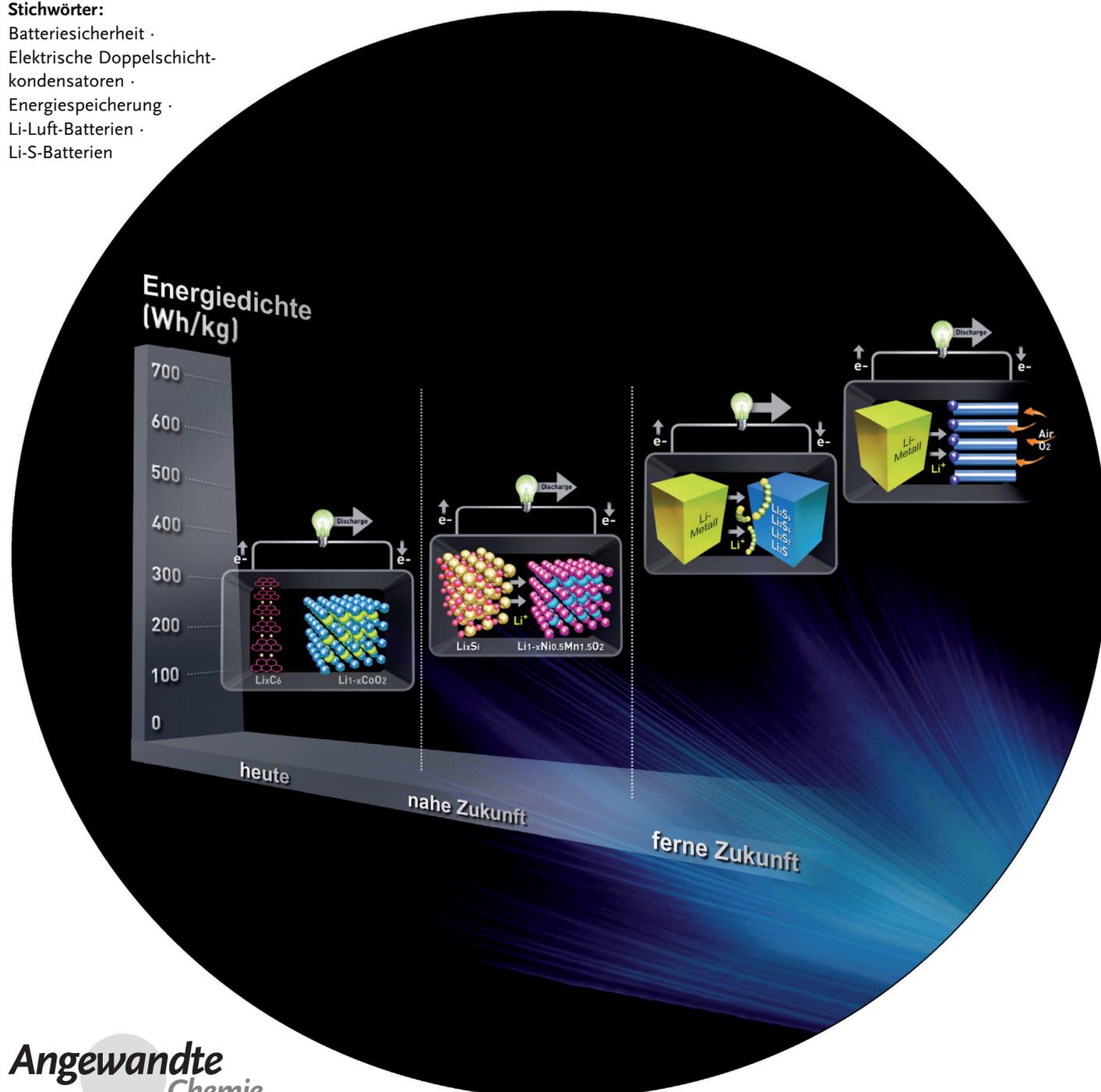


Lithiumbatterien und elektrische Doppelschichtkondensatoren: aktuelle Herausforderungen

Nam-Soon Choi, Zonghai Chen, Stefan A. Freunberger, Xiulei Ji, Yang-Kook Sun, Khalil Amine, Gleb Yushin, Linda F. Nazar, Jaephil Cho* und Peter G. Bruce*

Stichwörter:

Batteriesicherheit ·
Elektrische Doppelschichtkondensatoren ·
Energiespeicherung ·
Li-Luft-Batterien ·
Li-S-Batterien



Moderne Energiespeichertechnologien, einschließlich elektrischer Doppelschichtkondensatoren und wiederaufladbarer Batterien, sind von enormer Bedeutung für Anwendungen in tragbaren Elektronikgeräten, als Elektrizitätsspeicher für Ladestationen von Elektrofahrzeugen und zum Lastausgleich von erneuerbaren Energiequellen wie Sonnenenergie und Windkraft. Der Einsatz von Lithiumbatterien und elektrischen Doppelschichtkondensatoren in diesen Technologien bedarf der wissenschaftlichen Grundlagenforschung. Es gilt, neue Materialien und elektrochemische Reaktionen zu entdecken und ein besseres Verständnis der Prozesse zu erlangen, auf denen die Funktion dieser Energiespeichereinheiten beruht. Dieser Aufsatz fasst einige der aktuellen Fragen im Zusammenhang mit Lithiumbatterien und Doppelschichtkondensatoren zusammen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10135
2. Funktionelle Materialien für sichere Lithiumionenbatterien	10135
3. Lithium-Schwefel- und Lithium-Luft-Batterien	10145
4. Elektrische Doppelschichtkondensatoren	10154
5. Zusammenfassung und Ausblick	10159

1. Einleitung

Das Aufkommen von Elektrofahrzeugen und die vielen Arten bereits verfügbarer tragbarer Elektronikgeräte schaffen einen zunehmenden Bedarf an nachhaltiger und sauberer Energie. Ohne entsprechende Energiespeichertechnologien wäre die Werthaltigkeit erneuerbarer Elektrizität (Wind, Wellen, Sonne) deutlich geschwächt. Aus diesem Grund ist die Suche nach Energiespeichermaterialien der nächsten Generation extrem wichtig.^[1] Die hohe Energiedichte wiederaufladbarer Lithiumbatterien trug ganz entscheidend zur Entwicklung tragbarer Elektronikgeräte in den letzten zwei Jahrzehnten bei. Um allerdings die Anforderungen neuer Märkte zu erfüllen, braucht es neue Generationen von Lithiumbatterien (LIBs) mit verbesserter Energie- und Leistungsdichte, höherer Sicherheit und niedrigeren Kosten. Elektrische Doppelschichtkondensatoren (EDLCs; electric double-layer capacitors) befinden sich in verschiedensten Anwendungen bereits im Einsatz. Ihr Leistungsvermögen übertrifft das von Lithiumbatterien bei weitem, allerdings ist ihre Energiedichte niedrig. Um sich am Markt optimal durchzusetzen, braucht es neue Generationen von EDLCs mit hoher Energiedichte und niedrigen Kosten.

Als Erstes wollen wir die Fortschritte bei den Kathoden- und Anodenmaterialien und bei funktionellen Elektrolyten für Hochsicherheits-LIBs untersuchen. Besonderes Augenmerk soll den Sicherheitsmerkmalen der jeweiligen Materialklasse gelten. Obwohl LIBs noch für einige Jahre ein verbreitetes Energiespeichermedium sein werden, ist abzu-sehen, dass man auf lange Sicht neue Arten von Batterien benötigen wird. Des Weiteren untersuchen wir die Herausforderungen und Fortschritte bei Lithium-Schwefel(Li-S)- und Lithium-Luft(Li-Luft)-Batterien^[2] sowie auch die jüngsten Fortschritte im rasant wachsenden Gebiet der EDLCs.

2. Funktionelle Materialien für sichere Lithiumionenbatterien

Die erste kommerzielle Lithiumionenbatterie wurde Anfang der 90er Jahre von der Sony Corporation eingeführt.

Etliche technologische Hürden müssen überwunden werden, um Lithiumionenbatterien für den Einsatz in Automobilen und in der Stromversorgung massentauglich zu machen. Zu den größten Herausforderungen gehören hohe Kosten, ungenügende Lebensdauer und schlechte Sicherheitsmerkmale.^[3] Enorme Forschungsanstrengungen sind im Gange, um diese Probleme zu lösen.

Etliche Berichte über Unfälle im Zusammenhang mit LIBs, wie Feuer und Explosionen, haben zu Bedenken bezüglich der Sicherheit dieser Energiespeicher geführt. Die hauptsächlichen Herausforderungen betreffen die Stabilität der Kathoden, Anoden, Separatoren und Elektrolyte, insbesondere bei hohen Temperaturen, sowie interne Kurzschlüsse, die zu einem thermischen Durchgehen der Batterie führen können.

[*] Prof. N.-S. Choi, Prof. J. Cho
Interdisciplinary School of Green Energy
Ulsan National Institute of Science & Technology (UNIST)
Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-798 (Republik Korea)
E-Mail: jpcho@unist.ac.kr

Dr. S. A. Freunberger,^[4] Prof. P. G. Bruce
School of Chemistry, University of St. Andrews
St. Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
E-Mail: p.g.bruce@st-andrews.ac.uk

Prof. G. Yushin
School of Materials Science and Engineering
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 (USA)

Prof. Y.-K. Sun
Department of Chemical Engineering, Hanyang University Seoul
(Republik Korea)

Dr. Z. Chen, Prof. K. Amine
Chemical Sciences and Engineering Division
Argonne National Laboratory (USA)

Dr. X. Ji, Prof. L. F. Nazar
Department of Chemistry, University of Waterloo (Kanada)

[†] Neue Anschrift: Institut für Chemische Technologie von Materialien, Technische Universität Graz (Österreich)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201429> zu finden.

Während des Lade/Entlade-Prozesses werden Lithiumionen durch einen nichtwässrigen Elektrolyten zwischen der Kathode und der Anode hin und her transportiert (Abbildung 1 a).^[4] Beim Ladevorgang deinterkalieren Lithiumionen

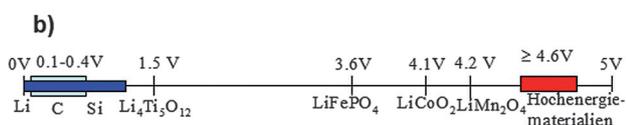
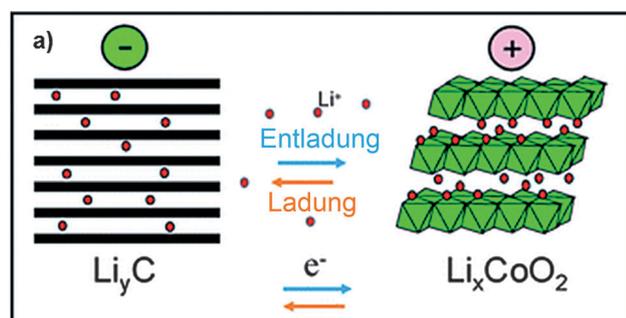


Abbildung 1. a) Funktionsprinzip der ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien. Lithiumionen wandern beim Entladen/Laden zwischen der Anode und Kathode durch den Elektrolyten hin und her, während gleichzeitig Elektronen über den äußeren elektrischen Stromkreis transportiert werden.^[4] b) Relative Arbeitspotentiale typischer Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Copyright Royal Society of Chemistry.

aus der Kathode und interkalieren in die Anode, während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis von der Kathode zur Anode transportiert werden. Das Arbeitspotential der Kathode liegt im Allgemeinen über 2.0 V gegen Li^+/Li (siehe Abbildung 1 b), und das der Anode unter 3.0 V gegen Li^+/Li . In einer idealen Lithium-Ionen-Zelle wandern die Lithiumionen mit 100% Effizienz zwischen der Kathode und Anode, und während des Lade/Entlade-Vorgangs finden keine Nebenreaktionen statt. In der Realität ist die Effizienz (technische Bezeichnung: Coulomb-Effizienz) etwas niedriger als 100%, und es treten mehrere Nebenreaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche auf. Zum Beispiel bilden sich beim Laden der Zelle ein stark oxidatives Übergangsmetalloxid an der Kathode^[5] und stark reduktiver lithierter Graphit an der Anode.^[6] Diese Nebenreaktionen haben mehrere negative Auswirkungen auf das Leistungs-

verhalten der Zelle. Zunächst einmal verbrauchen sie Lithium und/oder aktives Elektrodenmaterial, was zu einem allmählichen Verlust an Zellkapazität führt („Kapazitätschwund“).^[7] Darüber hinaus scheiden sich einige der Nebenprodukte auf der Oberfläche des aktiven Elektrodenmaterials ab und erhöhen die Energiebarriere für die Ladungstransferreaktion an der Elektrodenoberfläche, was zu einem raschen Kapazitätsverlust führt.^[8] Schließlich können diese Nebenreaktionen bei erhöhten Temperaturen oder missbräuchlicher Anwendung kinetisch beschleunigt werden und große Wärmemengen in kurzer Zeit freisetzen. In diesen Situationen kann es möglicherweise zu Feuer oder Explosionen kommen („thermisches Durchgehen“).^[9] In einer praxistauglichen Lithium-Ionen-Zelle sind diese Nebenreaktionen bei Umgebungstemperatur kinetisch langsam,^[10] sodass eine vernünftige Lebensdauer der Batterie und thermische Stabilität zur Gewährleistung eines normalen Betriebs erreicht werden können.

Die ersten LIBs mit Lithium-Ionen-Zellen vom Typ 18650 (d.h. von 18 mm Durchmesser und 65 mm Länge) hatten eine praktische Kapazität von ungefähr 0.9 Ah. Heutige Lithium-Ionen-Zellen gleicher Größe liefern eine deutlich höhere Kapazität von 2.6 Ah, und es gibt bereits Prototypen mit über 3.0 Ah. Diese kontinuierlichen Verbesserungen haben zur weiten Verbreitung von LIBs geführt, allerdings verbleibt der Sicherheitsaspekt als ein hauptsächliches Problem. Batteriehersteller sind heute in der Lage, qualitativ hochwertige Lithium-Ionen-Zellen für elektronische Massenartikel zu produzieren, die weniger als einen Unfall pro Million produzierter Lithium-Ionen-Zellen haben. Allerdings ist diese Quote noch immer zu hoch für Anwendungen in Plug-in-Hybridfahrzeugen (PHEVs) und reinen Elektrofahrzeugen (EVs), denn zum Antrieb eines solchen Fahrzeugs werden mehrere hundert großformatige Lithium-Ionen-Zellen benötigt. Das Versagen einer einzigen Zelle kann eine große Wärmemenge mit möglicher Entflammung erzeugen, was das thermische Durchgehen benachbarter Zellen und das Versagen des gesamten Batteriepakets verursachen kann. Es gibt daher weltweite Anstrengungen, das Sicherheitsproblem von LIBs zu bekämpfen. Wir fassen hier die jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung von Materialien für langlebige Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Energiedichte zusammen, mit besonderem Augenmerk auf der Bedeutung dieser Materialien für die Batteriesicherheit.



Peter G. Bruce ist Wardlaw-Professor für Chemie an der University of St Andrews. Seine Arbeitsgruppe befasst sich mit Energiespeichermaterialien und Lithium-Batterien. Aktuelle Forschungsthemen sind nanostrukturierte Interkalationselektroden für Lithium-Ionen-Batterien, kristalline Polymerelektrolyte und die Li-O_2 -Batterie.



Jaephil Cho ist Professor und Dekan an der Interdisciplinary School of Green Energy at UNIST (Korea) sowie Direktor am koreanischen Converging Research Center for Innovative Battery Technologies und dem koreanischen IT Research Center. Seine Forschungen gelten Li-Ionen- und Zn-Luft-Batterien sowie Nanomaterialien für die Energiespeicherung.

2.1. Kathodenmaterialien

Seit fast zwei Jahrzehnten ist LiCoO_2 das vorherrschende Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien, da es leicht herzustellen ist und eine stabile elektrochemische Zyklierung zeigt.^[11] Sicherheitsprobleme und die hohen Kosten von Cobalt haben zur Entwicklung alternativer Kathodenmaterialien geführt, die niedrigere Kosten, längere Lebensdauern und verbesserte Missbrauchstoleranz aufweisen. Darüber hinaus benötigen Lithiumionenbatterien für den Transportsektor höhere Energiedichten als die handelsüblichen LIBs, damit Gewicht, Größe und Kosten von Batteriepaketen in Automobilen reduziert werden können. Diese Anforderungen waren die hauptsächliche Triebkraft für die Entwicklung von alternativen, schichtartig strukturierten Materialien, mit denen sich das im Kathodenmaterial vorhandene Lithium vollständiger nutzbar machen lässt. Andere Entwicklungen in diesem Gebiet waren die Einführung von Lithiumübergangsmetallphosphaten (LiMPO_4 , $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$)^[12] und Lithiumübergangsmetalloxid-Spinellen (LiM_2O_4 , $M = \text{Mn, Ni, Co}$).^[12f,13]

Zu Beginn unserer Diskussion müssen wir die Bedeutung des Kathodenmaterials in Bezug auf Sicherheitsaspekte betrachten. Zellarchitektur und Sicherheitselemente spielen eine wichtige Rolle, um die Wärmeentwicklung möglichst gering zu halten, noch wichtiger ist aber die Kontrolle der Wärmeerzeugung an der Kathode. Die an der Kathode oder Anode erzeugte Gesamtwärme ist ein Indikator, anhand dessen sich die Sicherheit des Materials bewerten lässt (Abbildung 2). Der Mechanismus, der ein thermisches Durchgehen der Batterie auslöst, hängt direkt mit dem Grad der thermischen Instabilität der Kathode zusammen. Eine höhere Deinterkalation von Lithium führt zu erhöhter Sauerstoffentwicklung (Menge an Sauerstoff, der aus dem Gitter freigesetzt wird) aus der Kathode. Deshalb ist es wichtig, für stärker delithiierte Zustände Tests der thermischen Stabilität durchzuführen. Die Wärmeerzeugung an der Kathode ist in voll geladenen Zuständen drei- bis viermal höher als an den Graphitanoden, wie an der beträchtlichen Menge Sauerstoffs zu erkennen ist, den die Kathode oberhalb 200 °C entwickelt (Abbildung 2a). Unter den verschiedenen Kathodenmaterialien (Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4) zeigten $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ und Li_xFePO_4 die geringste Sauerstoffentwicklung in voll geladenen Zuständen (Abbildung 2b). Dies ist der Grund, weshalb diese zwei Materialien die wichtigsten Kathoden in LIBs für PHEVs und EVs sind.

2.1.1. Schichtartige Lithiumübergangsmetalloxide

In den letzten zehn Jahren gab es große Bemühungen bei der Suche nach hochleistungsfähigen Kathodenmaterialien im schichtartigen System LiCoO_2 - LiMnO_2 - LiNiO_2 . Mate-

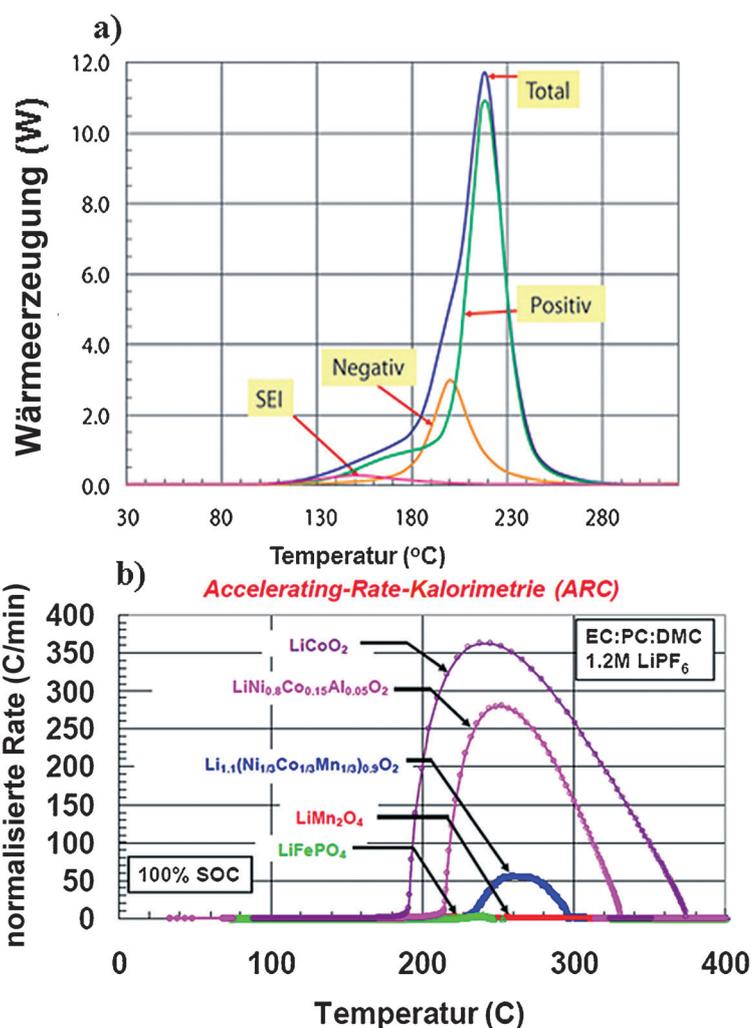


Abbildung 2. a) DSC-Kurven für anodischen (negativen) Graphit und kathodisches (positives) Li_xCoO_2 nach vollständiger Aufladung.^[14] b) Accelerating-Rate-Kalorimetrie verschiedener Kathoden nach vollständiger Aufladung.^[15]

rialien mit niedrigem Cobaltgehalt versprechen mehrere Vorteile, denn der Preis von Cobalt ist kontinuierlich gestiegen, und die Versorgung mit Cobalt könnte einer der Flaschenhälse bei der Entwicklung von Lithiumionenbatterien für den Transportsektor sein. Der Ersatz von Cobalt durch relativ gut verfügbares Ni/Mn ist eine kosteneffektive und nachhaltige Strategie mit Blick auf die potenziell starke Expansion des Marktes. Darüber hinaus lassen sich nur maximale 50 % des Lithiums in LiCoO_2 nutzbar machen, was die spezifische Kapazität in der Praxis auf maximal 140 mA h g^{-1} begrenzt.^[11] Es wurde gezeigt, dass der Ersatz von Co durch Ni/Mn zu einer hohen Nutzbarkeit von Lithium mit Kapazitäten bis zu 240 mA h g^{-1} führt. Die Einführung von Mn^{4+} in die Übergangsmetallschicht kann außerdem zur Stabilisierung des Übergangsmetalloxidgerüsts beitragen, da Mn^{4+} seinen Valenzzustand während des Lade/Entlade-Prozesses nicht ändert.^[13f,16] Mehrere dieser in Frage kommenden Kathodenmaterialien liefern reversible Kapazitäten über 200 mA h g^{-1} , und einige von ihnen sind thermisch stabiler als LiCoO_2 . Allerdings befinden sich diese Kathoden noch im

Entwicklungsprozess. Vorrangige Ziele sind die Erhöhung der Packungsdichte (d.h. der Menge an Material, das in ein spezifisches Volumen gepackt werden kann) und die Verbesserung der Leistung. Ein Schwachpunkt dieser Materialien ist, dass es bei erhöhten Temperaturen zu einem raschen Kapazitätsverlust sowohl bei der Zyklierung als auch der Lagerung kommt, verursacht durch die chemische Reaktion zwischen der delithiierten Kathode und dem Elektrolyten bei hohem Arbeitspotential.^[17] Ni und aktive Metallionen lösen sich bei der Lagerung oberhalb 60°C in den Elektrolyten, einhergehend mit der Bildung von NiO auf der Partikeloberfläche. Diese Reaktion wird normalerweise von Strukturveränderungen zu Spinell- und NiO-artigen Kochsalzstrukturen begleitet. Mehrere Strategien wurden vorgeschlagen, um Leistungsabbau zu vermeiden und Kapazität und Sicherheit bei hohen Spannungen zu gewährleisten.

Die Forschung an Lithium-reichen Übergangsmetalloxiden wurde intensiviert und resultierte in Verbesserungen der elektrochemischen Leistung und thermischen Stabilität. Diese Materialklasse kann durch Formeln wie $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ ^[18] oder $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ^{[13], [19]} beschrieben werden. M steht für ein Übergangsmetall wie Mn, Ni, Co oder ein Gemisch dieser Metalle. Die erste Formel impliziert eine zufällige Dotierung der Übergangsmetallzentren durch Lithium. Dabei steigt der mittlere Valenzzustand des Übergangsmetallelements mit dem Lithiumgehalt an, um den niedrigen Valenzzustand des Lithiums (+1) auszugleichen.^[18a] Für jedes Lithiumion, das in die Übergangsmetallschicht dotiert wird, müssen in der Kathode drei Lithiumionen angeboten werden, um die lokale Ladung zu neutralisieren. Die Menge an verfügbarem Lithium im normalen Spannungsfenster beträgt daher $1-3x$.^[20] Die zweite Formel, die von Thackeray und Mitarbeitern vorgeschlagen wurde, impliziert eine Kompositstruktur.^[13] In diesem Fall wird das zusätzliche Lithium in eine neue Phase Li_2MnO_3 eingebaut, und das gesamte Material ist dann eine integrierte Struktur aus Li_2MnO_3 - und LiMO_2 -Subdomänen.^{[13], [21]} Die Li_2MnO_3 -Domäne bleibt inaktiv, wenn die Kathodenspannung kleiner 4.5 V gegen Li^+/Li ist, und das Absinken der reversiblen Kapazität mit steigendem Lithiumüberschuss kann mit dem sinkenden Gehalt der Schichtkomponente LiMO_2 erklärt werden.^[13] In beiden Modellen kann das zusätzliche Lithium elektrochemisch aktiviert werden, wenn das Arbeitspotential höher als 4.5 V gegen Li^+/Li ist,

da bei diesen Spannungen die lokale Ladung durch Sauerstoffverlust aus dem Strukturgerüst ausbalanciert wird.^{[13], [17], [22]} Dieser Aktivierungsprozess stellt somit mehr Lithium bei höheren Spannungen bereit und bietet eine höhere spezifische Kapazität, was Lithium-reiche Übergangsmetalloxide zu vielversprechenden Kathodenmaterialien mit hoher Energiedichte macht.^[17] Abgesehen von der erhöhten Energiedichte wurde auch berichtet, dass diese Materialien eine gute thermische Stabilität aufweisen (Einsetzen der thermischen Zersetzungreaktion bei 250°C).^[23]

Es ist gut bekannt, dass Spuren Mengen von HF in nichtwässrigen Elektrolyten zur Kathodenkorrosion beitragen und die Lebensdauer der Zelle verringern. Reaktionen mit dem Kathodenmaterialien neigen dazu, bei steigender Temperatur und höheren Entladeschlussspannungen beschleunigt zu werden. Möglichkeiten, um dieses Problem zu umgehen, ist das Dotieren mit Metallen und die Entwicklung neuer Elektrolyte, die unter solchen Bedingungen stabil sind. Ein allgemeiner Ansatz zur Vermeidung von Korrosion bestand darin, eine Oberflächenschicht auf dem Kathodenmaterial aufzubringen,^[24] das als HF-Fänger wirkt und den nichtwässrigen Elektrolyten lokal neutralisiert (Abbildung 3). Als Beschichtungen wurden Materialien wie AlF_3 ,^[25] Li_3PO_4 ^[26] und AlPO_4 ^[27] eingesetzt. Sie erzeugen eine physikalische Schutzschicht, die den direkten Kontakt zwischen dem Kathodenmaterial und dem nichtwässrigen Elektrolyten verhindert. Es wurde mehrfach berichtet, dass eine solche Oberflächenschicht die Lebensdauer von Lithiumionenzellen verbessert und es darüber hinaus ermöglicht, die Batterie bei höheren Arbeitspotentialen zu betreiben. Die Oberflächenschicht kann durch verschiedene Methoden aufgetragen werden: durch Sol-Gel-Beschichtung, chemische Dampfabcheidung, Copräzipitation und andere physikalische Abscheidungstechniken. Mit diesen Prozessen lassen sich dünne Schutzschichten erzielen, jedoch ist das Erreichen einer

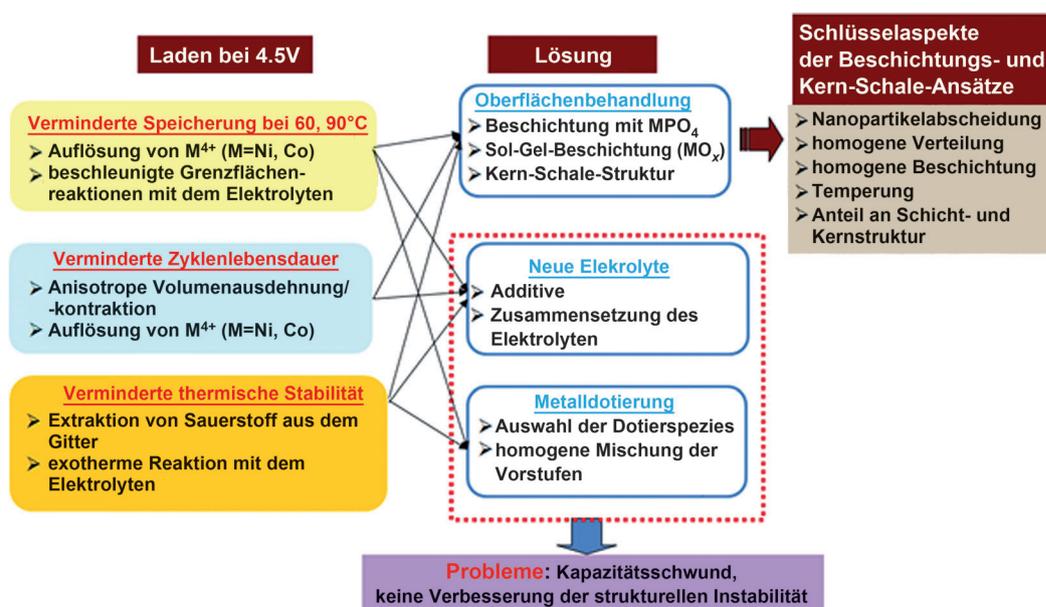


Abbildung 3. Probleme von Kathodenmaterialien bei steigenden Betriebsspannungen und Temperaturen sowie Lösungsansätze.

vollständigen Beschichtung schwierig. Daher lässt sich die Freisetzung von Sauerstoff aus Lithium-reichen Materialien nur bis zu einem gewissen Grad unterdrücken, und bei Ni-reichen Kathodenmaterialien kann auch die Oxidation des Elektrolyten nicht gänzlich verhindert werden.

