen Belastung des Systems, eine Entladung für weitere 300 Vollzyklen bei einer konstanten

Stromrate von 0.5 möglich war. Dabei war auffällig dass das System im 190. Entladezyklus nach der Belastung (insgesamt im 1190. Zyklus) auf das während der Belastung eingestellte Kapazitätsniveau von ca. 890 mAh/g_{Schwefel} bei 0.5C zurückrelaxierte. Nach Erreichen dieses Kapazitätsmaximums konnte ein deutlicher Kapazitätsabfall beobachtet werden. Zusammenfassend lässt sich jedoch festhalten, dass das untersuchte System eine hohe Belastbarkeit über eine hohe Zyklenfestigkeit >> 1000 Vollzyklen aufwies.

3.11 Post mortem Analyse

Die bisher diskutierten Untersuchungen der SPAN-Fasern zeigten eine sehr gute Stromratenfähigkeit bei wechselnden Stromraten bis 8C sowie eine hohe Zyklenfestigkeit >> 1000 Vollzyklen. Die ist zum einen auf die vorteilhafte Morphologie der SPAN-Faserfilamente sowie deren Zusammenspiel mit dem Leitadditiv und dem polymeren Binder zurückzuführen, zum anderen aber durch die hohe Stabilität des FEC-basierten Elektrolyten und seiner Diffusion innerhalb der Faserfilamente zu begründen. Die erhaltenen Daten legten nahe, dass der Polysulfidshuttle maßgeblich eingeschränkt werden konnte. Um dies näher zu beleuchten, wurden ausgewählte Zellen nach ihrer elektrochemischen Vermessung zerlegt und untersucht. Hierzu wurde eine Testzelle basierend auf SPAN-V6 in Kombination mit Elektrolyt **9** mit einer Stromrate von 4C für 1000 Vollzyklen vermessen. Abbildung 116 zeigt den Kapazitätsverlauf. Die vermessene Zelle zeigte eine hohe Initialentladekapazität von 935 mAh/g_{Schwefel}. Der Kapazitätsverlust ließ sich mit 165 mAh/g_{Schwefel} innerhalb von 1000 Vollzyklen beziffern (ohne Initialentladekapazität). Dies entsprach einer Verlustrate von 0.16 mAh/g_{Schwefel} pro Zyklus. Nach beendeten Zyklientest wurde die Zelle auseinandergebaut. Hierbei zeigten die Separatoren keine Gelb-Färbung, was ein Zeichen für einen Polysulfidshuttle war. Abbildung 117 zeigt die Separatoren im Vergleich mit gealterten Separatoren bei Verwendung eines PEG-DME-basierten Elektrolyten. Im Falle des PEG-DME-basierten Elektrolyten (Elektrolyt **6**) zeigte sich nach einer geringen Anzahl an Vollzyklen sowie einer vergleichsweise geringen Stromrate von 0.5C eine deutliche Gelbfärbung der Separatoren. Diese ist ein deutliches Zeichen für einen stattgefundenen Polysulfidshuttle. Im Vergleich dazu zeigten die Separatoren im Falle des FEC-basierten Elektrolyten (Elektrolyt **9**) keine Gelbfärbung durch Polysulfide.^[148] Da ein Polysulfidshuttle ebenfalls ein Agglomerieren von Schwefel innerhalb der Kathodenstruktur zur Folge haben kann, wurde die aus Abbildung 116 verwendete Elektrode mit Hilfe eines REM-EDX-Mappings untersucht.

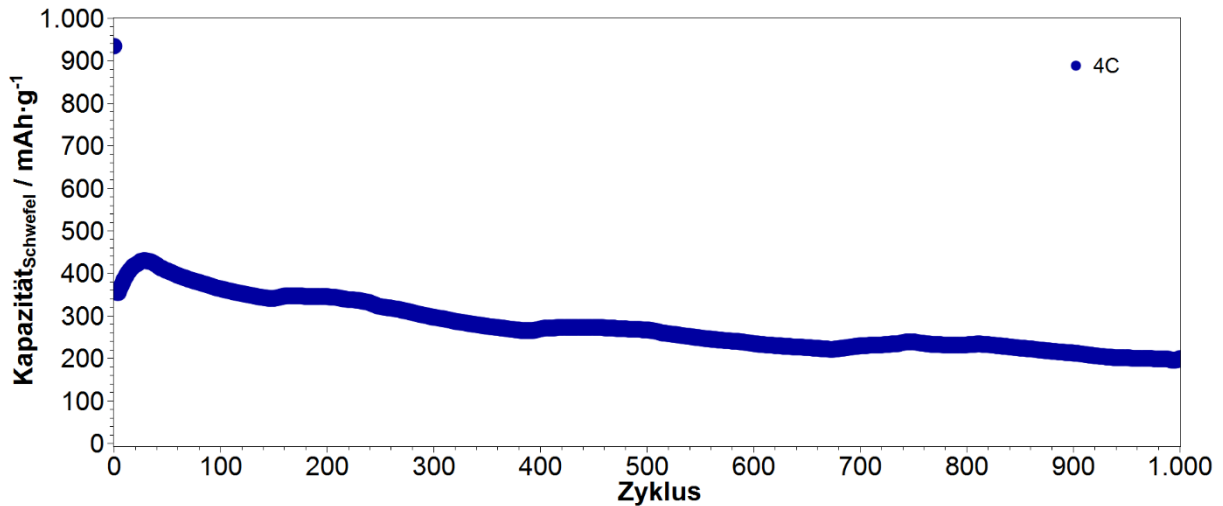


Abbildung 116: Kapazitätsverlauf für SPAN-V6 mit einer Stromrate von 4C. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Abbildung 118 zeigt die erhaltenen Daten der bildgebenden Analytik. Hierbei zeigte sich, dass der Schwefel nach einer Alterung der SPAN-Faser-basierten Elektrode mit 1000 Vollzyklen bei einer Stromrate von 4C exklusiv am SPAN-Faserfilament gebunden war.

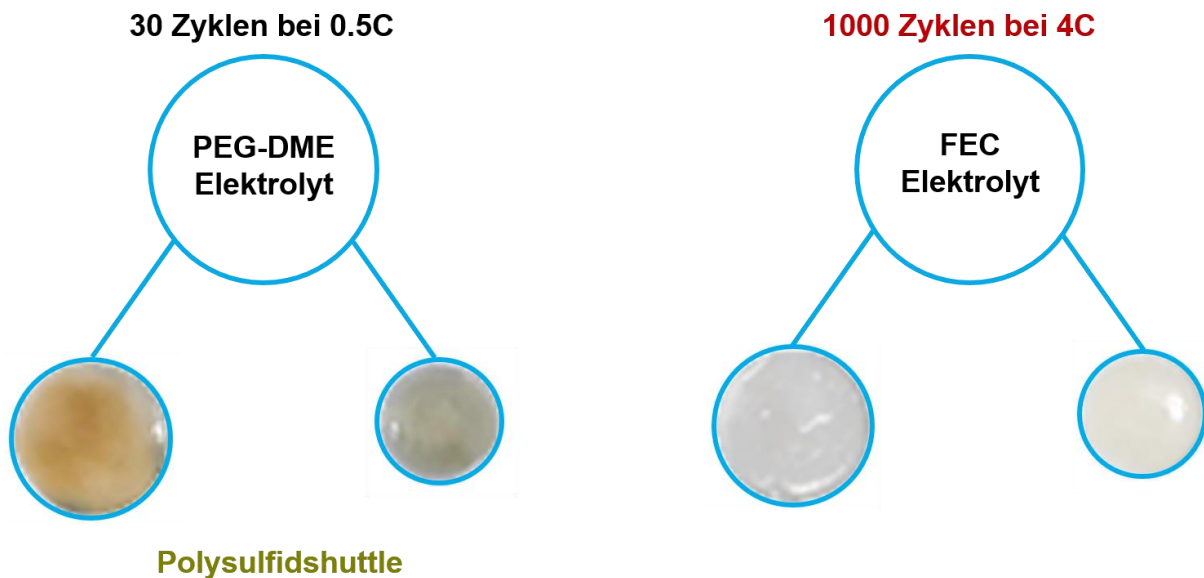


Abbildung 117: Separatoren nach Zyklentest mit unterschiedlichen Elektrolyten. Links: 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (2:1). Rechts: 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

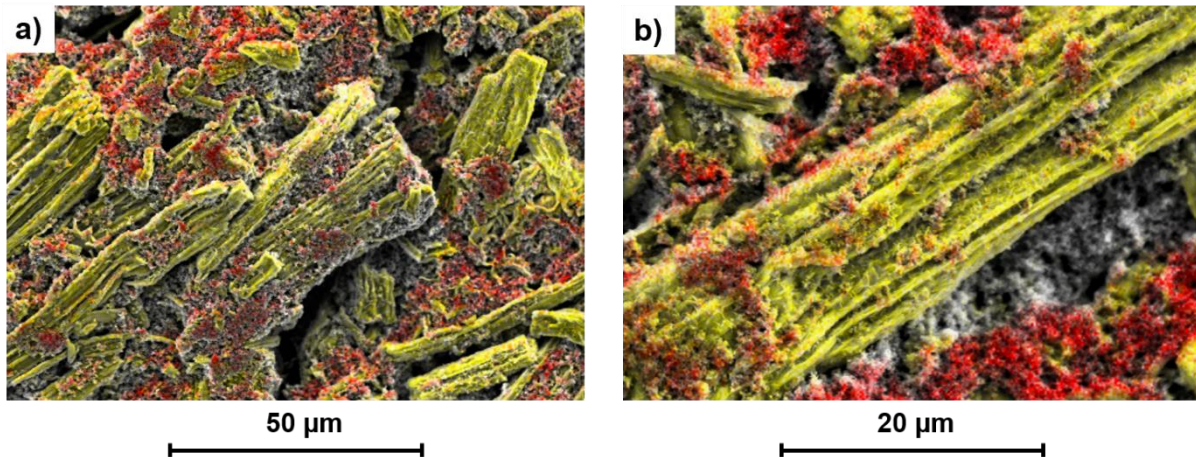


Abbildung 118: REM-EDX-Mapping einer Elektrode basierend auf SPAN-Fasern nach 1000 Vollzyklen bei einer Stromrate von 4C. Schwefel = Gelb, Fluor = Rot. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Die Bildung von agglomeriertem Schwefel innerhalb der Kathodenstruktur sowie in lokaler Nähe der Filamente (Abbildung 118b) konnte nicht beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass während des Betriebs der Li/SPAN Zelle kein Polysulfidshuttle stattgefunden hat. Das Augenmerk bei dieser Untersuchung lag ebenfalls auf einer möglicherweise gebildeten CDL, wie durch Aurbach et al. beschrieben.^[146] Hierzu wurde ebenfalls ein Fluor-Mapping aufgenommen. Gemäß Abbildung 118a wurden Domänen mit Fluor-Funktionalität ersichtlich, jedoch konnten diese ebenfalls durch den polymeren Binder (PVDF) hervorgerufen worden sein. Eine Unterscheidung zwischen CDL und polymeren Binder war nicht möglich. Da dennoch ein Kapazitätsverlust beim Entladen der Zellen auftrat, wurden in Zusammenarbeit mit Hr. Roland Zenn^[105], hochauflösende XRD-Diffraktogramme der gealterten Elektroden aufgenommen. Abbildung 119 zeigt das erhaltene Diffraktogramm. Dabei konnten innerhalb der gealterten Elektrode Reflexe für Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) sowie Lithiumfluorid (LiF) identifiziert werden. Diese Reflexe entstammten dem FEC und konnten als Nebenprodukte der Reaktion des FEC während der Bildung der CDL identifiziert werden, wobei die Bildung von LiF ebenfalls über eine Reaktion mit dem TFSI-Anion hätte gebildet werden können.^[149] Die Anwesenheit einer schützenden Schicht auf der Kathodenseite konnte somit nachgewiesen werden, welche als Barriere für gebildete Polysulfide agieren kann. Um den beobachteten Kapazitätsverlust nach der Initialentladung zu untersuchen, wurde ebenfalls ein CV mit einer Scanrate von 0.1 mV/s angefertigt. Dies erfolgte

für Elektrolyt **9** (FEC basiert). Abbildung 120 zeigt den Reduktionsbereich des erhaltenen CVs im Vergleich zu Elektrolyt **6**. Innerhalb der betrachteten drei CV-Zyklen konnte ein Reduktionssignal bei einem Potential von ca. 2.35 V beobachtet werden.

