

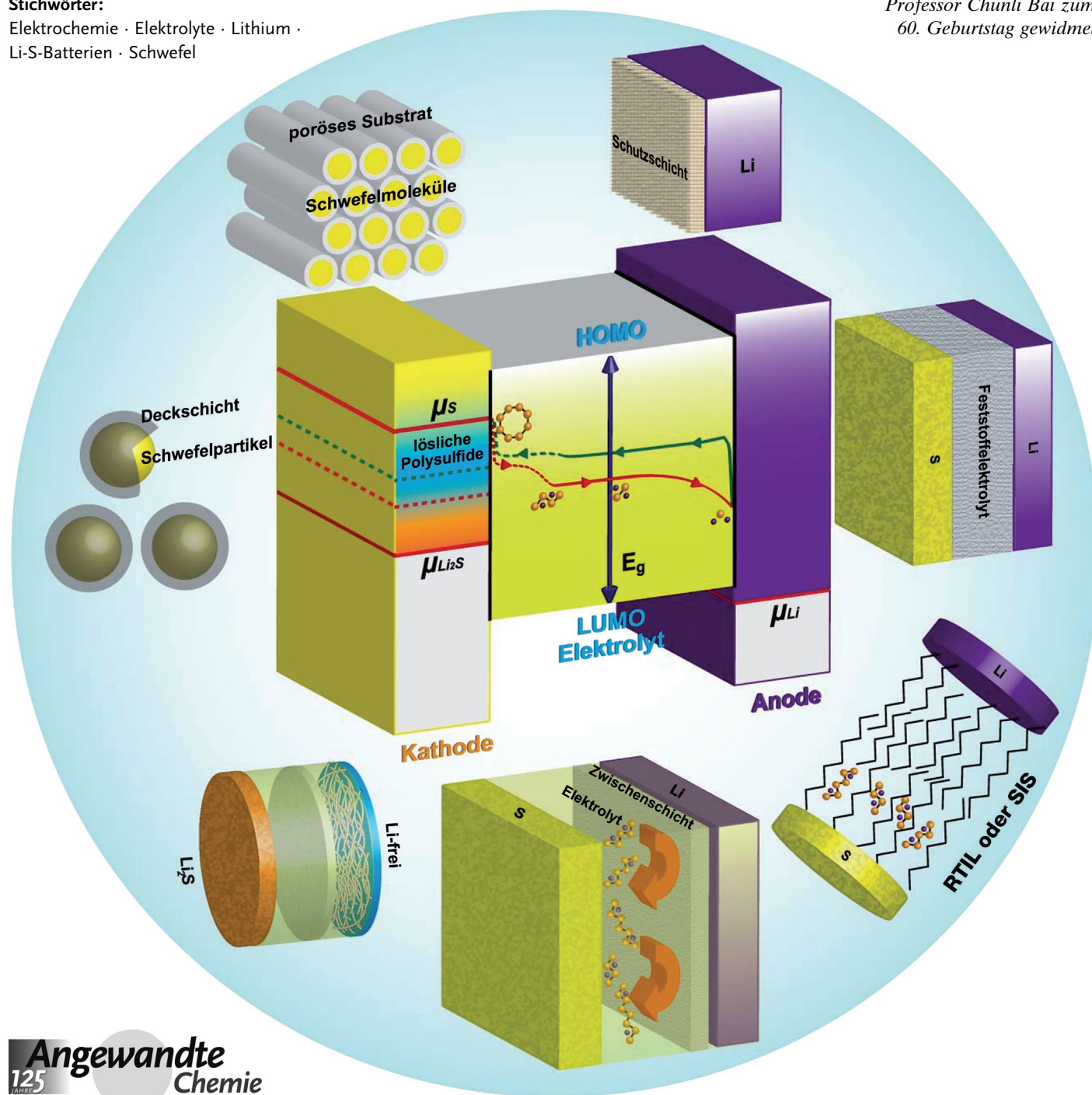
Lithium-Schwefel-Batterien: Elektrochemie, Materialien und Perspektiven

Ya-Xia Yin, Sen Xin, Yu-Guo Guo* und Li-Jun Wan*

Stichwörter:

Elektrochemie · Elektrolyte · Lithium ·
Li-S-Batterien · Schwefel

Professor Chunli Bai zum
60. Geburtstag gewidmet



Li-S-Batterien gelten aufgrund ihrer hohen theoretischen Energiedichte bei guter Kosteneffizienz als attraktive Kandidaten für die nächste Generation von wiederaufladbaren Lithiumbatterien. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die noch junge Geschichte dieses Batterietyps. Wir diskutieren zentrale elektrochemische Eigenschaften wie die elektrochemische Aktivität und die Bildung und Auflösung von Polysulfiden. Aktuelle Forschungen betreffen die Schwefel-Kathode, die Li-Anode, den Elektrolyten sowie neue Bautypen wie Li-S-Batterien mit Li-freier metallischer Anode. Die Konstruktion von leitfähigen mikroporösen Kohlenstoffmaterialien mit eingeschlossenen S-Molekülen bietet eine vielversprechende Strategie für zukünftige Batterien mit verbesserter Zyklenstabilität.

Aus dem Inhalt

1. Geschichte der Lithium-Schwefel-Batterie	13427
2. Elektrochemie der Lithium-Schwefel-Batterie	13427
3. Die Schwefelkathode	13429
4. Die Lithiumanode	13435
5. Der Elektrolyt	13436
6. Zusammenfassung und Ausblick	13439

1. Geschichte der Lithium-Schwefel-Batterie

Nach ihrer Entdeckung in den 1960er Jahren^[1] wurden Li-S-Batterien als vielversprechende Energiespeicher für tragbare Elektronikgeräte gehandelt. Mit dem Triumph der Lithiumionenbatterie (LIB)^[2–6] in den 90er Jahren wurde die Forschung an Li-S-Batterien allerdings weitgehend eingestellt, da LIBs eine stabilere Elektrochemie und längere Lebensdauern hatten. Neuerliche Impulse erhielt die Forschung an Li-S-Batterien nach 2000, als moderne Entwicklungen im Transport- und Automobilbereich sowie in der stationären Energiespeicherung eine Nachfrage nach neuen Batterietypen mit hoher Energiedichte schufen.^[6–8] Die theoretische Energiedichte von Li-S-Batterien beträgt ungefähr 2600 Wh kg^{−1} und ist damit bis zu fünfmal höher als die Energiedichte kommerzieller LIBs (387 Wh kg^{−1} für die LiCoO₂/C-Batterie).^[2,8–12] Die praktische Energiedichte von verpackten Li-S-Batterien könnte bis zu 400–600 Wh kg^{−1} betragen (zwei- oder dreimal höher als von kommerziellen LIBs), was eine Fahrtstrecke von rund 500 km mit einem Elektroauto ermöglichen würde.^[2,8] Da Schwefel außerdem reichlich verfügbar und ungiftig ist, sind Li-S-Batterien besonders energieökonomisch und umweltschonend. Diese Eigenschaften machen Li-S-Batterien zu exzellenten Kandidaten für die stationäre Speicherung erneuerbarer Energien (Sonnenenergie, Wind), vorausgesetzt, dass lange Zyklenlebensdauern und hohe Systemeffizienzen erreicht werden können.^[2,7,13] Ein entscheidender Schritt in diese Richtung kam 2009, als Nazar et al. eine Li-S-Batterie mit verbesserter Zyklenstabilität veröffentlichten.^[10] Über die Jahre wurden große Anstrengungen in die Erforschung von Li-S-Batterien investiert. Dieser Aufsatz erörtert die grundlegenden wissenschaftlichen Probleme bei Li-S-Batterien aus elektrochemischer und technischer Sicht und fasst bisherige Lösungsansätze zusammen. Verschiedene Strategie zur Leistungsverbesserung von Li-S-Batterien werden erklärt, und ihre Vor- und Nachteile werden im Detail erläutert.

2. Elektrochemie der Lithium-Schwefel-Batterie

Eine typische Li-S-Batterie besteht aus einer Lithiumanode, einer Schwefelkathode und einem Elektrolyten dazwischen. Im Leerlaufzustand hat die Batterie eine Maximalspannung (die Leerlaufspannung, Φ_{oc}), die direkt proportional zur Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialen der Li-Anode (μ_a) und der S-Kathode (μ_c) ist (Abbildung 1a).^[14] Beim Entladen reagiert S mit Li in einem Zweielektronenreduktionsprozess und bildet Polysulfid-Intermediate (Li_2S_x , $x = 2–8$) sowie Li-Sulfid (Li_2S) am Ende der Entladung. Während dieses Prozesses steigt das elektrochemische Potential der Kathode (Abbildung 1b), bis die Batterie ihre Endspannung (Φ , normalerweise ≤ 1.5 V) erreicht hat. Die umgekehrte Reaktion, d. h. die Zersetzung von Li_2S zu Li und S, tritt ein, wenn ein externes elektrisches Feld mit einer bestimmten Potentialdifferenz angelegt wird. Im Verlauf dieses Prozesses nimmt das elektrochemische Potential graduell ab, bis die Batteriespannung wieder den Φ_{oc} -Wert erreicht hat (Abbildung 1c). Im Vergleich zu den kommerziellen LIBs zeichnet sich die Li-S-Batterie durch hohe theoretische Kapazitäten der beiden Elektroden aus (Li 3860 mA h g^{−1}, S 1672 mA h g^{−1}), was die nachteilige Arbeitsspannung (ca. 2.1 V) ausgleicht und der Batterie eine hohe spezifische Energie verleiht.^[2,8–11,15]

Die Elektrochemie der Li-S-Batterie bringt jedoch einige beträchtliche Probleme mit sich, die ihre praktische Anwendung behindert. Zunächst weisen Schwefel und seine verschiedenen Entladungsprodukte (Li_2S_x , $x = 1–8$) niedrige ionische und elektronische Leitfähigkeiten auf, entsprechend ist der interne Widerstand der Batterie hoch. Dies führt zu einer starken Polarisierung, die wiederum die Energieeffizienz der

[*] Dr. Y.-X. Yin, S. Xin, Prof. Y.-G. Guo, Prof. L.-J. Wan
CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology and Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry
Chinese Academy of Sciences (CAS), Peking, 100190 (Volksrepublik China)
E-Mail: ygguo@iccas.ac.cn
wanlijun@iccas.ac.cn

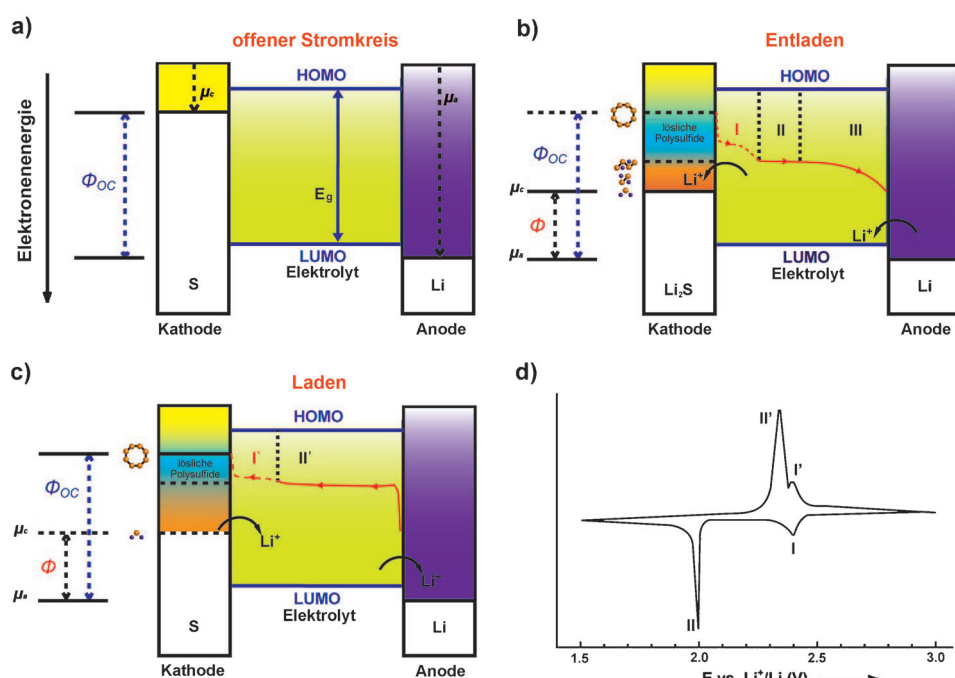


Abbildung 1. Elektrochemie der Li-S-Batterie in verschiedenen Zuständen und Phasen: a) offener Stromkreis; b) Entladevorgang; c) Ladevorgang. d) Typisches Cyclovoltammogramm (CV) einer S-Kathode in einer Li-S-Batterie.