Eine konzeptionelle Erweiterung der Oxid-Beschichtung sind Kern-Schale-Materialien, bei denen statt der Oxid-schicht eine Schicht eines Kathodenmaterials mit höherer thermischer Stabilität und besserer Verträglichkeit mit dem nichtwässrigen Elektrolyten verwendet wird.^[28] Anders als bei konventionellen Beschichtungen, die nur 10 nm dick und uneinheitlich über die Oberfläche verteilt sind, ist die Schale bei Kern-Schale-Materialien bis zu 5 μm dick und bedeckt den Kern einheitlich (Abbildung 4). Je nach Herstellungsmethode können Kern und Schale die gleiche Struktur haben oder aber Heterostrukturen erzeugt werden. Durch kontinuierliche Copräzipitation erhält man im Allgemeinen dieselben Schicht- und Kernstrukturen in unterschiedlichen Anteilen, während die PVP(Polyvinylpyrrolidon)-unterstützte MnO_x -Beschichtung zu Spinell-artigen Schichtstrukturen (Schale-Kern) des Ni-basierten Kathodenmaterials führt.^[35]

Eine jüngste Entwicklung in diesem Gebiet ist die Herstellung von Kern-Schale-Strukturen mit Konzentrationsgradienten. Hierbei werden die Konzentration von Übergangsmetallen kontinuierlich variiert, um die Materialeigenschaften fein abzustimmen und gleichzeitig die Fehlpassung der Gitterparameter an der Grenzfläche zwischen dem Kern und der Schale zu minimieren, um so eine Langzeitstabilität zu gewährleisten.^[13h,29]

Es ist zu erwähnen, dass heftige exotherme Reaktionen der delithiierten Kathoden mit dem Elektrolyten an der Kathodenoberfläche initiiert werden und sich in das Innere der Kathode fortpflanzen. Daher ist es wichtig, eine hochstabile Phase nahe der Oberfläche einzuführen. In dieser Hinsicht war der schichtartige Kern von heterostrukturierten Kern-Schale-Kathoden stabiler, wenn er mit einer Spinell-Schale ummantelt war.^[35] Bei der reinen $\text{Li}_{0.1}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ -Probe liefen die Beugungssignale für (108) und (110) bei

200 °C zusammen, was anzeigt, dass sich die schichtartige Phase ($\text{Li}_{1-z}\text{NiO}_2$, $R\bar{3}m$) in eine kubische Spinellphase $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ ($Fd\bar{3}m$) zersetzt hat. Bei der Kern-Schale-Kathode liefen die Beugungssignale hingegen erst bei 250 °C zusammen, was bedeutet, dass die Stabilität der schichtartigen Kernphase durch die Spinell-Schale deutlich erhöht wurde.

2.1.2. Lithiummanganoxid-Spinelle

Die Klasse der Lithiummanganoxid-Spinelle ist wegen ihrer niedrigen Kosten, leichten Verfügbarkeit, guten Sicherheitsmerkmale und hohen Leistungsfähigkeit von beträchtlichem Interesse. Ein Nachteil ist, dass Lithiummanganoxide in sauren Elektrolyten stark korrodieren können, vor allem bei erhöhten Temperaturen. Der Korrosionsprozess kann dazu führen, dass etwas Mn^{2+} in den nichtwässrigen Elektrolyten gelöst wird.^[30] Das gelöste Mn^{2+} , dessen Reduktionspotential ungefähr 1.8 V gegen Li^+/Li beträgt, kann leicht reduziert werden, nanoskalige Metallpartikel auf der Oberfläche der Graphitanode bilden und deren elektrochemisches Verhalten beeinträchtigen.^[31] Dies ist der Grund, weshalb Lithiumionenzellen aus Lithiummanganoxid als Kathode und Graphit als Anode bei erhöhten Temperaturen einen starken Kapazitätsschwund erleiden.^[32] Ein häufiger Ansatz zur Verbesserung der Kathode besteht darin, das Lithiummanganoxid mit einem Element in höherem Valenzzustand, z.B. Li ^[21b,33] oder Al ^[33a,34] zu dotieren. Dementsprechend reduziert ein höherer Anteil an Mn^{4+} die reversible Kapazität beträchtlich.^[20] Materialien mit guten elektrochemischen Eigenschaften haben im Allgemeinen eine spezifische Kapazität von 80–100 mA h g^{-1} , was deutlich niedriger ist als der theoretische Wert des undotierten Materials. Es ist außerdem bekannt, dass Oberflächenbeschichtungen die Korrosion von Lithiummanganoxiden in nichtwässrigem Elektrolyten bei hohen Temperaturen unterdrücken und den schädigenden Einfluss der Sauerstofffreisetzung bei hohen Spannungen abschwächen.^[28c,f,35] Darüber hinaus wurde berichtet, dass Additive im Elektrolyten, die eine robuste Grenzschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten erzeugen können, ebenfalls die negative Wirkung der Mn-Migration von der Kathode zur Anode unterdrücken können.^[36]

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ist ein weiteres Material mit Spinell-Struktur, das eine spezifische Kapazität nahe seinem theoretischen Wert aufweist (148 mA h g^{-1}) und über ein hohes Arbeitspotential von ungefähr 4.8 V gegen Li^+/Li verfügt.^[23,34a,35b,37] Beide Eigenschaften machen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ zu einem vielversprechenden Kathodenmaterial. Allerdings erreicht das Arbeitspotential von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ bereits die Grenze der thermodynamischen Stabilität von Carbonat-Elektrolyten; es braucht daher systematische Studien, um Technologien zu entwickeln, die für eine bessere Verträglichkeit zwischen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ und dem nichtwässrigen Elektrolyten sorgen.

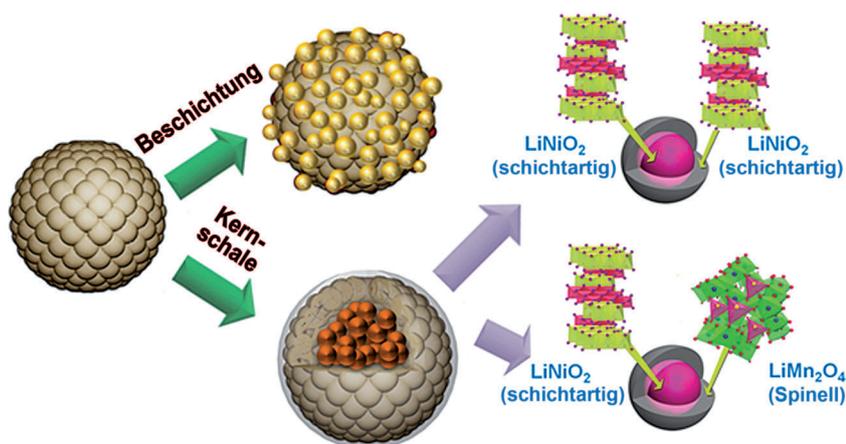


Abbildung 4. Prinzipieller Aufbau von beschichteten und Kern-Schale-Kathodenmaterialien. In den Kern-Schale-Materialien besteht die Schale entweder aus schichtartigen Strukturen oder aus Spinellstrukturen.

2.1.3. Lithiumübergangsmetallphosphate

LiFePO₄ wurde 1997 von Goodenough und Mitarbeitern als mögliches Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien beschrieben^[38] und seinerzeit als das sicherste Kathodenmaterial angesehen. Wegen der niedrigen elektronischen Leitfähigkeit und geringen Li⁺-Mobilität durch die LiFePO₄/FePO₄-Grenzschicht ging man zunächst nicht davon aus, dass dieses Material für schnelle Ladevorgänge geeignet sein könnte.^[38a] Die Entladungsrate von LiFePO₄ wurde jedoch in jahrelangen Forschungen kontinuierlich auf akzeptable Werte verbessert.^[12a,d] In einem ersten Ansatz zur Verbesserung der niedrigen Li⁺-Mobilität durch die LiFePO₄/FePO₄-Grenzschicht wurden nanostrukturierte Materialien entwickelt, die kürzere Diffusionswege für Li⁺ haben.^[12c,39] Ein zweiter Schritt bestand darin, eine leitfähige Kohlenstoffschicht aufzubringen, die die elektronische Leitfähigkeit der LiFePO₄-Partikel erhöht.^[12b,40] Ein zusätzlicher Vorteil der Kohlenstoffschicht ist, dass der Kohlenstoff auch als Reduktionsmittel für Fe^{III} genutzt werden kann, sodass Fe^{III}-Verbindungen wie FePO₄ als Vorstufen anstelle von Fe^{II}-Verbindungen wie FeC₂O₄ eingesetzt werden konnten.^[41] Ceder und Mitarbeiter berichteten, dass eine hohe Entladungsrate von LiFePO₄ bei Anwendung einer nichtstöchiometrischen Syntheseroute, die eine spezielle Oberflächenschicht auf den LiFePO₄-Partikeln erzeugt, erreicht werden kann.^[12d]

Ein anfangs häufiger Nachteil von Lithiumionenzellen mit LiFePO₄-Kathoden war die begrenzte Energiedichte. Zellen dieser Art zeigten ein niedriges Arbeitspotential von rund 0.5 V unter dem Potential anderer Oxid-basierter Kathodenmaterialien. Darüber hinaus wurden nanometergroße Partikel benötigt, um ein gutes Leistungsverhalten des LiFePO₄ zu gewährleisten, was die volumetrische Energiedichte der Zelle weiter verringerte. Um dieses Manko teilweise zu beheben, entwickelten Sun und Mitarbeiter eine Syntheseroute für nanostrukturiertes LiFePO₄ mit mikrometergroßen Sekundärpartikeln, nanometergroßen Primärpartikeln und perkolierten Diffusionskanälen für den Elektrolyten durch die Sekundärpartikel zur Erleichterung der Li⁺-Diffusion.^[42] In einem alternativen Ansatz zur Verbesserung der Energiedichte wurde das Fe in LiFePO₄ durch andere Übergangsmetalle wie Mn, Co und Ni ersetzt, um das Arbeitspotential anzuheben.^[43]

2.2. Anodenmaterialien

Vom Standpunkt der Batteriesicherheit stellt die thermische Stabilität des lithiierten Graphits eines der größten Probleme dar, insbesondere bei großformatigen Lithiumionenzellen und Batteriepaketen für Automobile. Eine vollständig geladene Lithiumionenzelle geht thermisch durch, wenn sie einer Temperatur von über 160 °C ausgesetzt wird.^[9] Das thermische Durchgehen wird durch eine Reihe selbstbeschleunigender chemischer Reaktionen verursacht, die einen exothermen Wärmefluss erzeugen können, der größer ist als die Geschwindigkeit der Wärmedissipation an die Umgebung. Diese Überschusswärme erhöht die Zelltemperatur, was in beschleunigten chemischen Reaktionen, exo-

thermem Wärmefluss und höherer Temperatur resultiert. Einmal ausgelöst setzt sich das thermische Durchgehen fort, bis die Reaktanten verbraucht sind. Chen und Mitarbeiter zeigten, dass die exotherme Reaktion im Temperaturbereich zwischen 110 °C und 180 °C, die bei lithiiertem Kohlenstoff in der Gegenwart von Elektrolyt auftrat, durch die kontinuierliche Zersetzung/Bildung einer Elektrodengrenzschicht zwischen Festkörper und Elektrolyt (SEI; solid-electrolyte interphase) verursacht wurde.^[6d] Diese exotherme Reaktion hängt hauptsächlich von der Oberfläche des Kohlenstoffs ab. Größere Oberflächen können zu einer stärkeren SEI-Bildung, einhergehend mit einer stärkeren Wärmeerzeugung bei der thermischen Zersetzung führen. Diese anfängliche Reaktion, die bei ungefähr 110 °C stattfindet, kann weitere exotherme Reaktionen in der Zelle auslösen. Jüngste Entwicklungen im Bereich graphitischer Anoden konzentrieren sich daher auf die Erzeugung stabiler SEIs, um den lithiierten Graphit zu stabilisieren und sowohl Sicherheit als auch Zyklierbarkeit zu verbessern.

Die SEI wird im Allgemeinen beim ersten Aufladen einer frischen Lithiumionenzelle mit Graphitanode und Ethylen-carbonat/LiPF₆-basiertem nichtwässrigem Elektrolyten in einem Potentialfenster von 0.6–1.3 V gegen Li⁺/Li gebildet.^[44] Man ist sich einig darin, dass die auf Graphit gebildeten SEIs aus organischen Komponenten und einigen anorganischen Komponenten wie LiF, Li₂O und Li₂CO₃ bestehen. Diese anorganischen Komponenten sind Isolatoren für sowohl Li⁺ als auch Elektronen. Bor-basierte Lewis-Säuren^[45] und Anionenrezeptoren wie Tris(pentafluorphenyl)boran (PTFPB) wurden als Additive im Elektrolyten vorgeschlagen, um die anorganischen Komponenten zu lösen.^[46] Mit der richtigen Menge an Anionenrezeptor im Elektrolyten gelang es, Entladeraten und Zyklierbarkeiten zu steigern.^[46] Ein Überschuss des Anionenrezeptors vermittelt die Bildung der SEI,^[46] was der Grund für die verbesserte thermische Stabilität von lithiiertem Graphit bei erhöhten Temperaturen sein kann.^[45g]

Ein anderer Ansatz besteht darin, alternative SEIs mit besserer thermischer Stabilität bei Potentialen über 1.3 V gegen Li⁺/Li im anfänglichen Bildungsprozess zu erzeugen. In diesem Fall wird der lithiierte Graphit durch die SEI unter Bedingungen noch geschützt, wo konventionelle SEIs bereits zersetzt werden. Diese Klasse von funktionellen Materialien, die zur Bildung dieser alternativen SEIs eingesetzt wird, verfügt über eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine cyclische Struktur, die für die Polymerisationsreaktion auf der Oberfläche des Kohlenstoffs elektrochemisch aktiviert werden kann. Einige gut beschriebene Materialien für diesen Zweck sind 2-Vinylpyridin,^[47] Vinylencarbonat,^[48] Vinylethylencarbonat,^[49] Lithiumbis(oxalato)borat,^[50] Lithiumdifluor(oxalato)borat^[51] und Lithiumtetrafluor(oxalato)phosphat [ZC21]. Der Nachteil dieser Art von Materialien besteht darin, dass sie im Allgemeinen die Impedanz der SEI erhöhen, was einige dieser Komponenten für Hochleistungsanwendungen ungeeignet macht. Zwei sehr vielversprechende Additive sind Lithiumdifluor(oxalato)borat^[51a] und Lithiumtetrafluor(oxalato)phosphat,^[52] die beide eine deutlich verbesserte Zyklenlebensdauer und

thermische Stabilität des lithiierten Graphits bei nur geringem Anstieg der Impedanz der Zelle bieten.

Vom Standpunkt des Materials stellen Si-basierte Anoden die beste Wahl für Batterien hoher Energiedichte dar. In den 70er Jahren wurde gezeigt, dass einige metallische oder halbmimetische Elemente bei Raumtemperatur in Gegenwart eines nichtwässrigen Elektrolyten mit Lithium legieren. Diese Materialien versprechen eine hohe theoretische Kapazität (900 mA h g^{-1} und darüber; Abbildung 5)^[4] verglichen

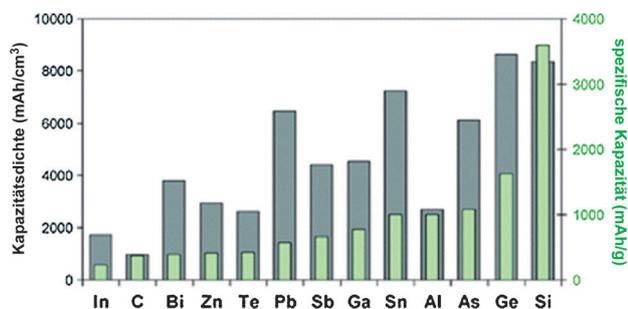


Abbildung 5. Spezifische Kapazitäten und Kapazitätsdichten ausgewählter Legierungen. Die Werte für Graphit sind als Referenz angegeben.^[4] Copyright Royal Society of Chemistry.

mit der theoretischen Kapazität des Graphits von 372 mA h g^{-1} . Zum Beispiel kann die Legierungsreaktion zwischen Si und Li zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ mit einer theoretischen Kapazität von 4200 mA h g^{-1} führen. Allerdings wird die praktische Anwendung solcher Materialien in wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien dadurch stark eingeschränkt, dass es beim Laden zu einer starken Volumenänderung kommt (bis zu 250 %).^[53] Zum Beispiel würde eine $40 \mu\text{m}$ starke Si-Anode beim Laden auf über $150 \mu\text{m}$ anschwellen, sodass Si alleine nicht eingesetzt werden kann. Berücksichtigt man, dass die Volumenausdehnung von Graphit $< 20\%$ ist, verbleibt für das Si nur $< 40\%$, wenn wir das verfügbare Leervolumen in der Zelle betrachten. Bei der Verwendung von nanoskaligem Si-Pulver – auch bei Einführung einer Kohlenstoffbeschichtung – wird darüber hinaus die Elektrodendichte im Vergleich zur massiven Elektrode verringert, sodass es wegen der großen Oberfläche zu einer starken Gaserzeugung durch Nebenreaktionen kommt. In dieser Hinsicht wurde über Komposite aus Si-Nanopartikeln und Graphit berichtet.^[54] Allerdings war bei einer Kapazität des Komposits von über 1000 mA h g^{-1} dessen Speicherkapazität nicht merklich verbessert. Dies liegt daran, dass beim Abscheiden des Kohlenstoffs auf den aggregierten Si-Nanopartikeln unbeschichtet gebliebene Si-Nanopartikel pulverisiert werden und das elektrisch leitfähige Netz-

werk zerstört wird. In diesem Zusammenhang wurde über Si-Kohlenstoff-Komposite verschiedener Morphologien wie Nanodrähte, poröses Si und Nanoröhren berichtet.^[55]

Als möglicher Ersatz für Si wurde in jüngster Zeit auch SiO als Anodenmaterial untersucht. Es wurde vorgeschlagen, dass SiO aus zwei Phasen besteht: amorphen Si-Domänen und amorphen SiO_2 -Domänen in zufälliger Verteilung.^[56] Beide Domänen reagieren elektrochemisch mit Lithium. Ein plausibler Mechanismus ist:^[57] $\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_x\text{Si}$ (Si-Domäne) und $\text{SiO}_2 + y\text{Li}^+ + ye^- = \text{Li}_y\text{SiO}_2$ und Li-Silicate (SiO_2 -Domäne). Li_2O und Lithiumsilicate dienen als amorphe Matrixphase. Man kann davon ausgehen, dass die Volumenausdehnung geringer ist als bei reinem Si.

Es wurde berichtet, dass Graphit-basierte Anoden Ursache für das thermisch Durchgehen einer Batterie sein können, obwohl die Kathode eine hauptsächliche Rolle in solchen Prozessen spielt. Daher ist es wichtig zu testen, ob die Si-Anode im vollständig geladenen Zustand thermisch stabil ist ($\text{Li}_{4,1}\text{Si}$). Abbildung 6 zeigt DSC-Profile (Differential-Scanning-Kalorimetrie) von Graphit-, Si- und SiO-Anoden nach vollständiger Lithiierung auf 0 V bei 0.1C. Li_6C geht ab ca. 150°C exotherme Zersetzungsreaktionen ein. Bei geätzten Si-Nanopartikeln beginnt die Zersetzung bei ca. 190°C , gefolgt von einem sehr scharfen Peak bei 210°C . Die Peakhöhe ist ähnlich, wie sie bei thermisch durchgehenden Ni-reichen Kathoden beobachtet wurde. Bei SiO sind die Zersetzungstemperatur und Peakhöhe ähnlich wie beim Graphit, und im Vergleich zu Si zeigt sich eine deutlich verbesserte Stabilität. Bei chemisch geätzten massiven Si-Partikeln mit Kohlenstoffbeschichtung beginnt eine exotherme Reaktion bei ca.

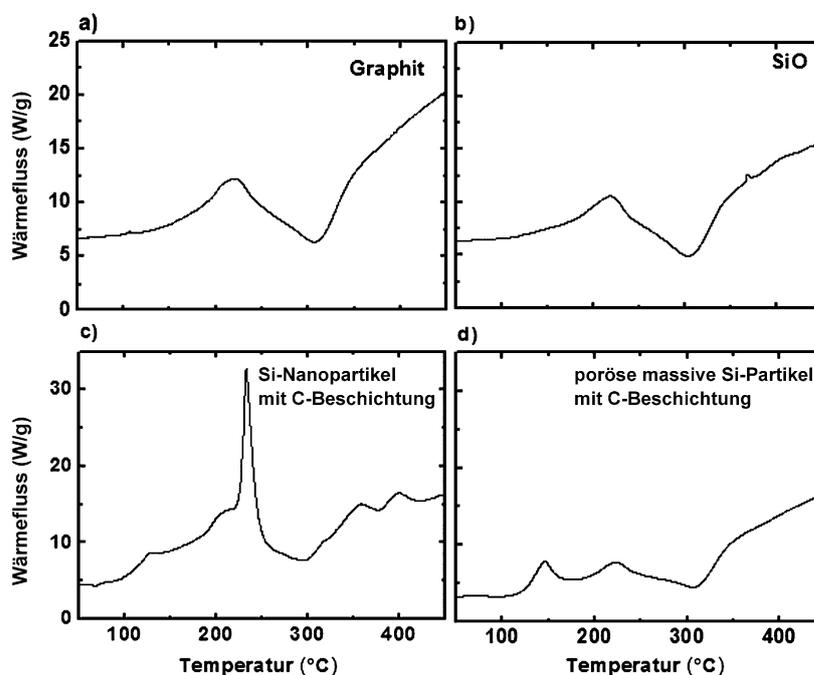


Abbildung 6. DSC-Kurven von a) Graphit (LiC_6), b) SiO, c) Si-Nanopartikeln mit Kohlenstoffüberzug (Kohlenstoff wurde nach dem Ätzprozess aufgetragen) und d) porösen Si-Partikeln mit Kohlenstoffüberzug. Die Si-haltigen Proben (b, c und d) wurden nach vollständiger Lithiierung (0 V, 0.1C) aus den Halbzellen extrahiert und mit dem Elektrolyten getränkt. Die DSC-Kurven wurden mit $10^\circ\text{C min}^{-1}$ aufgenommen.

200 °C, gefolgt von kontinuierlichen weiteren exothermen Reaktionen. Durch die Kohlenstoffbeschichtung wird die Peakhöhe deutlich vermindert, allerdings tritt ein neuer Peak bei 150 °C auf, der auf Reaktionen der amorphen Kohlenstoffschicht mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden könnte. Dieses Ergebnis zeigt klar an, dass $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$ -Legierungen thermisch instabil sind und eine stürmische exotherme Reaktion eingehen.

Ein verblüffender Befund ist, dass sich die XRD-Muster von $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$ nach Tempern bei 400 °C in verschiedenen Elektrolyten völlig von den Mustern der reinen Proben unterscheiden (Abbildung 7). Zuerst wurde amorphes SiO in die kristallinen Phasen von Li_2O_3 (Li_2CO_3), Li_xSi_y ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , Li_7Si_2 , Li_7Si), LiOH , Li_2SiO_3 und Li_4SiO_4 überführt. Zuvor war vorgeschlagen worden, dass amorphes SiO nach vollständiger Lithiierung in amorphes Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 und Li_4Si übergeht.^[56,57b] Allerdings wurden keine direkten Beweise für die Bildung solcher Phasen vorgelegt. Die Temperung löst die Nukleation der amorphen Phase zur Bildung der stabileren kristallinen Phasen aus. $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$ zersetzte sich vollständig zu Li_xSi_y -Phasen. Es ist bemerkenswert, dass poröse massive Si-Partikel eine deutlich geringere Bildung der Li_2O_3 -Phase zeigen als Si-Nanopartikel. Dies bedeutet, dass poröse Si-Partikel thermisch stabiler sind als Si-Nanopartikel.

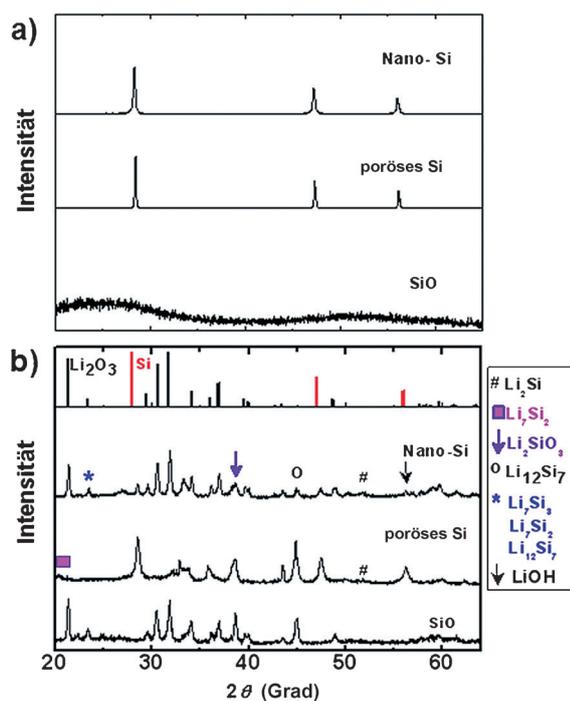


Abbildung 7. XRD-Muster a) vor und b) nach der Ausführung von DSC-Scans an geätzten Si-Nanopartikeln, porösen Si-Partikeln und SiO . Die Proben wurden nach Beendigung der DSC-Läufe aus den hermetisch versiegelten DSC-Tiegeln entnommen (Abbildung 6).