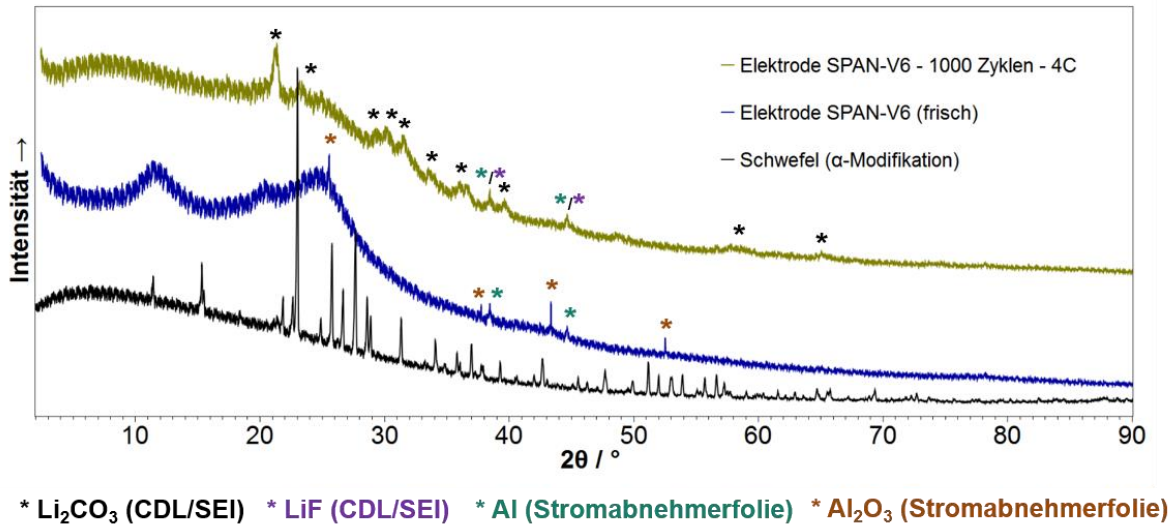


Abbildung 119: Diffraktogramm einer zyklisch gealterten Elektrode basierend auf SPAN-Fasern. 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

Dieses Strommaximum ist charakteristisch für die elektrochemische Aktivierung langkettiger Schwefelspezies, welche kovalent gebunden innerhalb der SPAN-Faserfilamente vorliegen. Im Vergleich dazu zeigt das CV des FEC-basierten Elektrolyten dieses Strommaximum nur im ersten Zyklus (Abbildung 120b). In diesem Fall ist davon auszugehen, dass analog zu Elektrolyt **6**, langkettige Polysulfide gebildet wurden und in Lösung gingen. Die in Lösung gegangenen Schwefelspezies könnten im weiteren Verlauf durch eine Reaktion mit FEC deaktiviert worden sein. Dies führte dazu, dass ein Polysulfidshuttle nicht mehr möglich war. Auch eine schlechtere Löslichkeit von langkettigen Polysulfide könnte eine Ursache sein, da das Signal im Falle von Elektrolyt **9** in den folgenden CV-Zyklen nicht mehr beobachtet wurde. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass langkettige Schwefelspezies bei der Oxidation nicht mehr in das cPAN-Polymerückgrat reintegriert wurden. Da jedoch langkettige Schwefel-Fragmente einen hohen Anteil der spezifischen Kapazität darstellen, könnte der Kapazitätsverlust nach der Initialentladung bei FEC-basierten Elektrolyten dem Verlust dieser Spezies geschuldet sein. Weiterhin bedeutet dies, dass die Zyklenfestigkeit von FEC-basierten Elektrolyten zum einen durch die Ausbildung einer Barrierschicht (CDL),

zum anderen durch eine Deaktivierung langkettiger Polysulfide durch die Reaktion mit FEC erfolgte. Der Polysulfidshuttle konnte demnach in Li/SPAN-Zellen durch die Verwendung von FEC-basierten Elektrolyten eliminiert werden.

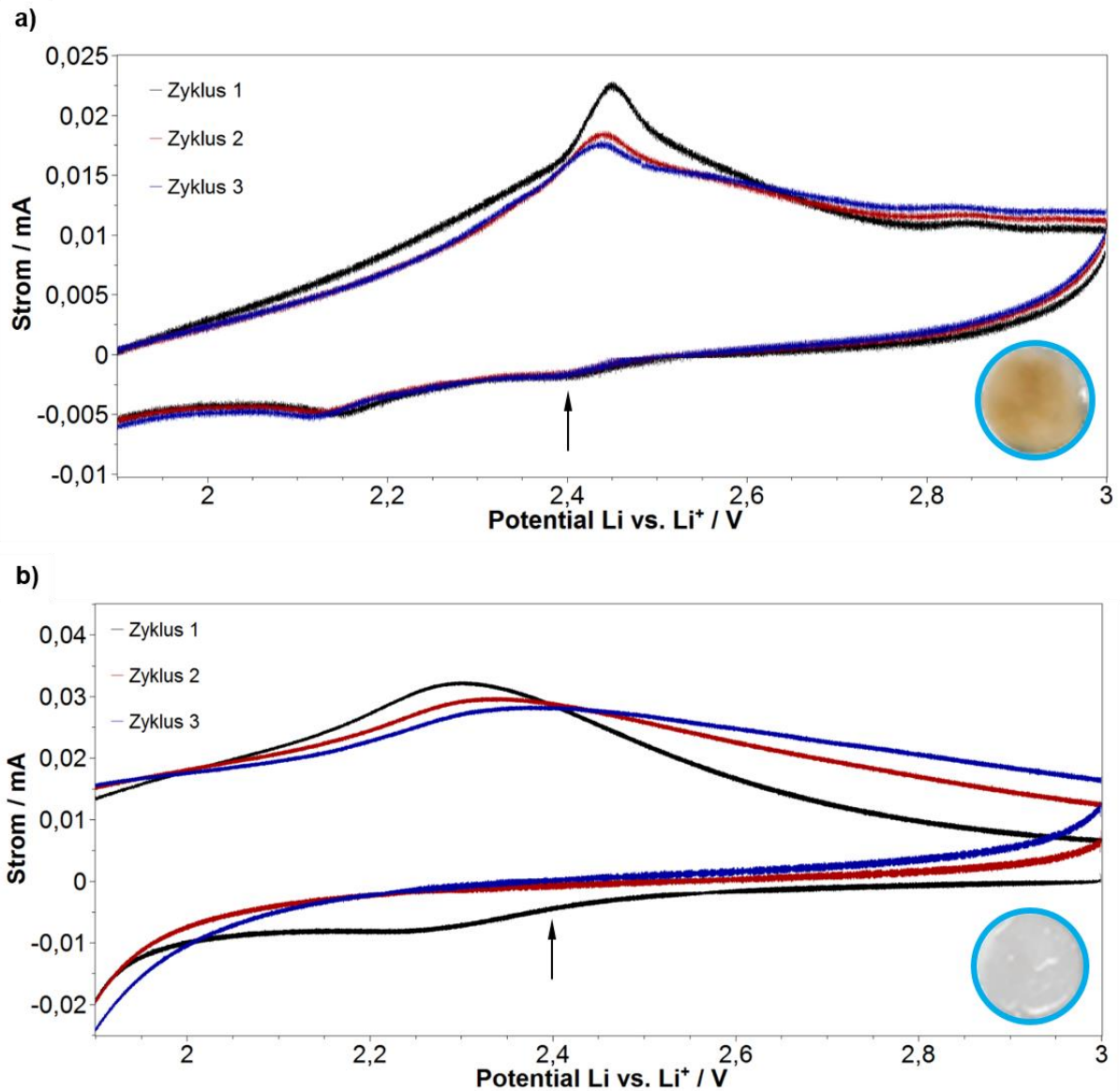


Abbildung 120: Cyclovoltammetrie von Elektroden basierend auf SPAN-Fasern, a) 3M LiTFSI PEG-DME/DOL (1:2) und b) 3M LiTFSI FEC/DOL (1:1).

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neue Energiespeichermaterialien auf Basis von Schwefel/Poly(acrylnitril) für Lithium-Schwefel Zellen als freistehendes sowie klassisches Kathodenkonzept entwickelt und untersucht. Dabei wurden monolithische Materialien basierend auf PAN und SPAN als Referenzsystem gewählt.^[43] Der erste Teil dieser Dissertation bezieht sich auf die Untersuchung von SPAN-Monolithen bzgl. ihrer chemischen Struktur und ihrer Schwefelbindungszuständen. Dies erfolgte mit Hilfe klassischer Spektroskopie. Es konnte gezeigt werden, dass SPAN-Monolithe eine äquivalente chemische Struktur zu bereits bekannten SPAN-Kompositen besitzen. Der finale Beweis bezogen auf die chemische Äquivalenz der Schwefelbindungszustände erfolgte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), mit welcher Strukturmo-tive wie Thioketone, Thioamide, Thioether, Thiole, Disulfide und Pyridin identifiziert wurden. Die elektrochemische Charakterisierung der SPAN-Monolithe erfolgte durch Cyclovoltammetrie sowie Lade- und Entladeversuche über eine Direktkontaktierung in den Zellen. Die direkt kontaktierten SPAN-Monolithe zeigten bei Entlade- und Ladeversuchen mit einer Stromrate von 0.1C einen Spannungseinbruch und einen kapazitiven Spannungsverlauf verursacht durch hohe Übergangs- und Innenwiderstände. Die Redox-Aktivität von SPAN-Monolithen als freistehendes Kathodenkonzept konnte erst durch die Optimierung des Übergangswiderstandes gezeigt werden. Dadurch wurden äquivalente Reduktions- und Oxidationssignale für den Redox-Prozess von SPAN-Kompositen bewiesen. Eine bildgebende Untersuchung der Morphologie von SPAN-Monolithen zeigten Strukturdefekte in Form von Erosion der Mikroglobuli und Rissen. Diese Defektstrukturen wurden durch die Eliminierung des thermisch labilen Quervernetzers (EGDM) bei der Zyklisierungsreaktion unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen induziert. Die weitere elektrochemische Untersuchung sowie die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten im ersten Schritt durch Homogenisieren und Beschichten der SPAN-Monolithe mit Leitruß auf eine Stromabnehmerfolie. Durch dieses klassische Kathodenkonzept konnte das Defizit der elektrischen Leitfähigkeit zunächst umgangen und die elektrochemischen Eigenschaften von monolithischen SPAN mit dem Fokus der Zyklenfestigkeit näher betrachtet werden. Charakteristische Entladekurven für das monolithische SPAN wurden erhalten und dadurch die chemische Äquivalenz mit Hilfe von elektrochemischen Messungen gezeigt. In diesem Zusammenhang konnten geeignete Elektrolyte für SPAN-Monolithe entwickelt und das elektrochemische Verhalten mit der monolithischen Morphologie

korreliert werden. Dabei erwies sich die Strategie von konzentrierten und viskosen Elektrolyten zur Stabilisierung der Zyklenfestigkeit als vielversprechend. Die elektrochemische Charakterisierung zeigte, dass die Porosität von SPAN-Monolithen mit den Fließeigenschaften des Elektrolyten korreliert. Im Rahmen einer Versuchsreihe wurde die Leitsalzkonzentration von LiTFSI unter Verwendung von PEG-DME und DOL als Lösungsmittelkomponenten variiert. Dabei zeigte sich, dass eine zu hoch gewählte Leitsalzkonzentration und Viskosität des Elektrolyten aufgrund der schlechten Diffusionseigenschaften in die monolithische Porenstruktur die Schwefelausbeute reduzierte. Für monolithisches SPAN mit einem geringen Feststoffgehalt von 30 und 40 Gew.-% konnte der Elektrolyt **6** als Optimum bzgl. erreichbarer Kapazität und Zyklenfestigkeit identifiziert werden. Die untersuchten Zellen zeigten Initialentladekapazitäten $> 2000 \text{ mA/g}_{\text{Schwefel}}$ sowie reversible Kapazitäten von ca. $600 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$, welche bei einer Stromrate von 0.1C für 40 Vollzyklen stabilisiert werden konnten. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und der damit guten elektrochemischen Erreichbarkeit des Schwefels war jedoch der Polysulfidshuttle dominierend.

Die Optimierung der monolithischen SPAN-Morphologie erfolgte durch Prävention von Defektstrukturen während der thermischen Umsetzung der PAN-Monolithe mit Schwefel. Im ersten Schritt wurde Divinylbenzol (DVB) als thermisch stabiler Quervernetzer für das Referenzsystem adaptiert. Durch die kinetische Untersuchung der kontrolliert radikalischen Copolymerisation (RAFT) mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie konnte die Kompatibilität von DVB in der Copolymerisation gezeigt und in die Synthese von PAN-Monolithen und SPAN-Monolithen analog zum Referenzsystem implementiert werden. Die erhaltenen DVB-basierten Monolithe zeigten eine nahezu verdoppelte spezifische Oberfläche $> 400 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie einen signifikant höheren kovalent gebundenen Schwefelgehalt $> 49 \text{ Gew.-%}$, was auf Schwefelbindungszustände im Poly(DVB)-Block des DVB basierten SPAN-Monolithen zurückgeführt wurde. Durch die Verwendung von DVB konnte der Massenverlust bei der Zyklisierungsreaktion um 50% reduziert sowie die Anwesenheit von Strukturen des Poly(DVB)-Blocks nach der Reaktion nachgewiesen werden. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte ebenfalls als beschichtetes Kathodenkonzept. Dabei zeigte sich im Vergleich zum Referenzsystem ein ähnliches elektrochemisches Verhalten. Jedoch waren die Initialentladekapazitäten aufgrund der höheren Restmasse und der damit verbundenen dichteren Porenstruktur

geringer. Auch die Zyklenfestigkeit war geringer, was auf die deutlich höhere spezifische Oberfläche zurückzuführen war. Diese begünstigte den Polysulfidshuttle durch eine stärker ausgeprägte Schwefel-Auslösung in den Elektrolyten.

Die Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit von SPAN-Monolithen als freistehendes Kathodenkonzept erfolgte durch die Additivierung des Referenzsystems mit Leitruß. Dies gelang durch Zugabe von 4 und 8 Gew.-% Graphenoxid (GO). Die Kohlenstoffhaltige Dispersion wurde bis zum Erreichen der Phasenseparation stabilisiert und die Ausbildung der monolithischen PAN-Matrix fand auf der Oberfläche der GO-Partikel statt. Die erhaltenen GO/SPAN-Monolithe zeigten im Vergleich zum Referenzsystem geringere spezifische Oberflächen von max. 72 m²/g, was auf die erhöhte Monomerkonzentration während der Synthese aufgrund der vorhandenen GO-Comatrix zurückzuführen war. Die anschließende Umsetzung zu GO/SPAN-Monolithen gelang unter Erhöhung der spezifischen Oberfläche auf > 200 m²/g mit einem kovalent gebundenen Schwefelgehalt von > 48 Gew.-%. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Struktur der monolithischen Mikroglobuli nach der Zyklisierungsreaktion auf der Oberfläche der GO-Comatrix erhalten blieb und damit die mechanischen Eigenschaften der GO/SPAN-Monolithe im Vergleich zum Ausgangssystem deutlich erhöht waren. Die Direktkontaktierung und damit die Reduzierung des Übergangswiderstandes gelangen mit Hilfe einer Nickelschaum-Scheibe. Die elektrochemische Charakterisierung zeigte bzgl. der Redox-Aktivität ein Verhalten analog zum Referenzsystem. Die Entladung war jedoch nur mit einer Stromrate von 0.01C möglich.