Batterie schmälert. Zur schlechten Leitfähigkeit trägt auch bei, dass auf der Oberfläche der S-Partikel während der Entladung eine Isolationsschicht (hauptsächlich bestehend aus Li_2S_2 und Li_2S) gebildet wird, die außerdem die weitere Reduktion des Schwefels behindert, sodass eine schwache Materialauslastung vorliegt.^[8,9]

Das zweite Problem liegt im elektrochemischen Prozess der Li-S-Batterie begründet. Auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse^[16–22] und theoretischer Analysen^[23] kann der elektrochemische Reaktionsmechanismus zwischen der S-Kathode und der Li-Anode in Li-S-Batterien wie folgt beschrieben werden: Unter normalen Bedingungen liegt das Schwefelmolekül als ein achthgliedriger Ring S_8 vor. Beim Entladevorgang (Abbildung 1b) wird cyclo-S_8 stufenweise durch Li reduziert, wobei man drei Abschnitte unterscheiden kann.^[16,18] Abschnitt I (von Φ_{oc} bis ca. 2.0 V, einschließlich einem kleinen Plateau bei ca. 2.35 V; Abbildung 1b) macht ungefähr ein Viertel des Profils aus und entspricht der Umwandlung von S_8 zu Li_2S_4 (1 Mol S nimmt 0.5 Mol Li auf).^[8,9,18,21,23] Abschnitt II nimmt ein weiteres



Ya-Xia Yin ist Assistant Professor am Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS). Sie erhielt ihren Ph.D. an der Beijing University of Chemical Technology. Ihre Forschungen gelten nanostrukturierten Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien und Li-S-Batterien.



Yu-Guo Guo ist Professor für Chemie am ICCAS. Er erhielt 2004 seinen Ph.D. in physikalischer Chemie am ICCAS und forschte anschließend am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, zunächst als Gastwissenschaftler und später als wissenschaftlicher Angestellter. 2007 wurde er Professor am ICCAS. Seine Forschungen gelten nanostrukturierten Energiematerialien und elektrochemischen Energiespeichern wie Li-Ionenbatterien und Li-S-Batterien.



Sen Xin studierte Chemie an der Anhui University (B.S. 2008) und promovierte derzeit bei Prof. Yu-Guo Guo am Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (ICCAS). Seine Forschungen gelten Elektrodenmaterialien für wiederaufladbare Batterien.



Li-Jun Wan ist Forscher an der Chinese Academy of Sciences. Er studierte Materialwissenschaften an der Dalian University of Technology (B.S. 1982, M.S. 1987) und promovierte 1996 in Materialchemie an der Tohoku University, Japan. Seine Forschungen gelten der physikalischen Chemie von Einzelmolekülen und molekularen Aggregaten, Nanomaterialien für Energieanwendungen und der Rastersondenmikroskopie.

dation zu hochmolekularen Polysulfiden und schließlich, in Abschnitt I', zu cyclo-S₈ (Abbildung 1 c).^[18] Der Redoxprozess ist in gutem Einklang mit dem Cyclovoltammogramm (CV) der Li-S-Batterie, das zwei Paare von Redoxpeaks aufweist (Abbildung 1 d), die sich zwanglos den Plateaus in den Entlade-Lade-Profilen zuordnen lassen. Abschnitt III im Entladeprofil (Abbildung 1 b) zeigt sich allerdings nicht im CV, was an der gekrümmten Form und der kleinen Spannungsdifferenz zwischen den Abschnitten II und III liegt. Die in den Abschnitten I und I' gebildeten Polysulfide (hauptsächlich Li₂S₄–Li₂S₈) können leicht mit dem organischen Lösungsmittel des Elektrolyten reagieren oder sich darin lösen, was zu einem irreversiblen Kapazitätsschwund der festen Kathode führt.^[8,9,11,18,21,24] Darüber hinaus können die gelösten Polysulfide durch den sogenannten Shuttle-Effekt zur Li-Anode wandern und dort eine elektrochemisch inaktive Schicht hauptsächlich bestehend aus Li₂S₂ und Li₂S bilden, was eine weitere Verschlechterung der Batterieleistung bedingt.^[8,9,11]

Das dritte Problem betrifft die Volumenänderung der S-Kathode beim Lade/Entladezyklus. Aufgrund der unterschiedlichen Stoffdichten von α-S₈ (2.07 g cm⁻³) und Li₂S (1.66 g cm⁻³)^[16,25] erfährt der Schwefel eine beträchtliche Ausdehnung von 79 % bei der Li-Aufnahme. Dies führt dazu, dass Li₂S pulverförmig wird und seinen elektrischen Kontakt mit dem leitfähigen Substrat oder dem Stromsammelverliert. In dem Maße, wie der Anteil des „nichtkontaktierten S“ im Kathodenmaterial steigt, wird im Verlauf mehrerer Lade/Entlade-Zyklen ein signifikanter Kapazitätsschwund beobachtet. Ex-situ^[16,26] und In-operando-Studien^[25] führten zwar zu widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich der Form des Li₂S-Entladeprodukts (kristallin oder amorph), die Volumenänderung des Schwefels beim Laden/Entladen ist aber unbestritten. Diese drastische Volumenänderung der Elektroden kann schwerwiegende Sicherheitsprobleme verursachen, was ein ganz zentrales Problem für den praktischen Einsatz von Li-S-Batterien ist.

Auch bei den Li-Anoden in Li-S-Batterien gibt es einige Probleme. Die Fermi-Energie von Li ist höher als das niedrigste unbesetzte Molekülorbital der gebräuchlichen Flüssig-elektrolyte (Abbildung 1 a).^[14] Dies führt dazu, dass der Elektrolyt an der Oberfläche der Li-Anode reduziert werden kann und eine passive Grenzschicht (SEI; solid electrolyte interphase) bildet, die einen erheblichen irreversiblen Kapazitätsschwund sowie niedrige Abscheidungseffizienzen des Lithiums beim Ladevorgang verursacht.^[17,27–29] In der Praxis kann dies die Energieausbeute der Batterie erniedrigen, da in diesem Fall übermäßige Mengen Li für das Beladen der S-Kathode benötigt werden.

Ein zweites Problem im Zusammenhang mit der Li-Anode ist die Bildung von Li-Dendriten aufgrund einer ungleichmäßigen Abscheidung von Li. Dies kann Sicherheitsprobleme bei Li-S-Batterien verursachen.^[30] Zu erwähnen wäre, dass das Dendrit-Problem ausschließlich bei Li-S-Batterien auftritt. Die löslichen Polysulfide, die beim Batteriebetrieb erzeugt werden, könnten mit dem Li reagieren^[17,30–32] und auf diese Weise die Bildung von Li-Dendriten unterdrücken.^[27,28] Bei Elektrolyten mit niedriger Löslichkeit kann

das Problem der Dendritbildung trotzdem weiterhin auftreten.

Das dritte Problem der Li-Anode entsteht durch den Shuttle-Effekt der Polysulfide. Lösliche Polysulfide, die durch den Separator diffundieren, können mit Lithium zu unlöslichen Sulfiden (Li₂S₂, Li₂S) reagieren. Die allmähliche Abscheidung isolierender Sulfide an der Li-Anode während des Batteriebetriebs kann den Austritt von Li aus der Anode massiv verlangsamten, was in einer schlechten Entladungsrate resultiert.^[8,9,11,33]

Der Elektrolyt ist ebenfalls eine wichtige Komponente der Li-S-Batterie, und die Auswahl der passenden Elektrolyte hat einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Batterien. Glücklicherweise liegt die Arbeitsspannung der Li-S-Batterie (ca. 2.1 V) innerhalb des elektrochemischen Fensters (*E_g*) der meisten Elektrolyte (Abbildung 1 b,c),^[14] sodass ein breites Spektrum von Elektrolyten für Li-S-Batterien in Frage kommt. Natürlich muss der Elektrolyt auch in anderen Aspekten mit der Elektrochemie der Li-S-Batterien kompatibel sein. Für Ether-Elektrolyte ist beschrieben, dass sie die elektrochemische Reaktion zwischen Li und S sehr effizient vermitteln. Ein Nachteil der Ether-Elektrolyte ist jedoch, dass sie auch die höchste Löslichkeit für Polysulfide haben, was einen starken Shuttle-Effekt bedingt. Dies äußert sich darin, dass bei Li-S-Batterien mit Ether-Elektrolyt die Ladekapazität sehr viel höher ist als die Entladekapazität.^[30,31] Für Carbonat-Elektrolyte wurde gezeigt, dass sie mit den im ersten Plateau erzeugten Polysulfiden (Li₂S_x, *x* = 4–8) reagieren, was zu einer unvollständigen Reduktion des Schwefels führt.^[24] Andere Elektrolyte wie ionische Flüssigkeiten^[34] und Festkörperelektrolyte vermindern zwar den Shuttle-Effekt,^[35] haben aber den Nachteil einer langsamen Li⁺-Diffusion aufgrund ihrer hohen Viskosität oder Festkörpereigenschaft.^[36]

Im Kontext der oben beschriebenen elektrochemischen Charakteristika der Li-S-Batterien wurden große Anstrengungen auf die Erforschung von Elektroden- und Elektrolytmaterialien verwendet, vor allem mit Blick auf die Entwicklung von Li-S-Batterien mit hohen Energiedichten und langen Lebensdauern. In den folgenden Abschnitten diskutieren wir die Strategien zur Optimierung der S-Kathode, der Li-Anode und des Elektrolyten.

3. Die Schwefelkathode

Die Schwefelkathode ist eine zentrale Komponente der Li-S-Batterie, die der Batterie eine hohe Energiedichte verleiht. Jedoch sind einige schwerwiegende Probleme mit der Schwefelkathode verbunden. Aufgrund des schlechten elektrochemischen Verhaltens kann Schwefel nicht direkt als Kathodenmaterial für Li-S-Batterien genutzt werden.^[8–11,37] Verschiedene chemische, technische und materialbezogene Ansätze wurden entwickelt, um die S-Kathode für einen Einsatz in Li-S-Batterien anwendbar zu machen. Zum Beispiel wird der Schwefel üblicherweise mit einem elektronisch stark leitfähigen Substrat kombiniert (z. B. Kohlenstoff), um den elektrischen Kontakt zu verbessern. Um den Schwefel effektiv auf der Kathodenseite zu halten, werden oft poröse Substrate eingesetzt, um die beim Batteriebetrieb gebildeten

Polysulfide zu absorbieren. Mit Blick auf das Problem der Volumenänderung des Schwefels wurden elastische Substrate mit vorgefertigten Kavitäten oder poröse Strukturen eingesetzt. Die entwickelten Schwefelkathoden können sich in ihren Strukturen und Zusammensetzungen unterscheiden und lassen sich allgemein in zwei Kategorien einteilen: Schwefelkompositkathoden und Sulfidkathoden.

3.1. Die Schwefelkompositkathode

Um seine materialbedingten Nachteile auszugleichen, kombiniert man den Schwefel mit anderen Materialien zu einem Kompositmaterial mit hoher Leitfähigkeit und Zyklenstabilität. Oberflächenbeschichtung und Schwefelbeladung sind zwei gängige Ansätze, um Schwefelkompositkathodenmaterialien zu erhalten. Beide Methoden können deutlich verbesserte elektronische Leitfähigkeiten des Schwefels liefern und auch die Auflösung der Polysulfide wirksam verhindern.