2.3. Sicherheitselektrolyte

Trotz ausgeklügelter interner und externer Schutzmechanismen bei Lithiumionenbatterien kann es in unvorhersehbaren Situationen dennoch zu einem thermischen

Durchgehen eines Batteriepakets kommen. Eine versagende Zelle kann reißen und die Flamme das übrige Batteriepaket entzünden. Ein Elektrolyt mit niedriger Entflammbarkeit ist höchst wünschenswert, um im Falle des Versagens einer Zelle den Schaden auf diese einzelne Zelle zu begrenzen. Der Lösungsansatz besteht darin, den flüssigen Elektrolyten durch einen festen Polymerelektrolyten zu ersetzen, um das Ausreten von Flüssigkeit zu verhindern.^[58] Allerdings haben feste Polymerelektrolyte eine niedrige Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur, und ihre Anwendung ist im Allgemeinen auf Lithiumionenbatterien mit langsamer Ladung/Entladung beschränkt. Ein Kompromiss zwischen festen Polymerelektrolyten und flüssigen Elektrolyten sind Gelelektrolyte. In einem Gelelektrolyten dient ein Polymer als flexibles Gerüst zur Aufnahme eines flüssigen Elektrolyten.^[24c,59] Eine andere Möglichkeit besteht darin, dem Elektrolyten ein feuerhemmendes Mittel als Additiv zuzusetzen.^[60] Im Folgenden werden Konzepte zur Verwendung funktioneller Additive, feuerhemmender Materialien^[61] und ionischer Flüssigkeiten^[62] für sichere Batterien vorgestellt.

Der nichtwässrige Elektrolyt, der in Lithiumionenbatterien zum Einsatz kommt, enthält normalerweise eine bestimmte Menge eines Lithiumsalzes, z.B. 1.2M LiPF_6 , in einem Lösungsmittelgemisch aus einem linearen Carbonat wie Ethylmethylcarbonat (EMC) und einem cyclischen Carbonat wie Ethylencarbonat (EC). Das lineare Carbonat wird wegen seiner niedrigen Viskosität und der damit schnelleren Lithiumdiffusion gewählt; das cyclische Carbonat soll eine hohe dielektrische Konstante aufweisen, um die Ionenpaarbildung zu vermindern oder die Beweglichkeit von Ionen im elektrischen Feld zu erhöhen. Der nichtwässrige Elektrolyt ist ein elektrischer Isolator und ist in der Lage, Li^+ zwischen der Kathode und Anode hin und her zu transportieren. Wenn eine Lithiumionenzelle versagt, nimmt der Elektrolyt an allen Reaktionen innerhalb der Zelle teil, und es resultieren unsichere Bedingungen. Der Elektrolyt ist folglich ein entscheidender Faktor für die Batteriesicherheit.

2.3.1. Additive für die Elektrodengrenzschicht

Derzeitige Lithiumionenbatterien sind temperaturempfindlich und können nur in einem schmalen Temperaturfenster optimal funktionieren. Zum Beispiel wird eine vollständig geladene Lithiumionenzelle bei Außentemperaturen ab 160 °C thermisch durchgehen.^[9] Das thermische Durchgehen umfasst eine Reihe von selbstbeschleunigenden chemischen Reaktionen, die einen exothermen Wärmefluss erzeugen können, der größer ist als die Wärmedissipation an die Umgebung. Diese überschüssige Wärme erhöht die Zelltemperatur, was wiederum chemische Reaktionen beschleunigt, den exothermen Wärmefluss steigert und die Temperatur erhöht. Ohne Eingriff von außen setzt sich das thermische Durchgehen fort, bis die Reaktanten verbraucht sind. Für die Sicherheit von Lithiumionenbatterien ist es darum entscheidend, die thermische Stabilität der lithiumionenleitenden Schicht an der Graphitelektrode zu verbessern. Die Elektrodengrenzschicht wird normalerweise bei der ersten Ladung einer frischen Lithiumionenzelle aus der Graphitanode und dem Ethylencarbonat/ LiPF_6 -basierten nichtwäss-

rigen Elektrolyten im Potentialfenster von 0,6–1,3 V gegen Li^+/Li erzeugt.^[63] Die am Graphit gebildete Grenzschicht besteht aus organischen Komponenten und einigen anorganischen Komponenten wie LiF , Li_2O und Li_2CO_3 (Abbildung 8);^[65] die anorganischen Komponenten wirken als Isolatoren sowohl für Li^+ -Ionen als auch für Elektronen. Borbasierte Lewis-Säuren^[45c,64] und Anionenrezeptoren wie Tris(pentafluorphenyl)boran^[64d] wurden als Additive im Elektrolyten vorgeschlagen, um die anorganischen Komponenten in der Elektrodengrenzschicht zu lösen.

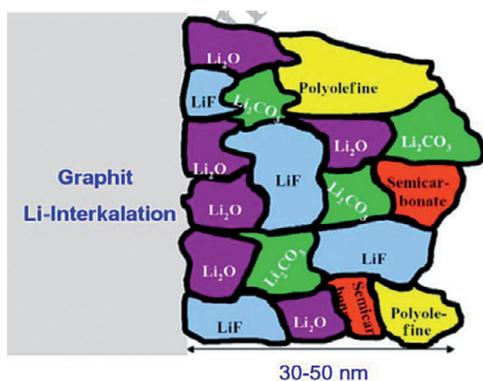


Abbildung 8. Schematischer Aufbau und chemische Zusammensetzung einer Elektrodengrenzfläche (SEI) an der Oberfläche einer Graphitanode.^[65] Copyright Royal Society of Chemistry.

Verbesserte Entladeraten und Zyklierbarkeiten wurden beobachtet, wenn dem Elektrolyten eine geeignete Menge eines Anionenrezeptors zugesetzt wurde.^[64d] Der Anionenrezeptor fördert die Bildung der Elektrodengrenzschicht,^[64d] was die thermische Stabilität des lithiierten Graphits bei erhöhten Temperaturen verbessern kann.^[45g] Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Additiven, die, bei einem Potential über 1,3 V gegen Li^+/Li , beim ersten Aufladen elektrochemisch aktiviert werden und dabei eine robuste künstliche Grenzschicht unter der konventionellen Grenzschicht bilden. Der lithiierte Graphit bleibt nun durch die künstliche Grenzschicht weiterhin geschützt, selbst wenn sich die konventionelle Grenzschicht zersetzt. Diese Klasse von Additiven weist normalerweise eine oder mehrere ungesättigte Bindungen und/oder eine cyclische Molekülstruktur auf. Das Additiv kann elektrochemisch zur Polymerisation auf der Elektrodenoberfläche aktiviert werden. Beispiele von Additiven sind 2-Vinylpyridin,^[36d] Vinylencarbonat,^[66] Vinylethylencarbonat,^[49a] Lithiumbis(oxalato)borat,^[50b-d,67] Lithiumdifluor(oxalato)borat^[10d,51b,68] und Lithiumtetrafluor(oxalato)phosphat.^[52] Ein Nachteil dieser Art von Additiven besteht darin, dass sie die Impedanz der Grenzschicht erhöhen, was ihre Anwendungen in Hochleistungsbatterien unmöglich macht. Zwei in dieser Hinsicht vielversprechende Additive sind Lithiumdifluor(oxalato)borat^[68] und Lithiumtetrafluor(oxalato)phosphat,^[52] die beide einen exzellenten Schutz für eine verbesserte Zyklierbarkeit und thermische Stabilität des lithiierten Graphits bei sehr geringem Anstieg der Impedanz der Grenzschicht gewährleisten.

2.3.2. Redox-Shuttles

Lithiumionenzellen können durch Überladen geschädigt werden. Dabei können verschiedene Prozesse auftreten, z. B. chemische und elektrochemische Reaktionen zwischen Zellkomponenten, Freisetzung von Gasen und ein schneller Anstieg der Zelltemperatur. Durch das Auslösen selbstbeschleunigender Reaktionen kann es zu einem thermischen Durchgehen mit möglicher Explosion der Batterie kommen. Ein Redox-Shuttle ist ein Additiv im Elektrolyten, der bei einem charakteristischen Potential reversibel oxidiert/reduziert wird und einen Schutz gegen Überladen bietet. Das Redox-Shuttle (S) hat ein definiertes Redoxpotential, bei dem es an der Kathode oxidiert wird und ein Radikalkation (S^+) bildet:



Das Radikalkation wandert dann durch den Elektrolyten an die Anode und wird reduziert:



Das Redox-Shuttle diffundiert nun wieder zurück zur Kathode für den nächsten Redoxzyklus. Im normalen Betrieb wird das Redoxpotential nicht erreicht, und das Redox-Shuttle bleibt inaktiv. Wird die Zelle überladen, steigt das Kathodenpotential, und der Redoxzyklus des Redox-Shuttles wird aktiviert. Die Nettoreaktion des Redoxzyklus besteht darin, die vom externen Stromkreis eingespeiste Ladung durch die Lithiumionenzelle zu transportieren und eine erzwungene Interkalation/Deinterkalation des Lithiums zu vermeiden. Die Forschungen über Redox-Shuttles zum Schutz gegen Überladen reichen bis in die 80er Jahre zurück. Behl et al. berichteten damals, dass das I^- -Ion sein erstes Oxidationspotential bei ungefähr 3,25 V gegen Li^+/Li hat und demzufolge als Überladeschutz von 3-V-Batterien geeignet ist.^[69] Vor etwa zehn Jahren wurden dann aromatische Verbindungen als vielversprechende Redox-Shuttles zum Überladeschutz von 4-V-Batterien vorgeschlagen.^[70] Das erste stabile aromatische Redox-Shuttle, 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxy, wurde jedoch erst 2005 von Chen und Mitarbeitern beschrieben.^[71] Das Redoxpotential dieser Verbindung beträgt ungefähr 3,96 V gegen Li^+/Li , was eine bis dahin beispiellose Stabilität als Redox-Shuttle in Lithiumionenzellen gewährleisten konnte. Seitdem wurden mehrere vielversprechende Redox-Shuttles als Überladeschutz für 4-V-Batterien identifiziert.^[64b,71,72] Verschiedene Kandidaten von Redox-Shuttles lieferten vielversprechende Daten, ihre praktische Anwendung in Lithiumionenzellen wurde aber noch nicht demonstriert. Ein erstes Problem ist die Wärmeerzeugung bei der Aktivierung des Redox-Shuttles.^[73] Wenn die durch den Shuttle-Mechanismus erzeugte Wärme nicht wirksam verteilt werden kann, kann die Zelle thermisch durchgehen. Darüber hinaus sind Redox-Shuttles im nichtwässrigen Elektrolyten nur begrenzt löslich, und der maximale Überladestrom, den Redox-Shuttles bewältigen können, ist im Allgemeinen kleiner 1 C.^[72a,73] Das Aufstellen von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen wird für die Entwicklung von stabilen Redox-Shuttles

mit hohem Redoxpotential für Hochspannungselektroden bedeutsam sein.^[72d]

2.3.3. Schwer entflammare Lösungsmittel

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel wurden in vielen Fällen als Additive im Elektrolyten vorgeschlagen. Solche Materialien sind selbstlöschend und fangen die aktiven Wasserstoffradikale ab, die die Verbrennungskettenreaktion vermitteln. Die Funktionsweise der Flammenschutzmittel beruht im Wesentlichen auf dem Abfangen radikalischer Gasphasenspezies und der thermischen Abschirmung. Die Phosphorverbindungen werden bei erhöhten Temperaturen in die Gasphase überführt und unterliegen dort einer homolytischen Spaltung unter Bildung von P•-Radikalen ([P-basiertes Lösungsmittel]_{Gas} → PO•), die die aktiven Wasserstoff- und Sauerstoffradikale, die bei der Verbrennung organischer Lösungsmittel entstehen, selektiv abfangen. Die Phosphorsäure, die durch die Reaktion von P•-Radikalen mit organischen Lösungsmitteln entsteht (PO• + OH• → HPO₂• + 2OH• → H₃PO₄) wird bei erhöhten Temperaturen in Polyphosphorsäure umgewandelt und erzeugt so eine thermische Isolationsbarriere („Kohle“) zwischen verbrannten und nicht-verbrannten Bereichen (Abbildung 9). Die „Kohle“ schirmt die nicht-verbrannten Bereiche von jeglichem Wärme- und Sauerstofftransfer ab und unterdrückt die Verbrennungskettenreaktion der Elektrolytzersetzung. Ein wirksames Flammenschutzmittel ist Trimethylphosphat (TMP), das sich durch einen hohen Phosphorgehalt und verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt auszeichnet.^[61d,74]

2.3.4. Ionische Flüssigkeiten

Um die Sicherheit von Batterien zu verbessern, wurden große Anstrengungen zur Entwicklung von organischen flüssigen Elektrolyten mit verringerter Flüchtigkeit und Entflammbarkeit unternommen.^[75] Gemischte Elektrolyte mit > 40 Gew.-% der ionischen Flüssigkeit (IL) *N*-Methyl-*N*-propylpiperidiniumbis(trifluormethansulfonyl)imid (MPPp-TFSI) erwiesen sich als schwer entflammbar und zeigten ähnlich gute Entladekapazitäten wie IL-freie Elektrolyte.^[76]

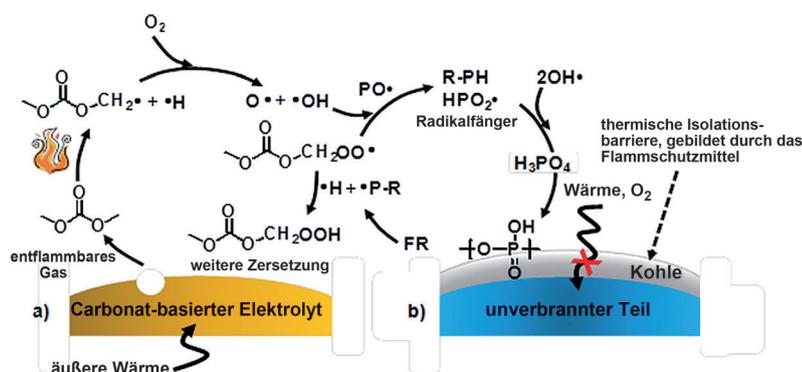


Abbildung 9. Prinzip der Flammhemmung von Elektrolyten: a) Thermische Zersetzung eines konventionellen, Carbonat-basierten Elektrolyten. b) Flammhemmung in einem Elektrolyten mit Phosphor-haltigem Flammenschutzmittel. c) Unterdrückung der Verbrennungsreaktion in einem auf einer ionischen Flüssigkeit basierenden Elektrolyten.

Da ILs praktisch nicht entflammbar sind, ist ihre Verwendung ein guter Ansatz zur Erhöhung der Sicherheit von Lithiumionenbatterien.^[1a,77] Damit könnten sich Lithiumbatterien zugänglich machen lassen, deren Sicherheitsniveau für großskalige Anwendungen wie elektrische Fahrzeuge und intelligente Stromnetze geeignet ist.

Die Hauptursache für die thermische Instabilität von Lithiumionenbatterien ist eine energische und exotherme Reaktion zwischen dem Elektrolyten und der delithiierten Li_{1-x}CoO₂-Kathode.^[77g] Für Li_{0,5}CoO₂ in Abwesenheit eines Elektrolyten wurde eine exotherme Reaktion bei 250°C beobachtet, während in Gegenwart von Ethylencarbonat (EC)/Dimethylcarbonat (DMC) bei einer Onset-Temperatur von 175°C eine kathodische Exotherme von ca. 800 Jg⁻¹ auftritt.^[78] ILs mit TFSI- oder BF₄⁻-Anionen verschieben die Onset-Temperatur der exothermen Zersetzung von chemisch delithiiertem Li_{0,49}CoO₂ und verringern geringfügig die exotherme Wärme.^[78c] Obwohl Dicyanamid- (N(CN)₂⁻) und Bis(flusursulfonyl)imid-haltige ([FSO₂)₂N]⁻, FSI) ILs eine beträchtliche exotherme kathodische Wärme von 1500 bis 2000 Jg⁻¹ verglichen mit EC/DMC und anderen ILs zeigten,^[79] war die Onset-Temperatur der exothermen Prozesse von Ethylmethylimidazolium(EMI)-basierten ILs mit dem FSI-Anion höher als die von EC/DMC in der Gegenwart von delithiiertem Li_{0,49}CoO₂.^[78c] ILs verdampfen kaum, weswegen delithiiertes Li_{0,49}CoO₂ bei erhöhten Temperaturen mit der in der Flüssigphase enthaltenen IL bedeckt wird. Der Zusatz von ILs zur Elektrolytlösung kann die Wärmeentwicklung durch die exotherme Reaktion zwischen der IL und der delithiierten Li_{1-x}CoO₂-Kathode zurückdrängen.^[80] Für ILs wie EMITFSI und MPPpTFSI wurde beschrieben, dass sie als Cosolvens in EC/EMC mit 1.3 M LiPF₆ die Entflammbarkeit des Elektrolyten senken und die exotherme Wärmeentwicklung lithierter Graphitanoden bei erhöhten Temperaturen verringern.^[81]

Die Reaktionen von ILs an der Kathode und Anode wurden untersucht.^[82] Im Prinzip sind ionische Flüssigkeiten beim Potential der Lithiumreduktion sehr instabil; die Kationen sind sehr empfindlich gegen Elektroneninjektion.^[1a] Zum Beispiel ist das IL-Kation EMI nur bei Kathodenpotentialen bis ungefähr 1.0 V gegen Li/Li⁺ stabil, wenn eine graphitierte Kohlenstoffanode geladen wird.^[62] Die reduktive Zersetzung von ILs an der Anodenoberfläche, die deren Anwendung einschränkt, hängt stark von der Struktur der Kationen und Anionen ab (Abbildung 10). Alle IL-haltigen Elektrolyte zeigen eine geringere anodische Stabilität als DMC mit 1 M LiTFSI. (Man beachte, dass DMC keine wirksame Elektrodengrenzschicht bildet und daher die reduktive Zersetzung von ILs nicht verhindern kann.) Es ist klar zu erkennen, dass die Verwendung von Piperidiniumkationen anstelle von Pyrrolidinium- und quartären Ammoniumkationen die anodische Stabilität verbessert. Darüber hinaus werden ILs mit dem BF₄⁻-Anion leichter elektrochemisch reduziert als solche mit nicht-nucleophilen Anionen wie TFSI oder Tris(pentafluorethyl)tri-

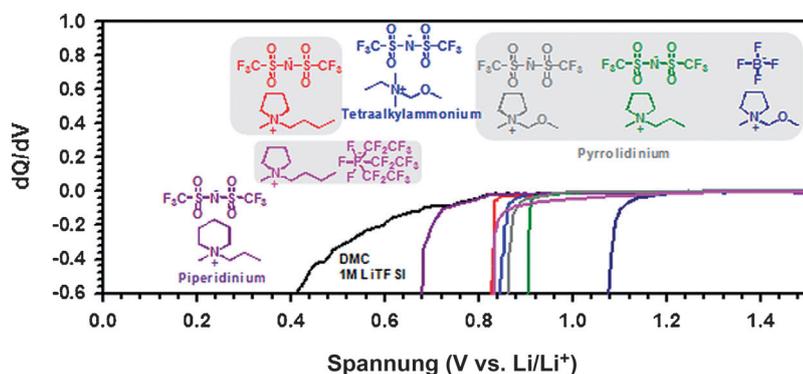


Abbildung 10. Differenzielle Kapazität (dQ/dV) als Funktion des Zellpotentials für Graphit/Li-Halbzellen mit DMC/IL (3:7, v/v)/1 M LiTFSI im Verlauf der ersten Li-Interkaltation.

fluorophosphat (FAP). Dies weist darauf hin, dass das BF_4^- -Anion Elektronen verbraucht, die eigentlich für die Li-Interkaltation in die Graphitanode benötigt werden. Um die reduktive Zersetzung von ILs beim Ladevorgang zu unterdrücken, wurden grenzschichtbildende Additive wie Vinylencarbonat^[83] oder Fluorethylencarbonat^[84] eingesetzt.

Die Verwendung von ILs in Lithiumionenbatterien wird durch einige Nachteile extrem eingeschränkt. Hierzu gehören die hohe Viskosität, die eine geringe Benetzbarkeit der Elektroden bedingt, das ungünstige Verhalten bei niedrigen Temperaturen und der sehr hohe Preis.^[82a] Trotz dieser Probleme sind Elektrolyte auf der Basis von ILs dennoch vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung sicherer Batterien. Eine Art von Lithiumbatterie, die jüngst großes Aufsehen erregte, ist die Lithium-Luft-Batterie, die den Sauerstoff aus der Luft an der Kathode nutzt. Dieses offene System erfordert unbedingt den Einsatz von Elektrolyten mit niedriger Flüchtigkeit, und naheliegenderweise wurden ILs für diesen Zweck untersucht.^[85]

3. Lithium-Schwefel- und Lithium-Luft-Batterien

3.1. Von der Interkaltation zur Integration

Lithiumionenbatterien, die auf Interkaltationsprozessen basieren, haben eine natürlich begrenzte Energiespeicherkapazität. Mit solchen Batteriesystemen wird es schwierig sein, längere gewohnte Fahrtstrecken von z. B. 500 km zu erzielen. Die derzeitige Forschung sucht nach neuen Batteriekonzepten mit sehr viel höherer Speicherkapazität bei geringeren Kosten, die nicht länger auf einer Interkaltationschemie, sondern vielmehr auf einer „Integrationschemie“ beruhen. Konventionelle Lithiumionenbatterien basieren auf interkaltationsfähigen Elektroden, die über eine duale elektronische und ionische Leitfähigkeit verfügen und Lithiumionen reversibel und mit minimalen Strukturänderungen in ihr Kristallgitter einlagern. Lange Zeit hielt man dies für das einzig gangbare Konzept für die Funktion von LIBs. Um eine signifikante Erhöhung der Energiespeicherung zu erzielen, ist es erforderlich, die Zahl und/oder die atomare Masse von Atomen pro ausgetauschtem Li zu verringern (Abbil-

dung 11 a). Dies gelingt jedoch nicht mit einer stabil bleibenden Kristallstruktur. Beispiele sind Legierungsreaktionen und andere Konversionen, bei denen wiederholte Entlade/Lade-Zyklen größere Strukturänderungen bewirken, wobei oftmals nanostrukturierte Materialien benötigt werden.^[86] Solche größeren Änderungen finden auch bei den elektrochemischen Reaktionen in Li-Luft,^[87] und Li-S-Batterien^[88] statt, wo neue Verbindungen gebildet werden. Die Volumenänderungen beim Übergang vom geladenen in den ungeladenen Zustand sind in Abbildung 11 b dargestellt. Man erkennt, dass sich die eine Elektrode ausdehnt, während sich die andere zusammenzieht. Wenn es also gelänge, eine Zelle zu entwickeln, bei der die Volumenänderung einer Elektrode die Volumenänderungen der anderen Elektrode ausgleicht, so bliebe das insgesamt Zellvolumen konstant.

Die hohe theoretische spezifische Energie (gespeicherte Energie pro Gewichtseinheit) der Li-Luft- und Li-S-Zelle im Vergleich zu konventionellen LIBs (Tabelle 1) kommt dadurch zustande, dass Li-Metall anstelle einer Graphitanode verwendet wird und $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{S}$ mehr Ladung pro Gewichtseinheit speichert als Interkaltationskathoden wie LiCoO_2 oder LiFePO_4 (Abbildung 11 a). Die praktische Energiespeicherkapazität wird allerdings niedriger sein als die theoretischen Werte in Tabelle 1. Die Kathode kann nicht

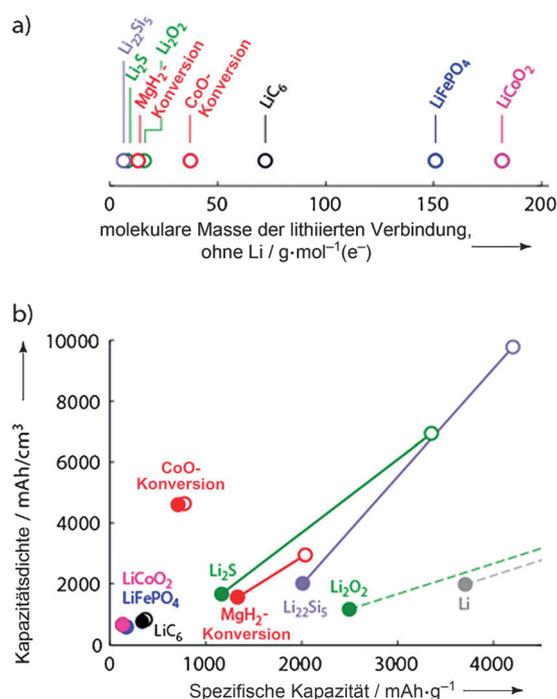


Abbildung 11. a) Molare Masse aktiver Elektrodenmaterialien (ohne Li) pro Mol durchgeleiteter Elektronen. b) Kapazität pro Masse und Volumen von lithiierten (gefüllte Symbole) und delithiierten (offene Symbole) aktiven Materialien. Für LiCoO_2 wird angenommen, dass 0.5 Li pro Formeleinheit bei Laden/Entladen zyklert werden.

Tabelle 1: Daten verschiedener elektrochemischer Reaktionen, die die Grundlage von Energiespeichereinheiten bilden.

Batterie	Zellspannung [V]	Theoretische spezifische Energie [Wh kg ⁻¹]	Theoretische Energiedichte [Wh L ⁻¹]
Li-Ionen: $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{Li} + \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ $= 3 \text{C} + \text{LiCoO}_2$	3.8	387	1015
Li-S: $2 \text{Li} + \text{S} = \text{Li}_2\text{S}$	2.2	2567	2199 ^[b] (Li + Li ₂ S)
Li-O ₂ (nichtwässrig): $2 \text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$	3.0	3505	3436 ^[c] (Li + Li ₂ O ₂)
Li-O ₂ (wässrig): $2 \text{Li} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $= 2 \text{LiOH}^{[d]}$	3.2	3582	2234 ^[e] (Li + H ₂ O + LiOH)

[a] Basierend auf dem Volumen von ZnO am Ende der Entladung.

[b] Basierend auf der Summe der Volumina von Li zu Beginn und von Li₂S am Ende der Entladung. [c] Basierend auf der Summe der Volumina von Li zu Beginn und von Li₂O₂ am Ende der Entladung. [d] Unter der Annahme von wasserfreiem LiOH als Produkt und alkalischen Bedingungen. [e] Basierend auf der Summe der Volumina von verbrauchtem Li + H₂O und von LiOH am Ende der Entladung.

nur aus Li₂O₂, LiOH oder Li₂S aufgebaut sein, sondern muss eine leitfähige Matrix umfassen, innerhalb der die aktiven entladenen Produkte gebildet werden; dies verleiht der Kathode höheres Gewicht und größeres Volumen. Obwohl Li-Metall aufgrund der hohen theoretischen spezifischen Energie eine attraktive Anode ist, reagiert sie in der Praxis mit dem Elektrolyten und bildet eine feste Elektrodengrenzschicht bestehend aus Lithiumsalzen. Eine solche Passivierung ist entscheidend für die Funktion der Li-Anode, die fortwährende Neubildung der Grenzschicht bei jedem Lade/Entlade-Zyklus verbraucht jedoch unweigerlich Lithium, sodass ein Überschuss an Lithium eingesetzt werden muss, um eine vernünftige Zahl an Zyklen zu erzielen.

