

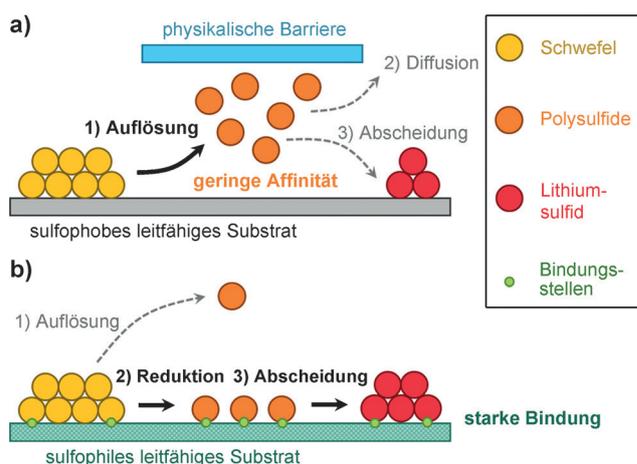
# Sulfophile leitfähige Substrate als Trägermaterialien für Schwefelkathoden

Hong-Jie Peng und Qiang Zhang\*

Elektrochemie · Energiespeicherung ·  
Kathodenmaterialien · Lithium-Schwefel-Batterien ·  
Oberflächenchemie

Die Entwicklung von Lithium-Schwefel-Batterien ist ein bedeutendes Forschungsgebiet.<sup>[1]</sup> Li-S-Batterien operieren über Redoxreaktionen des preiswerten und leicht verfügbaren Schwefels und verfügen über eine ausgezeichnete theoretische Energiedichte von  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ .<sup>[1]</sup> Allerdings führt die Bildung intermediärer Polysulfide, die im Elektrolyten löslich sind, zum Verlust von Kathodenmaterial und dem sogenannten Polysulfid-Shuttle-Effekt, der sich in verringerten Coulomb-Effizienzen, kürzeren Lebensdauern und Kapazitätsverlusten niederschlägt.<sup>[2]</sup> Im Unterschied zu den konventionellen Insertionskathoden der Lithiumbatterien besteht die Kathode in Li-S-Batterien aus Schwefel und den stufenweise entstehenden Lithiumsulfiden ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $x=1-8$ ), die den Nachteil haben, komplexen Phasenumwandlungen zu unterliegen. Die Entwicklung geeigneter Trägermaterialien für Li-S-Batteriekatoden ist daher ein wichtiges Forschungsziel.

Das Shuttle-Phänomen entsteht, wenn sich an der Schwefelkathode gebildete Polysulfidketten im Elektrolyten lösen. Man hat versucht, diesen Auslaageprozess zu unterdrücken, indem man ein poröses Trägermaterial verwendet, das den Schwefel physisorbiert, oder eine Sperrschicht als physikalische Barriere aufträgt (Abbildung 1 a).<sup>[3]</sup> Wegen ihrer besonders guten Leitfähigkeit werden häufig Kohlenstoffmaterialien als Träger genutzt.<sup>[4]</sup> Leider jedoch bietet die unpolare C-C-Bindung den polaren Polysulfiden nur eine „sulfophobe“ Oberfläche an,<sup>[5]</sup> was zur Folge hat, dass die Polysulfide leicht von der Kathode wegdiffundieren, sobald sie vom Elektrolyten gelöst werden. Darüber hinaus wird die Reduktion der langen, löslichen Polysulfide zu kürzeren, unlöslichen Sulfiden durch die Abstoßung zwischen den polaren Reaktanten und der unpolaren leitfähigen Kohlenstoffoberfläche erschwert, sodass die Konzentration der Polysulfide an der Kathode ansteigt. Letztendlich lässt sich die Polysulfid-Diffusion durch Einführung eines Porensystemes oder einer Sperrschicht bestenfalls verlangsamen. Die Diffusion der Polysulfide resultiert insgesamt in a) einer erhöhten Viskosität des Elektrolyten, b) einem verzögerten Ionentransport, c) einem Verlust an aktivem Material und



**Abbildung 1.** Die zwei Grundprinzipien bei der Entwicklung von Trägermaterialien für Schwefelkathoden: a) Räumliche Beschränkung der Polysulfide durch Verwendung einer physikalischen Barriere bei sulfophoben Oberflächen (z. B. einem Kohlenstoffmaterial). b) Erhöhung der Affinität für Polysulfide durch Verwendung eines sulfophilen leitfähigen Substrats.

d) einer Passivierung der Anodenoberfläche. Mikroporöse Kohlenstoffmaterialien wurden verwendet, um den physikalischen Einschluss der Sulfide zu maximieren, allerdings muss in diesem Fall ein verringerter Schwefelgehalt der Kathode in Kauf genommen werden.<sup>[6]</sup> Aus diesem Grund ist das Erzeugen einer räumlich beschränkten Umgebung allein unzureichend und auch kinetisch unvorteilhaft, um das Problem des Polysulfid-Shuttle-Effekts zu lösen.