3.1.1. Oberflächenbeschichtung

Oberflächenbeschichtung ist eine wirksame und etablierte Methode, um die elektrochemischen Eigenschaften von Elektrodenmaterialien für LIBs zu verbessern. Die Methode kann auch für Schwefelkathoden genutzt werden. Ein ideales Beschichtungsmaterial ist Kohlenstoff aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit, dichten Struktur und elastischen Eigenschaften. Kohlenstoffbeschichtungen wurden daher erfolgreich angewendet, um die Li-Speichereigenschaften verschiedener Elektrodenmaterialien zu verbessern.^[38,39] Allerdings erfordern klassische Kohlenstoffbeschichtungstechniken wie chemische Dampfabcheidung (CVD) von Kohlenstoff^[40] oder hydrothermische,^[41,42] solvothermische und ionothermische Kohlenstoffbeschichtung^[43] relativ hohe Temperaturen von $> 500^{\circ}\text{C}$. Diese Temperaturen sind für Schwefelkathoden natürlich ungeeignet, da sie den Siedepunkt des Schwefels (445°C) übersteigen.^[44,45] Als ein geeigneteres Material, mit dem eine effiziente Tieftemperaturbeschichtungstechnik für Schwefel entwickelt werden könnte, bietet sich Graphen (oder Graphenoxid) an. Mit seiner hohen Leitfähigkeit, großen Oberfläche und zweidimensionalen Morphologie kann Graphen leicht die aktiven Schwefelpartikel ummanteln und ein leitfähiges Netzwerk bilden, in dem die Grenzflächenwiderstände zwischen den Partikeln verkleinert sind und ein ausgezeichneter elektrischer Kontakt hergestellt ist.^[38] Damit könnte die elektrochemische Aktivität des Schwefels erhöht werden. Darüber hinaus ist die flexible Struktur des Graphens günstig, um die Volumenänderung des Schwefels abzumildern, und seine dichte Struktur kann die Auflösung von Polysulfiden in den Elektrolyten wirksam unterbinden. Zum Beispiel wurden PEG-beschichtete, submikrometergroße Schwefelpartikel mit Ruß-dekorierten Graphenschichten ummantelt, um in einem einfachen Assemblierungsprozess in Lösung ein PEG-S/Graphen-Kompositmaterial zu bilden (PEG = Polyethylenglykol).^[46] Die PEG- und Graphen-Schichten zeigen einen synergistischen Effekt beim Abfang der löslichen Polysulfid-Zwischenstufen an der Ka-

thode sowie beim Ausgleichen der Volumenausdehnung der Schwefelpartikel während der Entladung.^[46] Die Ruß-dekorierten Graphenschichten erleichtern außerdem die Elektronenleitung zwischen den Partikeln und verbessern so die elektrochemische Aktivität des Schwefels. All diese Faktoren tragen zu hohen spezifischen Kapazitäten des Schwefels bei, und eine Zykluslebensdauer von 100 Zyklen wurde mit diesem System erzielt.^[46] Allerdings nehmen die inaktiven Komponenten (PEG, Graphen und Ruß) einen zu großen Anteil am Komposit ein, was für das Erreichen hoher Schwefelgehalte hinderlich ist. Um dieses Problem zu beheben, wurde eine skalierbare Methode für die Synthese eines S/Graphen-Komposits entwickelt,^[47] in dem die Schwefelpartikel in sehr engem Kontakt mit ihrer Graphenhülle sind. Das Komposit ist frei von jeglichem Polymerpuffer und kann einen Schwefelgehalt von bis zu 87 Gew.-% erreichen. Das Material zeigte eine beachtliche Anfangskapazität (705 mA h g^{-1}), eine hohe Coulomb-Effizienz (93 % nach 50 Zyklen) und eine gute Zyklierbarkeit des Schwefels.^[47] Die Schwefelpartikel in diesem S/Graphen-Komposit sind relativ groß, und es kann erwartet werden, dass sich die Batterieleistung durch Verringerung der Partikelgröße weiter verbessern lässt.

Leitfähige Polymere,^[48–51] wie z.B. Polypyrrol^[50,51] und Polythiophen,^[49] werden ebenfalls für Schwefelbeschichtungen eingesetzt. Viele Schwefelkomposite mit Kern-Schale-Struktur wurden hergestellt, in denen das Polymer den Elektronentransfer erleichtert, mit seinem elastischen Gerüst die Volumenänderung ausgleicht und den Schwefel und die Polysulfide adsorbiert hält.^[49–51] Die Polymerschicht führt zu einer verbesserten Zyklierbarkeit des Schwefels und hat auch beachtliche Kostenvorteile gegenüber Graphen. Allerdings ist die Materialauslastung des massiven Schwefelkerns ungenügend, und für Hochleistungsanwendungen sollte die Polymerschale weiter verbessert werden.

Oxide wurden kürzlich ebenfalls als wirksame Schichtmaterialien für Schwefel beschrieben.^[52,53] Zum Beispiel wurden mesoporöse TiO_2 -Schichten durch kontrollierte Hydrolyse auf monodispersen Schwefelnanopartikeln erzeugt. Im nächsten Schritt wurde der Schwefel teilweise gelöst, und S/ TiO_2 -„Dotter/Schale“-Nanoarchitekturen mit integriertem Leerraum wurden erhalten. Die intakte TiO_2 -Schale lässt Li^+ passieren, verhindert aber das Herauslösen der Polysulfide. Die großen internen Hohlräume im Komposit können zudem die Volumenausdehnung des Schwefels ausgleichen. All diese Faktoren erhöhen die Zyklierbarkeit des Schwefels und führten zu Li-S-Batterien mit einer hohen Coulomb-Effizienz von 98.4 % und einer beeindruckenden Lebensdauer von über 1000 Zyklen.^[52] Da die amorphe TiO_2 -Schicht ein schlechter Elektronenleiter ist, sind große Mengen eines Kohlenstoffadditivs nötig, um die Leitfähigkeit zu erhöhen; dadurch verringert sich der Schwefelgehalt der Kathode.

Die Strategie der Oberflächenbeschichtung bietet spezielle Vorteile. Unter anderem können solche Kompositmaterialien die Volumenänderung des Schwefels gut ausgleichen und verhindern die Diffusion von Polysulfiden in den Elektrolyten. Es gibt aber auch Nachteile. Erstens sind die Schwefelpartikel in diesen Kompositen gewöhnlich sehr groß ($> 500\text{ nm}$), was dem Elektronentransport innerhalb des

Partikels schadet und die Materialauslastung des Schwefels begrenzt. Zweitens ist es schwierig, eine perfekte Beschichtung auf den Schwefelpartikeln zu erzielen. Ein gewisser Teil der Polysulfide kann noch immer herausgelöst werden, was unweigerlich die Zyklierbarkeit des Schwefels beeinträchtigt. Künftige Entwicklungen sollten darum auf eine Verkleinerung der Partikelgröße des Schwefels und optimierte Beschichtungsverfahren, wie z.B. mehrlagige Strukturen, zur Verhinderung der Polysulfidauslösung abzielen. Man kann erwarten, dass eine gemischte Beschichtung aus einem Polymer und einem zweiten Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit (z.B. Graphen) einen fein ausbalancierten Kosten/Nutzen-Effekt gewähren könnte.

3.1.2. Schwefelbeladung

Die Verwendung poröser Substrate für die Einlagerung von Schwefel wurde erstmals 2009 von Nazar et al. beschrieben.^[10] Eine Schwefelkathode bestehend aus einem geordneten mesoporösen Kohlenstoff (CMK-3) mit darin eingelagertem Schwefel zeigte eine deutlich verbesserte Zyklierbarkeit (Abbildung 2a,b). Die Strategie, den Schwefel in ein

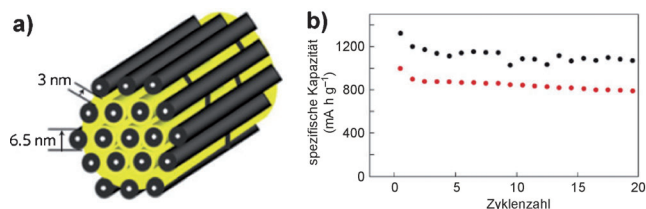


Abbildung 2. a) Einlagerung von S (gelb) in der Porenstruktur des mesoporösen Kohlenstoffs CMK-3. b) Vergleich der Zyklenstabilität von CMK-3/S-PEG (schwarze Punkte) und CMK-3/S (rote Punkte) bei 168 mA g^{-1} bei Raumtemperatur. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [10]. Copyright 2009, Nature Publishing Group.

poröses Kohlenstoffsubstrat einzulagern, wird auch bei anderen Metallbatterien genutzt, z.B. bei Na-S-Batterien, wo zur Herstellung der Schwefelkathode flüssiger Schwefel in ein Kohlenstofffilz absorbiert wird.^[54–56]

Verschiedene poröse Substrate mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Struktur wurden seither für die Einlagerung von Schwefel genutzt.^[41,57–67] Das Ziel bei der Entwicklung solcher Materialien ist stets eine möglichst hohe Schwefelspeicherkapazität. Je nach Abmessungen unterscheidet man Makroporen (Porendurchmesser $> 50 \text{ nm}$), Mesoporen ($2\text{--}50 \text{ nm}$) und Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$). Ein wichtiger Faktor dieser Schwefel/Substrat-Komposite ist der Schwefelgehalt. Bei der üblichen Betriebsspannung einer Li-S-Batterie ($> 1 \text{ V}$ gegen Li^+/Li) leistet das Substrat praktisch keinen Beitrag zur Gesamtkapazität, sodass die Verwendung von übermäßigem Kohlenstoffmaterial unweigerlich die Energieabgabe der Batterie erniedrigt. Um die Energieabgabe zu maximieren, sollte das Kathodenmaterial einen möglichst hohen Schwefelgehalt haben. Makroporöse Substrate sind problematisch, weil ihre relativ großen Poren sehr ineffektiv für die Aktivierung des Schwefels sind und die Diffusion löslicher Polysulfide wenig eingeschränkt wird. Um

makroporöse Substrate nutzbar zu machen, können sie in Verbindung mit einem hochviskosen Elektrolyten eingesetzt werden, der die Beweglichkeit der Polysulfide einschränkt und sie an der Kathode hält.^[57] Makroporöse Substrate lassen sich auch in dem Fall einsetzen, dass starke Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schwefel hergestellt werden. Im Rahmen dieser Strategie wurde Schwefel in die leitfähigen Gerüststrukturen von Graphenoxid^[68] und Kohlenstoffnanoröhren^[58,59] eingelagert. Hier treten starke S-C-Wechselwirkungen auf, die eine recht feste Bindung der Polysulfide bewirken und so zur Verbesserung der Zyklierbarkeit beitragen. Dennoch lässt sich bei solchen offenen Strukturen eine gewisse Polysulfidauslösung nicht verhindern, was die Langzeitstabilität der Li-S-Batterie beeinträchtigt.

Die aktuelle Forschung über Schwefelkathoden konzentriert sich hauptsächlich auf mesoporöse Substrate.^[60–62,69] In den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurde mittels kleiner Kohlenstoffmesoporen ($3\text{--}4 \text{ nm}$) und einer hydrophilen Polymerschicht eine effektive Schwefelspeicherung mit einer reversiblen Kapazität von ungefähr 1200 mA h g^{-1} erzielt (Abbildung 2a,b).^[10] Im Vergleich zum makroporösen Substrat verfügt das mesoporöse Substrat über ein genügend großes Volumen, um eine hohe Schwefelbeladung von bis zu 70 Gew.-% zu erzielen, und es bietet darüber hinaus eine bessere Fixierung der Polysulfide aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem Schwefel und den Kanälen im Substrat (Abbildung 2b). Der in den mesoporösen Kanälen gespeicherte Schwefel zeigte zudem eine erhöhte elektrochemische Aktivität aufgrund der deutlich geringeren Partikelgröße. Besonders vielversprechende Substrate sind mesoporöse Kohlenstoffe, die sich durch verschiedene Eigenschaften wie Elastizität, leichtes Gewicht und Leitfähigkeit auszeichnen. Komposite aus Schwefel und mesoporösem Kohlenstoff wurden daher ausführlich untersucht.^[10,61,63,64,69]

Obwohl mesoporöse Kohlenstoffe erfolgreich für die Herstellung von stabilen Schwefelkathoden eingesetzt wurden, bleiben die Probleme im Zusammenhang mit der Elektrochemie des cyclo-S_8 bestehen, und auch der Shuttle-Effekt der Polysulfide kann nicht gänzlich unterdrückt werden. Um die Porenumgebung noch weiter zu optimieren, wurden deshalb mikroporöse Kohlenstoffe als Schwefelkathoden untersucht.^[65,70] Zum Beispiel wurde Schwefel in mikroporösen Kohlenstofffasern mit einem mittleren Porendurchmesser von 1 nm dispergiert, und die elektrochemische Aktivität und Zyklierbarkeit des Schwefels waren stark verbessert.^[65] Allerdings bleibt es eine Herausforderung, die aus der Elektrochemie des cyclo-S_8 resultierenden Probleme gänzlich zu lösen (Abbildung 3a). Guo et al. fanden, dass selbst bei kritischen Werten der Porengröße (z.B. 0.5 nm) noch Schwefel in die Kohlenstoffkanäle eingelagert werden kann (Abbildung 3a–e).^[41] In Anbetracht der Tatsache, dass diese Porengröße geringer ist als die Abmessungen des cyclo-S_8 (ca. 0.7 nm ; Abbildung 3a), muss der Schwefel seine ringförmige Konfiguration verlieren und wird folglich als kettenförmiges Schwefelmolekül (S_{chain}) im Substrat gespeichert (mit mikroporösem Kohlenstoff ummantelte Kohlenstoffnanoröhren (CNT@MPC); Abbildung 3b).^[41] Die räumlich eingeschränkten S-Moleküle zeigen eine starke Wechselwirkung mit der Kohlenstoffwandung, wodurch die