Im Fall der Luft-basierten Kathoden muss außerdem berücksichtigt werden, dass man Gasdiffusionskanäle benötigt, um die Luft zur Kathodenoberfläche zu transportieren. Ein möglicher Vorteil ist, dass solche Gaskanäle auch eine Kühlung bereitstellen, was zusätzliche Kühlkanäle in großen Batterien überflüssig macht. Spezifische Energien von Li-Luft- und anderen Batterien, wie sie in der Praxis erreichbar sind, sind in Abbildung 12 dargestellt. Da bisher nur wenige Prototypen von Li-Luft-Zellen hergestellt wurden, sollten die gezeigten Werte nur als grobe Schätzungen betrachtet werden, erhalten durch Quervergleiche mit entsprechenden Li-S-Zellen, für die realistische Prototypen existieren.^[2,88] Die praktischen Energien von Li-Luft-Batterien sind gegenüber den theoretischen Werten beträchtlich verringert, dennoch werden höhere Werte als mit konventionellen Batterietechnologien erzielt. Man beachte ferner, dass die größte Verbesserung der Li-Luft-Batterie gegenüber konventionellen LIBs bei der spezifischen Energie zu beobachten ist, während die Energiedichten (volumenbezogen) in etwa ähnlich sind (Tabelle 1 und Abbildung 12).

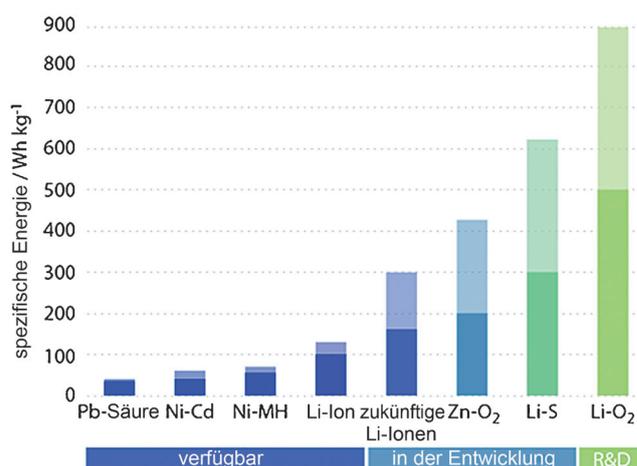


Abbildung 12. Abschätzungen praktischer spezifischer Energien zukünftiger Batteriekonzepte im Vergleich mit etablierten Technologien.

3.2. Lithium-Schwefel-Batterie

Das Schwefelmolekül (S₈) mit acht in einem gefalteten Ring angeordneten Schwefelatomen repräsentiert die stabilste Konfiguration des Schwefels bei Standardtemperatur und -druck (STP). Die α -Schwefelphase hat die Raumgruppe *Fddd-D_{2h}*, wie in Abbildung 13 gezeigt.^[89] Eine Elementarzelle enthält 16 Moleküle, und die Dichte von α -Schwefel ist 2.07 g cm⁻³. Mit steigender Temperatur erfährt geschmolzener Schwefel einen plötzlichen Viskositätsanstieg bei 159 °C (die „ λ -Temperatur“), wo der S₈-Ring anfängt aufzuspalten und zu langen Ketten polymerisiert.^[89] Die niedrigste Viskosität von geschmolzenem Schwefel wird bei 155 °C beobachtet, bevor die Polymerisation einsetzt.

Elementarer Schwefel (heutiger Preis: rund 150\$ pro Tonne) ist schon seit Tausenden von Jahren in Gebrauch. Zu den ersten Anwendungen gehörte das Griechische Feuer, dessen geheime Zusammensetzung (Schwefel + Kohlenstoff) den Fortbestand des Byzantinischen Kaiserreichs sicherte, und Schwarzpulver. Herbet et al. schlugen 1962 erstmals elementaren Schwefel als positive Elektrode vor.^[90] Eine Schwefelelektrode hat viele vorteilhafte Eigenschaften, darunter niedriges Äquivalenzgewicht, hohe Kapazität, niedriger Preis und Ungiftigkeit. Darum wurden beträchtliche Anstrengungen zur Entwicklung von Alkalimetall-Schwefel-Energiespeichersystemen wie Na-S und Li-S unternom-

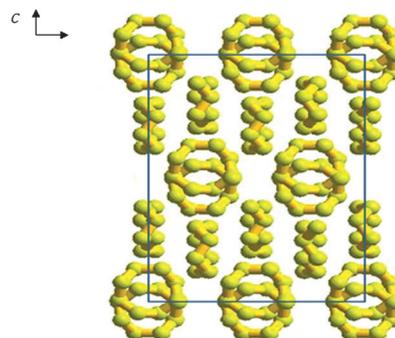


Abbildung 13. „Kurbelwellenstruktur“ des orthorhombischen α -Schwefels. Das eingezeichnete Quadrat kennzeichnet die Elementarzelle.

men.^[91] Die Arbeitstemperatur von Na-S-Zellen liegt bei 300–350 °C und die von Li-S-Zellen bei Raumtemperatur. In einer Li-S-Zelle liegt das Redoxpaar, das durch die Reaktion $S_8 + 16Li \rightleftharpoons 8Li_2S$ beschrieben wird, bei einer mittleren Spannung von 2.15 V gegen Li^+/Li , entsprechend ungefähr 2/3 des Potentials einer positiven Interkalationselektrode. Allerdings wird dieser Nachteil teilweise wettgemacht durch die theoretische spezifische Kapazität von 1672 mA h g^{-1} , dem höchsten für ein festes Kathodenmaterial bekannten Wert. Theoretische Werte – unter Annahme einer vollständigen Reaktion zu Li_2S – können bis 2500 Wh kg^{-1} bzw. 2800 Wh L^{-1} gehen.^[92] Die Energiedichte (Wh L^{-1}) und die spezifische Energie (Wh kg^{-1}) ist das Produkt der Zellspannung (V) und der spezifischen und volumetrischen Kapazität (mA h g^{-1} oder mA h cm^{-3}) basierend auf dem Gesamtgewicht der Kathode und Anode ($S + 2Li$). Verglichen mit konventionellen Lithiumionenbatterien bieten Li-S-Batterien somit die Aussicht einer mindestens fünfmal höheren Energiedichte bei deutlich geringeren Kosten.

3.2.1. Herausforderungen bei Li-S-Batterien

Trotz der beträchtlichen Vorteil der Li-S-Batterie gibt es etliche Probleme, die ihre praktische Realisierung bisher verhindert haben. Die erste Herausforderung ist die niedrige Leitfähigkeit. Es ist hinlänglich bekannt, dass sowohl Schwefel als auch seine unlöslichen Entladeprodukte exzellente elektronische Isolatoren sind und Schwefel auch kein Ionenleiter ist.^[93] Dies erfordert die Verschaltung mit Elektronenleitern wie Kohlenstoff oder Metallen, flüssigen Elektrolyten und effizienten Ionenleitern. Eine große Kontaktfläche des Schwefels wird benötigt, um eine gute Leitfähigkeit zu erzielen, und die Partikelgröße des Schwefels muss minimiert werden, um möglichst kurze Diffusionswege zu erhalten.

Diverse Probleme ergeben sich aus der Löslichkeit der Polysulfidionen (S_n^{2-}), die durch die Reduktion von S_8 oder die Oxidation unlöslicher Sulfide gebildet werden.^[94] Polysulfidionen können durch den Elektrolyten zur Lithiumanode diffundieren und in einer parasitären Reaktion direkt mit dem Lithium reagieren, was in der Bildung von Dendriten und dem Abbau der Lithiumelektrode resultieren kann.^[95] Ein zweites Problem ist das Auftreten eines Shuttle-Prozesses der Polysulfide. Langkettige Polysulfidionen (S_n) diffundieren zur negativen Elektrode und bilden dort kürzere Polysulfide (S_{n-x}). Die S_{n-x} -Ionen diffundieren zurück zur positiven Elektrode und werden erneut zu S_n oxidiert. Dieser Prozess findet wiederholt statt und stellt ein internes Shuttle-Phänomen dar, das die Coulomb-Effizienz (Entladekapazität/Aufladekapazität) merklich mindert. Der Shuttle-Vorgang kann auch einen internen Strom mit Selbstentladung verursachen.^[96] Auf der anderen Seite bieten solche Redox-Shuttles einen intrinsischen Überladeschutz für Li-S-Batterien.^[97] Theoretische Modellstudien erbrachten ein gutes quantitatives Verständnis des Shuttle-Phänomens in Li-S-Batterien.^[98] Die Studie lieferte Hinweise, dass Selbstentladung, Auflade-/Entlade-Effizienz und Überladungsschutz allesamt Facetten des gleichen Phänomens sind. Ein drittes Problem besteht darin, dass bei Beendigung jedes Zyklus Polysulfide in

Lösung zu unlöslichem Li_2S_2 und/oder Li_2S reduziert werden, die auf den Elektronenleitern in der Kathode abgeschieden werden können. Diese Sulfide bilden über längere Zyklenzeiten Agglomerate,^[99] die elektrochemisch inert sind und zum Verlust aktiver Masse, zu Kapazitätsschwund und zum Aufbau von Impedanzschichten führen. Man geht davon aus, dass Modifikationen an der Schwefelektrode – von der die meisten dieser Probleme herkommen – der Schlüssel zur Entwicklung verbesserter Li-S-Batterien sein werden. Innovationen im Bereich der Elektrolyte und der Li-Anode sind ebenfalls nötig, um die Li-S-Batterie zu einer sicheren, verlässlichen und effizienten Technologie zu machen.

3.2.2. Kohlenstoff-Schwefel-Elektroden

Kohlenstoffhaltige Materialien finden intensive Anwendung als leitfähige Komponenten in Batterien, insbesondere in Schwefelelektroden. In den frühesten Li-S-Zellen bestanden die Elektroden einfach aus einem Gemisch aus Kohlenstoff- und Schwefelpulver. Diese Zellen hatten niedrige Kapazitäten und schlechte Entlade/Lade-Effizienzen. Um gute Leitfähigkeiten zu erhalten, wurde zusätzlicher Kohlenstoff beigefügt, was aber die Energiedichte der Zellen erniedrigte. Peled et al. beschrieben erstmals das Konzept, die poröse Struktur eines Kohlenstoffmaterials mit Schwefel zu beladen, um so einen effizienteren elektronischen Kontakt herzustellen.^[100] Ein sehr viel aktuellerer Ansatz, mit ähnlichem Effekt, ist das Auftragen von Kohlenstoffschichten auf eine Schwefelkathode.^[101] Diese Kathoden zeigen eine sehr hohe Kapazität von 1178 mA h g^{-1} beim ersten Entladen, leiden aber unter beträchtlichem Schwund. Impedanzmessungen zeigten, dass der Grenzflächenwiderstand der unbeschichteten Schwefelkathode nach 50 Zyklen beträchtlich angestiegen war, während die kohlenstoffbeschichtete Schwefelkathode einen deutlich geringeren Widerstand aufwies. Es konnte aber nicht geklärt werden, ob die Kohlenstoffschicht einfach als physikalische Barriere wirkt und so die Diffusion der Polysulfidionen hemmt.

Qiu et al. untersuchten Kern-Schale-Strukturen aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Kern) und Schwefel (Schale).^[102] Solche Systeme haben allerdings einige Nachteile. Zunächst liegen die Oberfläche und das Porenvolumen der CNTs bei typischen Werten von unter $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. unter $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,^[103] was die Kapazität an speicherbarer aktiver Masse einschränkt. Zweitens ist die 1D-Struktur der CNTs für die Diffusion der Li-Ionen weniger günstig im Vergleich zu 3D-Strukturen, und die Nanoröhren sind normalerweise mehrere Mikrometer lang, was zu einer diskontinuierlichen Schwefelbeladung führt. Drittens ist der Durchmesser der CNTs, typischerweise mehrere 10 nm, größer als ideal. Ein etwas anderes System wurde kürzlich von Wang et al. beschrieben, bestehend aus schwefelimpregnierten „ungeordneten“ Kohlenstoffnanoröhren (DCNTs), die mit einem Benetzungsverfahren unter Verwendung anodischer Aluminiumoxidmembranen hergestellt wurden.^[104] Zur Bindung der Schwefels an die semigraphitisierten DCNTs wurde ein Heizschritt angewendet (bis zu 500 °C), wobei der Schwefel als „ S_2 “-Moleküle innerhalb der graphitischen DCNT-Cluster eingefangen wurde. Wärmebehandlung bei

500 °C (im Vergleich zu 160 °C) führte zu einer stabileren Kapazität; die Elektroden zeigten Retention bis zu 73 % über 100 Zyklen bei mittleren Raten. Allerdings enthalten diese Hochtemperaturkomposite nur 40 Gew.-% Schwefel, und ein sehr beträchtlicher Rückgang wurde im ersten Zyklus beobachtet, zurückzuführen auf überschüssigen Schwefel auf der Oberfläche der DCNTs.

Kohlenstoffnanofasern wurden ebenfalls als leitfähige Drähte verwendet.^[105] Jüngste Entwicklungen bei der Fertigung von Nanofasern durch Elektrosinnen und bei Methoden der Schwefelabscheidung machten Materialien mit stark verbesserten elektrochemischen Eigenschaften zugänglich. Kapazitäten bis zu 1100 mA h g⁻¹ bei einer Rate von C/10 in porösen Kohlenstoff/Schwefel-Nanofasern wurden beschrieben.^[106] Beim Beladen von hohlen Kohlenstoffnanofaserröhren mit Schwefel wird eine S-C-S-Kern/Schale-Struktur gebildet. Zum Beispiel erzeugten Cui et al. hohle Kohlenstoffnanofasernanordnungen mithilfe von Templaten aus anodisiertem Aluminiumoxid und ermittelten eine Kapazität von 750 mA h g⁻¹ bei C/5 nach 150 Zyklen. Solche porösen und/oder hohlen Kohlenstoffnanofasermaterialien sind kostengünstig herzustellen und vermeiden Methoden zur Abscheidung dünner Filme.

Über die Verkapselung von Schwefelpartikeln in Graphen- oder Graphenoxidmaterialien wurde ebenfalls berichtet.^[107] Zum Beispiel wurde durch ein Schmelzverfahren eine 3D-Architektur mit 70 Gew.-% Schwefel aus funktionalisierten Graphenschichten mit Sandwich-artig eingebetteten Schwefelpartikeln erzeugt.^[107a] In einem ähnlichen System wurden durch Vorstufenreduktion Schwefelnanopartikel zwischen Graphenoxidschichten eingelagert.^[107b-d] Die Schwefelgehalte dieser Materialien liegen bei 66–70 Gew.-%^[107b,c] und 87 Gew.-%,^[107d] und eine besonders stabile Zyklierung wurde in Elektrolyten aus ionischer Flüssigkeit/Polyethylenglycoldimethylether (PEGDME) beobachtet (50 Zyklen bei C/10 und Kapazitäten bis 950 mA h g⁻¹).^[107c] Die „Oxo“-Gruppen im Graphenoxid scheinen eine bedeutende Rolle bei der Bindung von Polysulfidionen zu spielen, indem sie deren Übergang in die Lösung hemmen. Diese Systeme bieten mehrere Vorteile, die für künftige Anwendungen vielversprechend sind: Die Graphen/Graphenoxid-Zusammensetzung kann über einen weiten Bereich variiert werden, funktionelle Gruppen lassen sich gezielt einführen, und es sind hohe Schwefel- und Kohlenstoff-Gehalte möglich.

In jüngerer Zeit fanden mesoporöse Kohlenstoffe vielfach Anwendung in Li-S-Batterien. Zum Beispiel verwendeten Gao et al. einen Kohlenstoff mit einer Porengröße von unter 3 nm in einer Schwefelelektrode.^[108] Beim Beladen mit Schwefel sank die Größe der Oberfläche drastisch von 1473 m² g⁻¹ des Kohlenstoffs auf 24 m² g⁻¹ des Komposits (57 Gew.-% Schwefel), was auf eine nahezu vollständige Befüllung der Poren hinweist. Das Komposit zeigt eine anfängliche Entladekapazität von 740 mA h g⁻¹ (bis hinab zu einem Potential von 1.5 V gegen Li⁺/Li⁰). Überraschenderweise konnte die Elektrode mit 75 Gew.-% Schwefel nicht wiederaufgeladen werden. Viel Aufmerksamkeit galt der Verbesserung des elektronischen Kontakts und des Ionentransports in Kohlenstoff-Schwefel-Kompositelektroden. Liang et al. beschrieben ein Kohlenstoff-Schwefel-Nano-

komposit bestehend aus einem hierarchisch strukturierten mikro-mesoporösen Kohlenstoff.^[109] Ein mesoporöser Kohlenstoff wurde durch eine Postaktivierungsmethode behandelt, um Mikroporen in den Kohlenstoffwänden zu erzeugen. Der Kohlenstoff wurde durch Imprägnieren mit Schwefel beladen, der sich ausschließlich in den Mikroporen abschied (Abbildung 14). Die leeren Mesoporen nahmen die beim Laden/Entladen gebildeten, löslichen Polysulfidionen auf.

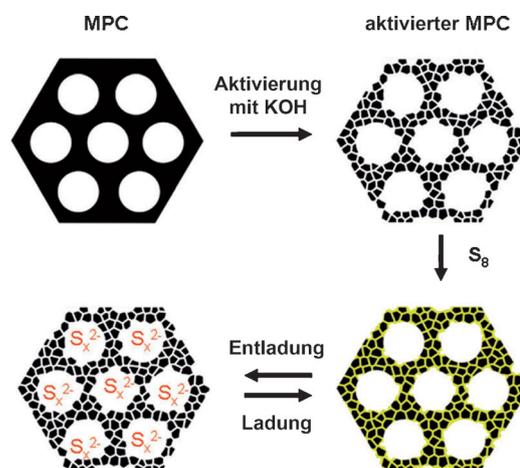


Abbildung 14. Schema des S/C-Kompositkathodenmaterials mit bimodalem Kohlenstoff als Träger. MPC = mesoporöser Kohlenstoff.^[102] Copyright Royal Society of Chemistry.

Die Nutzbarmachung des Schwefels hängt stark vom Prozentsatz an aktiver Masse in der Elektrode ab. Das Komposit mit 51.5 Gew.-% Schwefel zeigte eine erste Entladekapazität von 818 mA h g⁻¹ (bei einem Potential von 1.2 V gegen Li⁺/Li⁰). Bei einer Schwefelbeladung von 11.7 Gew.-% wird eine Kapazität von 1584 mA h g⁻¹ (95 % Schwefelnutzung) im ersten Zyklus bei einer sehr hohen Stromrate von 2500 mA g⁻¹ erreicht. Ein rascher Kapazitätsschwund wird bei diesem Komposit beobachtet. Zu beachten ist, dass das auf mikroporösem Kohlenstoff basierende Kohlenstoff-Schwefel-Komposit schlechtere Eigenschaften aufweist als das mesoporöse Gegenstück und eine erste Endladekapazität von nur 388 mA h g⁻¹ hat. Dies könnte bedeuten, dass schwefelgefüllte Mikroporen keine gute Ionenleitfähigkeit haben, obwohl neuere Arbeiten gegenteilige Befunde liefern (siehe unten).

Mit die besten elektrochemischen Eigenschaften wurden bei geordneten, verwobenen Kohlenstoff-Schwefel-Kompositen bestehend aus großporigen Kohlenstoffen mit bikontinuierlichen Nanostrukturen beobachtet. Erste Studien in diese Richtung wurden mit einem als CMK-3 bekannten Kohlenstoff durchgeführt.^[110] Schwefel wird durch die Wirkung von Kapillarkräften leicht aus der Schmelze eingebaut. Die optimale Imprägniertemperatur ist 155 °C, da hier die Viskosität des geschmolzenen Schwefels am niedrigsten ist. Mit dieser Imprägniermethode kann der Prozentsatz an aktiver Masse präzise gesteuert werden. Das überschüssige Porenvolumen im Nanokomposit lässt sich präzise abstimmen, um optimale Transportpfade für den Elektrolyten und Li⁺-Ionen zu erhalten und der Volumenausdehnung der aktiven

Masse beim Laden/Entladen Rechnung zu tragen. Das leitfähige Kohlenstoffgerüst hält den Schwefel auf definierte Weise in seinen Kanälen und erzeugt den notwendigen elektrischen Kontakt (Abbildung 15). Eine kinetische Diffusionshemmung innerhalb des Gerüsts und die Sorptionseigenschaften des Kohlenstoffs tragen zur Immobilisierung der im Redoxprozess gebildeten Polysulfide bei. Dadurch gelingt die vollständige Reduktion zu $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ (oder Oxidation zu S_8 beim Ladevorgang) innerhalb des Kohlenstoffgerüsts.

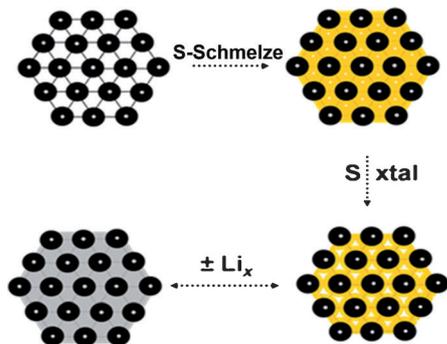


Abbildung 15. Einlagerung von Schwefel (gelb) in die miteinander verbundenen Poren des mesoporösen Kohlenstoffs CMK-3, bestehend aus Kohlenstoffröhren, die durch Kohlenstoffnanofasern (unter Bildung von Kanälen) auseinandergetrieben sind. Blick entlang der Kanäle. In der unteren Zeile ist die Beladung/Entladung des Schwefels mit Li dargestellt. Durch das Befüllen der Poren wird die Volumenexpansion und -kontraktion fein abgestimmt.^[110] Copyright Nature Publishing Group.

Zwei andere Systeme, die ein bemerkenswert stabiles und exzellentes elektrochemisches Verhalten zeigen, basieren auf kleinporigen Kohlenstoffkugeln, die durch Schwefelsublimation imprägniert wurden. In der einen Studie bestanden die Kohlenstoffkugeln aus einer äußeren Schale mit 3 nm großen Poren und einem hohlen Innenraum.^[111] Im zweiten Fall waren die Poren kleiner als 1,5 nm und zogen sich durch das gesamte Kohlenstoffkugeln.^[112] Hierbei wurde über eine stabile Kapazität von 800 mA h g^{-1} über 100 Zyklen bei Stromdichten bis zu 400 mA h g^{-1} berichtet, obwohl der Schwefelgehalt nur 42 Gew.-% betrug. Sehr viel höhere Schwefelgehalte konnten mit den Kohlenstoffkugeln mit mesoporöser Schale erreicht werden, vermutlich wegen ihrer Fähigkeit zur Absorption des Schwefels in ihrem Innenraum (bis zu 70 Gew.-%); in diesem Fall wurden Kapazitäten von 970 mA h g^{-1} bei einer Rate von $C/2$ mit 91% Kapazitätsretention über 100 Zyklen erzielt. Dieser vielversprechende Ansatz wird nur durch das offenbar schwierige „Aufsaugen“ des Schwefeldampfes durch die poröse Schale in den Innenraum eingeschränkt (drei Durchgänge waren erforderlich).

3.2.3. Katholytzen

Eine andere Konfiguration von Li-S-Batterien ist das „All-Liquid“-System, das erstmals von Rauh et al. vorgestellt wurde.^[113] Es beruht auf der hohen Löslichkeit von Polysulfidionen, die als die positive Elektrode fungieren, in einem organischen Elektrolyten. Um die Energiedichte der Zelle zu

erhöhen, ist eine hohe Konzentration an Polysulfidionen erwünscht. THF kann Polysulfidionen in einer Äquivalenzkonzentration von 20 M Schwefel lösen. Allerdings kann die hohe Viskosität der konzentrierten Polysulfidlösung zu einer stark verringerten Ionenleitfähigkeit führen. Cosolventien, z. B. Toluol, können dem Elektrolyten zugefügt werden, um die Viskosität zu erniedrigen und so die Leitfähigkeit zu steigern. Additive zum Elektrolyten werden eingesetzt, um die Löslichkeit aufrechtzuerhalten und den Anteil der aktiven Spezies in der Lösung zu erhöhen.^[114]

Anodenseitig wird eine Selbstentladung – verursacht durch das Polysulfid-Shuttling – von 0,5 % pro Tag bei 25 °C und 4,4 % pro Tag bei 71 °C beobachtet. Dies entspricht einer schnelleren Selbstentladung im Vergleich zu anderen Zellkonfigurationen. Die Selbstentladung hängt mit der Korrosion der Li-Anode zusammen. Wie in vielen Impedanzstudien gezeigt wurde, bilden die löslichen Polysulfidionen zunächst eine $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ -Grenzschicht auf der Li-Anode.^[115] Die SEI kann eine Korrosion der Li-Anode allerdings nicht verhindern, weil die Polysulfidionen mit dem $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ in der SEI reagieren und kürzere Polysulfidketten bilden, die in den Elektrolyten diffundieren, sodass eine „gereinigte“ Li-Oberfläche resultiert. Die teilweise gereinigte Li-Anode reagiert nun mit Polysulfidionen und bildet erneut eine $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ -SEI. Die SEI befindet sich somit in einem dynamischen Gleichgewichtszustand. Dieser Vorgang findet wiederholt statt und bewirkt eine kontinuierliche Korrosion der Li-Anode. Die Reaktionen führen anodenseitig zu einer hohen Konzentration kurzer Polysulfidionen, was den Shuttle-Vorgang fördert. Die Korrosion kann verlangsamt werden, indem man Polysulfidionen niedriger Ordnung einsetzt. Hierfür ist die Tatsache ursächlich, dass Reaktionen zwischen kürzeren Polysulfidionen und $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ in der SEI durch eine geringere elektromotorische Kraft beschrieben werden.^[95a] Zum Beispiel verlangsamt sich die Korrosion in einer Lösung von $\text{Li}_2\text{S}_{6,6}$ um fünf Größenordnungen im Vergleich zu elementarem Schwefel. Wenn die positive Polysulfidelektrode im Überschuss gegenüber der Li-Elektrode vorliegt, kann die Li-Anode durch die Korrosion erschöpft werden. Kathodenseitig befindet sich die positive Elektrode zwar anfänglich in Lösung, allerdings werden in der letzten Stufe des Entladevorganges große Mengen unlöslicher Sulfide abgeschieden, die dicke Sulfidagglomerate bilden.^[116] Dies führt zu einem Verlust an aktiver Masse an der Kathode.

„All-Liquid“-Systeme bieten keine Lösung für die Probleme der Li-S-Zellen – weder kathoden- noch anodenseitig –, da sie vor allem in ihrem elektrochemischen Langzeitverhalten hinter den Erwartungen zurückbleiben.