Die Steigerung der Entladekapazitäten für direktkontaktierte GO-SPAN-Monolithe gelang durch die Darstellung der Systeme mit einem Feststoffgehalt ≥ 60 Gew.-%. Trotz kompakter Struktur konnten hohe spezifische Oberflächen $\gg 100$ m²/g bei einem Schwefelgehalt > 47 Gew.-% erhalten werden. Im Vergleich zu weniger dicht gepackten Systemen zeigten diese Monolithe nach einer Formierungsperiode hohe Entladekapazitäten von ca. 500 mAh/g_{Schwefel}. Die Dauer der Formierungsperiode korrelierte dabei mit steigendem Feststoffgehalt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass durch ein Entgasen der GO/SPAN-Monolithe im Elektrolyten diese signifikant verkürzt werden konnte und das Entgasen damit einen essentiellen Schritt zur Optimierung der Wechselwirkung zwischen SPAN-Monolithen und Elektrolyten darstellte.

Das Entladen von direktkontaktierten SPAN-Monolithen mit einer Stromrate von 0.1C gelang durch die Darstellung von Ni/SPAN-Monolithen. Dabei konnten PAN-Monolithe

innerhalb einer Nickelschaum-Matrix dargestellt und zu Ni/SPAN-Monolithen umgesetzt werden. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mit einer Stromrate von 0.1C und zeigte ein charakteristisches Entladeverhalten analog zum Referenzsystem ohne Spannungseinbrüche. Die erhaltenen Entladekapazitäten waren mit ca. 100 mAh/g_{Schwefel} gering, jedoch konnten diese für 140 Vollzyklen stabilisiert werden. Die bildgebende Analytik zeigte lokale Dekontaktierungen des SPAN-Monolithen von der Nickelschaum-Matrix aufgrund des thermischen Massenabbaus bei der Zyklisierungsreaktion. Es konnte jedoch herausgestellt werden, dass durch die Verwendung einer Metallmatrix der Innenwiderstand signifikant erniedrigt werden konnte und die Entladung sowie Ladung mit einer zehnfach höheren Stromrate im Vergleich zum Referenzsystem möglich war.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden kommerzielle Textilfasern auf PAN-Basis untersucht. Die thermische Umsetzung zu SPAN-Fasern gelang unter Erhalt der Gewebsstruktur, jedoch waren der Schwefelgehalt und die spezifische Oberfläche der SPAN-Fasern marginal. Als Ursache konnte eine zu hohe Kristallinität der PAN-Fasern identifiziert werden, welche die Reaktion mit dem Schwefel hemmte. Durch die Verwendung von PAN-Mischpolymerfasern mit hohem Mischpolymeranteil (PVAc und PMMA) sowie einer geringen Verstreckung konnten SPAN-Fasern mit einer hohen spezifischen Oberfläche von bis zu 35 m²/g und einem hohen Schwefelgehalt > 46 Gew.-% erhalten werden. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels beschichteter Elektroden in Kombination mit Elektrolyt **6**. Dabei konnten hohe Initialentladekapazitäten, jedoch geringe Zyklenfestigkeiten, erreicht werden. Erst durch die Entwicklung eines FEC-basierten Elektrolyten konnte die Zyklenfestigkeit massiv optimiert werden. Dabei gelang es durch den Elektrolyten eine schützende Schicht (CDL) während der Initialentladung zu generieren, welche als Barriere für Polysulfide diente. Naheliegend war, dass langkettige Polysulfide in der Initialentladung gebildet und durch eine Reaktion mit FEC deaktiviert wurden. Eine optimale Elektrolytzusammensetzung wurde mit Elektrolyt **8** und **10** identifiziert. Dadurch konnten Li/SPAN Zellen mit einer hohen Zyklenfestigkeit und einer hohen Stromratenfähigkeit dargestellt werden. Diese Zellen zeigten reversible Entladekapazitäten von >> 1000 mAh/g_{Schwefel} bei einer Stromrate von 1C, welche für 100 Zyklen stabilisiert werden konnten. Die Evaluation des Mischpolymers der ursprünglichen PAN-Fasern zeigte, dass PMMA verglichen mit PVAc größere Poren in der resultierenden SPAN-Faser induzierte, welche in Belastungsexperimenten der Li/SPAN Zellen bei Stromraten von 8C nahezu die doppelte

Entladekapazität ergaben. Der Vergleich aller in dieser Dissertation untersuchten SPAN-Materialien (Partikel, Monolith und Faser) zeigte für die SPAN-Fasern das potenteste elektrochemische Verhalten bzgl. Zyklenfestigkeit und Stromratenfähigkeit. Als Ursache konnte die Morphologie der resultierenden Elektroden identifiziert werden, welche im Falle der SPAN-Faser die höchste Perkolation zeigte. Dadurch gelang es SPAN-Faser basierte Elektroden in Kombination mit FEC-basierten Elektrolyten in symmetrischen Belastungstests mit wechselnden Stromraten, ausgehend von 0.5C bis 8C über 1000 Vollzyklen zu belasten. Weiterhin konnte die hohe Reversibilität der Systeme durch weitere 300 Vollzyklen (Entladung und Ladung) gezeigt werden. Erst nach insgesamt 1300 Vollzyklen trat eine Degradation der Li/SPAN Zellen ein. Eine *post mortem* Untersuchung des Systems erfolgte an einer zyklisch gealterten SPAN-Faserelektrode, welche bei einer Stromrate von 4C mit 1000 Vollzyklen vermessen wurde. Dabei konnte mit Hilfe von XRD und REM-EDX gezeigt werden, dass kein elementarer Schwefel bzw. keine Schwefel-Agglomerate in der Kathodenmorphologie ersichtlich waren. Der Polysulfidshuttle konnte demnach eliminiert werden, was zum einen durch die Ausbildung einer CDL auf der Kathodenseite und zum anderen durch die Deaktivierung langkettiger Polysulfide im Initialzyklus durch die Reaktion mit FEC erfolgte.

4 Summary

In this doctoral thesis new energy storage materials based on sulfur/poly(acrylonitrile) for a free standing and classical cathode concept were developed and investigated. PAN- and SPAN-based monoliths were chosen as reference.^[43] In the first chapter of this doctoral thesis the chemical structure and especially the nature of the sulfur bonds in SPAN-monoliths was investigated. This was accomplished by classical spectroscopic methods. It was shown that sulfur is bound in the same way in SPAN-monoliths than in already known SPAN-composites. The final proof of the chemical equivalence was performed by using X-ray photo electronic spectroscopy (XPS), which identified typical structural motives like thioketones, thioamides, thioethers, thioles, disulfides and pyridinic residues. The electrochemical investigation of SPAN-monoliths was done by cyclovoltammetry and discharge as well as charge experiments by direct contact of the SPAN-monoliths to the test cells. The experiments applied by direct contacting of the SPAN-monoliths showed a voltage drop and a capacity-like voltage trend during discharge and charge with 0.1C, which was generated from high transition and internal resistance. The redox activity of SPAN-monoliths applied as a free standing cathode concept was successfully shown by improvement of the transition resistance. As a result, similar reduction and oxidation signals were observed for the SPAN-monoliths, which are identical to already known SPAN-composites. The investigation of the monolithic morphology was performed by SEM indicating defect structures like erosion and cracks in SPAN-monoliths. It was shown that the defect structures were introduced during the thermal reaction with sulfur by elimination of the thermally instable cross linker (EGDM) and generation of small byproducts. A further electrochemical characterization and optimization of the electric conductivity was done in a first step by crushing of the SPAN-monoliths followed by classical coating with carbon black on aluminum foil. This way, the lack in electric conductivity was bypassed and the electrochemical characterization of SPAN-monoliths with focus on cycle stability was possible. As a consequence, discharge profiles of monolithic SPAN materials were received proofing the identical chemical structure of SPAN-composites and by electrochemical measurements. In this context, suitable electrolytes for SPAN-monoliths were developed and investigated as well as correlated with the monolithic morphology. In this case the focus was on cycle stability by using highly concentrated and viscous electrolytes as a strategy to prevent polysulfide dissolution. The electrochemical characterization revealed that the porosity of SPAN-monoliths influences the diffusion characteristics of

the electrolyte. This was found by a series of experiments where the concentration of the lithium salt (LiTFSI) was varied in PEG-DME and DOL included as electrolyte solvents. It was demonstrated that if the lithium salt concentration and the viscosity of the electrolyte solvents were too high, the discharge capacity was low based on the poor diffusion behavior of the electrolyte into the pore structure of the SPAN-monomoliths. SPAN-monomoliths, which were marked by a low solid content of 30 and 40 wt.-%, showed the best electrochemical performance in combination with electrolyte **6** with respect to cycle stability. These test cells came up with a discharge capacity of ca. 600 mAh/g_{sulfur} in 40 discharge cycles with a discharge current of 0.1C. Because of the high specific surface area and the resulting good accessibility of the electrolyte to the covalently bound sulfur in the porous monolithic SPAN, the polysulfide shuttle predominated.

Optimization of the monolithic SPAN morphology was accomplished by prevention of defect structures during the conversion of PAN-monomoliths with sulfur. In a first step, divinylbenzene (DVB) was adapted to the reference system as thermally more stable cross linker by the proof of the compatibility of DVB and acrylonitrile during the copolymerization process. This was done by following the controlled radical copolymerization (RAFT) kinetics by ¹H-NMR spectroscopy. As a result, the synthesis of PAN- and SPAN-monomoliths based on DVB was successfully accomplished. The obtained DVB-based SPAN-monomoliths came up with a doubled specific surface area of > 400 m²/g as well as a significant higher sulfur content of > 49 wt.-% compared to the reference system. This increase in the sulfur content was caused by covalent incorporation of sulfur into the poly(DVB) block in the resulting SPAN-monomoliths. In addition it was shown that the mass loss during the cyclization reaction was successfully reduced to nearly 50 % by using DVB compared to the reference system because characteristic structure motives for the poly(DVB) block were found after thermal reaction. The electrochemical characterization of these monoliths was accomplished by coating the material on aluminum foil and the electrochemical behavior was similar compared to the reference system. The higher residual mass after the cyclization reaction and the more compact structure of the resulting monoliths lead to higher initial discharge capacities compared to the reference system. Interestingly, the cycle stability dropped significantly because of the larger available specific surface, which boosted the polysulfide shuttle.

Optimization of the electric conductivity of SPAN-monoliths applied as a free standing cathode concept was performed by the addition of carbon particles to the reference system. This was successfully accomplished by adding 4 and 8 wt.-% of graphene oxide (GO). It was shown that the carbon-containing dispersion was stable until the onset of the phase separation process and the formation of the monolithic PAN matrix occurred on the surface of the GO particles. The resulting GO/SPAN-monoliths came up with a reduced specific surface area of max. 72 m²/g compared to the reference system, which was based on the present GO comatrix during the monolith synthesis. The synthesis of GO/SPAN-Monoliths was accomplished by an increase of the specific surface area > 200 m²/g and a sulfur content of > 48 wt.-%. In addition it was shown that the structure of the monolithic microglobules can be retained on the surface of the GO co-matrix during cyclization reaction and improves the mechanical stiffness of the GO/SPAN-monoliths compared to the reference system. The direct contacting and therefore the reduction of the transition resistance was accomplished by using nickel disks spacers. The electrochemical characterization of this test cells came up with a similar behavior compared to the reference system by applying a discharge current of 0.01C.

Enhancement of the discharge capacity of GO/SPAN-monoliths applied by direct contacting was accomplished by the synthesis of GO/SPAN-monoliths with a solid content \geq 60 wt.-%. Because of the compact structure of these monoliths, it was possible to prepare monoliths with high specific surface area \gg 100 m²/g and high sulfur content > 47 wt.-%. Compared to GO/SPAN-monoliths, which were characterized by a lower solid content, a discharge capacity of ca. 500 mAh/g_{sulfur} was obtainable after a certain formation period. The length of this formation period correlated with the increase of the solid content. It was also shown that the length of this formation period can be reduced by degassing the GO/SPAN-monoliths in the electrolyte to optimize the interaction of the SPAN-monolith and the electrolyte. Therefore, the degassing process of SPAN-monoliths was an important step to boost the electrochemical performance of the test cells.

The discharge of directly contacted SPAN-monoliths with higher discharge currents of 0.1C was accomplished by the synthesis of Ni/SPAN-monoliths. It was successfully shown that the synthesis of PAN-monoliths and SPAN-monoliths can be performed in

a nickel foam matrix. Electrochemical characterization was performed with a discharge current of 0.1C, showing similar discharge characteristics but without voltage drops. The discharge capacities came up with ca. 100 mAh/g_{sulfur} for 140 discharge cycles. It was found that these low discharge capacities were a result of local contact defects between the SPAN-monoliths and the nickel foam, which were generated during the thermal mass loss at the cyclization reaction. In principle it was shown that the internal resistance can be dramatically improved by using a metal matrix. As a result, the applied discharge and charge currents were higher by a factor of 10 compared to the reference system.