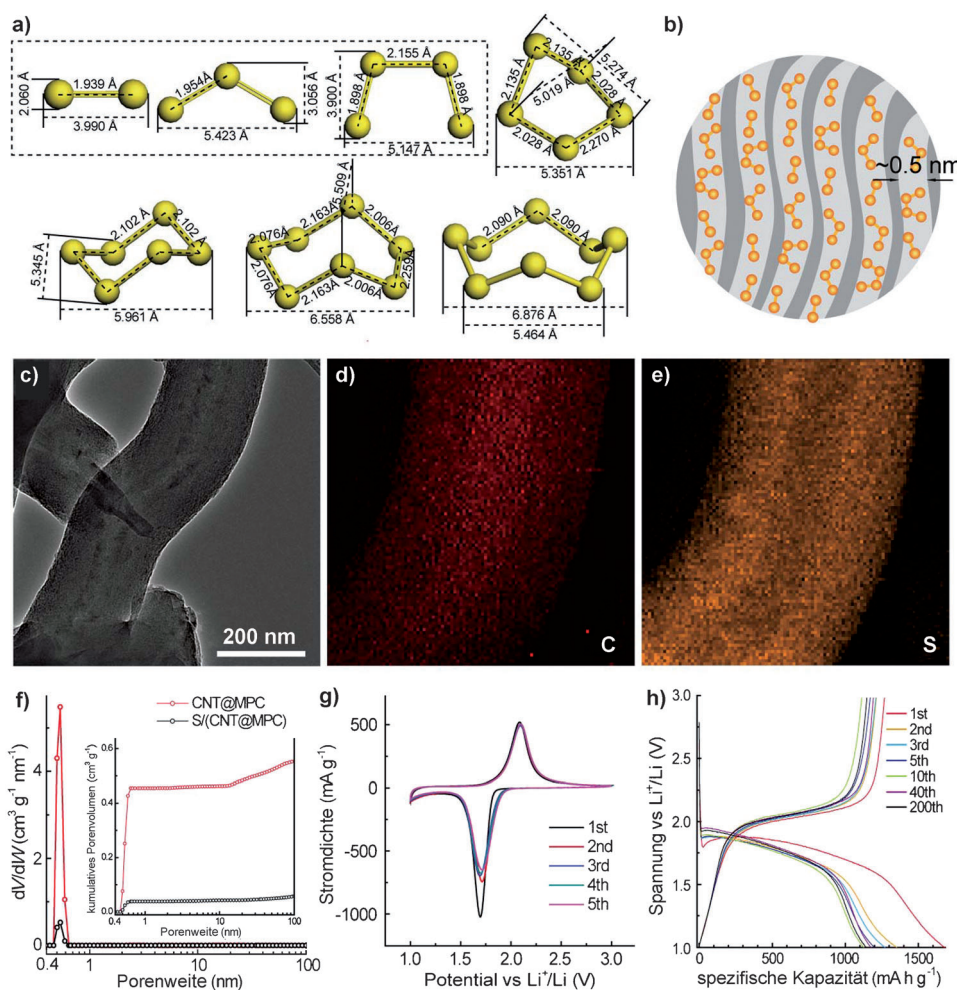


Abbildung 3. a) Berechnete Strukturen der Schwefelallotrope S_2 bis S_8 .^[45,71] b) Anordnung von S_2 -, S_3 - und S_4 -Molekülen in den Kanälen von mikroporösem Kohlenstoff. c) TEM-Bilder der S/(CNT@MPC)-Kathode. Elementkarten für d) C und e) S der S/(CNT@MPC)-Kathode. f) Porengrößenverteilung des CNT@MPC-Substrats. g) Die ersten fünf Cyclovoltammogramme der S/(CNT@MPC)-Kathode, erhalten in einem Glyme-Elektrolyten bei 0.05 mV s^{-1} . h) Galvanostatische Entlade/Lade-Profile (GDC) der S/(CNT@MPC)-Kathode bei 0.1 C . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [41]. Copyright 2012, American Chemical Society.

ungünstige Umwandlung zwischen cyclo- S_8 und S_4^{2-} (während der lösliche Polysulfide gebildet werden) ausgeschaltet wird. Die Kathode zeigt ein neuartiges elektrochemisches Verhalten mit einem einzelnen Ausgabeplateau bei 1.9 V sowie einem einzelnen Paar von Redoxpeaks in den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 3 g,h).^[41] Interessanterweise wird das typische Plateau bei 2.3 V (gegen Li^+/Li), das der Reduktion des cyclo- S_8 zu den löslichen Polysulfiden (Li_2S_n , $n = 4-8$) zugeordnet wird, im Spannungsprofil nicht beobachtet. Die neuartige Elektrochemie der räumlich eingeschränkten kettenförmigen Schwefelmoleküle löst im Wesentlichen das kritische Problem der Polysulfidauslösung bei konventionellen Li-S-Batterien. Im Ergebnis zeigt die Schwefel/(CNT@MPC)-Kathode exzellente elektrochemische Eigenschaften mit einer spezifischen Kapazität von 1670 mAh g^{-1} in der ersten Entladung, einer Zyklenstabilität von 1149 mAh g^{-1} nach 200 Zyklen (Abbildung 3 h) und einer Entladungsrate von 800 mAh g^{-1} bei 5 C .^[41]

erhöhen das Porenvolumen des Kohlenstoffs und ermöglichen dadurch eine hohe Schwefelbeladung. Sie erleichtern außerdem den Li^+ -Transfer, was eine gute Entladungsrate bewirkt. Die Porenstrukturen der Kohlenstoffsubstrate können über die KOH-Konzentration leicht eingestellt werden, und es wurde ein direkter Zusammenhang mit der Batterieleistung beobachtet (Abbildung 4 a).^[66] Die optimale Porenstruktur wird bei einer KOH-Konzentration von 1 M erhalten. Hier weist die S/MPC-Kathode eine hohe spezifische Kapazität, günstige Entladungsraten und eine lange Zyklenlebensdauer von 800 Zyklen bei 1 C auf (Abbildung 4 b).

Ein verbesserter hierarchisch strukturierter hohler poröser Kohlenstoff (HPC) wurde kürzlich beschrieben, der Mikroporen, Mesoporen und makroporöse Hohlräume enthält (Abbildung 4 c,d).^[67] Der Schwefel wird bevorzugt in Form kurzkettiger Moleküle in den Mikroporen gespeichert, während die Mesoporen den Li^+ -Transport erleichtern und die

Um eine hohe spezifische Kapazität der Kohlenstoff/ S_{chain} -Kathode zu erreichen, muss eine hohe Schwefelbeladung gewährleistet sein, was wiederum ein großes Mikroporenvolumen des Kohlenstoffsubstrats verlangt. Mit den derzeit verfügbaren Synthesemethoden ist jedoch die Herstellung von mikroporösem Kohlenstoff mit genügendem Porenvolumen für S_{chain} -Gehalte über $50 \text{ Gew.}\%$ eine Herausforderung.^[41,65,70] Eine alternative Möglichkeit besteht in der Verwendung von hierarchisch strukturierten Kohlenstoffsubstraten aus meso- und mikroporösen Kohlenstoffen. Ein Beispiel sind sphärische hierarchische mikro/mesoporöse Kohlenstoffpartikel (MPCs), die durch chemische Aktivierung von hydrothermale Kohlenstoff mit Kaliumhydroxid als aktivierendes Reagens hergestellt wurden (Abbildung 4 a).^[66] Die Kohlenstoffsubstrate sind reich an Mikroporen von 0.5 nm Durchmesser und weisen eine breite Größenverteilung der Mesoporen auf. Die Mikroporen ermöglichen es, dass der Schwefel hauptsächlich als aktiver kettenförmiger Schwefel gespeichert wird, was eine hohe Kapazität und gute Zyklierbarkeit gewährt. Die Mesoporen

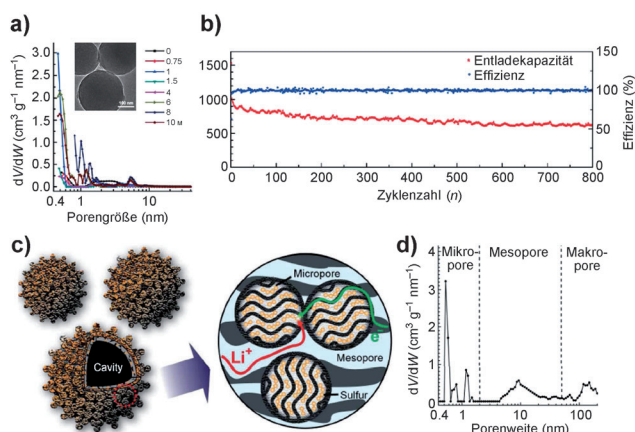


Abbildung 4. a) Porengrößenverteilung des MPC-Substrats. Einschub: TEM-Bild des MPC-Substrats. Skalierung: 100 nm. b) Langzeitzyklierungsverhalten bei 1 C. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [66]. Copyright 2013, Royal Chemical Society. c) Schema des HPC-Substrats. d) Porengrößenverteilung des HPC-Substrats. Abdruck aus Lit. [67]. Copyright 2013, Wiley-VCH.

Hohlräume die mechanische Spannung bei der Lithiierung/Delithiierung ausgleichen (Abbildung 4c).^[67] Das Material unterdrückt die Polysulfidauslösung und bietet zugleich eine verbesserte elektrochemische Stabilität und Kinetik. Mit der S/HPC-Kathode wurde eine langlebige Li-S-Batterie mit einer Lebensdauer von 600 Entlade/Lade-Zyklen in einem über 250 Tage dauernden Zyklierungstest konstruiert.^[67]

Eine Variante der Schwefelaufnahme durch poröse Substrate besteht in der Verwendung eines Polysulfid-absorbierenden Additivs für die Schwefelkathode, um die löslichen Polysulfid-Zwischenstufen an der Kathode zu lokalisieren.^[72–75] Zum Beispiel wurde ein geordnetes mesoporöses SiO_2 -Substrat (SBA-15) in die Schwefelkathode integriert, das als feines Reservoir für den Abfang und die Speicherung der beim Batteriebetrieb gebildeten Polysulfide wirkte.^[72] Eine damit konstruierte Batterie wies eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität auf. Eine weitere Variante sind Polysulfidblocker in Form von mikroporösen Kohlenstoff-Zwischenschichten, die zwischen dem Separator und der Schwefelkathode angebracht werden.^[73] Die Kohlenstoff-Zwischenschicht dient zum einen als Stromsammler zur Verbesserung des elektrischen Kontakts des Schwefels, zum anderen als selektiver Filter, der Li^+ passieren lässt, den Durchgang der Polysulfide aber blockiert. Eine damit konstruierte Batterie zeigte hohe Zyklenstabilität und hohe Coulomb-Effizienz (Abbildung 5a,b).^[73] Leitfähiges Kohlenstoffnanoröh-

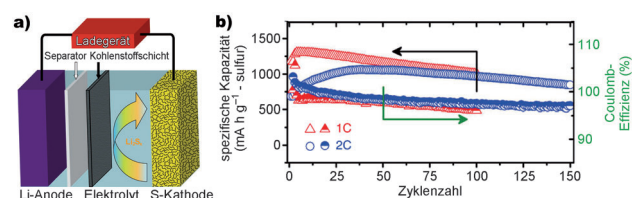


Abbildung 5. a) Aufbau einer Li-S-Batterie mit mikroporöser Kohlenstoff-Zwischenschicht. b) Zyklenverhalten und Coulomb-Effizienz der Batterie bei 1 C und 2 C. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [73]. Copyright 2012, Nature Publishing Group.

renpapier wurde ebenfalls als Zwischenschicht verwendet und zeigte eine ähnliche Wirkung.^[74] Es wurde festgestellt, dass die Einführung einer Kohlenstoff-Zwischenschicht den Schwefelanteil des gesamten Systems verringert und damit die spezifische Energie der Batterie reduziert. Ein besonderes Augenmerk sollte daher der Verringerung der Dicke und des Gewichts der Zwischenschicht gelten, um den optimalen Kompromiss zwischen Blockierungseffekt und Energiedichte der Batterie zu finden.