3.2.4. Schutz der Lithiumanode

Die negative Li-Elektrode ist bei jeder Art von (metallischer) Li-Batterie problematisch aufgrund der möglichen Bildung von Dendriten beim Ladevorgang (Li-Abscheidung), die zu Kurzschlüssen führen können. Korrosion der Anode und Polysulfid-Shuttling sind weitere Probleme, die einen Schutz der Li-Anode in Li-S-Batterien erfordern. Eine Schutzschicht sollte in der Lage sein, das Li-Metall gegen Reaktionen mit anderen Batteriekomponenten abzuschirmen

und zugleich eine hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Eine feste Grenzschicht als Schutzschicht kann einfach durch die In-situ-Reaktion von Li mit dem Elektrolyten oder einer oxidativen Spezies in kontrollierter Weise gebildet werden.^[117] Polymere Schutzschichten können durch ein UV-induziertes Heilungsverfahren gebildet werden.^[118] Mikhailik, Aurbach et al. fanden kürzlich, dass der positive Effekt eines LiNO₃-Additivs darin besteht, einen Schutzfilm aus Li_xNO_y und/oder Li_xSO_y auf der Li-Anode zu bilden.^[119] Detaillierte Oberflächenstudien zeigten, dass diese Spezies durch direkte Reaktionen von NO₃⁻ mit der Li-Anode oder anderen Spezies, die durch Reaktion mit dem Elektrolyten oder dem Salz (TFSI) an der Li-Anode entstehen, gebildet werden.^[120] Typischerweise sind die Schichten, die aus diesen kontrollierten Reaktionen hervorgehen, poröse Strukturen, die Defekte aufweisen und den Polysulfidionen somit ein Diffundieren an die Lithiummetalloberfläche ermöglichen. Die SEI-Struktur kann durch Selbstentladungsreaktionen abgebaut werden.

Undurchlässige Schutzschichten wurden ebenfalls intensiv erforscht. Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) ist ein solches Material, das als möglicher Li-Elektrolyt für Lithiummikrobatterien untersucht wurde. Das Sputtern einer LiPON-Schutzschicht auf eine Li-Anode wurde erstmals 1994 von Bates beschrieben.^[121] Später beschrieben Visco und Chu ein Plasmaverfahren zur Bildung einer gläsernen Schutzschicht auf Alkalimetallen.^[122] Die Lithiumanode muss allerdings eine sehr saubere und glatte Oberfläche aufweisen, was bei kommerziellen Li-Folien eine große Herausforderung ist. Um dieses Problem zu lösen, kehrten Visco und Tsang die Abfolge der Verfahrensschritte zur Bildung von LiPON-geschütztem Li um. Statt das LiPON auf die Li-Anode zu sputtern, wurde Li auf einer LiPON-Schutzschicht abgeschieden, die vorab auf einem glatten Siliciumträger erzeugt wurde. Auf diese Weise resultierten qualitativ hochwertige Filme.^[123] Schützende Membranen aus mehreren Schichten wurden ebenfalls beschrieben.^[124]

3.2.5. Neue Elektrolyte für die Schwefelbatterie

Ionische Flüssigkeiten zeigen viele wünschenswerte Eigenschaften als alternative Elektrolyte. ILs sind nicht entzündlich, haben einen niedrigen Dampfdruck, eine hohe thermische Stabilität und sehr gute Lösungseigenschaften für Li-Salze. Allerdings sind ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Imidazoliumkationen, wie Ethylmethylimidazolium (EMI), bei Spannungen unter 1.1 V gegen Li⁺/Li⁰ sehr anfällig gegen chemische Reduktion und daher nicht stabil,^[125] was für Anwendungen in Li-S-Batterien problematisch ist. Cairns et al. berichteten, dass ionische Flüssigkeiten gegen die Li-Anode stabilisiert werden können, indem man dem Elektrolyten PEGDME oder Tetraethylenglycoldimethyl-ether (TEGDME) zusetzt.^[126] Ai et al. berichteten, dass die auf dem Methylbutylpiperidiniumkation basierende IL PP14-TFSI, die ein breites Potentialfenster von -0.15 bis 5.2 V gegen Li⁺/Li⁰ besitzt, gegen Reaktionen an der Li-Anode recht stabil ist.^[127] Cyclovoltammogramme von Schwefel/Kohlenstoff-Elektroden in diesem IL-Elektrolyten offenbaren einen charakteristischen Reduktionsvorgang, der sich von

anderen organischen Elektrolyten unterscheidet. Das unterschiedliche Verhalten könnte auch durch die schlechte Löslichkeit von Polysulfidionen in ionischen Flüssigkeiten verursacht sein, obwohl dies nicht direkt belegt wurde. Wie oben erwähnt, wurden für solche Systeme relativ stabile Lade/Entlade-Zyklen beobachtet.^[107c]

Sulfidgläser wie Li₂S-SiS₂ und Li₂S-P₂S₅ sind als gute Lithiumionenleiter bei Raumtemperatur bekannt.^[128] Mit glasartigem 80 Li₂S-20P₂S₅ (Mol-%) als Elektrolyt stellten Hayashi et al. eine feste Schwefelzelle her, deren Kathode (Schwefel oder Kupfer) eine stabilisierte Entladekapazität von 650 mA h g⁻¹ über 20 Zyklen zeigte.^[129] Der Elektrolyt Thio-LISICON wurde ebenfalls in einer festen Schwefelzelle eingesetzt.^[130] Glaskeramische 80 Li₂S-20P₂S₅-Komposite (deren Wirkung auf Li₇P₃S₁₁ als aktivem Ionenleiter beruht) wurden in Festkörper-LiS-Zellen mit einem Schwefel/Kohlenstoff-Komposit als positiver Elektrode und einer Li-In-Legierung als negativer Elektrode verwendet. Diese Zellen zeigten eine bemerkenswerte reversible Kapazität von über 850 mA h g⁻¹ mit über 200 stabilen Zyklen bei moderaten Stromdichten von 333 mA g⁻¹.^[131]

Arabinda et al. beschrieben 1974 die Verwendung von ionenselektiven Membranen als funktionelle Trennschichten zwischen Anode und Kathode.^[132] Die Trennschicht wurde so entwickelt, dass sie ausschließlich als Li-Ionenleiter wirkt und die Diffusion von Polysulfidionen blockiert. Die Membranen bestehen aus synthetischen Polyelektrolyten, die typischerweise eine große Zahl von sulfonierten Gruppen enthalten, d. h. SO₃⁻. Locker gebundene Li⁺-Ionen fungieren als Gegenionen. In der Batterie diffundieren die Li-Ionen bereitwillig in den Elektrolyten, wodurch die Trennschicht negativ aufgeladen wird. Negativ geladene Polysulfidionen werden von der Trennschicht folglich elektrostatisch abgestoßen. Fluor-haltige Polymere wurden ebenfalls als Trennschichtmaterialien untersucht und zeigten gegenüber nicht-fluorierten Polymeren einige überlegene Merkmale (wahrscheinlich wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften).^[133]

3.3. Lithium-Luft(O₂)-Batterie

3.3.1. Funktionsweise und Energiespeicherung

Nichtwässrige und wässrige Li-Luft-Zellen wurden erstmals durch Abraham^[134] und Visco^[135] beschrieben (Abbildung 16). Beim Entladen wird die Lithiummetallanode oxidiert und setzt Li⁺ in den Elektrolyten frei. Zugleich wird O₂ aus der Luft in den Poren der Kathode, die mit dem Elektrolyten geflutet sind, reduziert. In einem geeigneten nicht-wässrigen Elektrolyten entsteht O₂²⁻, das mit Li⁺ festes Li₂O₂ in den Poren der Kathode bildet. Beim Laden wird Li₂O₂ oxidiert und bildet wieder Li⁺ und O₂.^[136] Die insgesamt Zellreaktion lautet $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ und entspricht einer theoretischen Leerlaufspannung von 2.96 V gegen Li⁺/Li.^[137] In einem wässrigen Elektrolyten entstehen beim Entladen OH⁻ und dann LiOH. LiOH wird beim Laden wieder oxidiert.^[138] Die insgesamt Zellreaktion lautet in diesem Fall $2\text{Li}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{LiOH}$, entsprechend einer theoretischen Leerlaufspannung von 3.35 V.^[139] Zu beachten ist, dass der Elektrolyt, H₂O, an der Zellreaktion teilnimmt

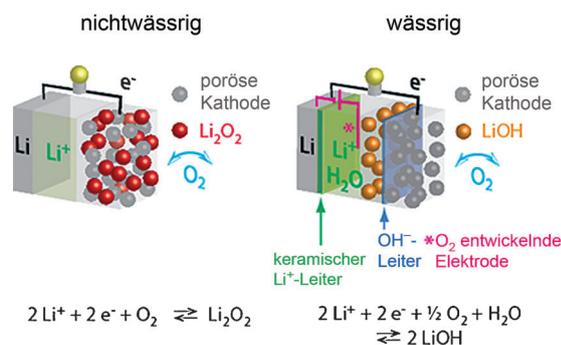


Abbildung 16. Aufbau von wässrigen und nichtwässrigen Li-Luft-Zellen.

und das System deshalb gelegentlich auch als Li-Wasser-Batterie bezeichnet wird. Die wässrige Li-Luft-Batterie kann auch in sauren Medien arbeiten; die Zellreaktion lautet hier $2Li + \frac{1}{2}O_2 + 2AH \rightarrow 2ALi + H_2O$, entsprechend einer Leerlaufspannung von 4.07 V in Essigsäure.^[140] Viele organische und anorganische Säuren wurden in Betracht gezogen.^[141] Das Konzept der wässrigen Li-Batterie wurde kürzlich durch Goodenough et al. auf die Verwendung von Redoxpaaren wie $Fe(NO_3)_3/Fe(NO_3)_2$ ausgedehnt.^[142] Die bisher meisten Arbeiten im Bereich wässriger Li-Luft-Batterien konzentrierten sich auf den alkalischen Elektrolyten.

3.3.2. Die nichtwässrige Li-Luft-Zelle

Die praktische Umsetzung der Li-Luft-Batterie ist mit einer Reihe von wissenschaftlichen und technologischen Herausforderungen verbunden, von denen einige in Abbildung 17 zusammengefasst sind. Damit die Zelle an der Luft betrieben werden kann, dürfen weder H_2O noch CO_2 in die poröse Kathode gelangen, um die Bildung von $LiOH$ und Li_2CO_3 zu verhindern. Zhang und Mitarbeiter untersuchten die Verwendung von hydrophoben Membranen wie Polymethylsiloxan und Silicalit^[143] oder Melinex (DuPont), einem Polyester-Polyethyleneglycol-Copolymer, oder hochdichte Polyethylenfilme.^[112] Mithilfe eines solchen Ansatzes gelang es, eine Zelle in Umgebungsluft von 20 % Feuchtigkeit einen Monat lang zu entladen.^[112] Diese Ergebnisse sind vielversprechend, es sind aber weitere Studien zur Optimierung von Membranen nötig, die CO_2 und H_2O blockieren und zugleich einen leichten O_2 -Transport zulassen. Kohlenstoff war das Material der Wahl für die Bildung von porösen Elektroden für Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien, da es kostengünstig ist, hohe Leitfähigkeit aufweist und leicht verarbeitet werden kann. Neben der Art des Substrats wirkt auch das Design der porösen Elektrode mehrere Herausforderungen auf.^[144] Zum Beispiel kann sich Li_2O_2 als elektrisch isolierender Film auf der Elektrode abscheiden und bereits in Dicken von einigen 10 nm Kinetiken hemmen.^[144b] Studien haben gezeigt, dass eine Morphologie aus mikrometergroßen toroidalen Partikeln, die aus kleineren Primärpartikeln gebildet wurden, einen solchen Effekt vermeiden könnten.^[145] Sind die Poren zu groß, bleibt ein Teil des Elektrodenvolumens inaktiv, sind sie zu klein, kann Li_2O_2 die Eingänge der

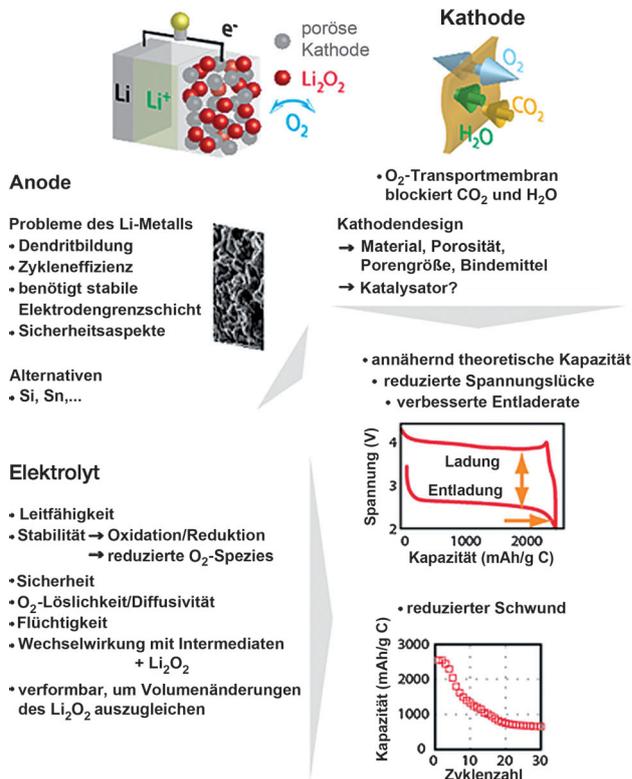


Abbildung 17. Herausforderungen im Zusammenhang mit nichtwässrigen Li-Luft-Batterien. Schlüsselparameter sind: Kapazität, Polarisation, Entladerate und Kapazitätsschwund. Die Daten wurden an einer Zelle mit organischem Carbonat-Elektrolyten gemessen ($Li/1 M LiPF_6$ in Propylencarbonat/(Super P/Kynar/ α - MnO_2 -Nanodrähte)).^[149] Mit stabilen Ether-Elektrolyten (z. B. Glyme) wird ein geringerer Kapazitätsschwund beobachtet.^[145b, 150] Abbildung der Li-Dendrite aus Lit. [151]. Copyright Royal Society of Chemistry, American Chemical Society, Elsevier und The Electrochemical Society.

Poren blockieren. Es ist abzusehen, dass eine schmale Porengrößenverteilung im Bereich 10–100 nm optimal sein wird.^[144a, 146] Es ist jedoch auch wichtig, ein Verdampfen des Elektrolyten an der Gasgrenzfläche zu vermeiden, und in dieser Hinsicht könnten kegelförmige Poren, die sich in Richtung der Gasgrenzfläche verjüngen, einen Vorteil bieten. Um einen raschen Transport von O_2 zur Elektrodenoberfläche zu gewährleisten, bietet sich eine Gasdiffusionselektrode an, innerhalb der O_2 soweit als möglich in der Gasphase transportiert wird, bevor es nahe der Reduktionszone an der Elektrodenoberfläche in den Elektrolyten eintritt. In wässrigen Systemen wird dies mittels einer porösen Elektrode mit hydrophilen und hydrophoben Kanälen erreicht, von denen erstere mit dem Elektrolyten gefüllt sind und letztere als Gasdiffusionskanäle wirken. Ein solches Szenario ist in nichtwässrigen Systemen schwieriger zu realisieren. Soll außerdem ein Katalysator eingesetzt werden, muss dessen Partikelgröße und Verteilung (Beladung) auf der Oberfläche der porösen Elektrode in die Überlegungen mit einbezogen werden.^[147] „Katalysatoren“ wurden in porösen Kathoden für nichtwässrige Li-Luft-Zellen ausgiebig genutzt.^[139, 148]

Allerdings wurden frühe Studien in Elektrolyten durchgeführt, die als instabil bekannt sind – z. B. in organischen

Carbonaten –, und man weiß heute, dass in diesen Fällen die katalytische Zersetzung des Elektrolyten der vorherrschende Prozess ist. Während die fehlende Li_2O_2 -Bildung in organischen Carbonaten eine Untersuchung des Einflusses eines „Katalysators“ auf die Li_2O_2 -Bildung naturgemäß unmöglich macht, konnten für die Oxidation von Li_2O_2 entsprechende Studien durchgeführt werden.^[136a,148f] Mit differenzieller elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) wurde gefunden, dass die Oxidation einer Li_2O_2 enthaltenden Elektrode in einem auf Propylencarbonat basierenden Elektrolyten ausschließlich O_2 freisetzt.^[136a] Die Studie umfasste mehrere Übergangsmetalloxide der ersten Reihe und kam zu dem Befund, dass auf Kohlenstoff abgeschiedene $\alpha\text{-MnO}_2$ -Nanodrähte die niedrigste Ladespannung haben.^[147a,148d] Ein Vergleich mit den Kinetiken der H_2O_2 -Zersetzung in wässriger Umgebung mit der gleichen Serie von Verbindungen ergab ähnliche Trends.^[148f] Neuere Studien von McCloskey et al. deuten jedoch darauf hin, dass es keinen katalytischen Effekt auf die Li_2O_2 -Oxidation gibt.^[152] Mehr Studien sind nötig, um die Kinetiken der Li_2O_2 -Bildung und -Zersetzung und die mögliche Rolle eines Katalysators besser zu verstehen.

Ein Hauptaugenmerk der gegenwärtigen Forschung gilt dem Elektrolyten.^[2] Die Li-Luft-Batterie stellt spezifischere Anforderungen an den Elektrolyten als Li-Ionen-Zellen (siehe Abbildung 17). Diese sind: a) eine hohe Leitfähigkeit für Li^+ -Ionen, b) Stabilität gegen Oxidation und Reduktion im Spannungsfenster der Zelle, c) Sicherheit, d) ausreichende Löslichkeit und Diffusivität von O_2 zur Ermöglichung hoher Lade/Entlade-Raten, e) niedrige Flüchtigkeit, um ein Verdampfen an der Grenzfläche zur Gasphase zu vermeiden, f) chemische Stabilität gegenüber reduzierten O_2 -Spezies, g) günstige Wechselwirkungen mit Intermediaten und Li_2O_2 , um die schnelle Bildung und Zersetzung von Li_2O_2 bei hohen Packungsdichten zu ermöglichen, und h) eine verformbare Elektrode, die sich an Gestaltänderungen während der Bildung/Zersetzung von Li_2O_2 anpassen kann. Die fünf Anforderungen (d)–(h) gelten in dieser Kombination speziell für Li-Luft-Batterien. Sie kollidieren teilweise und erfordern daher Kompromisse bei der Materialauswahl. Die Herausforderung ist beträchtlich. In frühen Untersuchungen nichtwässriger Li-Luft-Batterien wurden organische Carbonate aufgrund ihrer niedrigen Flüchtigkeit, Verträglichkeit mit Li-Metall und hohen Oxidationsstabilität (über 4.5 V gegen Li^+/Li , was zum Laden der Zelle erforderlich war) als Elektrolyte verwendet. Allerdings fanden sich Hinweise, dass O_2 -Kontaminationen organische Carbonate destabilisieren, ein Befund, der von mehreren Autoren in Untersuchungen von Li- O_2 -Batterien bestätigt wurde.^[149,153] Mit einer Kombination von Techniken, einschließlich FTIR-Spektroskopie, oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS), DEMS und NMR-Spektroskopie, wurde nachgewiesen, dass in Elektrolyten wie LiPF_6 in Propylencarbonat beim Entladen O_2 erst zu O_2^- reduziert wird, das als starkes Nukleophil das organische Carbonat angreift und letztlich zur Bildung von Verbindungen wie $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$, Li_2CO_3 , HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, CO_2 und H_2O führt. Welche Spezies genau und in welchem Verhältnis gebildet werden, hängt von dem jeweiligen Carbonat ab. Der Angriff von O_2 an organische Carbonate war nicht unerwartet, aber

dennoch bekräftigte die Fähigkeit von Li-Luft-Zellen, Lade/Entlade-Zyklen einzugehen, die Hoffnung, dass zusätzlich zur Elektrolytzersetzung eine reversible Bildung/Zersetzung von Li_2O_2 eintritt. Jüngste SERS- und DEMS-Messungen erbrachten jedoch keine oder nur wenige Hinweise für eine Li_2O_2 -Bildung.^[149] Stattdessen hängt die Fähigkeit, die Zelle laden zu können, mit der Zersetzung der festen Produkte zusammen, die sich beim Entladen in der Elektrode anreichern. Die Zyklisierung erfolgt durch eine wiederholte Zersetzung des Elektrolyten beim Entladen und die erneute Oxidation der Zersetzungsprodukte beim Laden – also hintereinander folgende irreversible Reaktionen.^[149] Dies erklärt die Beobachtung, dass Li-Luft-Zellen mit solchen Elektrolyten mehrere Dutzend solcher Zyklen vollführen können. Verschiedenste Ether-basierte Elektrolyte wurden untersucht, darunter lineare wie $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ und cyclische wie 1,3-Dioxolan. Diese waren erwartungsgemäß stabiler gegen reduzierte Sauerstoffspezies als die organischen Carbonate.^[145,150,153a,e,154] Li_2O_2 wird beim ersten Entladen gebildet, allerdings einhergehend mit Nebenreaktionen.^[153e,155] Die Bildung von Li_2O_2 ist nicht reversibel, und in Dimethoxyethan (DME) wurden im ersten Zyklus bis zu 40 % Schwund beobachtet.^[153e] Nach einigen Zyklen ist keine Li_2O_2 -Bildung mehr feststellbar.^[155] Amid-basierte Elektrolyte wie Dimethylformamid sind stabiler als Ether, dennoch verhindert ein gewisser Grad an Zersetzung längere Zyklen.^[156] Die Identifizierung von Elektrolyten, die stabil gegen reduzierte Sauerstoffspezies sind und zugleich eine reversible Li_2O_2 -Bildung ermöglichen, die ohne signifikante Nebenreaktionen über viele Zyklen aufrechterhalten werden kann, ist derzeit eine der zentralen Herausforderungen in diesem Gebiet. In zunehmendem Maße werden Computerverfahren genutzt, um Einblicke in die Stabilität von Lösungsmitteln zu gewinnen und vielversprechende Kandidaten zu identifizieren.^[154,157]

Neben den konventionellen nichtwässrigen Flüssigkeiten, die oben diskutiert wurden, wurden auch andere Elektrolyte erforscht. Ionische Flüssigkeiten auf der Basis von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid ermöglichen es dank ihrer hydrophoben Eigenschaften, eine Li-Luft-Zelle über 56 Tage an der Luft zu entladen.^[85,158] Studien an flüssigen Ethern wurden auf Siloxan-modifizierte Ether^[154] und auf feste Polyether wie Poly(ethylenoxid) ($[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$)^[159] ausgedehnt. In letzterem Fall wurden Ladespannungen zwischen 3.1 und 3.2 V gegen Li^+/Li beobachtet. Der keramische Li^+ -leitende Elektrolyt $18.5\text{Li}_2\text{O}:6.07\text{Al}_2\text{O}_3:37.05\text{GeO}_2:37.05\text{P}_2\text{O}_5$ (LAGP) wurde ebenfalls in einer Li- O_2 -Zelle eingesetzt. Die Zelle konnte bei erhöhten Temperaturen (30–105 °C) bis zu 40 Zyklen vollführen.^[160] Mehr Studien an diesen unkonventionellen Elektrolyten sind nötig, um herauszufinden, ob eine stabile Zyklisierung erreicht werden kann und ob Li_2O_2 mit hoher Reinheit gebildet und in Lade/Entlade-Zyklen reversibel zersetzt wird. Insbesondere bei festen Elektrolyten stellt sich die Frage, wie festes Li_2O_2 in signifikanten Mengen gebildet werden kann.

Das System LiClO_4 in CH_3CN (das selbst kein praxistauglicher Elektrolyt ist) wurde verwendet, um SERS- und DEMS-Studien der fundamentalen Reaktionen bei der O_2 -

Reduktion zu Li_2O_2 und dessen Oxidation auf Au durchzuführen (Abbildung 18).^[136a] Solche Studien sind im Einklang mit elektrochemischen Messungen. Die mechanistischen Schritte bei der Reduktion sind:



Mehrere Studien lassen auch auf das Auftreten der direkten Reduktionen schließen:^[136b,159,161]



Reaktion (3d) findet bei niedrigeren Spannungen statt als Reaktion (3a),^[136a] und über die Bildung von Li_2O kann bislang nur spekuliert werden. Es folgt die Oxidation von Li_2O_2 :



Zu bemerken ist, dass die Oxidation nicht über den umgekehrten Weg der Reduktion verläuft.^[136a]

Es gibt keinen Zweifel, dass die Lithiummetallanode eine beträchtliche Herausforderung darstellt. Abgesehen davon, dass die ineffiziente Zyklierung einen Überschuss an Li notwendig macht, kann O_2 von der Kathode zur Anode wandern und mit dem Lithiummetall reagieren. Die Platzierung eines Li^+ -leitenden festen Elektrolyten zwischen dem Li und dem flüssigen Elektrolyten ist ein Ansatz, diese Probleme zu beheben.^[135,140,162] Eine solche geschützte Lithiumanode ist für wässrige Li-Luft-Systeme überaus entscheidend und war demzufolge Gegenstand intensiver Forschungen auf diesem Gebiet. Ein alternativer Ansatz ist, das Li-Metall durch Si oder Sn zu ersetzen.^[163] Allerdings müssen diese Materialien

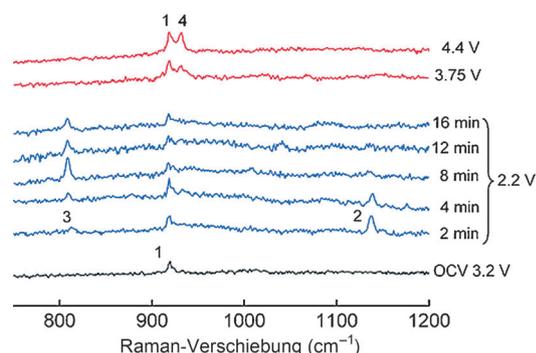


Abbildung 18. Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie der O_2 -Reduktion und Reoxidation an Au in O_2 -gesättigtem 0.1 M LiClO_4 in CH_3CN . Die Spektren wurden zu verschiedenen Zeitpunkten bei einem Reduktionspotential von 2.2 V gegen Li/Li^+ aufgenommen, gefolgt von einem weiteren Spektrum nach anschließender Oxidation bei 4.4 V. Signalzuordnung: 1) symmetrische C-C-Streckschwingung von CH_3CN bei 918 cm^{-1} , 2) O-O-Streckschwingung von Li_2O_2 bei 1137 cm^{-1} , 3) O-O-Streckschwingung von Li_2O_2 bei 808 cm^{-1} ; 4) Cl-O-Streckschwingung von ClO_4^- bei 931 cm^{-1} .^[136a]

vor dem Zusammenbau der Zelle mit Li legiert werden, oder die Zellen müssen im entladenen Zustand gefertigt werden (mit bereits in der Kathode vorhandenem Li_2O_2). Natürlich bereiten Si und Sn eigene Herausforderungen bezüglich Stabilität und Zyklierung. Klar ist auch, dass die Anode im Zentrum zukünftiger Forschungen stehen wird, und tatsächlich löst das Interesse an Li-O_2 -Zellen eine Renaissance der Forschungen über Lithiummetallanoden aus.

Ein großer Teil der obigen Diskussion, insbesondere bezüglich des Elektrolyten und der Stabilität der Elektroden, bezieht sich auf wiederaufladbare Li-Luft-Batterien. Bei einer Primärbatterie dürfte es keine Rolle spielen, ob sich der Elektrolyt beim Entladen zersetzt. Die Lehre, die wir aus den Untersuchungen organischer Carbonate ziehen müssen, ist, dass die Beobachtung elektrochemischer Wiederaufladbarkeit in Li-Luft-Zellen allein kein Beweis für Reversibilität ist. Eine wirklich wiederaufladbare Batterie darf nicht auf hochgradig reversiblen Reaktionen an den Elektroden basieren. Keine Reaktion führt zu 100% reinen Produkten oder ist zu 100% reversibel. Sind die Elektrodenreaktionen von signifikanten Nebenreaktionen begleitet (Elektrolytzersetzung), so wird der Elektrolyt letztlich verbraucht, und die Batterie wird versagen, selbst wenn die Zersetzungsprodukte selber beim Laden zersetzt werden. Infolgedessen ist für eine praxistaugliche wiederaufladbare Li-Luft-Batterie der Nachweis zu erbringen, dass Li_2O_2 beim Entladen in hoher Reinheit gebildet und beim Laden oxidiert wird und dass diese Prozesse in einem stabilen Kreislauf aufrechterhalten werden können. Eine Kombination aus elektrochemischen Messungen und spektroskopischen Methoden könnte einen solchen Nachweis einer echten wiederaufladbaren Li-Luft-Batterie erbringen.