In the second part of this doctoral thesis commercial PAN-based textile fibers were investigated. The thermal conversion to SPAN-fibers was accomplished by the retention of the woven structure. The resulting SPAN-fibers came up with a marginal increase in specific surface area and a low sulfur content. It was shown that the reason was the high crystallinity of the starting material, which inhibits the thermal reaction of sulfur. By using PAN-based blend fibers with high blend polymer content (PMMA and PVAc) and less stretching it was possible to obtain SPAN-fibers with increased specific surface areas up to 35 m²/g and a high sulfur content > 46 wt.-%. The electrochemical characterization was performed by coating the SPAN-fibers on aluminum foil and applying electrolyte **6** in the test cells. This results in high initial discharge capacity but poor cycle stability. A dramatically improved cycle stability was achieved by using FEC-containing electrolytes, which were able to create a protective layer (CDL) during the initial discharge on the surface of the cathode side, acting as a barrier for polysulfides. In addition it was obvious that polysulfides, which were formed during the initial discharge, were deactivated by the reaction with FEC. The best capacity retention and rate capability was found by using electrolyte **8** and **10** in Li/SPAN cells. These test cells came up with reversible discharge capacities of >> 1000 mAh/g_{sulfur}, which were retained for 100 discharge cycles at discharge currents of 1C. Evaluation of the blend polymers in the starting PAN-fibers was performed by discharge rate capability tests. It was shown that the resulting SPAN-fiber based on the PMMA blend polymer came up with larger pores (diameter) compared to the PVAc precursor. This resulted in a doubled discharge capacity at an applied discharge current of 8C. According to the SPAN based materials (particle, monoliths and fibers), which were investigated in this doctoral thesis, the SPAN-fibers showed the best electrochemical performance with respect to cycle life and rate capability. It was shown that the reason was the beneficial

morphology of the fiber SPAN based electrodes in terms of percolation compared to other SPAN materials. Based on this fact and in combination with the FEC based electrolytes, it was possible to achieve outstanding rate capability starting at 0.5C to 8C and cycle life within 1000 discharge cycles by applying continuous stress test of the cells. After such a stress test, it was also possible to apply additional 300 cycles with continuous cycling at 0.5C without reduction in discharge capacity. Discharge capacity dropped after 1300 cycles. The following *post mortem* analysis was performed by using a SPAN-fiber based electrode, which was stressed for 1000 discharge cycles at a discharge current of 4C. By using XRD- and SEM-EDX analysis there were no elemental sulfur or sulfur clusters found in the cathode morphology, which indicates that degradation mechanism, e.g. polysulfide shuttle was eliminated. This result was closely connected to the formation of the CDL on the surface of the cathode side and the reaction of FEC with the generated polysulfides during the initial discharge which leads to a deactivation of such a species.

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden SPAN-Monolithe als freistehendes Kathodenkonzept entwickelt und elektrochemisch charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die elektrochemischen Charakteristika dieser Energiespeichermaterialien analog zu bereits bekannten SPAN-Kompositen verhielten. In weiterführenden Arbeiten muss insbesondere die Schwefelausnutzung sowie die Stromratenfähigkeit von SPAN-Monolithen als freistehendes Kathodenkonzept optimiert werden. Hierzu ist insbesondere die elektrische Leitfähigkeit signifikant zu verbessern. Dabei könnten zum einen Acrylnitril basierte Quervernetzer hilfreich sein, die neben einer höheren Restmasse nach der Zyklisierungsreaktion ebenfalls ein elektrisch leitfähiges Polymergerüst sicherstellen. Weiterhin könnte, in Anlehnung zu den in dieser Dissertation untersuchten Konzepten, die Additivierung von PAN-Monolithen durch CNTs erfolgen, um in Analogie, die Perkolation durch eine stäbchenförmige Geometrie der Kohlenstoffpartikel zu erhöhen. In diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung geeigneter RAFT-Mediatoren für die Copolymerisation von DVB in Gegenwart von Graphenoxid zu verfolgen. Hierbei würden sich ggf. neue Möglichkeiten ergeben, um SPAN-Monolithe mit einem Feststoffgehalt ≥ 70 Gew.-% darzustellen. Eine weitere Option zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von SPAN-Monolithen wäre eine *in situ* Abscheidung von Nickel in die Ni/SPAN-Monolithe mittels galvanischer Abscheidung. Dadurch könnten lokal dekontaktierte Domänen mit elektrisch leitfähigen Materialien gefüllt werden. Die in dieser Dissertation vorgestellten Ni/SPAN-Monolithe könnten als Elektrode in solch einem System fungieren. Weiterhin muss in nachfolgenden Arbeiten das Zusammenspiel von Monolith und Elektrolyt tiefgründig beleuchtet werden. Insbesondere der Einfluss der hohen spezifischen Oberfläche auf die Helmholtz-Schicht sowie daraus resultierende Degradationsreaktionen müssen untersucht werden, um weitere Optimierungspotentiale identifizieren zu können. Dies gilt ebenfalls für die Diffusionseigenschaften geeigneter Elektrolyte für SPAN-Monolithe. Im Zusammenhang mit den in dieser Dissertation untersuchten SPAN-Fasern wäre eine Studie basierend auf PAN-Copolymerfasern sinnvoll. Dadurch könnte möglicherweise durch den Copolymerisationsgrad die Porenstruktur der SPAN-Fasern optimiert und ggf. gesteuert werden. Die Erkenntnisse dieser Dissertation zeigten ebenfalls die starke Abhängigkeit des Elektrolyten in Bezug auf die Zyklenfestigkeit und die Stromratenfähigkeit. Im Rahmen der vorgestellten FEC-Elektrolyten muss in nachfolgenden Arbeiten der Rückhaltmechanismus von FEC in Bezug auf den Polysulfidshuttle aufgeklärt werden. Hierzu

sind *post mortem* sowie *in situ* Untersuchungen notwendig. Des Weiteren zeigt das in dieser Dissertation vorgestellte SPAN-Faserkonzept aufgrund seiner kommerziellen Verfügbarkeit sowie seines elektrochemischen Verhaltens, ein enormes Potential zur Skalierung in kapazitiv größere Pouch-Zellen. In diesem Zusammenhang wäre die Steigerung des Schwefelgehaltes im Rahmen einer neuen SPAN-Synthese denkbar.

6 Literatur

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577-3613.
- [2] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6709-6732.
- [3] X. J. a. L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821-9826.
- [4] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751-11787.
- [5] A. Yoshino, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798-5800.
- [6] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage, Leipzig und München, **2006**.
- [7] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [8] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [9] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212-221.
- [10] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Springer, **2002**, pp. 1-5.
- [11] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science & Business Media, **2008**.
- [12] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries, Vol. 1*, Springer, **2009**.
- [13] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, John Wiley & Sons Australia, Limited, **2005**.
- [14] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 449-456.
- [15] S. Flandrois, B. Simon, *Carbon* **1999**, *37*, 165-180.
- [16] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **2000**, *38*, 183-197.
- [17] M. Wakihara, *Mat. Sci. Eng. R.* **2001**, *33*, 109-134.
- [18] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725-763.

- [19] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252-264.
- [20] R. T. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer New York, **2014**.
- [21] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wiczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P. Łęzak, Z. Zukowska, A. Zalewska, W. Wiczorek, *Solid State Ionics* **2015**, *276*, 107-126.
- [22] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 896-903.
- [23] N.-W. Li, Y.-X. Yin, C.-P. Yang, Y.-G. Guo, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1853-1858.
- [24] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1521-A1526.
- [25] O. Bohnke, G. Frand, M. Rezaei, C. Rousselot, C. Truche, *Solid State Ionics* **1993**, *66*, 105-112.
- [26] C.-K. Park, Z. Zhang, Z. Xu, A. Kakirde, K. Kang, C. Chai, G. Au, L. Cristo, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 892-896.
- [27] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Power Sources* **1999**, *77*, 183-197.
- [28] M. Morita, Y. Niida, N. Yoshimoto, K. Adachi, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 427-430.
- [29] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 594-598.
- [30] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A695-A700.
- [31] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4583-4588.
- [32] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [33] W. Zhou, Y. Li, S. Xin, J. B. Goodenough, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 52-57.
- [34] J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park, *J. Power Sources* **2015**, *282*, 299-322.
- [35] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13426-13441.
- [36] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-J. Lee, Y.-K. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 784-800.
- [37] J. Lu, L. Li, J.-B. Park, Y.-K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5611-5640.

- [38] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9938-9954.
- [39] J. W. Choi, D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16013.
- [40] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. Nie, G. J. Exarhos, J. Liu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1176-1181.
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 235-239.
- [42] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacín, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E170-E192.
- [43] M. Frey, *Masterarbeit: Poly(acrylnitril)-basierte monolithische Materialien*, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart, **2013**.
- [44] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796-A799.
- [45] X. He, J. Ren, L. Wang, W. Pu, C. Jiang, C. Wan, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 154-156.
- [46] Y.-N. Zhou, J. Ma, E. Hu, X. Yu, L. Gu, K.-W. Nam, L. Chen, Z. Wang, X.-Q. Yang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5381.
- [47] G. Zhou, L. Li, D.-W. Wang, X.-y. Shan, S. Pei, F. Li, H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 641-647.
- [48] H.-J. Peng, T.-Z. Hou, Q. Zhang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, M.-Q. Guo, Z. Yuan, L.-Y. He, F. Wei, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400227.
- [49] D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1-A7.
- [50] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Karaseva, *Russ. J. Electrochem.* **2008**, *44*, 506-509.
- [51] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
- [52] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969-A1976.
- [53] D. Zheng, X. Zhang, C. Li, M. E. McKinnon, R. G. Sadok, D. Qu, X. Yu, H.-S. Lee, X.-Q. Yang, D. Qu, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A203-A206.
- [54] N. Angulakshmi, A. M. Stephan, *Front. Energy Res.* **2015**, *3*, 1-7.
- [55] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 737-743.
- [56] M. Barghamadi, A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, M. Musameh, R. J. Rees, T. Ruther, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3902-3920.

- [57] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8157-8159.
- [58] J. Shim, K. A. Striebel, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1321-A1325.
- [59] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1621-1625.
- [60] S. Kim, Y. Jung, H. S. Lim, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 889-892.
- [61] S. Kim, Y. Jung, S.-J. Park, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 2116-2122.
- [62] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A430-A436.
- [63] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 25132-25137.
- [64] X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 4652-4659.
- [65] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2525-2540.
- [66] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 499-502.
- [67] J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics* **1996**, 86, 49-54.
- [68] P. Ravn Sørensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* **1982**, 27, 1671-1675.
- [69] G. P. Pandey, S. A. Hashmi, R. C. Agrawal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 055409.
- [70] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, 195, 4554-4569.
- [71] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2196-2212.
- [72] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniaik, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5567-5580.
- [73] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 610-614.
- [74] J. H. Shin, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2008**, 177, 537-545.
- [75] S. S. Zhang, *Electrochim. Acta* **2012**, 70, 344-348.
- [76] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A694-A702.
- [77] A. Manthiram, S. H. Chung, C. Zu, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1980-2006.

- [78] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889-A893.
- [79] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522-18525.
- [80] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, S. Patoux, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 322-330.
- [81] H. Schneider, A. Garsuch, A. Panchenko, O. Gronwald, N. Janssen, P. Novák, *J. Power Sources* **2012**, *205*, 420-425.
- [82] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter, **2004**.
- [83] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-506.
- [84] Y. Xia, M. Wei, Y. Lu, *Synthetic Met.* **2009**, *159*, 372-376.
- [85] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu, Y. Cui, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 7148-7153.
- [86] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [87] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
- [88] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L.-F. Cui, H. Sanchez Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui, H. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7364-7368.
- [89] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641-5644.
- [90] A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, Y.-E. Sung, K. Char, J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 229-232.
- [91] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963-965.
- [92] J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie, N. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 487-492.
- [93] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, A. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024-5028.
- [94] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, M. B. M. Spera, M. Tenzer, M. R. Buchmeiser, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23240-23245.
- [95] J. Fanous, M. Wegner, M. B. Spera, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1169-A1170.
- [96] L. Yin, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6807-6810.

- [97] J. W. Lichao Yin, Fengjiao Lin, Jun Yang and Yanna Nuli, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6966-6972.
- [98] Y. Zhang, Y. Zhao, A. Yermukhambetova, Z. Bakenov, P. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 295-301.
- [99] X.-g. Yu, J.-y. Xie, J. Yang, H.-j. Huang, K. Wang, Z.-s. Wen, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 121-128.
- [100] F. Svec, J. M. J. Frechet, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 820-822.
- [101] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 744-750.
- [102] M. R. Buchmeiser, *Polymer* **2007**, 48, 2187-2198.
- [103] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, Daimler AG, DE102015009605.2 Germany, **2014**.
- [104] J. Fanous, *Doktorarbeit*: Synthese und Charakterisierung von Poly(acrylnitril)-Schwefel-Kompositen für Lithium-Schwefel-Batterien, Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart, **2013**.
- [105] R. Zenn, *Doktorarbeit*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [106] S. Wei, L. Ma, K. E. Hendrickson, Z. Tu, L. A. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12143-12152.
- [107] P. Wang, K. Hong, Q. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 1987-1991.
- [108] J. Riga, J. J. Verbist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1545-1551.
- [109] Y.-L. Ding, P. Kopold, K. Hahn, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 1112-1119.
- [110] K. D. Bartle, D. L. Perry, S. Wallace, *Fuel Process. Technol.* **1987**, 15, 351-361.
- [111] B. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, *Phys. Scripta* **1970**, 1, 286.
- [112] J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, R. Szargan, J. Kreutzmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, 543, 186-191.
- [113] S. K. Brauman, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 3285-3302.
- [114] K.-W. Jeon, D.-K. Seo, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, 189, 721-737.
- [115] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, **1995**.

- [116] J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847.
- [117] F. Alvi, M. K. Ram, P. A. Basnayaka, E. Stefanakos, Y. Goswami, A. Kumar, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9406-9412.
- [118] W. Oelßner, F. Berthold, U. Guth, *Mater. Corr.* **2006**, *57*, 455-466.
- [119] J. Euler, W. Nonnenmacher, *Electrochim. Acta* **1960**, *2*, 268-286.
- [120] Q. Pang, X. Liang, C. Y. Kwok, L. F. Nazar, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16132.
- [121] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, F. Li, *Adv. Mater.* **2017**, 1606823.
- [122] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 289-299.
- [123] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, A. Garsuch, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A470-A473.
- [124] N. Ding, L. Zhou, C. Zhou, D. Geng, J. Yang, S. W. Chien, Z. Liu, M.-F. Ng, A. Yu, T. S. A. Hor, M. B. Sullivan, Y. Zong, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 33154.
- [125] Q. An, J. Qian, L. Yu, Y. Luo, X. Liu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1973-1977.
- [126] J. M. Spörl, A. Ota, R. Beyer, T. Lehr, A. Müller, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1322-1333.
- [127] A. C. P. Chaiyasat, W. Boontung, S. Promdsorn and S. Thipsit, *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 1007-1013.
- [128] M. R. Buchmeiser, *Polymer* **2007**, *48*, 2187-2198.
- [129] D. Or, *Adv. Wat. Resour.* **2008**, *31*, 1129-1136.
- [130] L. Yin, J. Wang, F. Lin, J. Yang, Y. Nuli, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6966-6972.
- [131] R. Sherman, L. Middleman, S. Jacobs, *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 36-46.
- [132] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884-3890.
- [133] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon* **2006**, *44*, 1624-1652.
- [134] B. Zhang, Y. Chen, L. Xu, L. Zeng, Y. He, E. T. Kang, J. Zhang, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2043-2050.
- [135] W. P. Gomes, D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 967-973.