3.2. Die Sulfidkathode

Die Verwendung von Sulfid als Kathodenmaterial in wiederaufladbaren Li-Batterien wurde bereits in den 70er Jahren untersucht.^[76] Whittingham beschrieb erstmals den Interkalationsmechanismus von Li^+ in schichtförmiges Titansulfid (TiS_2), das damals das gängige Kathodenmaterial in Li-Batterien war.^[13,76,77] Allerdings litten die interkalierbaren Sulfidkathoden unter einer intrinsisch niedrigen theoretischen Kapazität, was ihre Anwendung in Hochenergiebatterien verhinderte. In jüngster Zeit erhielt Li-Sulfid (Li_2S), das Endprodukt der Lithiierung von Schwefel, verstärkte Aufmerksamkeit als vielversprechender Kandidat für Li-S-Batterien.^[78] Die Li_2S -Kathode erfährt den gleichen, aber nun umgekehrten elektrochemischen Prozess wie der reine Schwefel und bietet eine hohe theoretische Kapazität (1166 mAh g^{-1}). Durch die Verwendung einer Li_2S -Kathode wird der Einsatz metallischer Li-Anoden vermieden. Die Kathode kann in Li-S-Batterien mit verschiedenen Li-freien Anodenmaterialien mit hoher Kapazität und höheren Lithierungspotentialen kombiniert werden. Beispiele für Anodenmaterialien sind Si, Sn und verschiedene Legierungen.^[78–80] Im Ergebnis lassen sich die üblichen Probleme der Li-Anode wie Dendritbildung und niedrige Abscheidungseffizienz beseitigen. Außerdem resultiert eine deutlich erhöhte Batteriesicherheit.

Allerdings ist die Anwendung von Li_2S -Kathoden nach wie vor mit mehreren Problemen behaftet. Das erste Problem entsteht durch die hygroskopischen Eigenschaften von Li_2S , aufgrund dessen Li_2S an der Luft nicht stabil ist.^[81] Herstellung, Verarbeitung und Lagerung von Li_2S müssen daher unter striktem Luftausschluss erfolgen. Das zweite Problem sind der hohe elektrische Widerstand und die schlechte Ionenleitfähigkeit (ca. $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) von Li_2S , wodurch die Kathode elektrochemisch inaktiv wird. Um die Kinetik der Li-Speicherung zu verbessern, wurde eine Kombination aus Li_2S mit elektrischen Leitern wie Kohlenstoff vorgeschlagen.^[82,83] So wurde gezeigt, dass das Vermahlen von mikrometergroßen Li_2S -Partikeln mit Ruß-Nanopartikeln in einer Hochenergie-Kugelmühle^[83] eine kosteneffektive Methode für die Herstellung von $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositkathoden mit deutlich verbesserter elektrochemischer Aktivität ist. Nach der zusätzlichen Einführung von hoch leitfähigen Kohlenstoffnanoröhren in das Komposit wurde eine hohe spezifische Kapazität von 1144 mAh g^{-1} (bezogen auf die Li_2S -Masse) bei einem hohen Li_2S -Gehalt von 67.5 Gew.-% erhalten, einhergehend mit einer deutlich verbesserten Zyklierung und Lade/Entlade-Kinetik.^[83]

Das letzte Problem resultiert aus der Elektrochemie des Schwefels. Da Li_2S dem gleichen, nur umgekehrten elektrochemischen Prozesse wie Schwefel unterliegt, werden auch hier Polysulfidauslösung und Shuttle-Effekte in der Kathode beobachtet. Um Abhilfe zu schaffen, wird Li_2S oft in poröse Substrate eingelagert, um den Verlust an aktivem Material beim Laden/Entladen zu minimieren. Zum Beispiel wurde Li_2S in den mesoporösen Kohlenstoff CMK-3 eingelagert,^[78] um in Kombination mit einer Si-Nanodrahtanode eine neuartige metallische Li-freie wiederaufladbare $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ -Batterie herzustellen (Abbildung 6a). Dank der nanostrukturierten

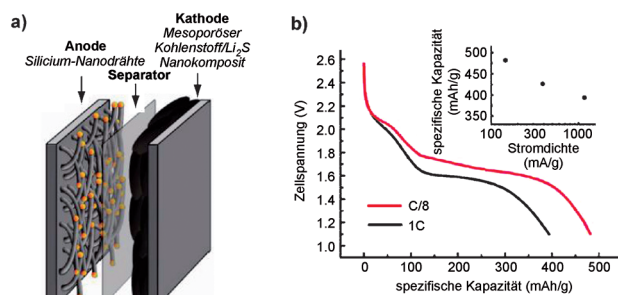


Abbildung 6. a) Aufbau einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ -Batterie. b) Spannungsprofil für die erste Entladung der vollen Batterie bestehend aus einer $\text{Li}_2\text{S}/\text{CMK-3}$ -Nanokompositkathode aus Li_2S und mesoporösem Kohlenstoff und einer Siliciumnanodraht-Anode bei 1C (1166 mA g^{-1}) und C/8 (146 mA g^{-1}). Einschub in (b): Auftragung der spezifischen Kapazität für die erste Zellentladung bei unterschiedlichen Stromdichten. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [78]. Copyright 2010, American Chemical Society.

Architektur beider Elektroden waren Probleme im Zusammenhang mit dem Verlust aktiven Schwefels sowie der drastischen Si-Ausdehnung beseitigt. Die Batterie zeichnete sich durch eine hohe spezifische Energie (630 Wh kg^{-1} , bezogen nur auf die Li_2S -Masse) und gute Zyklenstabilität aus (Abbildung 6b).^[78]

Wie bereits erwähnt, können konventionelle Verarbeitungstechniken für Kohlenstoff, wie CVD und Temperaturbehandlung (die gewöhnlich bei über 600°C ausgeführt werden), nicht auf Schwefel angewendet werden, aufgrund dessen niedriger Sublimationstemperatur (445°C bei 1 atm).^[44] Dagegen hat Li_2S eine hohe Zersetzungstemperatur von $>900^\circ\text{C}$ und kann deshalb in kohlenstoffhaltigen Kompositen verarbeitet werden. Archer et al. entwickelten eine Hochtemperatur-Karbonisierungstechnik zur Herstellung des $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kompositmaterials, die Polyacrylnitril (PAN) als Kohlenstoffquelle einsetzt und Li_2S -Spezies über Li-Nitril-Wechselwirkungen in N-dotierten Kohlenstoff einbringt.^[84] Die gleichmäßige Verteilung des Li_2S im Kohlenstoffsubstrat und der Sequestrierungseffekt der Nanoarchitektur auf höhere Polysulfide führen zu einer Hochenergie-LIB mit sehr guter Zyklenstabilität.

Mit der Einführung reiner Feststoffbatterien, die keinen Flüssigelektrolyten mehr enthalten, konnte das Problem der Polysulfidauslösung in Li-S-Batterien beseitigt werden. Die gleiche Strategie lässt sich auch für Li_2S -Batterien anwenden, um allerdings das volle Potenzial dieses Ansatzes ausschöpfen zu können, muss die niedrige Ionenleitfähigkeit des Li_2S

erhöht werden.^[85] Ein wirksamer Weg zur Lösung dieses Problems ist die Ummantelung der Li_2S -Nanopartikel mit schnellen Ionenleitern.^[86] Zum Beispiel wurden Li_2S -Nanopartikel mit einer Li_3PS_4 -Schicht (ein Superionenleiter für Li) überzogen, und die gebildete Kern-Schale-Struktur zeigte eine hohe Ionenleitfähigkeit (10^{-7} Scm^{-1} bei 25°C), sechs Größenordnung höher als die von reinem Li_2S .^[86] Eine Li-S-Feststoffbatterie, die mit diesem Kathodenmaterial konstruiert wird, sollte eine hohe Kapazität und exzellente Zyklenstabilität aufweisen, was die Herstellung langlebiger, energieeffizienter wiederaufladbarer Li-Batterien verspricht.

Andere Sulfide wie FeS_2 ^[87] und MoS_2 ,^[81,88] die mit Li zu Li_2S reagieren, sind ebenfalls mögliche Kathodenmaterialien für wiederaufladbare Li-S-Batterien. Zum Beispiel wandelt sich MoS_2 bei Tiefenentladung zu $\text{Li}_2\text{S}/\text{Mo}$ -Kompositen um, die aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit und starken Polysulfidbindung des Mo eine hohe Schwefelauslastung und gute Zyklenstabilität zeigen.^[81]

Organische Sulfide sind ebenfalls vielversprechende Kathodenmaterialien für wiederaufladbare Li-S-Batterien.^[89–92] Im Vergleich zu anorganischen Sulfiden sind organische Sulfide mechanisch flexibler und besser zu verarbeiten, was sie besonders attraktiv für biegefähige wiederaufladbare Li-Batterien macht. In organischen Sulfiden wird der aktive Schwefel normalerweise als Disulfid (S-S-Bindung) in den Seitenketten des Polymers gespeichert,^[90,93] während das Kohlenstoffrückgrat die für die Lithiierung/Delithiierung des Schwefels benötigten Elektronen leitet. Da die Disulfide an die Seitenkette des Polymers gebunden sind, werden sie beim elektrochemischen Redoxvorgang nicht so leicht freigesetzt, was zu einer verbesserten Zyklenstabilität beiträgt.^[90] Allerdings hat der gespeicherte Schwefel wegen der niedrigen Ionenleitfähigkeit des Polymers eine geringe Aktivität, was eine schwache Kapazitätsauslastung bedingt. In Anbetracht der rasanten Entwicklung bei der Erforschung organischer Sulfide kann erwartet werden, dass Sulfide mit hoher elektrochemischer Aktivität synthetisiert werden können, die eine bessere Li-Speicherung ermöglichen.

Neben den oben beschriebenen Feststoffkathoden wurden kürzlich die früher schon bekannten Katholyssysteme, die ein lösliches aktives Polysulfidmaterial in Etherlösung enthalten, noch einmal für Anwendungen in Li-S-Batterien untersucht.^[33,94,95] Diese Art von Kathodenmaterialien wurde 1979 durch Rauh et al. eingeführt, die eine Li/Schwefel-Batterie mit einem gelösten Polysulfid-Elektrolyten (Li_2S_n , $n \geq 8$) als Kathode in Verbindung mit einer Teflon-gebundenen Kohlenstoffelektrode beschrieben.^[30] Im Vergleich mit festen Schwefelelektroden können lösliche Polysulfide als Kathodenmaterial einerseits eine hohe Aktivität erreichen, allerdings wird die volumetrische Energiedichte solcher Li-S-Batterien reduziert sein. Weitere Nachteile sind die außerordentliche Hygroskopie der Polysulfide, die schwerwiegende praktische Probleme für die Synthese und Batteriefertigungsprozesse mit sich bringt, sowie die Reduktion der Polysulfide an der Li-Metallanode und ihre hohe Korrosionsanfälligkeit.

4. Die Lithiumanode

Im Vergleich zur rasanten Entwicklung bei den Kathodenmaterialien hat die Li-Anode in der jüngeren Forschung weit weniger Aufmerksamkeit erhalten.^[17,29,30,96,97]

Die hauptsächlichen Probleme im Zusammenhang mit der Li-Anode stammen von der Reaktion der Li-Anode mit der Elektrolytlösung und den löslichen Polysulfiden. Ein wirksamer Ansatz, um diese Probleme zu vermeiden, besteht darin, die hochaktive Li-Anode mittels einer dünnen und stabilen Passivierungsschicht von der Elektrolytlösung und den löslichen Polysulfiden zu isolieren. Neben ihrer Schutzfunktion sollte die Passivierungsschicht für Li^+ durchlässig sein und einen schnellen Li^+ -Transfer erlauben. Die Passivierungsschicht übt dabei die Funktion einer festen Elektrolytgrenzschicht (SEI; solid electrolyt interphase) zwischen der Li-Anode und der Elektrolytlösung aus. Die Schutzschicht kann entweder vor dem Zusammenbau der Batterie aufgebracht werden, oder sie wird durch Modifizierung der Li-Anode oder Zugabe geeigneter Additive zum Elektrolyten während des Batteriebetriebs in situ erzeugt. Jüngste Fortschritte bei der Entwicklung von Additiven zur Schützung der Li-Anode^[98–100] werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert.

4.1. Modifizierung der Lithiumanode

Feste Polymerelektrolyte mit guter Li^+ -Leitfähigkeit wurden als Schutzschicht für die Li-Anode genutzt. Die Schutzschicht auf der Li-Anode wird durch Vernetzung des Monomers Poly(ethylenglycol)dimethacrylat in Gegenwart eines flüssigen Elektrolyten (ein Gemisch von Tetra(ethylenglycol)dimethylether (TEGDME) und LiClO_4) und eines Photoinitiators (Methylbenzoylformiat) synthetisiert. Die geschützte Li-Anode zeigte eine deutlich verbesserte Lade/Entlade-Charakteristik im Vergleich zur blanken Li-Anode. Nach 50 Zyklen wies die geschützte Li-Anode eine glattere und dichtere Oberflächenmorphologie auf.^[101] Ein Nachteil ist jedoch der langsame Li^+ -Transport durch den Polymerelektrolyten, einhergehend mit einer niedrigen Entladekapazität.