3.3.3. Die wässrige Li-Luft-Zelle

Die Herausforderungen bei der Entwicklung einer wässrigen Li-Luft-Zelle sind in Abbildung 19 zusammengefasst. Obwohl es nicht nötig ist, die Kathode gegen den Eintritt von H_2O zu schützen (obschon man natürlich darauf achten muss, dass die Batterie insgesamt kein H_2O verliert oder aufnimmt), muss CO_2 vermieden werden, sodass man eine Membran benötigt, die die Kathode bedeckt und CO_2 blockiert und zugleich den leichten Transport von O_2 zulässt.

Die häufigsten wässrigen Elektrolyten sind alkalische Lösungen, in denen LiOH als Entladeprodukt an der Kathode entsteht. Sättigung mit LiOH wird bei 5.3 mol L^{-1} erreicht. Die spezifische Kapazität einer solchen Zelle beträgt nur rund 170 mA h g^{-1} , d.h., kaum mehr als bei einer Lithiumionenzelle. Um höhere Kapazitäten zu erreichen, wurde eine Strömungszelle vorgeschlagen, in der der Elektrolyt konstant mit frischer Lösung aufgefrischt wird. Die gleichen Autoren schlugen auch vor, den Wiederaufladevorgang durch Sammeln des LiOH , Extrahieren des Lithiummetalls und mechanisches Ersetzen der Anode zu realisieren.^[138a,164] Um anderweitig hohe Kapazitäten zu erzielen, ist es notwendig, dass sich das LiOH abscheiden kann. Um zu verhindern, dass festes LiOH die Poren der Kathode blockiert, wurde eine Anionentauschermembran eingesetzt, die die Kathode vom Elektrolyten trennt (Abbildung 19).^[135b] Eine solche Mem-

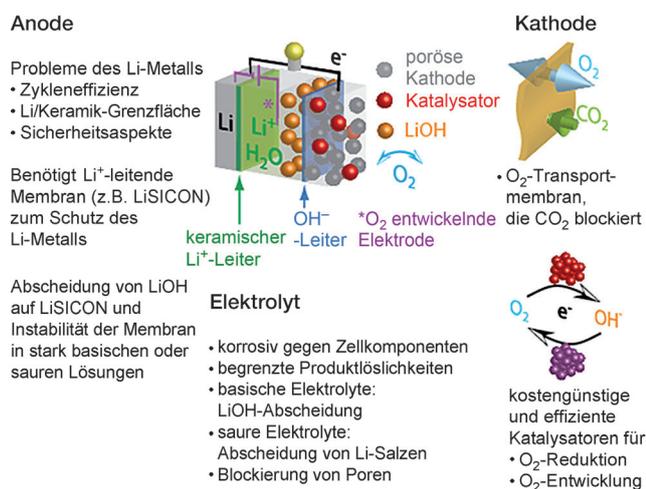


Abbildung 19. Herausforderungen im Zusammenhang mit der wässrigen Li-Luft-Batterie.

bran lässt beim Entladen in der porösen Kathode erzeugte OH⁻-Ionen in den Elektrolyten passieren und blockiert zugleich den Li⁺-Ionen den Zutritt zur Kathode, sodass sich LiOH außerhalb der porösen Kathode abscheidet. Da es nicht nötig ist, ein festes Entladeprodukt aufzunehmen – wie es bei nichtwässrigen Li-Luft-Batterien der Fall ist –, kann das Design der porösen Kathode etwas vereinfacht werden. Solche Kathoden ähneln damit eher den Gasdiffusionselektroden, wie sie in wässrigen Brennstoffzellen und anderen wässrigen Metall-Luft-Batterien verbreitet sind.^[135b] Die entscheidenden Anforderungen an das Design der porösen Elektrode sind 1) ein effizienter O₂-Transport in den Gasdiffusionskanälen, 2) ein effizienter Austausch von O₂ zwischen diesen Kanälen und dem Elektrolyten nahe dem O₂-Reduktionskatalysator an der Elektrodenoberfläche, 3) eine gute Verteilung des Katalysators und 4) eine große aktive Oberfläche. Um die Zelle zu laden, wird eine dritte Elektrode (zur O₂-Entwicklung) im Elektrolytvolumen außerhalb der Kathode platziert.^[135b] Billige und effiziente Katalysatoren für die O₂-Reduktion und die O₂-Entwicklung werden benötigt. Die separate Platzierung der Sauerstoffreduktions- und Sauerstoffentwicklungselektroden erlaubt die Verwendung von unterschiedlichen Katalysatoren je Elektrode. Darüber hinaus ermöglichen basische Bedingungen die Verwendung von Nicht-Edelmetallkatalysatoren.^[165] Es ist interessant festzustellen, dass jüngste Fortschritte bei Graphen-basierten Elektrodenmaterialien zu metallfreien und deshalb billigen Elektroden für saure Li-Luft-Zellen geführt haben.^[166] Dies ermöglicht einen Zugang zu höheren Energiedichten aufgrund der erhöhten thermodynamischen Spannung in sauren Medien und höheren Löslichkeit der Entladeprodukte.

Ein gut erforschtes Konzept ist das Schützen der Lithiummetallanode durch einen Li⁺-leitenden keramischen Elektrolyten. Die am häufigsten eingesetzte keramische Membran ist LiSICON mit der Zusammensetzung Li_(1+x+y)Al_xTi_{2-x}Si_yP_(3-y)O₁₂ (Ohara Inc., Japan).^[167] Obwohl es natürlich essenziell ist, die Lithiummetallanode in einer wässrigen Zelle zu schützen, ist eine solche keramische Membran nicht ohne Herausforderungen. LiSICON wird

beim Kontakt mit Li⁰ reduziert, und die Grenzfläche Li/Keramik ist schwierig aufrechtzuerhalten. Ansätze zur Lösung dieses Problems umfassen das Einführen einer Zwischenschicht aus LIPON^[135b] oder eines dünnen Films eines nichtwässrigen Elektrolyten (Flüssigkeit oder Gel).^[140] Allerdings bereiten solche flüssigen oder gelartigen Elektrolyte wiederum die oben angesprochenen Probleme bei der Li-Zyklierung. Darüber hinaus kann der alkalische Elektrolyt die keramische Membran angreifen, was in einer erhöhten Impedanz an der Grenzfläche und somit der gesamten Zelle resultiert. Die Membran kann durch abgeschiedenes LiOH verstopft werden. Der Lösungsansatz für beide Probleme besteht in der Anwendung eines Li⁺-leitenden Polymers an der dem Elektrolyten zugewandten Seite der Keramik, das die Membran gegen stark basische Bedingungen abschirmt und zugleich die Abscheidung von LiOH verhindert.^[135b] Diese Notwendigkeit, mehrere Schichten anzuwenden zu müssen, führt eine beträchtliche Komplexität in den Batterieaufbau ein. Bezüglich neuartiger Schutzmembranen, die die oben beschriebenen Herausforderungen adressieren, gibt es ausreichend Spielraum für weitere Entwicklungen. Trotz aller noch bestehender Hindernisse ist die wässrige Li-Luft-Zelle ein vielversprechender Ansatz. Prototypen, die mehrere hundert Lade/Entlade-Zyklen vollführen können, wurden bereits vorgestellt, wenn auch bei eher moderaten Kapazitäten. Für solche Systeme wurden Differenzen zwischen Lade- und Entladespannung von nur 0.3 V bei einer Stromdichte von 0.1 mA cm⁻² oder von 0.9 V bei 0.5 mA cm⁻² demonstriert.

4. Elektrische Doppelschichtkondensatoren

4.1. Allgemeine Prinzipien und Zellaufbau

In der einfachsten Konfiguration besteht ein elektrischer Doppelschichtkondensator (EDLC) aus zwei Elektroden in einem Elektrolyten, die durch eine ionenleitende, aber elektronisch isolierende Membran separiert sind. Legt man eine Spannung an eine der Elektroden an, so reichern sich Ionen umgekehrten Vorzeichens an der Elektrodenoberfläche an (in Mengen proportional zur angelegten Spannung) und bilden die sogenannte elektrische Doppelschicht. Diese Doppelschicht besteht aus einer elektrischen Raumladung (elektrodenseitig) und einer ionischen Raumladung (elektrolytseitig).^[168] Die Ladungsspeicherung in einem reinen EDLC erfolgt nicht nach einem faradayschen Mechanismus, sondern elektrostatisch, was bedeutet, dass beim Laden und Entladen des Bauelements kein Ladungstransfer über die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet.

Neben der elektrostatischen Adsorption von Ionen können auch Kohlenstoffmaterialien mit funktionellen Oberflächengruppen chemische Wechselwirkungen mit bestimmten Elektrolyten eingehen. Hierbei kommt es zu schnellen und oftmals reversiblen Ladungstransferreaktionen zwischen der Kohlenstoffoberfläche und den Elektrolytionen, und diese Prozesse sind nun faradayscher Natur. Die Adsorption von Ionen in einem elektrischen Feld kann durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben werden, die die

Oberflächenbedeckung bei konstanter Temperatur als eine Funktion der spannungsabhängigen Adsorbatkonzentration beschreibt.^[169] Bei konstanter Temperatur und Spannung hängt die Bedeckung der Oberfläche durch Ionen vom Ausgleich zwischen den Entropie- und Enthalpieänderungen eines Systems ab. Wenn die Enthalpie der Ion-Kohlenstoff-Wechselwirkungen nur wenig vom mittleren Wert abweicht, wird die angereicherte Oberflächenladung stark von der angelegten Spannung abhängen, und die Pseudokapazität wird bei einer bestimmten Spannung einen scharfen Peak zeigen, wie es in Batterien typischerweise beobachtet wird.^[170] Viele pseudokapazitive Materialien (darunter Übergangsmetall-oxide, leitfähige Polymere und funktionalisierte oder dotierte Kohlenstoffe) können ein sehr breites Kapazitätssignal oder aber fast keine Abhängigkeit der Pseudokapazität von der angelegten Spannung zeigen.^[170,171] Dies könnte darauf hinweisen, dass die pseudokapazitiven Ionenadsorptionsstellen eine sehr breite Verteilung von Enthalpien aufweisen. Manche Autoren sprechen nur dann von einer „Pseudokapazität“, wenn die im faradayschen Prozess angereicherte Ladung eine stetige und, im Idealfall, lineare Funktion der angelegten Spannung ist. In diesem Fall wird die experimentelle Unterscheidung zwischen einer elektrostatischen (nicht-faradayschen) Ionenadsorption und einer schnellen faradayschen elektrochemischen Ionenadsorption schwierig.

Die Energiedichte einer EDLC hängt von der Kapazität der positiven und negativen Elektroden bei der maximalen Spannung ab, bei der das Bauelement betrieben werden kann:

$$E^{\text{EDLC}} = \left(\frac{C_- C_+}{C_- + C_+} \right) (V_{\text{max}}^{\text{EDLC}})^2 \quad (5)$$

Um eine möglichst maximale Energie der EDLC zu erzielen, sollte die Kapazität der beiden Elektroden gleich sein. In diesem Fall gilt:

$$E^{\text{EDLC}} = \frac{1}{2} C (V_{\text{max}}^{\text{EDLC}})^2 \quad (6)$$

Die maximale Spannung wird normalerweise vom Stabilitätsfenster des Elektrolyten bestimmt, das vom niedrigsten stabilen Potential $V_{\text{low}}^{\text{stable}}$ zum höchsten stabilen Potential $V_{\text{high}}^{\text{stable}}$ reicht. Allerdings können Verunreinigungen und funktionelle Gruppen am Kohlenstoff die Zersetzung des Elektrolyten katalysieren und $V_{\text{low}}^{\text{stable}}$ anheben oder $V_{\text{high}}^{\text{stable}}$ senken, wodurch die maximale Spannung der EDLC und ihre Energiedichte erniedrigt werden. In den Hintergrundinformationen (Figure S1) findet sich eine Diskussion von Möglichkeiten zur Maximierung der EDLC-Spannung.

4.1. Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Elektrode

Klassischerweise betrachtet man eine elektrische Helmholtz-Schicht aus solvatisierten Ionen, um den Mechanismus der Energiespeicherung zu verstehen. Eine häufige Annahme ist, dass solvatisierte Ionen nicht in die Poren eindringen können, wenn ihre Größe die der Poren übertrifft. Untersu-

chungen von über 30 verschiedenen porösen Kohlenstoffen im Elektrolyten KOH zeigten jedoch, dass die spezifische Oberfläche (SSA) des Kohlenstoffs keine eindeutige Korrelation mit der spezifischen Kapazität hat.^[172] Darüber hinaus fand man, dass mit größer werdender Oberfläche, einhergehend mit einer Vergrößerung der mittleren Porengröße, ebenfalls die spezifische Kapazität nicht steigt.^[172] Eine andere Studie untersuchte die Korrelation zwischen der N_2 -Adsorption und der Adsorption von positiven und negativen Ionen in sowohl wässrigen als auch organischen Elektrolyten.^[173] 2006 beobachteten zwei Forschungsgruppen^[174] eine beträchtliche Erhöhung der spezifischen Kapazität in kleinen Mikroporen. Es wurde gefunden, dass in solchen Mikroporen die Solvationshülle der Ionen stark verzerrt und teilweise abgespalten war.^[174a] Der daraus resultierende kleinere Abstand zwischen den Ionenzentren und den Porenwänden führt zu einer stark erhöhten Kapazität.^[174,175] Unterschreitet die Porengröße allerdings eine kritische Größe (die oftmals dem unsolvatisierten Zustand der Ionen entspricht), wird der Zugang der Ionen zu den Poren stark eingeschränkt,^[174a,176] und der Transport von Ionen innerhalb solcher Poren verlangsamt sich.

Eine neuere Studie offenbarte einen beträchtlichen Einfluss der Porengestalt auf den Ionen transport in Kohlenstoffnanoporen. Gewundene Poren führten zu einer deutlichen Verlangsamung.^[177] Messungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Cyclovoltammetrie zeigten, dass der Ionen transport in ausgerichteten Mikroporen um bis zu drei Größenordnungen schneller ist. Der positive Einfluss einer Benetzung der Kohlenstoffoberfläche mit dem Elektrolyten wurde in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert.^[178] Ein besseres Benetzungsverhalten erhöht normalerweise die Lade/Entlade-Geschwindigkeit und ermöglicht höhere spezifische Kapazitäten. Des Weiteren wurde postuliert, dass Defekte an der Kohlenstoffoberfläche mit der Solvathülle der Ionen wechselwirken und dadurch den mittleren Abstand zwischen der Kohlenstoffoberfläche und den Ionen verkleinern und die spezifische Kapazität erhöhen.^[179]

4.2. Elektrodenmaterialien

Da wir Kondensator-artige Energiespeicher von den Batteriesystemen abgrenzen wollen, die in anderen Abschnitten dieses Aufsatzes diskutiert wurden, konzentrieren wir hier unsere Diskussion auf Systeme mit reinen Kohlenstoffelektroden, die in erster Linie einem nicht-faradayschen Speichermechanismus unterliegen. Verschiedene Arten von Kohlenstoffmaterialien mit großer Oberfläche, hoher elektrischer Leitfähigkeit und einer Bandbreite von Formen, Größen und Porengrößenverteilungen wurden in industriellem Maßstab synthetisiert. Einige bekannte Beispiele solcher Kohlenstoffe sind: Aktivkohle, Carbid-abgeleiteter Kohlenstoff (CDC), Zeolith-templattierter Kohlenstoff (ZTC), Graphen, Kohlenstoffnanoröhren, ziebelförmiger Kohlenstoff (OLC) und Kohlenstoff-Aerogele (Abbildungen 20 und 21 sowie Tabelle 2). Allerdings beschränken wir unsere Diskussion auf jüngste Entwicklung bei Kohlenstoffnanoröhren und Graphen.

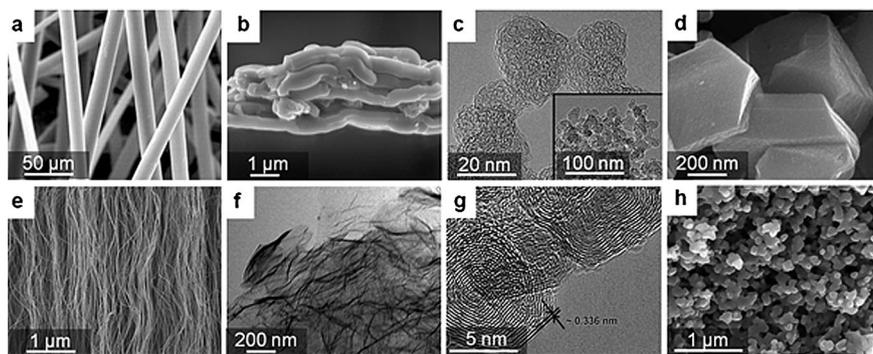


Abbildung 20. Elektronenmikroskopie großflächiger Kohlenstoffmaterialien: a) Rasterelektronenmikroskopie (SEM) von Aktivkohlefasern.^[180] b) SEM von templatierem Carbid-abgeleitetem Kohlenstoff.^[181] c) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von Carbid-abgeleiteten Kohlenstoff-Nanopartikeln.^[182] d) SEM von Zeolith-templatiertem Kohlenstoff.^[177] e) SEM von vertikal ausgerichteten MWCNTs.^[183] f) TEM von mehrlagigen Graphen-Flocken.^[184] g) TEM von zwiebel-förmigem Kohlenstoff.^[179b] h) SEM von Kohlenstoff-Aerogelpartikeln.^[185] Copyright American Chemical Society, Elsevier, The Electrochemical Society und Wiley-VCH.

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien, die in EDLCs eingesetzt wurden.

Elektrodenmaterial	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Kapazität in organischen und IL-Elektrolyten [Fg^{-1}]	Kapazität in wässrigen Elektrolyten [Fg^{-1}]
Aktivkohle (AC)	800–3500	50–300	50–300
Carbid-abgeleiteter Kohlenstoff (CDC)	600–2800	70–180	60–220
Zeolith-templatiertes Kohlenstoff (ZTC)	1000–3600	80–190	150–340
Kohlenstoff-nanoröhren (CNT)	400–1200	15–100	15–210
Graphen	300–3100	100–240	40–220
zwiebel-förmige Kohlenstoff (OLC)	400–650	20–60	15–50
Kohlenstoff-Aerogele	100–1000	7–80	20–190

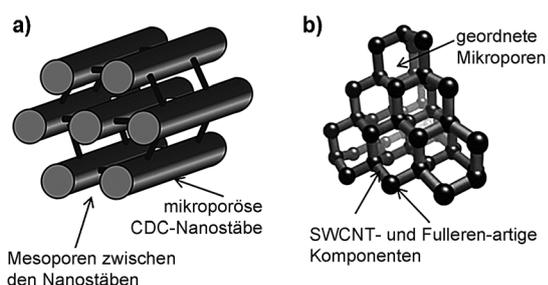


Abbildung 21. Schema der Porenstruktur zweier Klassen poröser Kohlenstoffe: a) Carbid-abgeleiteter Kohlenstoff^[181,186] und b) Zeolith-templatiertes Kohlenstoff.^[187] Copyright American Chemical Society, Elsevier und Wiley-VCH.

4.2.1. Kohlenstoffnanoröhren

CNTs (Abbildung 19e) haben relativ kleine Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen und niedrige Dichten (was zu entsprechend niedrigen volumetrischen Kapazitäten

führen kann). Die Herstellung massiver Elektroden aus CNTs ist mit konventionellen Verfahren typischerweise schwierig. CNT-Elektroden zeichnen sich durch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aus und verfügen über ein offenes Porensystem, das einen schnellen Ionentransport und entsprechend gute Kenndaten der EDLC ermöglicht. Eine der ersten Untersuchungen von CNT-basierten EDLC-Elektroden stammt aus dem Jahr 1997.^[188] In dieser Studie wurden mehrwandige CNTs (MWCNTs) mit einem mittleren Durchmesser von 8 nm in Salpetersäure behandelt und zu dünnen (25 μm) Elektroden verarbeitet. Bei Tests in konzentrierter H_2SO_4 (38 Gew.-%) als Elektrolyt zeigten die CNTs eine moderate spezifische Kapazität von 102 Fg^{-1} bei

einer hohen Arbeitsfrequenz von bis zu 100 Hz.^[188]

Einwandige CNTs (SWCNTs) haben höhere spezifische Oberflächen als MWCNTs, neigen aber zur Bildung von Bündeln und können außerdem halbleitende Röhren enthalten, was für EDLC-Anwendungen unerwünscht ist. Eine erste elektrochemische Studie von SWCNT-Bündeln mit 1.2–1.4 nm Durchmesser der einzelnen Röhren und 10 nm Bündeldurchmesser wurde im Jahr 2000 veröffentlicht.^[189] Die SWCNT-Bündel wurden zu einem Papier verarbeitet (Dichte $0.3\text{--}0.4 \text{ g cm}^{-3}$, Dicke 25–40 μm), bei dem die Nanoröhren durch bloße Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. BET-Oberflächen der Proben wurden nicht angegeben. In Drei-Elektroden-Zellen mit wässrigen Elektrolyten (1M NaCl, 7M H_2SO_4 oder 5M KOH) zeigten die meisten Papierproben Kapazitäten zwischen 19 und 26 Fg^{-1} bei Laufgeschwindigkeiten von bis zu 500 mVs^{-1} . Einige Proben zeigten Kapazitäten bis zu $30\text{--}41 \text{ Fg}^{-1}$ in 1M NaCl.^[189] Beim Erhöhen der Laufgeschwindigkeit von 5 auf 500 mVs^{-1} wurde nur ein geringer Kapazitätsrückgang beobachtet (weniger als 15 %),^[189] was für Hochleistungszellen charakteristisch ist. Breite pseudokapazitive Signale (Redoxsignale), wie sie in den meisten SWCNT-Elektroden aufgrund der Gegenwart sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen beobachtet werden, konnten durch Tempern des Materials bei 900°C in Ar eliminiert werden.^[189]

Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte auch das elektrochemische Verhalten von SWCNT-Papieren in wässrigen Lösungen (0.1M) von NaCl, CsCl, Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEAC), LiNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und Trimethylammoniumnitrat (TMAN) sowie in organischen Elektrolyten wie LiClO_4 und TBATFB in Acetonitril (AN).^[190] Während im TBATFB-basierten Elektrolyten keine wohldefinierten faradayschen Signale beobachtet wurden, zeigte ein LiClO_4 -basierter Elektrolyt interessanterweise klare Reduktions- und Oxidationspeaks.^[190] Kapazitäten ähnlich wie in Lit.^[189] wurden erzielt. Diese Studie war auch eine der ersten, die eine elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM) verwendete, um Masseänderungen der Elektrode

beim Ladevorgang zu messen. Masseänderungen von bis zu 1% wurden in wässrigen Elektrolyten und in einem TEATFB-basierten organischen Elektrolyten gemessen, während in einem LiClO_4 -basierten organischen Elektrolyten bis zu 4% gemessen wurden.^[190] Ionische Flüssigkeiten auf der Basis verschiedener Anionen (Bis(trifluormethansulfonyl)amid (BFSA), Dicyanamid (DCA), Hexafluorophosphat (HFP) und *p*-Toluolsulfonat (PTS)) wurden ebenfalls als Elektrolyte untersucht, und die SWCNT-Papiere zeigten Kapazitäten von 14 bis 24 F g^{-1} , bei einem sehr großen Stabilitätsfenster von bis zu 5.5 V.^[191]

In einer Studie von 2002 wurden MWCNTs untersucht, die direkt auf leitfähiger Graphitfolie gezüchtet wurden. Unausgerichtete MWCNTs mit einem Durchmesser von 50 nm zeigten eine ungewöhnlich hohe spezifische Kapazität von $116\text{--}153 \text{ F g}^{-1}$ in 1M wässriger H_2SO_4 und von bis zu $13\text{--}79 \text{ F g}^{-1}$ in 0.1M LiClO_4 -basiertem organischem Elektrolyten (Laufgeschwindigkeiten $100\text{--}2 \text{ mV s}^{-1}$).^[192] Es wurden Invarianzen in der Kapazität und Masse der Graphitfolie nach dem CNT-Wachstum vermutet.^[192] Dank der Entwicklung von Methoden zur Bildung von CNTs auf Metallsubstraten (z.B. Inconel-Legierung) konnten verbesserte Kontaktwiderstände zwischen Stromsammel und CNT und höhere Entladungsraten erzielt werden.^[193] Allerdings wurde in dieser Studie eine Kapazität von nur 18 F g^{-1} in 6M KOH als Elektrolyt gemessen.^[193] In einer anderen Studie zeigten vertikal ausgerichtete MWCNTs mit 0.15 mm Schichtdicke auf Inconel-Folie spezifische Kapazitäten von 83 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} und 47 F g^{-1} bei 1000 mV s^{-1} in einem organischen TEATFB-basierten Elektrolyten.^[194] Verschiedene MWCNT-Elektroden (darunter solche, die direkt auf Al-Folie erzeugt wurden) mit BET-Oberflächen zwischen 47 und $1064 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Dichten zwischen 0.1 und 0.9 g cm^{-3} wurden ebenfalls in einem TEATFB-Elektrolyten untersucht.^[195] Da die Kapazitäten relativ moderat waren ($8\text{--}16 \text{ F cm}^{-3}$, d.h. mehr als dreimal geringer als von kommerzieller Aktivkohle) schlossen die Autoren, dass diese Technologie für gewöhnliche EDLC-Anwendungen ungeeignet sein dürfte.^[195]

Ausgerichtete CNT-„Wälder“ (Abbildung 19e) zeigen höhere Lade/Entladeraten als unausgerichtete Schichten gleicher Dicke. Ursache hierfür ist die gerade Porenform der ausgerichteten Schichten mit einem entsprechend niedrigeren ionischen Widerstand. Allerdings haben frisch präparierte CNT-Wälder (ob ausgerichtet oder nicht) normalerweise sehr hohe Porositäten (bis zu 98% Porenvolumen pro Leervolumen), einhergehend mit sehr niedrigen volumetrischen Kapazitäten. Eine einfache Methode, um Elektroden mit deutlich höherer Dichte herzustellen, wurde 2006 vorgeschlagen.^[196] Ein ausgerichteter SWCNT-Wald (Röhrenlänge 0.1–1.5 mm, mittlerer Röhrendurchmesser 2.8 nm) wurde mit einer Flüssigkeit behandelt, die anschließend verdampft wurde. Diese Prozedur verursachte eine Verdichtung der Elektrode um das mehr als 20-fache (bis zu einem mittleren Abstand zwischen den Röhren von 0.9 nm). Ein sehr hoher Grad an Ausrichtung blieb bewahrt, ebenso wie die große BET-Oberfläche von $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[196] Die spezifische Kapazität der verdichteten SWCNT-Elektrode erreichte 80 F g^{-1} in TEATFB-basiertem organischem Elektrolyt.^[196]