- [136] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E. M. Barea, E. Palomares, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 684-698.
- [137] D. G. E. Kerfoot, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [138] A. P. S. Sawhney, B. Condon, K. V. Singh, S. S. Pang, G. Li, D. Hui, *Text. Res. J.* **2008**, 78, 731-739.
- [139] R. C. Houtz, *Text. Res. J.* **1950**, 20, 786-801.
- [140] S. M. Saufi, A. F. Ismail, *Carbon* **2004**, 42, 241-259.
- [141] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2005**, 30, 1297-1302.
- [142] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, 92, 1421-1432.
- [143] A. Sedghi, R. E. Farsani, A. Shokuhfar, *J. Mater. Sci. Technol.* **2008**, 198, 60-67.
- [144] E. Fitzer, *Carbon* **1989**, 27, 621-645.
- [145] J. Mittal, R. B. Mathur, O. P. Bahl, *Carbon* **1997**, 35, 1713-1721.
- [146] E. Markevich, G. Salitra, K. Fridman, R. Sharabi, G. Gershinsky, A. Garsuch, G. Semrau, M. A. Schmidt, D. Aurbach, *Langmuir* **2014**, 30, 7414-7424.
- [147] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 4895-4905.
- [148] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, *J. Power Sources* **2014**, 251, 417-422.
- [149] Q.-C. Liu, J.-J. Xu, S. Yuan, Z.-W. Chang, D. Xu, Y.-B. Yin, L. Li, H.-X. Zhong, Y.-S. Jiang, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5241-5247.

7 Experimenteller Teil

7.1 Ausgangsmaterialien und verwendete Chemikalien

Für die Darstellung der PAN-basierten monolithischen Materialien sowie für die Untersuchung der Copolymerisationskinetik wurde 2,2'-Azobis(butyronitril) (AIBN) in Methanol rekristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Lagerung erfolgte bei + 5 °C. Acrylnitril (**1**) wurde vor Verwendung über neutralem Aluminiumoxid im Vakuum destilliert und unter einer Schutzgasatmosphäre (N₂) ebenfalls bei + 5 °C gelagert. Ethylenglycoldimethacrylat (**2**) (EGDA) und Divinylbenzol (**3**) (DVB) wurden direkt vor Verwendung über Aluminiumoxid filtriert. Ethanol wurde vor Verwendung durch Destillation absolutiert. Die Verwendung des RAFT-Mediators 2-Cyano-2-propyl-dodecyl-trithiocarbonat erfolgte ohne weitere Aufreinigung. Für die Darstellung von Monolithen auf Basis von kohlenstoffdotiertem PAN wurden der Leitruß (carbon black) sowie das Graphenoxid bei erhöhter Temperatur getrocknet.

7.2 Verwendete Gerätschaften und Methoden

7.2.1 Materialspezifische Analytik und Verfahren

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren erfolgte an einem *Bruker Avance III 400* – Spektrometer bei Raumtemperatur. Die chemische Verschiebung (δ) wird in *ppm*, kalibriert auf das Lösungsmittelsignal, angegeben. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in deuterierten Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) gelöst. Die Angabe der Signalmultiplizitäten erfolgt in bekannter Form: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q) und Multipllett (m).

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von ¹H- und ¹³C-Festkörper NMR-Spektren erfolgte an einem *Bruker Avance III 400WB* – Spektrometer durch *Prof. Dr. M. Hunger*, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Die Angabe der chemischen Verschiebung (δ) erfolgt in *ppm*, kalibriert gegen Tetramethylsilan (TMS).

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte an einem *Bruker ALPHA FT-IR*-Spektrometer mittels ATR-Technik. Die Banden werden in Wellenzahlen, abgestuft durch stark (s), mittel (m) und schwach (w), angegeben.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden an einem Raman-Mikroskop (konfokal) *Alpha 300 R* angefertigt. Hierzu wurde die *Ultrafast Raman Imaging* – Konfiguration von *WiTec* mit einem *UHTS300* Spektrometer *VIS* und einem frequenzverdoppeltem Nd: YAG-Laser (532 nm, 50 mW) verwendet. Die Detektion des Raman-Signals erfolgte mit einer *EMCCD*-Kamera. Die Raman-Untersuchungen wurden von *Hr. U. Hageroth* am ITCF Denkendorf durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Darstellung von REM-Aufnahmen zur Beurteilung der Morphologie der Materialien, erfolgte über ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Typs *Auriga* der Firma *Zeiss*. Ausgewählte Proben wurden hierzu bei Bedarf mit Kohlenstoff (C) oder Platin/Palladium (Pt/Pd) besputtert (Schichtdicke 5 nm). Die Aufnahme der REM-Bilder sowie die Probenvorbereitung erfolgte durch *Hr. U. Hageroth* am ITCF Denkendorf.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Untersuchung der chemischen sowie der orts aufgelösten chemischen Zusammensetzung der hergestellten Materialien erfolgte über ein Feldemissions-Raster-elektronenmikroskop des Typs *Auriga* der Firma *Zeiss*. Hierbei wurde die Elementverteilung von Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Schwefel (S) untersucht. Bei der Untersuchung von monolithischen und Faser-basierten SPAN-Elektroden wurde zusätzlich die Elementverteilung von Fluor (F) untersucht. Als EDX-Detektor wurde ein *Oxford Instruments INCA Snergy XMax 50* Detektor verwendet. Die EDX-Messungen erfolgten durch *Hr. U. Hageroth* am ITCF Denkendorf.

Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) und Pulverdiffraktometrie (XRD)

WAXS-Messungen ausgewählter monolithischer und Faser-basierter SPAN-Proben erfolgte mit einem *Phillips PW 1050* vertikal Goniometer mit einer *Phillips PW 1710* Steuereinheit in Reflexion mit einer Cu-K α -Quelle verwendet. Die Messung wurde unter Verwendung einer *ADM-Software* mit einem Aluminium-Standard ($2\theta = 38.5^\circ$) durchgeführt. Aus den Streubildern (2D) wurden mittels 2θ -Intensitätskonvertierung ein entsprechendes Diffraktogramm abgeleitet. Dies erfolgte mit der *Software 2DP*. Die WAXS-Messungen wurden von *Fr. Dr. A. Ota* am ITCF Denkendorf durchgeführt. Pulverdiffraktometrie wurde an einem Diffraktometer der Firma *Stoe*, Typ *Stadi-P* bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Strahlenquelle diente eine Cu-K α -Quelle eines Monochromators der Firma *Johannson*, Typ *Mythen 2* mit einem Detektor der Firma *Dectris*, Typ *PSD-Detector*. Die Diffraktogramme wurden im *Debye-Scherrer-Modus* aufgenommen. Als Probenhalter diente eine Glaskapillare (0.5 mm Durchmesser) der Firma *Hilgenberg*, Typ *Nr. 14*. Zur Verbesserung der Lagerstatistik wurden die Proben während der Messung rotiert. Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem Bereich von $2\theta = 2 - 90^\circ$ in $2\theta = 0.015^\circ$ -Schritten über 8h aufgenommen. Die XRD-Messungen wurden von *Hr. R. Zenn* am MPI Stuttgart durchgeführt.

Elementaranalyse (EA)

Die nominelle Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der monolithischen und Faser-basierten SPAN-Materialien erfolgte an einem Gerät der Firma *Elementar*, Typ *Vaio Micro Cube*. Die Proben wurden zuvor homogenisiert. Anschließend wurden die Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) bestimmt. Die Messungen wurden von *Fr. B. Förtsch* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

Zur Untersuchung der thermischen Abbauprodukte der Poly(acrylnitril) (PAN) basierten monolithischen Materialien und Fasern bei der Umwandlung in die SPAN-Analoga, wurde ein Analysegerät der Firma *Netzsch-Gerätebau*, Typ *STA 449 F3 Jupiter* mit gekoppeltem Massenspektrometer Typ *QMS 403 Aëolos* verwendet. Zuvor wurden die Proben homogenisiert. Als inerte Atmosphäre wurde Helium (He) bei einer Flussrate von 20 mL/min verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der *Netzsch Proteus*

Software. Die TGA Messungen wurden von *Fr. E. Muks* am ITCF Denkendorf durchgeführt.

N₂-Adsorption

Die Bestimmung der Porosität von monolithischen und Faser-basierten PAN- und SPAN-Materialien erfolgte an einem Gerät der Firma *Quantachrome*, Typ *Autosorb-1*. Zur Vorbereitung der Messung wurden die Proben homogenisiert und bei 85 °C für 20h unter verminderten Druck ausgeheizt. Die anschließende Aufnahme der Isothermen erfolgte mit 132 Messpunkten (inkl. Mikroporenanalyse) in einem relativen Druckbereich (P/P_0) von 10^{-7} bis 10^0 . Die Auswertung der Daten (*spezifische Oberfläche* σ , durchschnittlicher *Porendurchmesser* dP und durchschnittliches *Porenvolumen* dV) erfolgte gemäß *BET*-Methode (11 Punkte Regression). Für die Auswertung der N₂-Adsorptionsdaten wurde die Software *AS1Win* Version 1.51.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde an einem Gerät der Firma *Kratos Analytical Ltd.*, Typ *AXIS Ultra ESCA* durchgeführt. Als Strahlenquelle wurde monochromatische Al K α -Strahlung mit einer Photonenenergie von 1486.6 eV und einer Leistung von 150 W (15 kV, 10 mA) verwendet. Vor der Messung wurden die Proben mit einer 10^{-6} M Poly(dimethylsiloxan)-Lösung in Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Anschließend wurden die Proben zügig in die Messkammer eingebracht. Die Proben wurden in einer Hochvakuumkammer untersucht ($p < 10^{-9}$ mbar) und ggf. elektrostatisch neutralisiert. Es wurde jeweils ein Übersichtsspektrum im Bereich der Bindungsenergien von 10 – 1400 eV und einer Passenergie von 80 eV aufgenommen. Detailspektren für Fluor (F 1s), Sauerstoff (O 1s), Stickstoff (N 1s), Schwefel (S 2p), Silizium (Si 2p), Lithium (Li 1s) und Kohlenstoff (C 1s) wurden bei einer konstanten Passenergie von 20 eV aufgenommen. Weiterhin wurden die erhaltenen Daten via *CasaXPS* – Software über Gauss-Lorentz-Funktionen, nach Subtraktion des Hintergrunds, angenähert. Die Quantifizierung der Elemente erfolgte über die Flächenanteile, wobei diese zunächst über die, dem jeweiligen Element zugeordneten, tabellierten *relative sensitivity factor* dividiert wurde. Die Kalibrierung der Bindungsenergien erfolgte über das Signal von Silizium bei 102 eV (Si 2p) des internen Standards Poly(dimethylsiloxan). Die XPS-Messungen wurden von *Hr. R. Zenn* und *Fr. Dr. K. Müller* am MPI Stuttgart durchgeführt.

7.2.2 Elektrochemische Analytik und Verfahren

Prototypenzellen

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten monolithischen sowie Faser-basierten SPAN-Materialien erfolgte in *Swagelok T-Type* Zellen, im 3-Elektroden-Aufbau (Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode). Der Innendurchmesser dieser Prototypenzellen betrug 13 mm.

Aufbau von Prototypenzellen

Der Aufbau von *Swagelok T-Type* Zellen erfolgte in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox der Firma *MBraun*, Typ *LABMaster Sp* ($O_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm). Hierzu wurde zunächst eine Isolationsfolie mit einer Aussparung für die Referenzelektrode in die Zelle eingesetzt. Ebenfalls wurde die Platzierung der Referenzelektrode mit einer Isolationsfolie bestückt. Das weitere Vorgehen unterscheidet sich nach der Art der verbauten Kathode. Im Falle von SPAN-Monolithen wurde wie folgt vorgegangen:

Ein Vollstempel wurde in die isolierte Zelle eingesetzt und fest verschraubt. Im Anschluss wurde der SPAN Monolith (Arbeitselektrode, ggf. schon mit Elektrolyt infiltriert) vorsichtig auf die Kontaktierung gesetzt. Es folgte der Einbau des Separators. Wenn nicht anders angegeben wurde ein Glasfaserseparator der Firma *Freudenberg*, Typ *Freudenberg 2190* auf den SPAN-Monolithen platziert. Des Weiteren wurde der Separator ($\varnothing = 12.5$ mm) mit 250 μ L des Elektrolyten innerhalb der Zelle benetzt. Es folgte der Einbau eines zweiten Glaserfaserseparators, welcher ebenfalls innerhalb der Zelle mit weiteren 250 μ L des Elektrolyten benetzt wurde. Wenn nicht anders angegeben, wurde beim Aufbau der Prototypenzellen mit einem Elektrolytüberschuss, maximal aber 500 μ L Elektrolyt für den Zellkörper, gearbeitet. Eine Lithium-Metall-Scheibe ($\varnothing = 12$ mm, $d = 0.7$ mm) wurde anschließend als Gegenelektrode verbaut. Vor dem Einbau wurden die Oberflächen der Lithium-Metall-Scheibe poliert. Nach dem Einsetzen der Lithium-Metall-Anode (Gegenelektrode) wurde diese mit einem zweiten Vollstempel durch Anpressen kontaktiert und der Vollstempel fest verschraubt. Ein Potential von > 2.7 V war nun messbar. Final wurde die Referenzelektrode (Lithium-Metall) verbaut. Hierzu wurde zunächst die Referenzelektrode durch Anpressen auf eine Lithium-Metall-Folie ($d = 0.7$ mm) mit Lithium bestückt und die Oberfläche poliert. Die Aussparung des Zellkörpers zur Referenzelektrode wurde anschließend mit zwei Separatoren des Typs *Freudenberg 2190* ($\varnothing = 10$ mm) bedeckt und mit je 120 μ L Elektrolyt benetzt. Die

Referenzelektrode wurde nun auf die benetzten Separatoren platziert, mit einem weiteren Vollstempel kontaktiert und fest verschlossen.