Neben Polymerelektrolyten wurde auch Schwefelpulver als Schutzschicht für Li-Anoden verwendet.^[33] Es wurde gefunden, dass an den Schwefel-geschützten Li-Anoden nach mehreren Zyklen deutlich geringere Mengen von Li_2S und Polysulfiden abgeschieden waren als an der blanken Li-Anode. Eine Testzelle mit Schwefel-geschützter Li-Anode zeigte deutlich verbesserte Eigenschaften. Die Schutzwirkung beruht auf der Bildung einer SEI auf der Oberfläche der Li-Anode durch die Reduktion des Schwefels beim Kontakt mit dem Elektrolyten. Diese SEI wiederum verhindert die Bildung von unlöslichem Li_2S an der Li-Oberfläche bei der weiteren Zyklierung.^[33]

Die metallische Li-Anode in Li-S-Batterien ist mit einigen schwerwiegenden Problemen verbunden. Hierunter fallen Dendritbildung, die niedrige Abscheideeffizienz des Li, die Abscheidung von unlöslichem Li_2S_2 und Li_2S auf der Li-Anode und die unerwünschte Reaktion zwischen Li-Polysulfiden und metallischem Li während der Zyklierung. Die

Suche nach geeigneten Oberflächenmodifikationen zur Schützung der Li-Anode ist kein leichtes Unterfangen, vor allem wenn es dabei gilt, hohe Kapazitäten und Entladungsraten aufrechtzuerhalten. Ein naheliegender Ansatz, der diese Probleme im Zusammenhang mit der metallischen Li-Anode vollständig vermeidet, ist der Ersatz der Li-Anode mit einem anderen Material.

4.2. Lithiummetallfreie Anoden

Um eine Li-S-Batterie zu konstruieren, deren Anode nicht aus metallischem Li besteht, gibt es zwei Strategien: 1) Kombination einer Li-haltigen Anode (aber kein reines Li) mit einer Schwefelkathode oder 2) Kombination einer gänzlich Li-freie Anode mit einer Li-haltigen Kathode (z. B. Li_2S). Mit Blick auf die hohe Kapazität der Schwefelkathode sollte das Anodenmaterial ebenfalls eine hohe Kapazität aufweisen. Darüber hinaus ist ein hohes Lithiierungspotential gefordert, um einen schnellen Lithiumtransport ohne Lithiumplattierung zu erzielen.^[78,79,102] Als ideale Kandidaten für Anodenmaterialien hoher Kapazität bieten sich Lithiumlegierungen an (z. B. mit Si, Sn), da deren elektrochemisches Potential (μ_a) 0.2 bis 0.8 eV unterhalb des Potentials von Li liegt.^[14]

Guo et al. ersetzten die metallische Li-Anode mit einer Anode aus elektrochemisch vorlithiiertem Si und Kohlenstoff (Abbildung 7 a).^[102] Bei der ersten Entladung der Si/C-Mi-

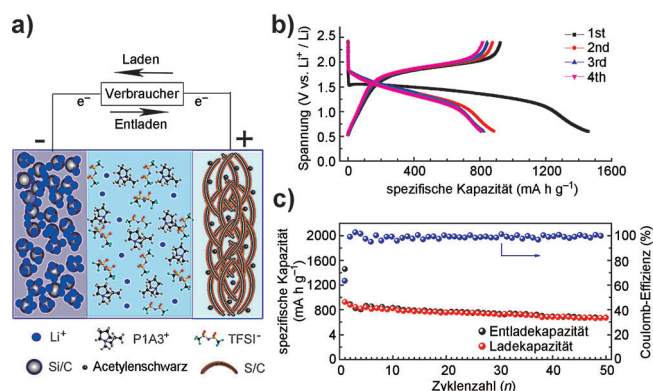


Abbildung 7. a) Aufbau einer Li-S-Batterie mit einer Anode aus vorlithiiertem Si und C, einem RTIL-Elektrolyten und einer S/C-Kompositkathode. b) Galvanostatische Entlade/Lade-Profile der ersten vier Zyklen. c) Zyklenstabilität bei einer Stromrate von 0.1 C. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [102]. Copyright 2013, Elsevier.

krokügelchen in der Halbzelle (gegen Li-Gegenelektrode) reagiert Si mit Li unter Bildung einer Li_xSi -Legierung ($x = 3.5\text{--}4.4$), die der Schwefelkathode ausreichend Li-Ionen bereitstellen kann. Eine ionische Raumtemperaturflüssigkeit (RTIL) wurde anstelle des Flüssigelektrolyten verwendet, und die damit hergestellte Batterie zeichnete sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Die Li-S-Batterie bestehend aus der (Li)Si/C-Anode, einer S/C-Kompositkathode und 0.5 M $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) mit *n*-Methyl-*n*-allylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (RTIL-P1A3TFSI) als Elektrolyt zeigte eine hohe erste Entladekapazität von

1457 mAh g⁻¹ (87% der theoretischen Kapazität von Schwefel) und eine stabile reversible Kapazität von 670 mAh g⁻¹ nach 50 Zyklen (Abbildung 7b,c). Darüber hinaus zeigt die Batterie ein einzelnes Spannungsplateau bei ungefähr 1.5 V, sodass sie die verbreiteten 1.5V-Alkalibatterien und Trockenzellen ersetzen könnte (Abbildung 7b).^[102] Die besonders vielversprechenden Eigenschaften dieser Zellkonfiguration sind die lithiummetallfreie Anode, die hochkapazitive Schwefelkathode und der sichere RTIL-Elektrolyt.

Si- oder Sn-Anoden können mit einer Li-haltigen Kathode (z.B. Li₂S) als Ersatz für die Schwefelkathode kombiniert werden.^[78,79] Zum Beispiel wurde eine Li₂S/C-Kathode zusammen mit der Sn/C-Anode und einem thermisch stabilen Gelpolymerelektrolyten (Polyethylenoxid/Li-Trifluormethansulfonat; PEO/LiCF₃SO₃) verwendet.^[79]

Zusätzlich zu den oben diskutierten Einschränkungen der metallischen Li-Anode gibt es gravierende Sicherheitsbedenken beim Einsatz einer solchen Anode in Li-S-Batterien. Zum Beispiel kann eine Fehlfunktion zu einem Batteriekurzschluss einhergehend mit einer stürmischen Wärmeverteilung führen, wodurch es zum gefürchteten „thermischen Durchgehen“ und der Explosion der Batterie kommen kann.^[103]

5. Der Elektrolyt

Der Elektrolyt vermittelt den Transport der Li⁺-Ionen zwischen den beiden Elektroden. Das elektrochemische Verhalten von Li-S-Batterien kann sich je nach Elektrolyt drastisch unterscheiden, vor allem aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Polysulfide in verschiedenen Elektrolytlösungsmitteln. Darum wurden große Anstrengungen auf die Erforschung von Elektrolyten für Li-S-Batterien verwendet. Geeignete Elektrolyte sind Flüssigelektrolyte, RTIL-basierte Elektrolyte und Feststoffelektrolyte. Sie alle dienen dem Zweck, das interne Polysulfid-Shuttling zu unterdrücken und die Li-Anode zu stabilisieren.

5.1. Flüssigelektrolyte

Flüssigelektrolyte sind der gegenwärtig bedeutendste Elektrolyttyp für Li-S-Batterien. Allerdings lösen die üblichen Flüssigelektrolyte beträchtliche Mengen an Polysulfiden, sodass nach wie vor ein Bedarf an einer genaueren Erforschung der Elektrolytbestandteile besteht.

5.1.1. Lösungsmittel

Mehrere Untersuchungen von Polysulfiden und Schwefel in nichtwässrigen Lösungen haben gezeigt, dass das dynamische Gleichgewicht, die Redoxchemie und die Kinetik des Schwefels und der Polysulfide durch die Koordination der Lösungsmittelmoleküle stark beeinflusst wird,^[30] sodass ein deutlicher Effekt des Lösungsmittels auf das elektrochemische Verhalten von Li-S-Batterien resultiert.^[104–106] Zwei Arten von aprotischen Lösungsmitteln werden hauptsächlich für Li-

S-Batterien verwendet: Carbonate und Ester. Basierend auf den Kenntnissen der Schwefel-Redoxchemie konzentrierten sich frühe Studien auf die Erforschung von Lösungsmitteln mit hoher Löslichkeit für Polysulfide. Polysulfide entstehen während der Lade/Entlade-Zyklen der Batterie und lösen sich in Lösungsmitteln mit hoher Basizität. Die meisten Ether sind daher sehr gute Lösungsmittel für Polysulfide.^[30] Beispiele sind 1,3-Dioxolan (DOL),^[17] 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Tetra(ethylenglycol)dimethylether (TEGDME).^[107] Abruña et al. setzten In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie ein, um eine systematische Studie der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel durchzuführen.^[24] Für die S/C-Kathodenmaterialien, die durch Erhitzen eines Gemischs aus elementarem Schwefel und Ruß auf 155 °C über 10 h hergestellt wurden, bieten sich niederviskose Etherlösungsmittel (DOL/DME) als geeignete Lösungsmittel an, da DOL/DME eine sehr weitgehende Reduktion der während des Batteriebetriebs gebildeten löslichen Polysulfide ermöglicht.^[24] Elektrolyte mit hoher Löslichkeit für Polysulfide bieten zwar einerseits eine hohe Schwefelauslastung der Li-S-Batterie (selbst bei flüssigen Kathodensystemen), andererseits sind lösliche Polysulfide jedoch die Ursache für Li-Korrosion und internen Polysulfid-Shuttle.^[31] Zu beachten ist auch, dass Elektrolyte mit hoher Polysulfidlöslichkeit zu einer schlechten Langzeitstabilität der Feststoffkathode führen können. Ein positiver Effekt könnte wiederum sein, dass lösliche Polysulfide in Etherlösung über ihre Reaktion mit Li das Wachstum von Li-Dendriten unterdrücken.^[31] Obwohl Ether-basierte Elektrolyte in großem Umfang in Li-S-Batterien eingesetzt wurden, weil sie eine sehr gute elektrochemische Aktivität des Schwefels gewährleisten, dürfen mit Blick auf die praktische Verwendung von Li-S-Batterien einige inhärente Nachteile der Etherlösungsmittel (z.B. schlechte elektrochemische Stabilität, hohe Flüchtigkeit, insbesondere bei DME)^[108] nicht außer Acht gelassen werden.

Organische Carbonatlösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) und Diethylcarbonat (DEC)^[41,70] sind weit verbreitete Elektrolyte in LIBs, werden aber selten für Li-S-Batterien genutzt, weil Carbonate im ersten Entladevorgang mit reduzierten löslichen Polysulfiden reagieren können und Thioether- sowie Sulfoniumgruppen bilden.^[24] Überraschenderweise zeigen kettenförmige Schwefelmoleküle,^[41] die in schmalen Mikroporen von 0.5 nm eingelagert sind, eindrucksvolle elektrochemische Eigenschaften (Abbildung 3 f) in Gegenwart eines Carbonat-Elektrolyten bestehend aus 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1 Gew.-%). Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass sowohl die strukturellen Eigenschaften des Schwefels im Kathodenmaterial als auch die der reduzierten Zwischenstufen bei der Wahl des Elektrolyten berücksichtigt werden sollten. In Anbetracht des kommerziellen Erfolges der Carbonat-Elektrolyte in LIBs und der außergewöhnlichen elektrochemischen Eigenschaften kettenförmiger Schwefelmoleküle in Mikroporen glauben wir, dass ein Batteriesystem, das diese beiden Merkmale in sich vereint, einen neuen Ansatz bieten könnte, um die bei der großskaligen Herstellung von Li-S-Batterien auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden.