Eine beträchtliche Verbesserung der Kapazität vertikal ausgerichteter MWCNTs wurde nach Plasmaaktivierung beobachtet.^[197] Ausgerichtete MWCNT-Elektroden mit ca. 50 nm Durchmesser wurden auf Ni-Substraten synthetisiert und in 6M KOH untersucht. Durch Ätzen mit Ammoniakplasma wurde die BET-Oberfläche von 9.6 auf $86.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vergrößert, und die spezifische Kapazität stieg von 37 auf 207 F g^{-1} .^[197] Diese Werte sind für die moderate Oberfläche dieser Proben ungewöhnlich hoch (bis zu $239 \mu\text{F cm}^{-2}$) und somit äußerst vielversprechend. Die physikalische Ursache der hohen Kapazitäten ist allerdings unklar. Über ungewöhnlich hohe spezifische Kapazitäten plasmaaktivierter MWCNTs wurde auch in einer anderen Studie berichtet.^[198] Die Anwendung eines Sauerstoffplasmas auf 0.1–0.2 mm hohe, vertikal ausgerichtete MWCNT-Elektroden (5–10 nm Durchmesser) führte zu einer Öffnung der CNT-Spitzen, einhergehend mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche auf $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sowie zu einer Erhöhung der Zahl an Defekten und funktionellen Gruppen an den Röhrenaußenwänden, was letztlich in einer außergewöhnlichen Kapazität ($> 400 \text{ F g}^{-1}$) in IL-Elektrolyten resultierte.^[198] Dieser Wert ist beträchtlich höher als bei ähnlichen vertikal ausgerichteten MWCNTs, die keiner Plasmabehandlung unterzogen wurden (27 F g^{-1} in ILS^[199] und $11\text{--}22 \text{ F g}^{-1}$ in 6M KOH^[200]). Leider können plasmaaktivierte Proben auch gewisse Nachteile haben, z.B. wenig stabile Lade/Entladezyklen und hohe Kriechströme. Studien in diese Richtung wurden aber in keiner der beiden Arbeiten beschrieben.^[197,198]

Bei der Methode des schichtweisen Aufbaus (LBL; layer-by-layer) von CNT-Strukturen wird ein Substrat abwechselnd in wässrige Lösungen funktionalisierter CNTs getaucht, die entweder kationische (z.B. CNT-NH_3^+) oder anionische Gruppen (z.B. CNT-COO^-) an ihrer Oberfläche tragen.^[201] Ultradünne ($< 1 \mu\text{m}$), aber dennoch freitragende Filme konnten durch Vernetzung von CNT-Doppelschichten bei Temperaturen von nur 150°C erhalten werden.^[201b] Die spezifische Kapazität von LBL-CNT-Filmen erreichte bis zu 160 F g^{-1} in 1M H_2SO_4 ,^[201b] wobei der pseudokapazitive Effekt der funktionellen Gruppen an den CNT-Oberflächen einen wichtigen Beitrag liefern könnte. Tatsächlich war nach 3-stündigem Erhitzen von LBL-CNTs in einer H_2 -Atmosphäre bei 300°C ein Teil der funktionellen Gruppen entfernt, und die spezifische Kapazität ging deutlich zurück (auf 60 F g^{-1}).^[201b]

Bindemittelfreie LBL-CNT-Filme (von bis zu 3 μm Dicke) wurden als positive Elektroden in Hybridsystemen aus Lithiumionenbatterie und Superkondensator untersucht.^[201a] Nach Wärmebehandlung im Vakuum bei 150°C und in H_2 bei 300°C zeigten die hergestellten LBL-CNT-Filme eine deutlich verbesserte elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität sowie eine ungewöhnlich hohe Dichte von 0.8 g cm^{-3} (ihre Porosität von 30% war beträchtlich kleiner als der theoretisch mögliche Wert für ungeordnete CNTs). Die Filme enthielten ungefähr 11 At.-% Sauerstoff und 4 At.-% Stickstoff.^[201a] Die durch die funktionellen Gruppen induzierte Pseudokapazität der LBL-CNT-Elektroden führte im Spannungsbereich zwischen 1.5 und 4.5 gegen Li/Li^+ zu einer ultrahohen Kapazität von 250 F g^{-1} in einer 1M Lösung von LiPF_6 in einem gemischten Carbonat-

Elektrolyten.^[201a] Nach Wärmebehandlung der LBL-CNT-Filme bei 500 °C zur Entfernung der funktionellen Gruppen sank die Kapazität auf 150 F g⁻¹. Dieser Wert ist aber immer noch höher als die Kapazitäten von CNT-COOH und CNT-NH₂ (beide < 100 F g⁻¹) und von reinen, mit 20 Gew.-% PVDF als Bindemittel versetzten CNTs (< 50 F g⁻¹). Die niedrige Kapazität der funktionalisierten CNTs wurde damit erklärt, dass das Bindemittel den Zugang von Li-Ionen zu den funktionellen Gruppen blockiert.^[201a] Es wurde gefunden, dass der LBL-CNT-Film Li bis zu einer gravimetrischen Kapazität von 200 mA h g⁻¹ speichert. Eine mit dem Film gefertigte Batteriezelle zeigte ultrahohe Leistungsdaten (100 kW kg_{CNT}⁻¹) und gute Zyklierbarkeit (mehrere tausend Zyklen).^[201a]

Eine andere Technik zur Herstellung dünner Filme, die deutlich schneller als die LBL-Methode ist, ist die elektrochemische Abscheidung (EP). Bei der EP-Technik verfährt man so, dass eine Suspension von (z. B. negativ) geladenen CNTs durch Anlegen einer entgegengesetzten (z. B. positiven) Spannung (meist 10–50 V) an einem metallischen Stromsammelr abgedepontiert wird.^[202] So erzeugte CNT-Filme zeigten eine moderate Kapazität (20 F g⁻¹ in 6 M KOH) bei einer Arbeitsfrequenz von über 1000 Hz und einer Leistung von über 20 kW kg⁻¹.^[202a]

Eine hoch konzentrierte (27 mg pro mL) kolloidale Suspension von MWCNTs in Dimethylformamid (DMF) ergab dünne, lokal ausgerichtete MWCNT-Schichten auf Ni-Folie.^[203] Die spezifische Kapazität der Elektroden war mäßig (20 F g⁻¹ in 6 M KOH), bei jedoch niedrigem Widerstand und sehr hoher Leistung (30 kW kg⁻¹).^[203]

4.2.2. Graphen

Eine der ersten Studien mit Graphenstrukturen (Abbildung 20 f) in verschiedenen Elektrolyten wurde 2008 veröffentlicht.^[204] Graphen, das durch thermische Exfoliation von Graphitoxid (GO) bei 1050 °C hergestellt wurde, wies eine BET-Oberfläche von 925 m² g⁻¹ auf. Die spezifische Kapazität der Graphenelektrode in 1 M H₂SO₄ (100–117 F g⁻¹ bei Laufgeschwindigkeiten von 1 bis 0.01 V s⁻¹) war höher als von OLCs (35 F g⁻¹), MWCNTs (8–14 F g⁻¹) und SWCNTs (50–70 F g⁻¹). In ionischen Flüssigkeiten wie *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfonyl)imid oder PYR₁₄-TFSI zeigte exfoliertes und reduziertes GO eine spezifische Kapazität von 75 F g⁻¹.^[204] Bei einer anderen Methode zur Synthese von Graphen wurden GO-Schichten in Wasser suspendiert und mit Hydrazinhydrat reduziert. Die erhaltenen Graphenstrukturen agglomerierten zu 15–20 µm großen Partikeln mit moderater BET-Oberfläche von 705 m² g⁻¹.^[205] Überraschenderweise zeigten Graphenpartikel hohe spezifische Kapazitäten von 100–135 F g⁻¹ in 5.5 M KOH und von bis zu 99 F g⁻¹ in einem organischen Elektrolyten mit 1 M TEABF₄.^[205] Obwohl sowohl die spezifische als auch die volumetrische Kapazität von Graphen deutlich kleiner ist als die von Aktivkohle, riefen beide Veröffentlichungen ein beträchtliches Interesse hervor und zogen zahlreiche Folgestudien nach sich. Um die Agglomeration der einzelnen Graphenschichten möglichst zu unterbinden, wurde eine Reduktion von GO durch Hydrazin in der Gasphase vorge-

schlagen.^[206] Mit diesem Verfahren hergestelltes Graphen wies eine deutlich verbesserte Kapazität von anfänglich 205 F g⁻¹ in 30 % KOH-Lösung auf (170 F g⁻¹ nach 1200 Zyklen), und dies trotz der kleinen gemessenen BET-Oberfläche von 320 m² g⁻¹.^[206] Ein anderer Ansatz zur Vermeidung der Graphenagglomeration, der zur Herstellung stabiler Graphenkolloide führte, ist die Reduktion von exfoliertem GO mit *p*-Phenylendiamin (PPD). Die Behandlung mit diesem Reagens resultierte in der Bildung von positiven Oberflächenladungen auf Graphenfragmenten durch Adsorption des Oxidationsprodukts von PPD.^[207] Durch elektrochemische Abscheidung von Graphen auf Ni wurden EDLC-Elektroden gewünschter Dicke mit spezifischen Kapazitäten von bis zu 164 F g⁻¹ in 6 M KOH hergestellt.^[207] Eine stabile wässrige Suspension von Graphen wurde auch durch nichtkovalente Funktionalisierung von Graphen mit 1-Pyren-carbonsäure (PCA) und nichtdestruktive π-π-Stapelung (aromatische Wechselwirkung) erhalten.^[208] Die COOH-Gruppe von PCA erhöht die Stabilität von Graphen in Wasser und ermöglicht die Bildung von EDLC-Elektroden mit Kapazitäten von 120 F g⁻¹.^[208] Ein Verkleinern der Graphenplättchen könnte ebenfalls deren Neigung zur Bildung von Agglomeraten minimieren. Exfoliation von oxidierten Nanofasern und anschließende Reduktion in Hydrazin führten zu Kapazitäten von 82–132 F g⁻¹ in 2 M H₂SO₄. Die Kapazität hing von der Größe der Graphensegmente ab, wobei der höchste Wert für die kleinsten Graphenplättchen mit Längenabmessungen von 170 nm und einer mittleren Dicke von 1 nm gemessen wurde.^[209]

Die elektrochemische In-situ-Reduktion von GO wurde 2009 als Methode zur Herstellung von Graphen vorgeschlagen. Das Verfahren beruht auf der graduellen Umwandlung von GO-Elektroden in Graphen-Elektroden beim cyclovoltammetrischen Durchfahren des Potentialbereichs –1 bis + 1 V gegen RHE (reversible Wasserstoffelektrode) in 0.1 M Na₂SO₄.^[210] Nach 2000 Zyklen zeigte die Elektrode eine eindrucksvolle spezifische Kapazität von 165 F g⁻¹.^[210] Das elektrochemische Verhalten von Graphen-Elektroden, die durch thermische Exfoliation von GO bei niedriger Temperatur (250–400 °C) in Luft hergestellt wurden – gefolgt von einer optionalen Carbonisierung bei höherer Temperatur (700–900 °C) in N₂ – wurde in 2 M KOH untersucht. Das so erzeugte funktionalisierte Graphen wies eine mittlere Porengröße von 17–20 nm und eine BET-Oberfläche von 329 bis 737 m² g⁻¹ auf und zeigte spezifische Kapazitäten von 221–233 F g⁻¹ (nicht-getemperte Proben) bzw. 95–114 F g⁻¹ (getemperte Proben).^[211] Trotz der verringerten spezifischen Kapazität führte das Tempern zu deutlich verbesserten Entladungsraten, bei bis zu 79 % Kapazitätsretention bei Erhöhen der Laufgeschwindigkeit von 5 auf 100 mV s⁻¹.^[211]

Die partielle Reduktion einer GO-Suspension durch Bromwasserstoffsäure führte zur Bildung von funktionalisiertem Graphen, das in einer symmetrischen Zwei-Elektroden-EDLC eine spezifische Kapazität von bis zu 129 F g⁻¹ bei 10 mV s⁻¹ in 1 M H₂SO₄ und ungefähr die Hälfte dieses Wertes in 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat (BMIHFP) zeigte.^[212] Messungen in einer Drei-Elektroden-Konfiguration ergaben Kapazitäten von bis zu 198 F g⁻¹ in CV-Messungen und bis zu 348 F g⁻¹ in galvanostatischen

Lade/Entlade-Messungen in 1 M H_2SO_4 .^[212] Warum mit diesen beiden Messmethoden deutlich unterschiedliche Werte erhalten wurden, wurde nicht diskutiert.^[212] Die partielle milde Reduktion einer GO-Suspension in Dimethylformamid (DMF) gelang auch einfach durch Erhitzen der Suspension auf 150 °C in einem Ölbad.^[213] Elektroden mit niedriger Dichte ($< 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$) zeigten eine spezifische Kapazität von ungefähr 180 F g^{-1} in CV-Messungen und von bis zu 276 F g^{-1} in galvanostatischen Lade/Entlade-Messungen in 1 M H_2SO_4 (beide Messungen in Drei-Elektroden-Konfiguration).^[213]

Vertikal ausgerichtete Graphenschichten, die durch plasmaverstärkte chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kohlenstoff hergestellt wurden, wurden als mögliche Hochleistungsmaterialien vorgeschlagen.^[206] Das Konzept wurde 2010 fortgeführt, indem Graphen-Nanoschichten mit Abmessungen unter $1 \mu\text{m}$ durch plasmaverstärkte CVD auf Ni-Substraten erzeugt wurden, die eine BET-Oberfläche von $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwiesen.^[214] Die Kapazität des aus diesen Graphen-Nanoschichten aufgebauten EDLC sank von 375 auf $140 \mu\text{F}$, wenn die Frequenz von 0.01 auf 10000 Hz erhöht wurde. Damit war es möglich, diesen EDLC zum Herausfiltern von Wechselströmen einer charakteristischen Frequenz von 120 Hz einzusetzen.^[214] In einem organischen Elektrolyten lag die Kapazität 50% höher als in einem wässrigen System, bei allerdings niedrigerer Frequenz.^[214] Das hergestellte Material zeigte Frequenzantworten vergleichbar mit den Werten elektrolytischer Al-Kondensatoren, bei zugleich hoher volumetrischer Kapazität und maximaler Betriebsspannung.^[214]

Die thermische Reduktion von GO (mit anfänglichem Schichtabstand von 0.6 nm) in Ar bei 200–1000 °C ergab ein graphitisches Material mit einer sehr kleinen BET-Oberfläche von $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Schichtabständen von 0.33–0.46 nm.^[215] Dieses partiell reduzierte GO-Material, das eine vernachlässigbar kleine Kapazität aufweist, wurde in einem klassischen TEATFB-Elektrolyten im Potentialfenster -2.1 bis $+1.6$ gegen die Kohlenstoffreferenzelektrode elektrochemisch aktiviert. Der Aktivierungsprozess führte zur Interkalation von Anionen und Kationen zwischen die Graphenschichten und bewirkte einen drastischen Anstieg der spezifischen Kapazität von bis zu 220 F g^{-1} .^[215] Weder die Porengröße noch die Dichte der aktivierten Probe wurden angegeben, man kann aber davon ausgehen, dass aufgrund der kleinen Porengröße, die gerade für die Aufnahme der Ionen reicht, die volumetrische Kapazität sehr hoch ist. Es ist umstritten, ob ein solches Material als „aktivierter Graphit“ oder „mehrlagiges Graphen“ bezeichnet werden sollte – ohne Frage ist es aber eines der vielversprechendsten Materialien für EDLCs, die bis heute vorgestellt wurden.

Zu den Einschränkungen der mesoporösen, funktionalisierten Graphen-Elektroden gehören die niedrige Dichte und dementsprechend niedrige volumetrische Kapazität sowie die zu erwartenden Leckströme und begrenzten Zykluslebensdauern. Probleme dieser Art wurden in der Vergangenheit jedoch oft ignoriert und in Veröffentlichungen selten thematisiert. Die meisten Kapazitätswerte, die in der Literatur für Graphen angegeben werden, stammen nicht aus symmetrischen Zwei-Elektroden-Messungen und überschätzen daher die realen Leistungsmerkmale. Ähnlich wie mit

CNTs und OLCs ist es auch für mesoporöses Graphen unwahrscheinlich, dass es die klassischen Aktivkohle-basierten EDLC-Elektroden ersetzen wird; eine Ausnahme dürften Bauelemente sein, die bei ultrahoher Frequenz betrieben werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt einen weltweiten Run auf sichere Lithiumionenbatterien mit hoher Energiedichte, die den Anforderungen des Transportsektors genügen sollen. Forschungsbemühungen in der Entwicklung von Kathodenmaterialien drehten sich vor allem um Lithium-reiche Übergangsmetalloxide mit hohem Nickelgehalt, die eine reversible Kapazität von über 200 mA h g^{-1} bereitstellen können. Ein Problem ist jedoch, dass naturgemäß instabile Ni^{3+} -Ionen an der Oberfläche leicht zu Ni^{2+} in Form von NiO reduziert werden und diese Reaktion mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Weitere Instabilitäten aufgrund der Bildung von Ni^{4+} bei allmählich steigenden Enladeendspannungen führen zu einer beträchtlichen O_2 -Entwicklung aus dem Kristallgitter der Elektrode bei erhöhten Temperaturen. Zur Überwindung dieses Problems wurde Ni durch elektrochemisch inaktives Mn ersetzt, allerdings erhöht sich mit steigendem Mn-Gehalt der Ladungstransferwiderstand, einhergehend mit einer Verringerung der Entladerate. Auf der anderen Seite bewirkt ein steigender Mn-Gehalt, dass die Struktur bei der elektrochemischen Zyklisierung eher intakt bleibt, vor allem auch bei hohen Temperaturen. In dieser Hinsicht könnte das Aufbringen einer Schutzschicht auf dem Kathodenmaterial oder die Anwendung von Kern-Schale-Methoden sowohl das Problem der Entladerate als auch der thermischen Instabilität delithierter Zustände lösen. Nanostrukturierte Si-basierte Kompositmaterialien versprechen deutlich bessere spezifische Kapazitäten als die konventionelle Graphitanode, ein Nachteil ist jedoch die beträchtliche Wärmeentwicklung nanoskaliger Si-Elektroden. Unserer Meinung nach bietet poröses Bulk-Si, das mit dem Kohlenstoff beschichtet ist, die beste Lösung, um die exotherme Reaktion mit dem Elektrolyten zu minimieren. Die Entwicklung einer robusten und thermisch stabilen Grenzfläche zwischen Festkörper und Elektrolyt ist entscheidend für die Sicherheit von Anodenmaterialien. Flammhemmende Lösungsmittel und unflüchtige ionische Flüssigkeiten wurden als thermisch hochstabile Elektrolytmaterialien für Batterien vorgeschlagen. Weitere aktuelle Forschungen befassen sich mit der Entwicklung von Hochspannungselektrolyten und neuartigen Elektrolytzusätzen zum Schutz der Kathode sowie mit Kohlenstoff- und Si-basierten Anodenmaterialien.

Alle bisherigen Befunde belegen, dass die Li-S-Batterie ein sehr vielversprechendes Energiespeichersystem ist, obwohl theoretische Kapazitäten bis heute nicht voll ausgeschöpft werden konnten. In den letzten Jahren sind verheißungsvolle Berichte erschienen, in denen Kapazitäten von 800 mA h g^{-1} über 100 Zyklen bei guten Entladeraten ($> C/5$), guter Kapazitätsretention und Coulomb-Effizienten von über 96% beschrieben wurden. Nanokompositelektroden, die durch kontrollierte Abscheidung von Schwefel in einem na-

noporösen Kohlenstoff erzeugt wurden, zeichneten sich durch hohe elektronische und ionische Leitfähigkeiten sowie eine hohe Adsorptionskapazität für Polysulfide aus. Ein Problem ist jedoch der Transfer von Polysulfiden in die Lösung (auch wenn dies ein langsamer Prozess ist), da sich hierdurch die Morphologie der aktiven Masse ändert und ein schlechterer Ladungstransfer resultiert. Dies macht multifunktionelle Materialien erforderlich, insbesondere mit Blick auf den porösen Kohlenstoff. Nanokomposite auf der Basis von funktionalisierten mesoporösen Kohlenstoffen und Graphen, gegebenenfalls in Verbindung mit einer Polymerbeschichtung, sind die vielversprechendsten Kandidaten als positive Elektroden in Li-S-Zellen. Im Verbund mit Fortschritten beim Design von Li-Anoden und des Elektrolyten bieten Nanokompositelektroden gute Aussichten für die Entwicklung von hoch effizienten und verlässlichen Energiespeichersystemen. Anzumerken ist, dass bereits erste Versuche unternommen wurden, poröse Kohlenstoff/Schwefel-Kathoden in Mg-S-Batterien einzusetzen.^[216] Dies könnte eine interessante neue Technologie sein, obwohl für solche Batterien bisher noch keine Zyklierung demonstriert wurde.

Li-O₂-Batterien werden in naher Zukunft intensiv erforscht werden, da sie die theoretisch höchsten spezifischen Energien erreichen und ein grundlegend anderes Batteriekonzept bieten. Wässrige Li-O₂-Batterien haben spezifische Herausforderungen, vor allem bezüglich der Stabilität und Sicherheit der Lithiumanode. Es besteht ein Bedarf an neuen Li⁺-leitenden Schutzmembranen, die dünner, besser leitfähig und stabiler sind und eine reversible Li-Plattierung ermöglichen. Die nichtwässrige Li-O₂-Batterie ist die aktuellste Entwicklung im Bereich der Energiespeichermaterialien, die in diesem Aufsatz diskutiert wird. In jüngster Zeit wurden beträchtliche Fortschritte erzielt, die ein besseres Verständnis der in einer solchen Zelle ablaufenden Prozesse bieten. Es hat sich gezeigt, dass organische Carbonat-Elektrolyte zu instabil für nichtwässrige Li-O₂-Batterien sind, und dass Ether zwar stabiler sind, aber keine ausreichende Zyklierung erlauben. Die Aufgabe besteht deshalb darin, ausreichend stabile, nichtflüchtige nichtwässrige Elektrolyte zu identifizieren. Einblicke in die Mechanismen der O₂-Reduktion und Li₂O₂-Oxidation werden den Weg zu einer gezielteren Steuerung der Reaktionskinetiken ebnet, um z. B. die Differenz zwischen Lade- und Entladespannung im Sinne einer besseren Energieeffizienz und Entladerate zu reduzieren. Weitere Studien sollten der Stabilisierung der Kathode und der Optimierung der Architektur der porösen Elektrode gelten. Auch die Sicherheit und Zyklenstabilität der Lithiumanode wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein, und vielleicht kommen ähnliche Strategien wie bei den wässrigen Systemen zur Anwendung.

Die rasante Entwicklung in den Materialwissenschaften und in der Elektrochemie nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien hat es ermöglicht, fortgeschrittene elektrochemische Kondensatoren mit stark verbesserten Leistungsmerkmalen herzustellen, die für eine ganze Reihe von Anwendungen geeignet sind. Diese neuen Generationen elektrochemischer Kondensatoren deckt fast das gesamte Eigenschaftsspektrum zwischen konventionellen Kondensatoren und elektrochemischen Batterien ab. An ihre schnellen La-

deraten (von 20 s bis hinab zu 0.01 s), langen Zykluslebensdauern (bis zu 1000000 Zyklen) und das breite Betriebstemperaturfenster (−70 bis über +100 °C) kommen auch Hochleistungsbatterien nicht heran. Die zukünftigen Aussichten und Vorteile der Verwendung von EDLCs werden weitere Forschungen in diesem Gebiet befeuern und neue Materialien für verbesserte elektrische Doppelschichtkondensatoren hervorbringen.

Diese Forschung wurde durch folgende Institutionen unterstützt: MKE (The Ministry of Knowledge Economy, Korea) im Rahmen des ITRC-Programms (Information Technology Research Center) unter Schirmherrschaft der NIPA (National IT Industry Promotion Agency) (NIPA-2011-CI090-1100-0002); Converging Research Center Program (2012K001251); Energy Efficiency & Resources Program des Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) (20118510010030). P.G.B. und S.A.F. danken dem EPSRC und SUPERGEN für finanzielle Unterstützung. Teile dieser Forschung wurden vom U.S. Department of Energy, Freedom-CAR and Vehicle Technologies Office unterstützt. Das Argonne National Laboratory untersteht der Schirmherrschaft des U.S. Department of Energy by UChicago Argonne, LLC, DE-AC02-06CHI1357.

Eingegangen am 21. Februar 2012,
veränderte Fassung am 18. Mai 2012
Online veröffentlicht am 10. September 2012

- [1] a) V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243–3262; b) G. Jeong, Y. U. Kim, H. Kim, Y. J. Kim, H. J. Sohn, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1986–2002; c) B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [3] J. B. Goodenough, H. D. Abruña, M. V. Buchanan, Basic Research Needs for Electric Energy Storage: Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage, U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Washington, DC, **2007**.
- [4] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2565–2575.
- [5] a) D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A912–A919; b) D. D. MacNeil, T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A663–A667; c) D. D. MacNeil, Z. H. Lu, Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J. Power Sources* **2002**, *108*, 8–14.
- [6] a) M. N. Richard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2068–2077; b) D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A21–A28; c) Z. H. Chen, Y. Qin, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A69–A72; d) Z. Chen, Y. Qini, Y. Ren, W. Lu, C. Orendorff, E. P. Roth, K. Amine, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4023–4030.
- [7] M. D. M. Dubarry, B. Y. Liaw, M. S. Chen, S. S. Chyan, K. C. Han, W. T. Sie, S. H. Wu, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3420–3425.
- [8] a) D. P. Abraham, J. L. Knuth, D. W. Dees, I. Bloom, J. P. Christophersen, *J. Power Sources* **2007**, *170*, 465–475; b) D. P. Abraham, E. M. Reynolds, P. L. Schultz, A. N. Jansen, D. W. Dees, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1610–A1616.
- [9] J. W. Jiang, H. Fortier, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A609–A613.