Im Falle von auf Aluminiumfolie beschichteten monolithischen und Faser-basierten SPAN-Materialien wurde wie folgt vorgegangen:

Ein Vollstempel wurde in die isolierte Zelle eingesetzt und fest verschraubt. Im Anschluss wurde eine Lithium-Metall-Scheibe, dessen Oberflächen zuvor poliert wurden, auf die Kontaktierung platziert. Des Weiteren wurde ein Glasfaserseparator des Typs *Freudenberg 2190* ($\phi = 12.5$ mm) auf die Lithium-Metall-Scheibe platziert und über ein Hilfswerkzeug an das Lithium-Metall gepresst. Dadurch konnte eine vollständige Kontaktierung der Lithium-Metall-Scheibe gewährleistet werden. Es folgte die Benetzung des Glasfaserseparators mit 250 μ L Elektrolyt innerhalb der Zelle. Ein zweiter Glasfaserseparator wurde, wie zuvor beschrieben, eingesetzt und ebenfalls mit dem Elektrolyten benetzt. Danach wurde die Arbeitselektrode (auf Aluminiumfolie beschichtetes monolithisches oder Faser-basiertes SPAN) mit der beschichteten Seite auf den mit Elektrolyten getränkten Glasfaserseparator platziert und zentriert. Ein kleiner zylindrischer Kontaktstempel wurde im Anschluss auf die metallische Seite der beschichteten Elektrode gesetzt und über eine Metallfeder zu einem weiteren kleineren Vollstempel kontaktiert, angepresst und fest verschraubt. Durch die Verwendung einer Federkontaktierung konnte ein gleichbleibender Anpressdruck der Elektrode zum Kontakt gewährleistet werden. Ein Potential von > 2.7 V war nun messbar. Final folgte, wie zuvor beschrieben, der Einbau der Referenzelektrode. Vor Beginn der elektrochemischen Charakterisierung war es den Prototypenzellen erlaubt für 30 min zu ruhen, um eine vollständige Benetzung der Separatoren mit Elektrolyten sowie die Einstellung von Konzentrationsgleichgewichten zu gewährleisten.

Entlade- und Ladeversuche (zyklische Alterung)

Die elektrochemische Charakterisierung von aufgebauten Prototypenzellen erfolgte an einem Batterieprüfstand der Firma *BasyTec*, Typ *CTS LAB*. Der Prüfstand wurde mit der Software *Batterietestsoftware V 5.6.5.24* gesteuert. Die erhaltenen Daten wurden ebenfalls mit der zuvor genannten Software ausgewertet. Entlade- und Ladeversuche wurden vorab in einem Prüfplan festgelegt, welcher für die zyklische Alterung eine Initialentladung bei vorgegebener C-Rate vorsah. Nach der Initialentladung wurde die

zyklische Ladung mit konstantem Strom (CC) und anschließend mit konstanter Spannung (CV) durchgeführt. Die Entladung bei vorgegebener C-Rate erfolgte für eine festgelegte Zyklenzahl (i.A. für 1000 Zyklen). Das Entladen und Laden wurde in einem Spannungsfenster von 3.0 V – 1.0 V gegen Li/Li⁺ durchgeführt, wobei 1.0 V und 3.0 V als Abschaltspannung vorgegeben wurden. Die Zellen wurden, wenn nichts anderes angegeben, im 3-Elektroden-Aufbau untersucht.

Cyclovoltammetrie

Die Charakterisierung der elektrochemischen Aktivität von monolithischen und Faserbasierten SPAN-Materialien erfolgte am zuvor genannten Batterieprüfstand mittels Cyclovoltammetrie. Hierzu wurde im Prüfplan eine Vorpolarisation der Kathoden durch vorheriges CC- und CV-Laden (0.1C, Abschaltspannung 3.0 V) implementiert. Nach abgeschlossener Vorpolarisation wurde eine Sägezahnspannung mit einem Spannungsvorschub, wenn nicht anders angegeben, von 0.05 mV/s angelegt. Die Umkehrpotentiale des Spannungsvorschubes wurden mit 1.5 V und 3.0 V gegen Li/Li⁺ festgelegt. Die Aufnahme des Cyclovoltammogramms erfolgte im 3-Elektroden-Aufbau.

Darstellung von SPAN-basierten Kathodenschlickern

Hierzu wurde das SPAN-Material (Aktivmaterial) zunächst homogenisiert. Als Passivmaterialien wurden Leitruß (carbon black, *Timcal*, Typ *Super C65*) sowie Poly(vinylidenfluorid) (PVDF), als polymerer Binder (Solvay, Typ *Solvef 5130*), verwendet. Als Dispergiermittel wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet. Der grundlegende Herstellungsprozess des Kathodenschlickers wurde wie folgt ausgeführt: Im ersten Schritt wurde PVDF in NMP gelöst ($m_{\text{PVDF}} : m_{\text{NMP}} 1 : 10$) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das PVDF vollständig gelöst war, wurde unter ständigem Rühren portionsweise der Leitruß zugegeben. Im Anschluss wurde unter Kühlung im Eisbad das Gemisch bei 13000 min^{-1} mit einem Stabdispergierer (*IKA*, Typ *Ultra-Turrax T.25 digital*) für 30 min dispergiert. Anschließend folgte ebenfalls unter ständigem Rühren die portionsweise Zugabe des homogenisierten SPAN (monolithisch oder Faserbasiert). Die vereinten Komponenten wurden wiederum für 30 min unter ständiger Kühlung im Eisbad, bei 1300 min^{-1} dispergiert. Der erhaltene Kathodenschlicker wurde final über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, um Lufteinschlüsse zu entfernen. Tabelle 27 zeigt die Zusammensetzungen der auf diese Weise hergestellten Kathodenschlicker.

Tabelle 27: Zusammensetzung der hergestellten Kathodenschlicker basierend auf SPAN-Materialien.

Slurry	m _{PVDF} : m _{NMP}	m _{SPAN} / %	m _{Leitruß} / %	m _{PVDF} / %
1	1:10	70	15	15

Beschichten von SPAN-basierten Kathodenschlickern

Die Darstellung der SPAN-basierten Elektroden erfolgte mit einem klassischen Beschichtungsverfahren eines Kathodenschlickers auf Aluminiumfolie (*Slurry 1: Alujet Reinaluminiumfolie 99.5%, glatt – mill finished, d = 30 µm*). Hierzu wurde die Aluminiumfolie auf das Filmziehgerät (*Erichson, Typ Coatmaster 510*) mit temperierter Vakuumplatte (Heizmodul der Firma *JUMO, Typ LR 316*) platziert und mittels Unterdruck (Vakuumpumpe der Firma *GAST, Typ DOA-510-BN*) fixiert. Auf eine falten- und blasenfreie Oberfläche wurde geachtet. Es folgte eine gründliche Reinigung der Aluminiumfolie vor Beginn des Beschichtungsvorgangs. Im Anschluss wurde das Heizelement der Vakuumplatte aktiviert und die Vakuumplatte mit fixierter Aluminiumfolie auf $T = 65$ °C temperiert. Es folgte die Platzierung des Rakels (Firma *Elcometer, Typ 3580 Ziehmesser*) im Rakelschlitten, welcher auf eine Spaltbreite von 200 µm eingestellt wurde. Anschließend wurde nun der SPAN-basierte Kathodenschlicker homogen im Rakelkasten verteilt und der Filmziehvorgang mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $V = 5$ mm/s gestartet. Nach dem beendeten Filmziehvorgang wurde die beschichtete Aluminiumfolie für 1 h auf der Vakuumplatte vorgetrocknet ($T = 65$ °C) und anschließend über Nacht bei $T = 65$ °C final in einem Trockenofen getrocknet. Die finale Schichtdicke der erhaltenen Elektrode konnte mit ca. 50 µm ermittelt werden (Mehrfachbestimmung mit einer Bügelmessschraube der Firma *Helios-Preisser, Typ RS232 + Digimatic*). Für die weitere analytische Vorgehensweise wurden aus der erhaltenen Elektrode, mittels Locheisen, Elektroden-Scheiben mit einem Durchmesser von $d = 12$ mm ausgestanzt.

7.3 Synthesevorschriften

7.3.1 Copolymerisationskinetik von Acrylnitril (1) und Divinylbenzol (2)

Die Untersuchung der Copolymerisationskinetik von **1** mit **2**, erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, präparativ unter Schutzgasatmosphäre (N_2) sowie mit ausgeheizten Glasgeräten. Hierzu wurde ein Zweihalskolben (250 mL) mit Septum verwendet. Zunächst wurde Ethylencarbonat (EC) über drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und 8.0 g im Zweihalskolben vorgelegt. Im Anschluss wurden **1** (646 mg) und **2** (396 mg) über das Septum zugegeben. Eine Stammlösung mit der Konzentration von $c_{(1+2)} = 2.5$ mol/L wurde erhalten. Anschließend wurde eine Nullprobe (0.2 μL) über das Septum entnommen. Des Weiteren wurden AIBN (2.0 mg) und CPDT (10.5 mg) in separate Schnappdeckelgläser eingewogen, in jeweils 1 mL entnommener Stammlösung gelöst und diese Lösungen wieder der Stammlösung hinzugefügt. Die Stammlösung aller Komponenten inkl. Radikalinitiatoren und RAFT-Mediatoren in Ethylencarbonat, mit einer äquimolaren Zusammensetzung von

$$\mathbf{1} : \mathbf{2} : \text{CPDT} : \text{AIBN} = 1000 : 250 : 2.5 : 1$$

und einer Konzentration von $c_{(1+2)} = 2.5$ mol/L, wurde erhalten. Die final bereitete Stammlösung wurde anschließend in ein vortemperiertes Ölbad ($T = 75$ °C) gestellt. Die Probenentnahme über das Septum wurde anschließend, zunächst engmaschig (ca. 30 s) und im weiteren Verlauf weitmaschig (ca. 30 min) durchgeführt. Hierzu wurde jeweils ein Probenvolumen von 0.2 μL entnommen und direkt in ein mit DMSO-d_6 bereitetes NMR-Rohr überführt sowie dicht verschlossen. War ein sofortiges vermessen der Proben nicht möglich, wurden die Proben bis zur Messung bei + 5 °C gelagert.

7.3.2 Allgemeine Darstellung von PAN-Monolithen

Das Acrylnitril (**1**) wurde vor Verwendung über neutrales Aluminiumoxid filtriert, um den Stabilisator zu entfernen. Anschließend wurde **1** über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre bei + 5 °C gelagert. Vor der Verwendung von Ethylenglycoldimethacrylat (**2**) (EGDA) oder Divinylbenzol (**3**) (DVB) wurde der Stabilisator ebenfalls durch Filtration über neutralem Aluminiumoxid entfernt. Die exakte Einwaage der Komponenten zur Darstellung verschiedener PAN-Monolithe unterschiedlicher Feststoffgehalte ist den folgenden Tabellen zu entnehmen:

- Tabelle 28: PAN-co-EGDA – Monolithe
- Tabelle 29: PAN-co-EGDA – Monolithe mit erhöhtem EGDA-Anteil
- Tabelle 30: PAN-co-DVB – Monolithe
- Tabelle 31: PAN-co-DVB - Monolithe mit erhöhtem DVB-Anteil
- Tabelle 32: PAN-co-EGDA – Monolithe mit Graphenoxid

Im Folgenden gilt die allgemeine Vorgehensweise:

Die Einwaage des 2-Cyano-2-propyldodecyl-trithiocarbonat (10.5 mg, 0.030 mmol) und AIBN (2.0 mg, 0.012 mmol) erfolgte über jeweils zwei separate Schnappdeckelgläser. Anschließend wurden Ethylencarbonat (EC) und Ethanol eingewogen und im Ultraschallbad homogenisiert. Die Zugabe von Acrylnitril und Ethylenglycoldimethacrylat oder Divinylbenzol erfolgte direkt zum Lösungsmittelgemisch. Final wurden die zuvor separat eingewogenen Initiatoren in je 1 mL der Stammlösung gelöst und anschließend der Stammlösung wieder hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde dann in ein Schraubdeckelglas ($d_{\text{Innen}} = 13 \text{ mm}$) überführt und dieses gut verschlossen. Im letzten Schritt wurde das Schraubdeckelglas über eine Fixiervorrichtung vollständig in ein auf $T = 75 \text{ °C}$ vortemperiertes Wasserbad gestellt. Nach beendeter Reaktion (über Nacht) wurde das Schraubdeckelglas vorsichtig zerstört und der Monolith entnommen. Final wurden die im Monolithen verbleibenden Reaktionsrückstände durch Waschen mit Ethanol im Ultraschallbad unter mehrfachen Wechsel des Ethanols entfernt und anschließend vorsichtig im Vakuum getrocknet. Der Monolith wurde schließlich in einer zylindrischen Geometrie erhalten.

Tabelle 28: Einwaagen für PAN-co-EGDA - Monolithe mit EtOH als Porogen.

Äquimolares Verhältnis von 1 : EGDA = 1000 : 250.

Feststoffgehalt (Gew.-%)	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)
30	646 (15)	603 (15)	833 (20)	2083 (50)
40	646 (20)	603 (20)	312 (10)	1562 (50)
50	646 (25)	603 (25)	125 (5)	1125 (45)

Tabelle 29: Einwaagen für PAN-co-EGDA - Monolithe mit iPrOH als Porogen.