5.1.2. Lithiumsalze

Gebräuchliche Li-Salze für Li-S-Batterien sind LiClO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 (LiTFS) und LiTFSI. Insbesondere LiTFS und LiTFSI zeichnen sich durch eine höhere thermische und hydrolytische Stabilität als das verbreitete LiPF_6 aus. Im Gegensatz zu dem ausgeprägten Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die elektrochemischen Eigenschaften von Li-S-Batterien hat die Art des Li-Salzes keine allzu großen Auswirkungen auf die Batterieeigenschaften.^[24] Es wurde gefunden, dass DOL/DME-Elektrolyte mit höherer Konzentration an LiTFSI eine langsamere Li-Korrosion und langsames Shuttling zeigen.^[31] Hu et al. entwickelten den „Lösungsmittel-im-Salz“-Elektrolyten (SIS; solvent-in-salt) mit extrem hoher Salzkonzentration (7 M LiTFSI pro Lösungsmittel) in DOL/DME, der die Auflösung der Li-Polysulfide hemmen und die Li-Anode stabilisieren soll (Abbildung 8a–c).^[109] Eine Li-S-Batterie mit CMK-3/S-Kathode

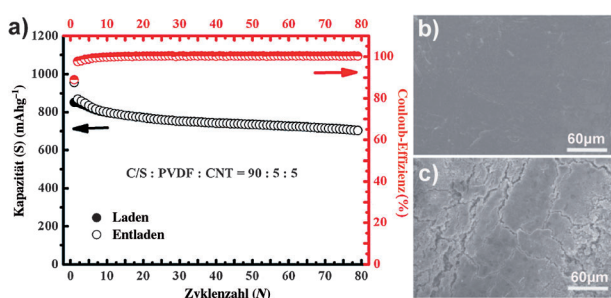


Abbildung 8. a) Zyklierungsverhalten und Coulomb-Effizienz von Li-S-Batterien bei einer Stromrate von 0.2 C. SEM-Bilder von b) frischem Li-Metall und c) Li-Metall mit einem SIS-Elektrolyten nach 280 Zyklen von Li-Abscheidung und Li-Auflösung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [109]. Copyright 2013, Nature Publishing Group.

und dem SIS-Elektrolyten bietet eine erste spezifische Entladekapazität von 1041 mA h g^{-1} mit einer hohen Coulomb-Effizienz (93.7%) im ersten Zyklus und einer hohen Coulomb-Effizienz von nahezu 100% nach dem ersten Zyklus (Abbildung 8a). Die verbesserten Batterieparameter können der hohen, sättigungsnahen LiTFSI-Konzentration zugeschrieben werden, die bewirkt, dass lösliche Zwischenstufen (Li_2S_n) kaum in Lösung gehen können, sodass das Polysulfid-Shuttling unterdrückt wird. Darüber hinaus schützt der SIS-Elektrolyt die metallische Li-Anode gut vor Aufrauhung und Beschädigung (Abbildung 8b,c).^[109] Die speziellen Vorteile des SIS-Elektrolyten für Li-S-Batterien zeigen klar auf, wie es mittels geeigneter Elektrolyte gelingen kann, das elektrochemische Verhalten und die Sicherheit der Li-Anode zu verbessern; ein Nachteil sind jedoch die höheren Kosten.

Allerdings greifen LiTFS und LiTFSI das Aluminiumsubstrat^[110,111] und den Edelstahl-Stromsammeler an,^[112] was in einer Selbstentladung von Li-S-Batterien resultiert. Zum Beispiel korrodieren LiTFS und LiTFSI das Al-Substrat bei 2.78 V bzw. 3.55 V.^[110] Mögliche Ursache ist die Reaktion des TFS⁻ oder TFSI⁻-Anions mit Al oder Fe. Elektrochemische Studien mit einer Quarzmikrowaage bestätigten ferner, dass Al einer beträchtlichen Korrosion in PC-Elektrolyt mit

LiTFSI, LiTFS und LiClO_4 unterliegt, wohingegen es mit LiPF_6 einen Schutzfilm bildet.^[111] Für Li-S-Batterien mit LiTFS-, LiTFSI- oder LiClO_4 -Elektrolyt sollte daher der Spannungsbereich eingeschränkt werden, was dann aber eine unvollständige Auslastung der Schwefelkathode nach sich zieht.

5.1.3. Additive für Flüssigelektrolyte

Der Zusatz von Additiven zum Flüssigelektrolyten dient häufig zur Passivierung der Li-Anode und zum Schutz des Li gegen Reaktionen mit der Elektrolytlösung und mit Polysulfiden.

LiNO_3 , ein oxidierendes Additiv, stabilisiert die metallische Li-Anode durch In-situ-Bildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche der Li-Anode.^[98] LiNO_3 wird zu unlöslichen Li_xNO_y -Spezies reduziert und oxidiert dabei die in der Lösung befindlichen Sulfide zu Li_xSO_y -Spezies, die die Li-Elektrode passivieren und so die anhaltende Reaktion zwischen Li und Polysulfiden in der Lösung verhindern.^[27] Ein anderes Additiv ist P_2S_5 . Es kann die Bildung einer glatten und dichten Passivierungsschicht mit hoher Li^+ -Leitfähigkeit auf der Oberfläche der Li-Anode vermitteln und die Abscheidung von unlöslichem Li_2S und Li_2S_2 auf der Li-Anode unterbinden.^[99] P_2S_5 kann mit Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) zu löslichen Komplexen reagieren und wandelt somit die weniger löslichen Spezies Li_2S und Li_2S_2 in hoch lösliche Komplexe um. Dieser Prozess vermeidet die Abscheidung von Li_2S und Li_2S_2 auf der Anode. Der Hauptbestandteil der Passivierungsschicht ist ein Li^+ -leitendes Glas (Li_3PS_4), das einen schnellen Li^+ -Transfer bewirkt und Polysulfide von der Oberfläche des metallischen Li fernhält.^[99]

Ein anderes Forschungsziel bei der Entwicklung von Li-S-Batterien ist die Unterdrückung der Dendritbildung des Lithiums. Zhang et al. schlugen einen selbstheilenden elektrostatischen Abschirmmechanismus vor, um das selbstverstärkende Wachstum von Li-Dendriten auszuschalten.^[100] Setzt man dem Elektrolyten Kationen zu, deren Reduktionspotential niedriger ist als das von Li^+ (z. B. Ce^+ , Ru^+), bilden sich statt der nadelförmigen Li-Dendrite spiegelähnliche Filme oder Filme aus feinen sphärischen Partikeln (Abbildung 9).^[100] Es wird vermutet, dass diese Kationen die gerade entstehenden Li-Nadeln mit einem positiv geladenen elektrostatischen Schutzschirm umgeben, aufgrund ihrer niedrigen Reduktionspotentiale aber nicht auf der Li-Anode abgeschieden werden können. Die positiv geladene Abschirm-

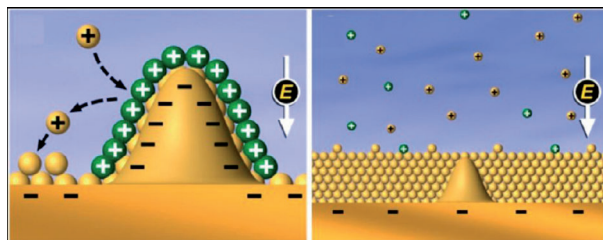


Abbildung 9. Prinzip des selbstheilenden elektrostatischen Abschirmmechanismus bei der Li-Abscheidung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [100]. Copyright 2013, American Chemical Society.

mung könnte ankommende Li^+ -Ionen abstoßen und so die Li^+ -Abscheidung in benachbarte Bereiche ablenken, sodass eine glatte Li-Schicht gebildet wird.^[100] Der Zusatz dieser Additive zum Elektrolyten verändert die Morphologie der Li-Abscheidung und blockiert die Bildung von Li-Dendriten, ohne dass die Additive während des Batteriebetriebs verbraucht würden. Ein Nachteil dieser Additive ist, dass sie zu niedrigeren Entladungsraten führen, weil ihre Adsorption an die Li-Anode den Li^+ -Transport verlangsamt.

Obwohl bei der Entwicklung von Flüssigelektrolyten für Li-S-Batterien ein gewisser Fortschritt zu verzeichnen ist, bereiten vor allem ihre Flüchtigkeit und hohe Löslichkeit für Polysulfide gravierende praktische Probleme in Hinblick auf Zyklenstabilität und Betriebssicherheit. Ein alternativer Weg wäre die Einführung viskoserer Elektrolyte (z. B. ionische Flüssigkeiten), die das Polysulfid-Shuttling unterdrücken und zudem einen sichereren Batteriebetrieb ermöglichen könnten.

5.2. Ionische Flüssigkeiten

RTILs sind nichtentzündlich und haben niedrige Dampfdrücke, was sie zu potentiell geeigneten Elektrolyten für Li-S-Batterien macht.^[34,113] Ein beträchtlicher Forschungsaufwand wurde darum in die Entwicklung von RTIL-Elektrolyten für Li-S-Batterien investiert.

Die binäre RTIL Li-Bis(trifluormethansulfonyl)amid/*N,N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium-bis(trifluormethansulfonyl)amid ($\text{Li}[\text{TFSA}]/[\text{DEME}][\text{TFSA}]$) wurde für die Verwendung in Li-S-Batterien untersucht.^[36] Watanabe et al. schlugen vor, dass aufgrund der schwachen Lewis-sauren/basischen Eigenschaften von RTILs schwache Wechselwirkungen zwischen den Kationen und/oder Anionen und Li-Polysulfiden (Li_2S_m , $2 \leq m \leq 8$) entstehen können, die eine geringe Löslichkeit der Li-Polysulfide in RTILs bedingen.^[36] Wegen der höheren Viskosität der RTILs im Vergleich zu Flüssigelektrolyten sind Stofftransport und Ladungstransfer in Li-S-Batterien langsam, was zu einer niedrigen Schwefelauflastung führt. Byon et al. kombinierten die RTIL *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (PP13-TFSI) mit dem niederviskosen organischen Lösungsmittel DME, um einen optimalen Kompromiss aus Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Li-Polysulfide herzustellen.^[114] DME sorgt für hohe Löslichkeit der Li-Polysulfide und gewährleistet so eine ausreichende Konzentration des aktiven Materials. PP13-TFSI schränkt mit seinem Lewis-Säure/Base-Paar die Löslichkeit der Li-Polysulfide ein und unterdrückt mit seiner hohen Viskosität deren Diffusionsgeschwindigkeit. Die Verwendung von PP13-TFSI in Kombination mit DME führte zu einer Entladekapazität von 1360 mA h g^{-1} bei 0.1 C, was ein doppelter Wert ist wie mit reinen PP13-TFSI- oder DME-Elektrolyten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Kombination zweier verschiedener Elektrolyte ein guter Weg sein kann, um die elektrochemischen Eigenschaften von Li-S-Batterien zu verbessern.^[114]

Die Verwendung von RTILs als Elektrolytlösungsmittel bietet einige interessante Vorteile.^[35,36] Die hohe Viskosität ionischer Flüssigkeiten kann das Polysulfid-Shuttling unter-

drücken, dies allerdings auf Kosten eines langsamen Li^+ -Transports. Daraus folgt, dass Batterien mit einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt gerade noch akzeptable Schwefelkapazitäten und niedrige Entladungsraten bieten. Im Vergleich zu üblichen Flüssigelektrolyten erschweren ferner die hohen Kosten und schwierige Verarbeitung ionischer Flüssigkeiten ihre industrielle Anwendung für Li-S-Batterien.

5.3. Feststoffelektrolyte

Feststoffelektrolyte sind die aussichtsreichsten Ersatzmaterialien für Flüssigelektrolyte. Die herausragenden Eigenschaften von Feststoffelektrolyten sind die exzellenten Spannungswerte sowie ihre hohe Temperatur- und mechanische Stabilität. Für den speziellen Fall der Li-S-Batterien haben Feststoffelektrolyte außerdem den Vorteil, dass sie als Separator fungieren und die Polysulfide nahe der Kathodenseite halten.^[115] Reine Feststoffbatterien zeichnen sich durch sicherheitsrelevante Eigenschaften aus (z. B. Leckfreiheit und Nichtentflammbarkeit), und die Bildung von Li-Dendriten ist unterdrückt.