- [10] a) R. Yazami, Y. F. Reynier, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1217–1223; b) M. D. Levi, C. Wang, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A781–A790; c) Lit. [6c, 7].
- [11] a) K.-T. Lee, S. Jeong, J. Cho, *Acc. Chem. Res.* **2012**, DOI: 10.1021/ar200224h; b) S. Jeong, S. Park, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 821–828.
- [12] a) S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123–128; b) Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1184–A1189; c) P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147–152; d) B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–193; e) H. H. Yi, C. L. Hu, H. S. Fang, B. Yang, Y. C. Yao, W. H. Ma, Y. N. Dai, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4052–4057; f) M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [13] a) K. Ariyoshi, Y. Maeda, T. Kawai, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A281–A284; b) T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10179–10188; c) N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A314–A321; d) W. B. Luo, X. H. Li, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5065–5073; e) J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3413–3416; f) D. D. MacNeil, Z. Lu, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1332–A1336; g) Y. K. Sun, S. T. Myung, M. H. Kim, J. Prakash, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13411–13418; h) Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 320–324; i) C. S. Johnson, N. C. Li, C. Lefief, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6095–6106; j) M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3112–3125.
- [14] http://www.comsol.com/stories/kobelco_lithium_ion_batteries/full/.
- [15] <http://www.transportation.anl.gov/batteries/>.
- [16] a) B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3676–3682; b) M. G. Kim, H. J. Shin, J. H. Kim, S. H. Park, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1320–A1328.
- [17] Z. H. Chen, Y. K. Sun, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1818–A1822.
- [18] a) Z. H. Lu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A191–A194; b) E. Shinova, T. Mandzhukova, E. Grigorova, M. Hristov, R. Stoyanova, D. Nihtianova, E. Zhecheva, *Solid State Ionics* **2011**, *187*, 43–49.
- [19] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S. T. Myung, I. Nakai, S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4404–4419.
- [20] Y. Gao, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 3878–3883.
- [21] a) J. Bareño, C. H. Lei, J. G. Wen, S. H. Kang, I. Petrov, D. P. Abraham, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1122–1127; b) J. Bareño, M. Balasubramanian, S. H. Kang, J. G. Wen, C. H. Lei, S. V. Pol, I. Petrov, D. P. Abraham, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2039–2050.
- [22] Z. H. Lu, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A815–A822.
- [23] H. X. Deng, I. Belharouak, Y. K. Sun, K. Amine, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4510–4516.
- [24] a) Z. H. Chen, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A213–A216; b) Y. K. Sun, K. J. Hong, J. Prakash, K. Amine, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 344–348; c) Y. K. Sun, Y. S. Lee, M. Yoshio, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A99–A102; d) Z. H. Chen, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A221–A224; e) Z. H. Chen, Y. Qin, K. Amine, Y. K. Sun, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7606–7612; f) J. Cho, T. Kim, Y. Kim, B. Park, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A159–A161.
- [25] a) K. S. Lee, S. T. Myung, D. W. Kim, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6974–6977; b) H. B. Kim, B. C. Park, S. T. Myung, K. Amine, J. Prakash, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 347–350.
- [26] a) H. G. Song, J. Y. Kim, K. T. Kim, Y. J. Park, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6847–6855; b) Y. Jin, N. Li, C. H. Chen, S. Q. Wei, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A273–A276; c) H. Miyashiro, S. Seki, Y. Kobayashi, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1083–1086; d) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Takei, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1577–A1582.
- [27] a) J. Kim, M. Noh, J. Cho, H. Kim, K. B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1142–A1148; b) G. R. Hu, X. R. Deng, Z. D. Peng, K. Du, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2567–2573; c) B. Kim, C. Kim, T. G. Kim, D. Ahn, B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1773–A1777; d) S. E. Lee, E. Kim, J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A1–A4; e) X. L. Ma, C. W. Wang, X. Y. Han, J. T. Sun, *J. Alloys Compd.* **2008**, *453*, 352–355; f) S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvere, F. Bonhomme, P. Biegan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A1088–A1099; g) Y. Wu, A. V. Murugan, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A635–A641; h) J. Cho, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2807–2811; i) J. Cho, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 146–148; j) J. Cho, T. J. Kim, J. Kim, M. Noh, B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1899–A1904; k) J. Cho, J. G. Lee, B. Kim, T. G. Kim, J. Kim, B. Park, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4182–4187.
- [28] a) Y. K. Sun, S. T. Myung, M. H. Kim, J. H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A171–A174; b) Lit. [13g]; c) H. W. Chan, J. G. Duh, H. S. Sheu, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1533–A1538; d) Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park, K. Amine, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5159–5163; e) B. C. Park, H. J. Bang, K. Amine, E. Jung, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 658–662; f) K. VEDIAPPAN, C. W. Lee, *Phys. Scr.* **2010**, *T139*, 014040; g) Z. L. Yang, C. Cao, F. F. Liu, D. R. Chen, X. L. Jiao, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 678–683; h) M. Jo, Y. K. Lee, K. M. Kim, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A841–A845.
- [29] a) Y. K. Sun, D. H. Kim, H. G. Jung, S. T. Myung, K. Amine, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8621–8627; b) Y. K. Sun, D. H. Kim, C. S. Yoon, S. T. Myung, J. Prakash, K. Amine, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 485–491; c) Y. K. Sun, B. R. Lee, H. J. Noh, H. M. Wu, S. T. Myung, K. Amine, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10108–10112.
- [30] a) K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, *J. Power Sources* **2004**, *129*, 14–19; b) S. Lim, J. Cho, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1478–1481; c) J. Choa, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3577–3582.
- [31] a) N. Kumagai, S. Komaba, Y. Kataoka, M. Koyanagi, *Chem. Lett.* **2000**, 1154–1155; b) J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2257–2261.
- [32] H. Tsunekawa, S. Tanimoto, R. Marubayashi, M. Fujita, K. Kifune, M. Sano, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1326–A1331.
- [33] a) J. W. Song, C. C. Nguyen, H. Choi, K. H. Lee, K. H. Han, Y. J. Kim, S. Choy, S. W. Song, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A458–A464; b) Z. H. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1279–A1283; c) Z. H. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A316–A320.
- [34] a) G. B. Zhong, Y. Y. Wang, Z. C. Zhang, C. H. Chen, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6554–6561; b) Y. L. Ding, J. Xie, G. S. Cao, T. J. Zhu, H. M. Yu, X. B. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9821–9825.
- [35] a) Y. Bai, C. Wu, F. Wu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, *17*, S892–S896; b) H. B. Kang, S. T. Myung, K. Amine, S. M. Lee, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2023–2028; c) Lit. [30b]; d) H. Sahan, H. Goktepe, S. Patat, A. Ulgen, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1437–1444; e) T. F. Yi, J. Shu, Y. R. Zhu, A. N. Zhou, R. S. Zhu, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 91–94.
- [36] a) K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, S. H. Kang, I. Bloom, D. Vissers, G. Henriksen, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 111–115;

- b) Y. X. Guo, Z. G. Yin, Z. Y. Tao, X. H. Li, Z. X. Wang, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 513–516; c) I. B. Stojković, N. D. Cvjetanin, S. V. Mentus, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 371–373; d) S. Komaba, T. Itabashi, T. Ohtsuka, H. Groult, N. Kumagai, B. Kaplan, H. Yashiro, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A937–A946; e) S. Komaba, T. Ohtsuka, B. Kaplan, T. Itabashi, N. Kumagai, H. Groult, *Chem. Lett.* **2002**, 1236–1237.
- [37] a) Y. Y. Sun, Y. F. Yang, X. C. Zhao, H. X. Shao, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5934–5939; b) H. M. Wu, I. Belharouak, A. Abouimrane, Y. K. Sun, K. Amine, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2909–2913; c) Ref. [28h].
- [38] a) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194; b) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609–1613; c) L. X. Yuan, Z. H. Wang, W. X. Zhang, X. L. Hu, J. T. Chen, Y. H. Huang, J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 269–284.
- [39] a) K. F. Hsu, S. Y. Tsay, B. J. Hwang, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2690–2695; b) P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 4205–4211.
- [40] C. M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane, F. Gendron, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 063511.
- [41] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, Julien, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2595–2602.
- [42] Y. S. Park, H. J. Bang, S. M. Oh, Y. K. Sun, S. M. Lee, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 553–557.
- [43] a) D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A30–A32; b) H. Yoo, M. Jo, B. Kim, H. Kim, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 347–351; c) S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 427–430; d) M. M. Doeff, J. J. Chen, T. E. Conry, R. G. Wang, J. Wilcox, A. Aumentado, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1460–1468; e) A. S. Zimmermann, B. B. Van Aken, H. Schmid, J. P. Rivera, J. Li, D. Vaknin, M. Fiebig, *Eur. Phys. J. B* **2009**, *71*, 355–360; f) W. Tian, J. Y. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 184429; g) J. Y. Li, W. Tian, Y. Chen, J. L. Zarestky, J. W. Lynn, D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 144410; h) W. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, C. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 242505.
- [44] a) R. Imhof, P. Novak, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1081–1087; b) K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.
- [45] a) Y. Qin, Z. H. Chen, H. S. Lee, X. Q. Yang, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15202–15206; b) Z. H. Chen, K. Amine, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 703–707; c) Z. H. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A672–A676; d) Z. H. Chen, J. Liu, K. Amine, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3267–3270; e) Z. H. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1221–A1225; f) L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, X. J. Huang, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 2296–2299; g) M. Herstedt, M. Stjernedahl, T. Gustafsson, K. Edstrom, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 467–472.
- [46] H. S. Lee, Z. F. Ma, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1429–A1435.
- [47] Lit. [36d].
- [48] L. El Ouatani, R. Dedryvere, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A468–A477.
- [49] a) Y. B. Fu, C. Chen, C. C. Qiu, X. H. Ma, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 2597–2603; b) J. Li, W. H. Yao, Y. S. Meng, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12550–12556.
- [50] a) C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A721–A728; b) W. Q. Lu, Z. H. Chen, H. Joachin, J. Prakash, J. Liu, K. Amine, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1074–1079; c) K. Xu, S. S. Zhang, T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A365–A368; d) Z. H. Chen, W. Q. Lu, J. Liu, K. Amine, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3322–3326.
- [51] a) J. Liu, Z. H. Chen, S. Busking, K. Amine, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 475–479; b) Z. H. Chen, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A45–A47.
- [52] Y. Qin, Z. H. Chen, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A11–A14.
- [53] a) L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457–A1464; b) L. Y. Beaulieu, A. D. Rutenberg, J. R. Dahn, *Microsc. Microanal.* **2002**, *8*, 422–428; c) M. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu, J. Cho, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9821–9824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9647–9650.
- [54] a) K. T. Lee, J. Cho, *Nano Today* **2011**, *6*, 28–41; b) N.-S. Choi, Y. Yao, Y. Cui, J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9825–9840; c) M. K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, M. Liu, *Mater. Sci. Eng. R* **2011**, *72*, 203–252; d) C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3115–3141; e) B. M. Bang, H. Kim, H. K. Song, J. Cho, S. Park, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5013–5019; f) J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4009–4014; g) J.-I. L. H. Yoo, H. Kim, J.-P. Lee, J. Cho, S. Park, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4324–4328.
- [55] a) H. Kim, M. Seo, M.-H. Park, J. Cho, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2192–2195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2146–2149; b) H. Jia, P. Gao, J. Yang, J. Wang, Y. Nuli, Z. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1036–1039; c) U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003–1039; d) M. G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 14971514; e) A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 353–358; f) J. R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 56–72.
- [56] R. Nagai, F. Kita, M. Yamada, H. Katayama, *Hitachi Rev.* **2011**, *60*, 28–32.
- [57] a) M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, M. Shirakata, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2089–A2091; b) Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A26–A30; c) H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A798–A801; d) N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S. S. Kim, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1254–1259.
- [58] a) H. M. Xiong, Z. D. Wang, D. P. Xie, L. Cheng, Y. Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1345–1349; b) R. Ulrich, J. W. Zwanziger, S. M. De Paul, A. Reiche, H. Leuninger, H. W. Spiess, U. Wiesner, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1134–1137; c) F. Kaneko, S. Wada, M. Nakayama, M. Wakihara, J. Koki, S. Kuroki, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 918–925.
- [59] a) Z. H. Chen, L. Z. Zhang, R. West, K. Amine, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3262–3266; b) Y. F. Zhou, S. Xie, X. W. Ge, C. H. Chen, K. Amine, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 1119–1125.
- [60] a) Y. E. Hyung, D. R. Vissers, K. Amine, *J. Power Sources* **2003**, *119*, 383–387; b) T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A707–A712; c) S. Dalavi, M. Q. Xu, B. Ravdel, L. Zhou, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1113–A1120; d) D. H. Doughty, E. P. Roth, C. C. Crafts, G. Nagasubramanian, G. Henriksen, K. Amine, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 116–120.
- [61] a) M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1489–A1498; b) K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A622–A626; c) X. M. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1058–A1065; d) X. M. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1066–A1071.
- [62] I. A. Profatlova, N. S. Choi, S. W. Roh, S. S. Kim, *J. Power Sources* **2009**, *192*, 636–643.
- [63] Lit. [44a].

- [64] a) Y. Qin, Z. H. Chen, H. S. Lee, X. Q. Yang, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15202–15206; b) Lit. [45b]; c) Lit. [45d]; d) Lit. [45e]; e) Lit. [46]; f) Lit. [45f].
- [65] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208–L210.
- [66] Lit. [48].
- [67] C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *157*, A721–A728.
- [68] Lit. [51].
- [69] a) W. K. Behl, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2305–2310; b) W. K. Behl, D. T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 16–21; c) W. K. Behl, D. T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 21–25.
- [70] M. Adachi, K. Tanaka, K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1256–1261.
- [71] J. Chen, C. Buhrmester, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A59–A62.
- [72] a) Z. Chen, J. Liu, A. N. Jansen, G. GirishKumar, B. Casteel, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A39–A42; b) W. Weng, Z. C. Zhang, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Amine, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1530–1536; c) Z. C. Zhang, L. Zhang, J. A. Schlueter, P. C. Redfern, L. Curtiss, K. Amine, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4957–4962; d) L. Zhang, Z. C. Zhang, H. M. Wu, K. Amine, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2858–2862; e) C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. C. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288–A294; f) C. Buhrmester, L. M. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1800–A1804; g) L. M. Moshurchak, C. Buhrmester, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A129–A131; h) L. M. Moshurchak, W. M. Lamanna, M. Bulinski, R. L. Wang, R. R. Garsuch, J. W. Jiang, D. Magnuson, M. Triemert, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A309–A312.
- [73] J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. M. Moshurchak, M. D. Fleischauer, C. Buhrmester, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1283–A1289.
- [74] J. W. Hastie, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1973**, *77*, 733–754.
- [75] a) E. Markevich, V. Baranchugov, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1331–1334; b) V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 796–800.
- [76] H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1021–1026.
- [77] a) M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580; b) H. Ohno, K. Fukumoto, *Electrochimistry* **2008**, *76*, 16–23; c) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; d) Y. Y. Lu, S. S. Moganty, J. L. Schaefer, L. A. Archer, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4066–4072; e) S. S. Moganty, N. Jayaprakash, J. L. Nugent, J. Shen, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9344–9347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9158–9161; f) Lit. [77d]; g) A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- [78] a) D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1205–A1210; b) Y. Baba, S. Okada, J. Yamaki, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 311–316; c) Y. A. Mariko Hori, Manyi Jin, Seiji Maeda, Seiichirou Hayakawa, *The 49th Battery Symposium in Japan* **2008**.
- [79] a) R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, V. Armel, D. R. MacFarlane, V. P. Sridhar, *Chem. Commun.* **2009**, 6297–6299; b) J. H. Huang, A. F. Hollenkamp, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21840–21847.
- [80] L. Larush, V. Borgel, E. Markevich, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 217–223.
- [81] Lit. [62].
- [82] a) E. Markevich, V. Baranchugov, G. Salitra, D. Aurbach, M. A. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A132–A137; b) E. Markevich, R. Sharabi, V. Borgel, H. Gottlieb, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2687–2696.
- [83] M. Holzapfel, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F. Krumeich, A. Wursig, H. Buqa, P. Novak, *Carbon* **2005**, *43*, 1488–1498.
- [84] N. S. Choi, Y. Lee, S. S. Kim, S. C. Shin, Y. M. Kang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2368–2371.
- [85] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 766–769.
- [86] a) T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393; b) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496–499.
- [87] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada, M. Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A577–A578.
- [88] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821–9826.
- [89] A. M. Kellas, *J. Chem. Soc. Trans.* **1918**, *113*, 903–922.
- [90] J. U. D. Herbert, US Patent 3043896, **1962**.
- [91] K. M. Abraham, R. D. Rauh, S. B. Brummer, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 501–507.
- [92] D. Peramunage, S. Licht, *Science* **1993**, *261*, 1029–1032.
- [93] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1985**, pp. 3–5.
- [94] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1761–1766.
- [95] a) H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281–287; b) J. I. Yamaki, S. I. Tobishima, Y. Sakurai, K. I. Saito, K. Hayashi, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 135–140.
- [96] a) B. M. L. Rao, J. A. Shropshire, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 942–945; b) Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A306–A311.
- [97] M.-Y. Chu, US Patent 5686201, **1997**.
- [98] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969–A1976.
- [99] a) S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S. W. Kim, E. Y. Chin, H. T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A800–A805; b) B. H. Jeon, J. H. Yeon, K. M. Kim, I. J. Chung, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 89–97.
- [100] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 269–271.
- [101] Y. J. Choi, Y. D. Chung, C. Y. Baek, K. W. Kim, H. J. Ahn, J. H. Ahn, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 548–552.
- [102] L. Ji, M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 5053–5059.
- [103] J. J. Niu, J. N. Wang, Y. Jiang, L. F. Su, J. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 1–5.
- [104] J. C. Guo, Y. H. Xu, C. S. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288–4294.
- [105] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [106] Lit. [102].
- [107] a) Y. L. Cao, X. L. Li, I. A. Aksay, J. Lemmon, Z. M. Nie, Z. G. Yang, J. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7660–7665; b) H. L. Wang, Y. Yang, Y. Y. Liang, J. T. Robinson, Y. G. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. J. Dai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644–2647; c) L. W. Ji, M. M. Rao, H. M. Zheng, L. Zhang, Y. C. Li, W. H. Duan, J. H. Guo, E. J. Cairns, Y. G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522–18525; d) S. Evers, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1233–1235.
- [108] C. Lai, X. P. Gao, B. Zhang, T. Y. Yan, Z. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4712–4716.
- [109] C. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724–4730.

- [110] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [111] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6026–6030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904–5908.
- [112] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531–1537.
- [113] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 523–527.
- [114] Y. V. Mikhaylik, US Patent 7354680, **2008**.
- [115] V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, S. E. Mochalov, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1478–1482.
- [116] C. Barchasz, J. C. Lepretre, F. Alloin, S. Patoux, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 322–330.
- [117] L. C. De Jonghe, S. J. Visco, US Patent 4917974, **1990**.
- [118] Y. M. Lee, N.-S. Choi, J. H. Park, J.-K. Park, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 964–972.
- [119] Y. V. Mikhaylic, US Patent 5314765, **2008**.
- [120] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694–A702.
- [121] J. B. Bates, US Patent 5314765, **1994**.
- [122] S. J. Visco, M.-Y. Chu, US Patent 6025094, **2000**.
- [123] S. J. Visco, F.-Y. Tsang, US Patent 6214061, **2001**.
- [124] a) S. J. Visco, Y. S. Nimmon, B. D. Katz, US Patent 7282302, **2007**; b) Y. S. Nimmon, M.-Y. Chu, S. J. Visco, US Patent 6955866 B6955862, **2005**.
- [125] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881–3886.
- [126] a) J. H. Shin, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 537–545; b) E. J. C. J. H. Shin, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A368–A373.
- [127] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 610–614.
- [128] a) J.-P. M. R. Mercier, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 663; b) M. R. A. Pradel, *Solid State Ionics* **1986**, *18–19*, 351.
- [129] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 701–705.
- [130] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi, *J. Power Sources* **2008**, *182*, 621–625.
- [131] a) M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6055–6059; b) A. Hayashi, K. Minami, S. Ujjiie, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 2670–2673.
- [132] N. D. Arabinda, Needham, B. Per, M. Andover, US Patent 3806369, **1974**.
- [133] Y.-G. Ryu, J. Y. Kim, S. M. Lee, 204th Meeting of The Electrochemical Society, Abs. 398. Florida, USA, **2003**.
- [134] K. M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5.
- [135] a) S. J. Visco, B. D. Katz, Y. S. Nimmon, L. C. De Jonghe, PolyPlus Battery Company (Berkeley, CA, US), United States Patent, US20070117007, **2007**; b) P. Stevens, G. Toussaint, G. Caillon, P. Viaud, P. Vinatier, C. Cantau, O. Fichet, C. Sarrazin, M. Mallouki, *ECS Trans.* **2010**, *28*, 1–12.
- [136] a) Z. Peng, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D. Graham, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6475–6479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6351–6355; b) C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20127–20134; c) C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178–9186.
- [137] M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1998**, *9*, 1510.
- [138] a) Y. Wang, H. Zhou, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 358–361; b) T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sannes, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1661–1663.
- [139] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, **2002**.
- [140] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sannes, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A214–A218.
- [141] J. P. Zheng, P. Andrei, M. Hendrickson, E. J. Plichta, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A43–A46.
- [142] a) A. Nyttén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 156–160; b) J. B. Goodenough, Y. Kim, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6688–6694.
- [143] a) D. Wang, J. Xiao, W. Xu, J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A760–A764; b) J. Zhang, W. Xu, W. Liu, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7438–7444.
- [144] a) P. Andrei, J. P. Zheng, M. Hendrickson, E. J. Plichta, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1287–A1295; b) P. Albertus, G. Girishkumar, B. McCloskey, R. S. Sanchez-Carrera, B. Kozinsky, J. Christensen, A. C. Luntz, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A343–A351.
- [145] a) Y.-C. Lu, D. G. Kwabi, K. P. C. Yao, J. R. Harding, J. Zhou, L. Zuin, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2999–3007; b) R. R. Mitchell, B. M. Gallant, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2952–2958.
- [146] a) M. Mirzaei, P. J. Hall, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7444–7451; b) J. Xiao, D. Wang, W. Xu, D. Wang, R. E. Williford, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A487–A492; c) A. Doble, C. Morein, K. M. Abraham, *ECS Meeting Abstracts* **2006**, *502*, 823.
- [147] a) F. Bardé, P. G. Bruce, S. A. Freunberger, Y. Chen, L. J. Hardwick, Toyota Motor Europe, University of St. Andrews Japan, **2011**; b) F. Bardé, P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick *Vol. PCT/IP2010/059494*, Toyota Motor Europe, University of St. Andrews Japan, **2010**; c) Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170–12171.
- [148] a) Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A69–A72; b) Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, E. Crumlin, J. R. McGuire, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1016–A1025; c) A. Débart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1177–1182; d) A. Débart, A. Paterson, J. Bao, P. Bruce, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4597–4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4521–4524; e) Lit. [86a]; f) V. Giordani, S. A. Freunberger, P. G. Bruce, J.-M. Tarascon, D. Larcher, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A180–A183; g) Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19048–19051.
- [149] S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047.
- [150] C. O. Laoire, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A302–A308.
- [151] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 31–50.
- [152] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby, A. C. Luntz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18038.
- [153] a) D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 225–244; b) F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, *Electrochemistry* **2010**, *78*, 403–405; c) S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Z. Peng, V. Giordani, Y. Chen, P. Maire, P. Novák, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce in *IMLB 2010—The 15th International Meeting on Lithium Batteries*, Montreal, Canada, June 27–July 2, **2010**; d) W. Xu, V. V. Viswanathan, D. Wang, S. A. Towner, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3894–3899; e) B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1161–1166; f) V. S. Bryantsev, M. Blanco, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 379–383.

- [154] Z. Zhang, J. Lu, R. S. Assary, P. Du, H.-H. Wang, Y.-K. Sun, Y. Qin, K. C. Lau, J. Greeley, P. C. Redfern, H. Iddir, L. A. Curtiss, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25535–25542.
- [155] S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8768–8772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8609–8613.
- [156] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, F. Bardé, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952–7957.
- [157] a) V. S. Bryantsev, M. Blanco, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 379–383; b) V. S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison, G. V. Chase, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12399–12409; c) R. S. Assary, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, Z. Zhang, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12216–12223.
- [158] C. J. Allen, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2420–2424.
- [159] J. Hassoun, F. Croce, M. Armand, B. Scrosati, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3055–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2999–3002.
- [160] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A50–A54.
- [161] S. S. Zhang, D. Foster, J. Read, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3684–3688.
- [162] a) S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 371–377; b) N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1392–1397.
- [163] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2421–2424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2371–2374.
- [164] P. He, Y. Wang, H. Zhou, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1686–1689.
- [165] Y. Mao, Q. Kong, B. Guo, X. Fang, X. Guo, L. Shen, M. Armand, Z. Wang, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3442–3447.
- [166] a) E. Yoo, H. Zhou, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3020–3026; b) E. Yoo, J. Nakamura, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6928–6932.
- [167] a) <http://www.ohara-inc.co.jp>; b) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [168] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors, Vol. 1*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [169] a) A. Frumkin, S. Reichstein, R. Kulvarskaja, *Kolloid-Z.* **1926**, *40*, 9–11; b) A. Frumkin, *Z. Phys.* **1926**, *35*, 792–802; c) B. E. Conway, E. Gileadi, M. Dzięciuch, *J. Electrochem. Soc.* **1963**, *110*, C68–C68.
- [170] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539–1548.
- [171] J. P. Zheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 359–361.
- [172] H. Shi, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1633.
- [173] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2486–2493.
- [174] a) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763; b) E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498–2507.
- [175] a) G. Feng, R. Qiao, J. S. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2382–2390; b) J. S. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 530–534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 520–524.
- [176] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 765–772.
- [177] A. Kajdos, A. Kvit, F. Jones, J. Jagiello, G. Yushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3252.
- [178] a) A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11–27; b) S. J. Kim, S. W. Hwang, S. H. Hyun, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 725–731; c) S. W. Hwang, S. H. Hyun, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *347*, 238–245; d) I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, J. F. Fauvarque, *J. Power Sources* **1999**, *79*, 238–241.
- [179] a) K. G. Gallagher, G. Yushin, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B820–B830; b) C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Carbon* **2007**, *45*, 2511–2518.
- [180] R. Xue, J. W. Yan, X. X. Liu, Y. Tian, B. L. Yi, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1357–1366.
- [181] M. Rose, Y. Korenblit, E. Kockrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, *Small* **2011**, *7*, 1108–1117.
- [182] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A531–A536.
- [183] K. Evanoff, J. Khan, A. A. Balandin, A. Magasinski, W. J. Ready, T. F. Fuller, G. Yushin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 533–537.
- [184] K. Evanoff, A. Magasinski, J. Yang, G. Yushin, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 495–498.
- [185] C. Moreno-Castilla, M. B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marin, Z. Zapata-Benabithé, *Carbon* **2011**, *49*, 3808–3819.
- [186] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1337–1344.
- [187] H. Nishihara, Q. H. Yang, P. X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascon, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, *Carbon* **2009**, *47*, 1220–1230.
- [188] C. M. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1480–1482.
- [189] J. N. Barisci, G. G. Wallace, R. H. Baughman, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *488*, 92–98.
- [190] J. N. Barisci, G. G. Wallace, R. H. Baughman, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4580–4583.
- [191] J. N. Barisci, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, R. H. Baughman, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 22–27.
- [192] J. H. Chen, W. Z. Li, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Carbon* **2002**, *40*, 1193–1197.
- [193] S. Talapatra, S. Kar, S. K. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. M. Shaijumon, S. Kaur, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 112–116.
- [194] L. J. Gao, A. P. Peng, Z. Y. Wang, H. Zhang, Z. J. Shi, Z. N. Gu, G. P. Cao, B. Z. Ding, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 380–383.
- [195] C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *J. Power Sources* **2003**, *124*, 321–329.
- [196] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987–994.
- [197] B. J. Yoon, S. H. Jeong, K. H. Lee, H. S. Kim, C. G. Park, J. H. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 170–174.
- [198] W. Lu, L. T. Qu, K. Henry, L. M. Dai, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1270–1277.
- [199] H. Zhang, G. P. Cao, Y. S. Yang, Z. N. Gu, *Carbon* **2008**, *46*, 30–34.
- [200] R. Shah, X. F. Zhang, S. Talapatra, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 395202.
- [201] a) S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B.-S. Kim, P. T. Hammond, Y. Shao-Horn, *Nat. Nano* **2010**, *5*, 531–537; b) S. W. Lee, B. S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn, P. T. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 671–679.
- [202] a) C. S. Du, N. Pan, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5314–5318; b) C. S. Du, N. Pan, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1487–1494.
- [203] C. S. Du, J. Yeh, N. Pan, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 350–353.
- [204] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 9–13.
- [205] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- [206] Y. Wang, Z. Q. Shi, Y. Huang, Y. F. Ma, C. Y. Wang, M. M. Chen, Y. S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13103–13107.
- [207] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. W. Ma, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3031–3035.
- [208] T. Thomborg, A. Janes, E. Lust, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3138–3143.

- [209] J. Sato, Y. Takasu, K. Fukuda, W. Sugimoto, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 44–45.
- [210] Y. Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. M. Wang, Y. H. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 743–748.
- [211] Q. L. Du, M. B. Zheng, L. F. Zhang, Y. W. Wang, J. H. Chen, L. P. Xue, W. J. Dai, G. B. Ji, J. M. Cao, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3897–3903.
- [212] Lit. [136a].
- [213] Z. Y. Lin, Y. Liu, Y. G. Yao, O. J. Hildreth, Z. Li, K. Moon, C. P. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7120–7125.
- [214] J. R. Miller, R. A. Outlaw, B. C. Holloway, *Science* **2010**, 329, 1637–1639.
- [215] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kotz, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 90–92.
- [216] H. S. Kim, T. S. Arthur, G. D. Allred, J. Zajicek, J. G. Newman, A. E. Rodnyansky, A. G. Oliver, W. C. Boggess, J. Muldoon, *Nature Commun.* **2011**, 2, 427.
-