Äquimolares Verhältnis von 1 : EGDA = 1000 : 350.

Feststoffgehalt (Gew.-%)	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	iPrOH / mg (Gew.-%)
50	646 (25)	845 (25)	1491 (50)
60	646 (30)	845 (30)	994 (40)
70	646 (35)	845 (35)	639 (30)

Tabelle 30: Einwaagen für PAN-co-DVB - Monolithe mit EtOH als Porogen.

Äquimolares Verhältnis von 1 : DVB = 1000 : 250.

Feststoffgehalt (Gew.-%)	1 / mg (Gew.-%)	DVB / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)
30	646 (15)	396 (15)	695 (20)	1739 (50)
40	646 (20)	396 (20)	261 (10)	1303 (50)
50	646 (25)	396 (25)	125 (5)	1125 (45)

Tabelle 31: Einwaagen für PAN-co-DVB - Monolithe mit iPrOH als Porogen.

Äquimolares Verhältnis von 1 : DVB = 1000 : 250 und 1 : DVB = 1000 : 350.

Feststoffgehalt (Gew.-%)	1 / mg (Gew.-%)	DVB / mg (Gew.-%)	iPrOH / mg (Gew.-%)
50	646 (25)	396 (25)	1042 (50)
60	646 (30)	396 (30)	695 (40)
50 (1 : DVB = 1000 : 350)	646 (25)	555 (25)	1201 (50)
60 (1 : DVB = 1000 : 350)	646 (30)	555 (30)	801 (40)

Tabelle 32: Einwaagen für Graphenoxid (GO)-haltige PAN-co-EGDA - Monolithe mit EtOH und ⁱPrOH als Porogen.

Äquimolares Verhältnis von 1 : EGDA = 1000 : 250.

Feststoffgehalt / Gew.-%	30					40					50					60					70							
	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)	ⁱ PrOH / mg (Gew.-%)	GO / mg 4 Gew.-%	GO / mg 8 Gew.-%	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)	ⁱ PrOH / mg (Gew.-%)	GO / mg 4 Gew.-%	GO / mg 8 Gew.-%	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)	ⁱ PrOH / mg (Gew.-%)	GO / mg 4 Gew.-%	GO / mg 8 Gew.-%	1 / mg (Gew.-%)	EGDA / mg (Gew.-%)	EC / mg (Gew.-%)	EtOH / mg (Gew.-%)	ⁱ PrOH / mg (Gew.-%)	GO / mg 4 Gew.-%	GO / mg 8 Gew.-%
	646	603	833	2083	-	50	100	646	603	312	1563	-	50	100	646	603	-	-	994	50	-	646	603	-	-	535	50	-
	(15)	(15)	(20)	(50)	-			(20)	(20)	(10)	(50)	-			(30)	(30)	-	-	(40)			(35)	(35)	-	-	(30)		

7.3.3 Schneiden von Ni-Scheiben

Die Darstellung der Nickel-Scheiben erfolgte mit Hilfe eines Lasertrennverfahrens. Hierzu wurden Scheiben mit $d = 12$ mm aus einem Nickel-Metallschaum (Sigma Aldrich, 300 mm x 300 mm, Porosität 95 %) mit Hilfe eines Lasers der Firma Trumpf, Typ *TruMicro 5050*, über ein zuvor definiertes Schneideprogramm, ausgeschnitten. Die erhaltenen Nickelscheiben wurden final mehrfach in Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Fertigen der Nickel-Scheiben erfolgte durch *Hr. Dr. A. Leitz*, Daimler AG, Abteilung PT/TVB, Team Laserbearbeitung.

7.3.4 Darstellung von Ni/PAN-Monolithen

Für die Darstellung der Ni/PAN-Monolithe wurde als Basisansatz ein monolithisches System mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt gemäß Kapitel 7.3.2, Tabelle 28, angesetzt. Des Weiteren wurden Nickel-Scheiben ($d = 12$ mm) in einem Glasrohr ($d_{\text{Innen}} = 12.5$ mm) aufeinander gestapelt, bis das Glasrohr zur Hälfte gefüllt war. Die gestapelten Nickel-Scheiben wurden anschließend mit einem Gummistopfen fixiert und der Basisansatz so lange vorsichtig hinzugefügt, bis die gesamte Nickel-Metallmatrix vollständig mit der Reaktionslösung umschlossen war. Kleine Luftblasen wurden mit Hilfe einer kurzen Behandlung im Ultraschallbad entfernt. Im Anschluss wurde das Glasrohr mit einem zweiten Gummistopfen fest verschlossen und in einem auf $T = 75$ °C vortemperierten Wasserbad fixiert. Die Polymerisation erfolgte über Nacht. Nach beendeter Polymerisation wurde das Glasrohr entfernt und der Ni/PAN-Monolith mehrfach in Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen durch verminderten Druck wurde der Ni/PAN-Monolith erhalten.

7.3.5 Schneiden von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen

Das Schneiden der PAN-basierten Monolithe erfolgte an einer Präzisionstrennmaschine der Firma *Struers*, Typ *Secutom-50*. Als Trennwerkzeug diente eine Diamant-trennscheibe ($d = 0.8$ mm). Für den Trennvorgang wurden eine Scheibendrehzahl von 5000 rpm sowie ein Scheibenvorschub von 0.02 mm/min eingestellt. Weiterhin wurden die zylindrischen PAN-Monolithe vorsichtig in das Backenfutter der Trennmaschine eingespannt und ein Nullschnitt (*Y-Kalibrierung*) durchgeführt. Im Anschluss wurde das Schneideprogramm (Serienschnitt) mit den voreingestellten Probendicken (0.5

mm, 1 mm oder 2 mm) gestartet. Das Schneiden der PAN-basierten Monolithe erfolgte ohne die Zufuhr eines Kühlmediums durch *Hr. R. Monda*, Daimler AG, Abteilung PT/TWL, Team Bearbeitungsverfahren.

7.3.6 Schwefel-Infiltration von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen

Das Infiltrieren (Beladen) der PAN-basierten Monolithe mit Schwefel erfolgte über ein Schmelz-Diffusions-Verfahren. Hierzu wurde elementarer Schwefel in einem Becherglas auf $T = 160\text{ °C}$ erhitzt. Sobald eine homogene Schwefelschmelze erreicht war, wurden die PAN-, GO/PAN- oder Ni/PAN-Monolithe vorsichtig auf der Oberfläche der Schwefelschmelze platziert. Die Monolithe wurden entnommen, sobald eine homogene Gelbfärbung der Proben ersichtlich war.

7.3.7 Zyklisierung von PAN-, GO/PAN- und Ni/PAN-Monolithen

Das Zyklisieren der PAN-basierten Monolithe zum SPAN-Analogon erfolgte in einem Rohrofen der Firma *Nabertherm*, Typ *RT-50*. Hierzu wurden die Monolithe im unteren Teil eines Quarzglasrohrs mit Hilfe von Quarzglaswolle fixiert. Im Anschluss wurde das Quarzglasrohr mit elementarem Schwefel befüllt und auf $T = 160\text{ °C}$ erhitzt. Des Weiteren wurde so lange Schwefel aufgeschmolzen, bis die Quarzglaswolle vollständig mit flüssigem Schwefel gesättigt, sowie die Monolithe vollständig von flüssigem Schwefel umschlossen, wurden. Nachdem der Schwefel erstarrt war, wurde das Quarzglasrohr in den Rohrofen überführt und fixiert. Weiterhin wurde über ein T-Stück und einem Zweihalsrohr die Stickstoffzu- und abfuhr definiert. Die Stickstoffabfuhr wurde mit zwei Waschflaschen verbunden, um gebildete gasförmige Reaktionsprodukte zu eliminieren. Den Aufbau der Reaktionsapparatur zeigen die Abbildung 121 und 122. Die Waschflaschen wurden hierzu vorab mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung befüllt. Final wurde ein Sublimationsfinger ($l = 30\text{ cm}$) zentral in den Glasaufbau eingeführt, um den Schwefel während der Reaktion nicht zu verlieren. Hierbei wurde der Sublimationsfinger so platziert, dass das untere Ende bündig mit der oberen Schliffkante abschloss. Vor Reaktionsbeginn erfolgte die Stickstoff-Spülung der gesamten Glasapparatur für mehrere Stunden. Im Anschluss wurde das Temperaturprogramm gestartet. Hierzu wurde die Temperatur zunächst binnen 0.5 h auf $T = 140\text{ °C}$ hochgeheizt und diese für 1 h gehalten. Dies war dem homogenen Aufschmelzen des Schwefels, innerhalb des Quarzglasrohres geglungen.

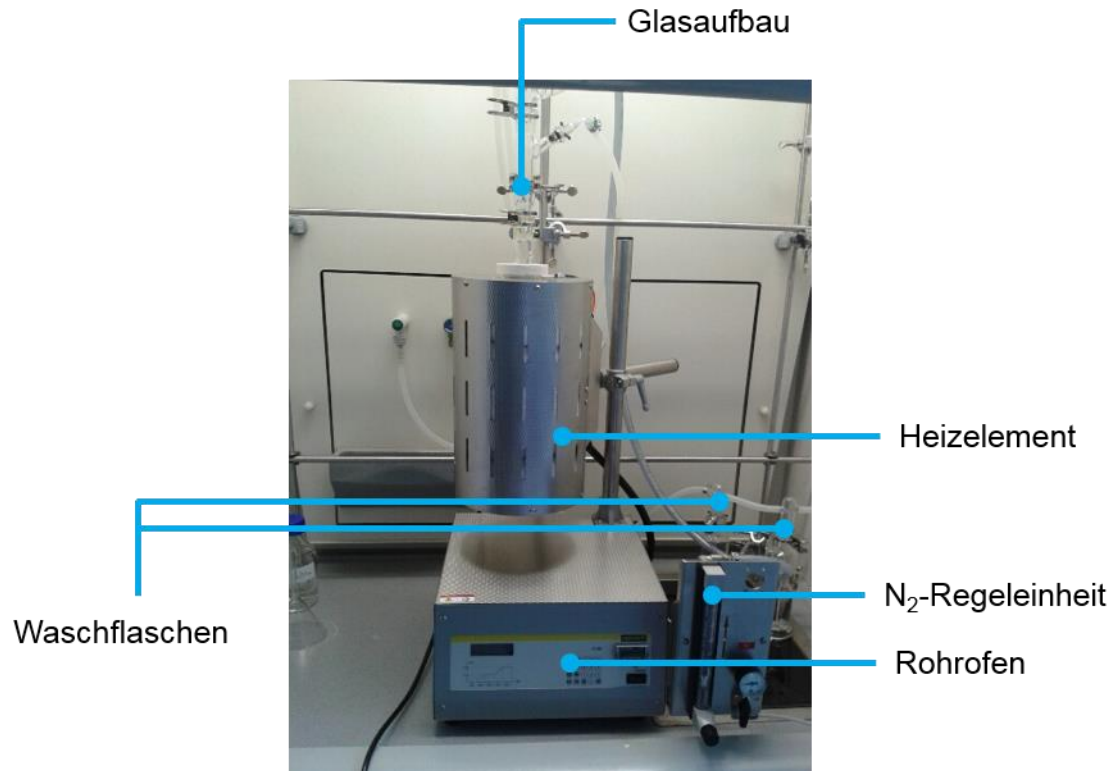


Abbildung 121: Versuchsaufbau zur thermischen Reaktion mit elementarem Schwefel.

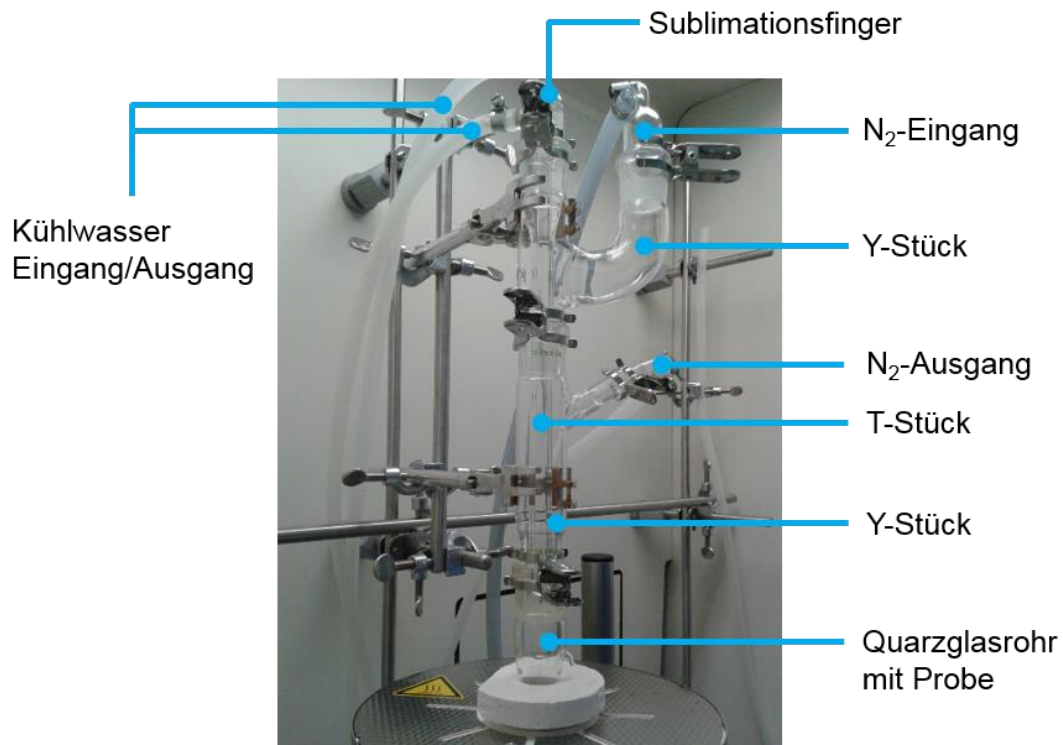


Abbildung 122: Aufbau der Glasapparatur zur thermischen Reaktion mit elementarem Schwefel

Im Anschluss erfolgte ein langsames Aufheizen binnen 5 h auf die Zieltemperatur von $T = 550\text{ °C}$. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Haltezeit 3 h (Abbildung 123).