Als gelierte oder Feststoffpolymerelektrolyte für Li-S-Batterien wurden Poly(ethylenoxid) (PEO),^[116] Poly(ethylenglycol)(dimethylether) (PEGDME)^[117] und Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluorpropylen) (PVDF-HFP)^[118] untersucht. Die Polymerelektrolyte haben generell das Problem einer niedrigen Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur, was zu einer geringen Auslastung an aktivem Material in Li-S-Batterien führt. Zur Verbesserung der Transporteigenschaften wurde nanoskaliger keramischer Füllstoff (z. B. ZrO_2) im Polymerelektrolyten dispergiert,^[115] oder es wurden RTILs als Verflüssiger eingesetzt.^[119,120] Zum Beispiel zeigt ein Hybridmaterial aus der IL *N*-Methyl-(*n*-alkyl)pyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid und konventionellem PEO-Polymer eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit.^[120] Eine Zelle mit dem Hybridelektrolyten leistet ungefähr 1000 mA h g^{-1} bei 0.2 C im ersten Zyklus und hält nach 50 Zyklen eine Kapazität von 90 % aufrecht.^[120] Kürzlich wurde ein neuartiger Einzelionenpolymerelektrolyt bestehend aus selbstorganisierten Blockcopolymeren synthetisiert. Dieser Polymerelektrolyt zeigte eine überlegene Einzelionenleitfähigkeit ($1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei 60°C), exzellente mechanische Eigenschaften und ein elektrochemisches Stabilitätsfenster von 5 V gegen Li^+/Li .^[121]

Polymerelektrolyte sind zwar attraktive Elektrolytmaterialien für Li-S-Batterien, erreichen aber nur schwer die geforderte Eigenschaftskombination aus hoher Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und guter mechanischer Stabilität. Neben Polymeren wurden daher auch anorganische Festkörper als Elektrolytmaterialien für Li-S-Batterien mit hohen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur untersucht. Ein Beispiel ist das Sulfidglas $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, das über eine hohe Leitfähigkeit von über $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur verfügt.^[122]

Die reine Li-S-Feststoffbatterie ist in Anbetracht der überlegenen Eigenschaften von Feststoffelektrolyten ein ultimatives Forschungsziel. Insbesondere wäre das bei gebräuchlichen Flüssigelektrolyten auftretende Problem des Polysulfid-Shuttling bei Feststoffelektrolyten obsolet. Ein

entscheidendes Problem der Feststoffelektrolyte ist jedoch ihre niedrige Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Eine mögliche Lösung wäre die Entwicklung neuartiger, hoch leitfähiger Feststoffelektrolyte oder die Kombination verschiedener Elektrolytmaterialien (z.B. Festkeramik/Polymer-Elektrolyte). Die derzeit entscheidende Herausforderung bei der Entwicklung reiner Li-S-Feststoffbatterien ist der hohe Grenzflächenwiderstand zwischen dem Feststoffelektrolyten und der festen Elektrode. Weitere Forschungsanstrengungen sind nötig, um wissenschaftliche und technische Lösungen für dieses Problem zu finden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Aufsatz aktuelle Entwicklungen bei Li-S-Batterien mit Schwerpunkt auf der Elektrochemie vorgestellt. Unser Hauptaugenmerk lag dabei auf den drei Schlüsselkomponenten der Li-S-Batterie, nämlich der Schwefel- oder Sulfidkathode, der Li-Anode und dem Elektrolyten.

Für die Entwicklung verbesserter Kathodenmaterialien sind mehrere Aspekte wichtig. Erstens gilt es, die Partikelgröße des Schwefels zu verkleinern und einen innigen Kontakt mit dem leitfähigen Wirtmaterial herzustellen, um die elektrochemische Lithiumspeicheraktivität zu verbessern. Zweitens ist es sehr wichtig, dass das Kathodenmaterial über ausreichenden Hohlraum verfügt, um die Volumenänderung beim Laden und Entladen der Batterie auszugleichen und so die Langzeitstabilität zu gewährleisten. Drittens bieten nanoporöse Architekturen sowie die Beschichtung der Schwefelkomponente gute Möglichkeiten, das Herauslösen der Polysulfide in den Flüssigelektrolyten und das Polysulfid-Shuttling zu verhindern. Die Synthese poröser Wirtmaterialien mit großen Volumina kleiner Poren, um eine hohe Schwefelbeladung zu gewährleisten, ist jedoch nach wie vor eine große Herausforderung. Viertens könnten Li-haltige Kathodenmaterialien (z.B. Li_2S) anstelle von Schwefel die Verwendung von Li-haltigen Anoden überflüssig machen.

Für das elektrochemische Verhalten der Li-Anode sind die Oberflächenchemie des Li und die Art der Grenzschicht zum Elektrolyten entscheidende Parameter. Die Schätzung der Li-Anode ist von großer Bedeutung, um die Bildung von Li-Dendriten zu vermeiden, die Abscheidungseffizienz des Li zu verbessern und die ungewünschte Reaktion des Li mit löslichen Polysulfiden zu verhindern. Auch der Elektrolyt hat einen großen Einfluss auf die Leistung der Li-S-Batterie, vor allem über seine Fähigkeit zum Auflösen der Polysulfide. Lösungsmittelfreie Feststoffelektrolyte könnten vielversprechende Elektrolyte für künftige Generationen von Li-S-Batterien sein. Eine weitere Möglichkeit ist der Zusatz von Additiven zum Elektrolyten zur Stabilisierung der Li-Anode und zur Steigerung der Auslastung der Anoden- und Kathodenmaterialien.

Bei der Entwicklung von Li-S-Batterien sind beträchtliche Fortschritte erzielt worden. Dennoch bedarf es weiterer interdisziplinärer Anstrengungen, um Li-S-Batterien mit hoher spezifischer Energie und guter Zyklenlebensdauer zu entwickeln. Abgesehen von den hier diskutierten Kathoden-

und Anodenmaterialien sowie Elektrolyten müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden, z.B. das Bindematerial (z.B. ein Gemisch aus Styrolbutadiengummi und Natriumcarboxymethylcellulose).^[123] Grundlagenforschung ist nötig, um die mechanistischen Details der Funktion von Li-S-Batterien aufzuklären. Es wird angenommen, dass Li-S-Batterien eine vielversprechende und praktische Technologie für zukünftige Anwendungen im Verkehrswesen und als Energiespeicher in großen Stromnetzen sind.

Mit Blick auf die verwandten Molekülstrukturen von Selen und Schwefel sowie in Anbetracht der ähnlichen elektrochemischen Reaktivitäten von Na und Li können wir erwarten, dass sich die Errungenschaften der Li-S-Batterien auf andere wiederaufladbare Batterien wie z.B. Li-Se-Batterien,^[124] Na-S-Batterien^[125] und Na-Se-Batterien^[126] übertragen lassen. Eine weitere Option ist außerdem die Verwendung von Chalkogenen in Mg-S- und Mg-Se-Batterien.^[127]

Diese Arbeit wurde durch das National Basic Research Program of China (Grants 2012CB932900, 2011CB935700 und 2009CB930400), die National Natural Science Foundation of China (Grants 51225204, 91127044 und 21121063) und die Chinese Academy of Sciences unterstützt.

Eingegangen am 3. Juni 2013

Online veröffentlicht am 14. November 2013

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] D. Herbert, J. Ulam, U.S. Patent 3043896, **1962**.
- [2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19.
- [3] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [4] P. Yang, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 560.
- [5] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4384.
- [6] A.-M. Cao, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 2249.
- [7] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928.
- [8] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1135.
- [9] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821.
- [10] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500.
- [11] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1125.
- [12] B. C. Melot, J.-M. Tarascon, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1226.
- [13] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [14] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167.
- [15] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018.
- [16] S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Cho, S. W. Kim, E. Y. Chin, H. T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796.
- [17] E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenstein, Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1621.
- [18] H. Yamin, A. Gorenstein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1045.
- [19] G. LeGuillanton, Q. T. Do, D. Elthmani, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L223.
- [20] S. I. Tobishima, H. Yamamoto, M. Matsuda, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1019.
- [21] H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281.
- [22] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J. C. Lepretre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3973.
- [23] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A576.
- [24] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25132.

- [25] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. J. Liu, H. L. Wang, H. J. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6337.
- [26] H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 360.
- [27] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694.
- [28] Y. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 23.
- [29] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303.
- [30] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 523.
- [31] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969.
- [32] M. L. Rao, U.S. Pat. 3,413,154, **1968**.
- [33] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, Gangulibabu, A. Guéguen, R. Dedryvère, J.-M. Tarascon, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 176.
- [34] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621.
- [35] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 610.
- [36] J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4431.
- [37] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691.
- [38] S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1759.
- [39] X. Zhou, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2152.
- [40] J. Su, X.-L. Wu, J.-S. Lee, J. Kim, Y.-G. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2508.
- [41] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510.
- [42] W.-M. Zhang, X.-L. Wu, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3941.
- [43] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10663.
- [44] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [45] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 367.
- [46] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644.
- [47] S. Evers, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1233.
- [48] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963.
- [49] F. Wu, J. Z. Chen, R. J. Chen, S. X. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057.
- [50] Y. Z. Fu, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8910.
- [51] Y. Z. Fu, A. Manthiram, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5927.
- [52] Z. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [53] K. T. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1490.
- [54] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [55] J. B. Goodenough, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1053.
- [56] Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han, Z. Gu, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1005.
- [57] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8157.
- [58] J. Guo, Y. Xu, C. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4288.
- [59] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4462.
- [60] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904.
- [61] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J.-G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16603.
- [62] G. He, X. Ji, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2878.
- [63] C. D. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4724.
- [64] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9549.
- [65] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641.
- [66] H. Ye, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6602.
- [67] S. Xin, Y.-X. Yin, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 321.
- [68] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522.
- [69] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3591.
- [70] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531.
- [71] M. Steijns, P. Mars, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *57*, 175.
- [72] X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 325.
- [73] Y.-S. Su, A. Manthiram, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1166.
- [74] Y.-S. Su, A. Manthiram, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8817.
- [75] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, F. Nouar, C. Davoisne, T. Devic, D. Gonbeau, R. Dominko, C. Serre, G. Ferey, J. M. Tarascon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16154.
- [76] M. S. Whittingham, U.S. Patent 4009052, **1973**.
- [77] M. S. Whittingham, U.K. Patent 1468416, **1973**.
- [78] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1486.
- [79] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2371.
- [80] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 308.
- [81] X. Fang, X. Guo, Y. Mao, C. Hua, L. Shen, Y. Hu, Z. Wang, F. Wu, L. Chen, *Asian J. Chem.* **2012**, *7*, 1013.
- [82] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15387.
- [83] K. Cai, M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6474.
- [84] J. C. Guo, Z. C. Yang, Y. C. Yu, H. D. Abruña, L. A. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 763.
- [85] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10015.
- [86] Z. Lin, Z. Liu, N. J. Dudney, C. Liang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2829.
- [87] S.-H. Yang, O. Steve, Q. C. Horn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1499.
- [88] X. Zhou, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5868.
- [89] X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1616.
- [90] Y. Li, H. Zhan, L. Kong, C. Zhan, Y. Zhou, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1217.
- [91] S. R. Deng, L. B. Kong, G. Q. Hu, T. Wu, D. Li, Y. H. Zhou, Z. Y. Li, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2589.
- [92] J. Sakata, *ECS Trans.* **2013**, *50*, 13.
- [93] P. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1171.
- [94] Y. Fu, Y.-S. Su, A. Manthiram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6930.
- [95] Y. Yang, G. Y. Zheng, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1552.
- [96] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.
- [97] D. Aurbach, Y. Gofer, J. Langzam, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3198.
- [98] Y. V. Mikhaylik, U.S. Pat. 7,352,680, **2008**.
- [99] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney, C. Liang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1064.

- [100] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4450.
- [101] Y. M. Lee, N. S. Choi, J. H. Park, J. K. Park, *J. Power Sources* **2003**, *119*, 964.
- [102] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 58.
- [103] P. Biensan, B. Simon, J. P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet, F. Pertot, *J. Power Sources* **1999**, *81*, 906.
- [104] D. R. Chang, S. H. Lee, S. W. Kim, H. T. Kim, *J. Power Sources* **2002**, *112*, 452.
- [105] W. Wang, Y. Wang, Y. Huang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, A. Wang, K. Yuan, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 321.
- [106] S. Kim, Y. J. Jung, H. S. Lim, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 889.
- [107] J. Shim, K. A. Striebel, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1321.
- [108] G.-A. Nazri, *Lithium Battery Science and Technology*, Springer, Michigan, **2009**.
- [109] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1481.
- [110] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 320.
- [111] H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4399.
- [112] H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 365.
- [113] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1304.
- [114] L. Wang, H. R. Byon, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 207.
- [115] J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5198.
- [116] S. S. Jeong, Y. Lim, Y. J. Choi, G. B. Cho, K. W. Kim, H. J. Ahn, K. K. Cho, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 745.
- [117] D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 219.
- [118] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 499.
- [119] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, P. Kofinas, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9767.
- [120] J. H. Shin, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 537.
- [121] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gimes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 452.
- [122] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 701.
- [123] M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15703.
- [124] C.-P. Yang, S. Xin, Y.-X. Yin, H. Ye, J. Zhang, Y.-G. Guo, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8363.
- [125] S. Xin, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2013**, DOI: 10.1002/adma.201304126.
- [126] A. Abouimrane, D. Dambournet, K. W. Chapman, P. J. Chupas, W. Weng, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4505.
- [127] 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, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1.