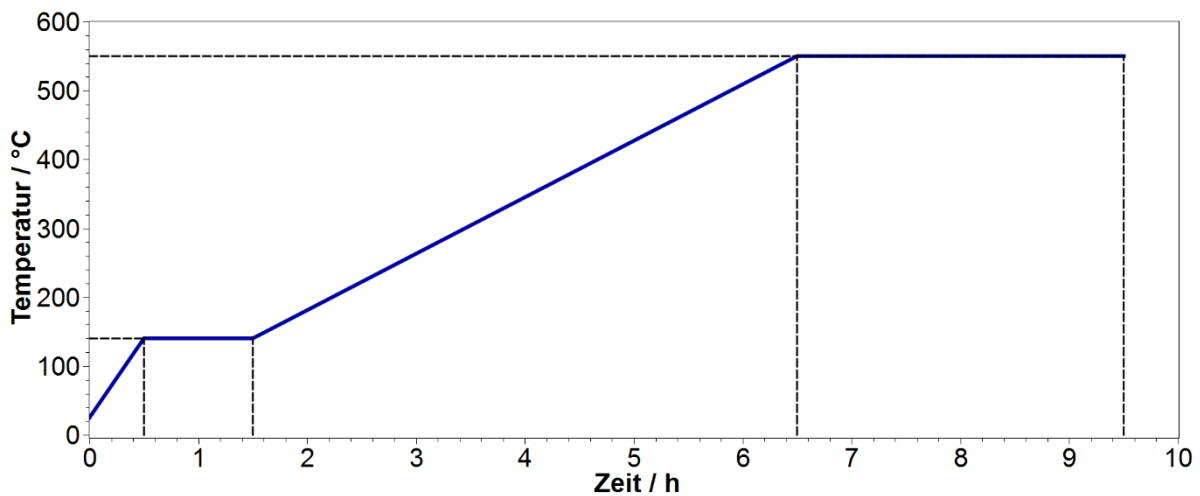


Abbildung 123: Temperaturprogramm für die Zyklisierung von PAN-Monolithen zum SPAN-Analogen.

Nach beendeter Reaktion wurde das Quarzglasrohr entnommen und in einem Ölbad erneut auf $T = 160\text{ °C}$ erhitzt. Der aufgeschmolzene, überschüssige Schwefel wurde entfernt und die SPAN-Monolithe vorsichtig entnommen. Um den überschüssigen elementaren und nicht gebundenen Schwefel innerhalb der SPAN-Monolithe zu entfernen, wurden diese anschließend mit Toluol in einer Soxhlet-Extraktion extrahiert. Die erhaltenen SPAN-Monolithe wurden final mehrfach in Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck ($p = 2 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) getrocknet.

7.3.8 Zyklisierung von PAN-Fasern zu SPAN-Fasern

Die Zyklisierung von PAN-Fasern zu SPAN-Fasern erfolgte gemäß Kapitel 7.3.8. Auch die Aufarbeitung erfolgte analog, wie in Kapitel 7.3.8 beschrieben.

7 Anhang

7.1 Prüfplan der Cyclovoltammetrie

Die Scan- sowie die Stromraten und Spannungsgrenzen wurden je nach Bedarf angepasst.

Tabelle 33: Exemplarischer Prüfplan für die Aufnahme der Cyclovoltammetrie.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start		$U > 1U_{BatMax} \& t > 1s$ $U < 1U_{BatMin} \& t > 1s$ $I > 1I_{BatMax} \& t > 1s$ $I < 1I_{BatMin} \& t > 1s$	
2	Pause		$t > 15s$	
3	Charge	$I = 0.1CA$	$t > 12h$ $U > 3.0V$	$U = 3mV$ $t = 15s$
4	Charge	$U = 3.0V$	$I < 0.05CA$ $t > 12h$	$U = 3mV$ $t = 15s$
5	Cycle-start			
6	Ramp-u	$U1 = 3.0V$ Slope = - $0.05mV/s$ $U2 = 1.5V$	$U < 1V$	$t = 1s$
7	Ramp-u	$U1 = 1.5V$ Slope = $0.05mV/s$ $U2 = 3V$	$U > 3.0V$	$t = 1s$
8	Cycle-end	Count=20		
9	Pause		$t > 30min$	$t = 10s$ $U = 2mV$
10	Stop			

7.2 Prüfplan der Kapazitätsbestimmung

Die Stromraten wurden je nach Bedarf angepasst.

Tabelle 34: Exemplarischer Prüfplan für die Kapazitätsbestimmung und die zyklische Alterung.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
3	Cycle-start			Count=1
4	Discharge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
5	Cycle-end	Count=1		
6	Cycle-start			Count=1
7	Charge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
8	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 1 \text{ CA}$	$I < 0.5 \text{ CA}$ $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
9	Discharge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
10	Cycle-end	Count=1000		
11	Pause		$t > 2 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$
12	Stop			

7.3 Prüfplan zur Evaluation der Mischpolymere in SPAN-Fasern

Ausgehend von einer Initialentladung bei 0.5C, wurden die Belastungszyklen (je 5 Vollzyklen) mit variierten Stromraten (0.5C – 8C) analog zu Schritt 5 – 10 unter Anpassung der Abbruchkriterien durchgeführt.

Tabelle 35: Prüfplan zur Evaluation der Mischpolymere in den SPAN-Fasern sowie SPAN-Kompositen unterschiedlicher Morphologie.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
3	Cycle-start			Count=1
4	Discharge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
5	Cycle-end	Count=1		
6	Cycle-start			Count=1
7	Charge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
8	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
9	Discharge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
10	Cycle-end	Count=5		
11	Charge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
12	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$

7.4 Prüfplan zur Dauerbelastung von SPAN-Faser-Elektroden

Der gezeigte Prüfplan beschreibt jeweils die Entladung (Belastung) beginnend bei 0.5C bis 8C und anschließend die Entladung (Entlastung) beginnend bei 8C bis 0.5C. Schritt 8 – 72 wurde iterativ wiederholt bis 1000 Vollzyklen erreicht wurden.

Tabelle 36: Prüfplan zur zyklischen Dauerbelastung von SPAN-Fasern bis 1000 Vollzyklen.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
3	Cycle-start			Count=1
4	Discharge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
5	Charge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
6	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
7	Cycle-end	Count=1		
8	Cycle-start			Count=1
9	Discharge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
10	Charge	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
11	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
12	Cycle-end	Count=5		
13	Cycle-start			Count=1
14	Discharge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
15	Charge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$

16	Charge	U=3.0V I=1CA	I<0.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
17	Cycle-end	Count=5		
18	Cycle-start			Count=1
19	Discharge	I=2CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
20	Charge	I=2CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
21	Charge	U=3.0V I=2CA	I<1CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
22	Cycle-end	Count=5		
23	Cycle-start			Count=1
24	Discharge	I=3CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
25	Charge	I=3CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
26	Charge	U=3.0V I=3CA	I<1.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
27	Cycle-end	Count=5		
28	Cycle-start			Count=1
29	Discharge	I=4CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
30	Charge	I=4CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
31	Charge	U=3.0V I=4CA	I<2CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
32	Cycle-end	Count=5		
33	Cycle-start			Count=1
34	Discharge	I=6CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
35	Charge	I=6CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh

36	Charge	U=3.0V I=6CA	I<3CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
37	Cycle-end	Count=5		
38	Cycle-start			Count=1
39	Discharge	I=8CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
40	Charge	I=8CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
41	Charge	U=3.0V I=8CA	I<3CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
42	Cycle-end	Count=5		
43	Cycle-start			Count=1
44	Discharge	I=6CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
45	Charge	I=6CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
46	Charge	U=3.0V I=6CA	I<3CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
47	Cycle-end	Count=5		
48	Cycle-start			Count=1
49	Discharge	I=4CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
50	Charge	I=4CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
51	Charge	U=3.0V I=4CA	I<2CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
52	Cycle-end	Count=5		
53	Cycle-start			Count=1
54	Discharge	I=3CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
55	Charge	I=3CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh

56	Charge	U=3.0V I=3CA	I<1.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
57	Cycle-end	Count=5		
58	Cycle-start			Count=1
59	Discharge	I=2CA	t>1h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
60	Charge	I=2CA	t>1h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
61	Charge	U=3.0V I=2CA	I<1CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
62	Cycle-end	Count=5		
63	Cycle-start			Count=1
64	Discharge	I=1CA	t>1.5h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
65	Charge	I=1CA	t>1.5h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
66	Charge	U=3.0V I=1CA	I<0.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
67	Cycle-end	Count=5		
68	Cycle-start			Count=1
69	Discharge	I=0.5CA	t>2.5h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
70	Charge	I=0.5CA	t>2.5h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
71	Charge	U=3.0V I=0.5CA	I<0.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
72	Cycle-end	Count=5		

7.5 Prüfplan zur Bewertung der Reversibilität nach der Dauerbelastung

Schritt 1028 - 1034 erfolgte nachdem ca. 1000 Belastungszyklen erreicht wurden.

Tabelle 37: Prüfplan für die Kapazitätsbestimmung mit 0.5C nach der Dauerbelastung.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1028	Cycle-start			Count=1
1029	Discharge	I=0.5CA	t>2.5h U<1.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
1030	Charge	I=0.5CA	t>2.5h U>3.0V	U=1mV Ah=0.1mAh
1031	Charge	U=3.0V I=0.5CA	I<0.5CA t>0.8h	t=10s Ah=0.1mAh
1032	Cycle-end	Count=1000		
1033	Pause		t>2s	t=1s
1034	Stop			

7.6 Prüfplan zur Bewertung des Einflusses der Stromrate bei der Formierung

Tabelle 38: Prüfplan zur Untersuchung der Formierung mit FEC-basierten Elektrolyten.

Schritt	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
1	Start			
2	Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
3	Cycle-start			Count=1
4	Discharge	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 14 \text{ h}$ $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
5	Charge	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 14 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
6	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.1 \text{ CA}$	$I < 0.01 \text{ CA}$ $t > 1.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
7	Cycle-end	Count=1		
8	Cycle-start			Count=1
9	Discharge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
10	Charge	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}$ $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
11	Charge	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 1 \text{ CA}$	$I < 0.5 \text{ CA}$ $t > 0.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
12	Cycle-end	Count=1000		

Lebenslauf

Ausbildung

- 10/2013 – 2017 **Daimler AG / Universität Stuttgart**
 Promotion im Fach Chemie
 Titel der Dissertation:
 „Neue Energiespeichermaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien“
- 10/2008 – 08/2013 **Universität Stuttgart**, Studium der Chemie
 Master of Science
 Spezialisierung in „Advanced Materials and Analysis“
 Titel der Masterarbeit:
 „Poly(acrylnitril)-basierte monolithische Materialien“
 Bachelor of Science
 Titel der Bachelorarbeit:
 „N-Funktionalisierung von Pyridin-basierten Vernetzermolekülen für biomimetische Polymere“
- 08/2003 – 06/2006 **Technisches Gymnasium**, Waiblingen
 Fachrichtung Metall- und Elektrotechnik
 Allgemeine Hochschulreife

Berufserfahrung

- 09/2013 – 08/2016 **Doktorand**
 Daimler AG, Sindelfingen und Untertürkheim
- Abteilung Batterieintegration
- 12/2012 – 03/2013 **Geprüfter Hilfwissenschaftler**
 Universität Stuttgart
- Institut für Technische Chemie
 - Entwicklung und Beurteilung eines Mikroreaktors zur elektrochemischen Aktivierung und Verwertung von CO₂
- 10/2006 – 06/2007 **Zivildienstleistender**
 Klinikverbund Südwest GmbH, Sindelfingen
- Neurologie
 - Krankenpflege und Krankenbetreuung

Praktika

- 11/2012 – 01/2013 **Forschungspraktikant**
 Universität Stuttgart
- Institut für Polymerchemie
 - Monolithische Materialien für elektrochemische Prozesse
- 10/2012 – 11/2012 **Forschungspraktikant**
 Universität Stuttgart
- Institut für Technische Chemie

- Mikroreaktoren im Brennstoffzellendesign für kontinuierliche elektrochemische Prozesse

08/2002 – 09/2002

Schülerpraktikant

Daimler AG, Ausbildungszentrum Untertürkheim

- Praktikum im Rahmen der Berufsorientierung (BORS)

Patente

- DE 102014012468.1 Kathodenmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung
- DE 102014012470.3 Poly(acrylnitril)-basierte monolithische Materialien als neues Separatormaterial für Lithium-Schwefel Batterien
- DE 102015002120.6 Faser-basiertes Kathodenmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung
- DE 102015009605.2 Elektrolyte für monolithische Schwefel/Poly(acrylnitril)-Kathodenkomposite in Lithium-Schwefel Batterien
- DE 102016004643.0 Fluorierte Elektrolyte für Schwefel/Poly(acrylnitril) basierte Kathodenkomposite in Lithium-Schwefel-Batterien

Publikationen

M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser: „*Easy Accessible, Textile Fiber-based Sulfurized Poly(acrylonitrile) as Li/S Cathode Material – Correlating Electrochemical Performance with Morphology and Structure*“, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 595 - 604.

Auszeichnungen

03/2015

BMBF Drive E-Award 2015

- Auszeichnung in der Kategorie „Energiespeicher“

Ausgewählte Konferenzbeiträge

11/2015

Posterpräsentation

4th Lithium-Sulfur Workshop, Dresden

- Sulfur/Poly(acrylonitrile) – based monolithic cathode materials for lithium-sulfur batteries

03/2015

Vortrag

AFBW Technische Textilien, Reutlingen

- Faser-Matrix Komposite für Lithium-Schwefel Batterien

Vereine

- Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fachgruppen
- Makromolekulare Chemie
 - Lackchemie

Sindelfingen im Mai 2017