Ein anderer vielversprechender Ansatz ist die Verwendung von „sulfophilen“ Oberflächen, um die Wechselwirkung zwischen den polaren Sulfiden und der Kathode zu verbessern und die Adsorption der Lithiumsulfide zu erleichtern (Abbildung 1 b). Solche polaren Adsorbentien wurden schon in Schwefelkathoden eingesetzt,<sup>[7]</sup> da die Materialien aber in der Regel elektrische Isolatoren sind, können die adsorbierten Polysulfide nicht direkt auf der Oberfläche reduziert werden. Daher muss das ideale Trägermaterial nicht nur sulfophil, sondern auch elektrisch leitend sein, damit mobile Redoxzentren andocken und die adsorbierten Polysulfide vor Ort umsetzen können. Ein solcher Ansatz würde die nötige Wechselwirkung zwischen den Polysulfid-Adsorbaten und

[\*] H. J. Peng, Prof. Q. Zhang  
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University  
Beijing 100084 (China)  
E-Mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

dem leitfähigem Adsorbens gewährleisten und eine schnelle Oberflächenredoxchemie sowie die homogene Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{S}$  ermöglichen. Auf diese Weise werden die Polysulfide an der Kathode angereichert, und die Redoxkinetik des Systems wird beschleunigt, wodurch auf synergistische Weise das Shuttle-Problem unterdrückt und die räumliche Verteilung der Schwefelverbindungen begünstigt wird. Die Arbeitsgruppen von Nazar und Wang demonstrierten kürzlich das überlegene elektrochemische Verhalten von Schwefel auf der Basis solcher oberflächenchemischer Strategien.<sup>[9,10]</sup>

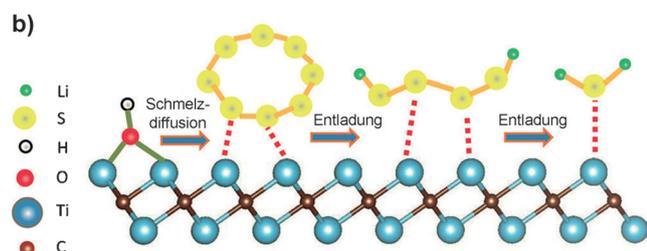
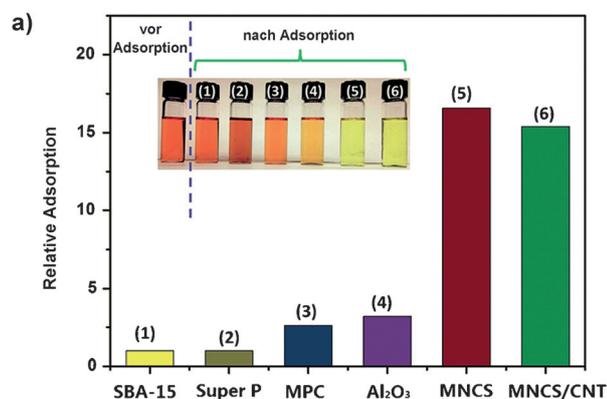
Die Oberflächeneigenschaften poröser Kohlenstoffe lassen sich durch Funktionalisierung modifizieren, z. B. durch Dotierung mit Stickstoff. Da Stickstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, kann die gesteigerte Elektronegativität der Oberfläche die chemische Adsorption von Polysulfiden erleichtern.<sup>[11]</sup> Mit Blick auf die elektrischen Transporteigenschaften und die Oberflächenaffinität synthetisierten Wang et al. ein kathodisches Trägermaterial bestehend aus mesoporen N-dotierten Kohlenstoffkugeln (MNCSs) aus verflochtenen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs).<sup>[9]</sup> Durch UV/Vis-Spektroskopie wurde ermittelt, dass dieses MNCS-Material andere Adsorbentien wie mesoporöses Siliciumdioxid (hier: SBA-15), Leitruf (Super P), mesoporen Kohlenstoff (MPC) und mesoporöses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezüglich der Polysulfid-Adsorption übertrifft (Abbildung 2a). Die Adsorptionsfähigkeit des MNCS-Materials war 4- bis 10-mal größer als das der Vergleichsadsorbentien, was sich an der starken Entfärbung der Polysulfidlösungen bemerkbar machte.

Nazar et al. berichteten über eine delaminierte  $\text{Ti}_2\text{C}$ -Phase ( $d\text{-Ti}_2\text{C}$ ), die eine hohe Leitfähigkeit sowie eine inhärent aktive zweidimensionale Oberfläche aufweist, die Poly-

sulfide über starke Metall-Schwefel-Wechselwirkungen binden kann.<sup>[10]</sup>  $\text{Ti}_2\text{C}$  gehört zur Familie der MXene, zweidimensionalen Metallcarbiden oder -carbonitriden mit ungewöhnlicher metallischer Leitfähigkeit und hydrophilen Eigenschaften.<sup>[12]</sup> Die exponierte Ti-OH-Bindung kann durch thermische Behandlung mit Schwefel leicht in eine S-Ti-C-Bindung umgewandelt werden, wodurch aus der hydrophilen Oberfläche eine sulfophile Oberfläche wird (Abbildung 2b). Dort adsorbierte Polysulfide wandeln sich leicht in  $\text{Li}_2\text{S}$  um und bilden Kristallkeime, die das weitere Kristallwachstum befördern. Die Methode gewährleistet einen geringen Polysulfidschwund, eine schnelle Oberflächenchemie und eine homogene Produktabscheidung. Da sich die Eigenschaften von MXen-Phasen gezielt einstellen lassen, haben MXene und ähnliche zweidimensionale Materialien ein großes Potenzial als Trägermaterialien für Li-S-Kathoden. Zur erwähnen ist, dass Gogotsi und Mitarbeiter kürzlich eine selektive elektrochemische Extraktionsmethode zur Herstellung neuer laminiertes Materialien entwickelten, welche die Lücke zwischen reinen anorganischen Materialien und Kohlenstoffmaterialien schließen.<sup>[14]</sup>

Im Vergleich zu den physikalisch abgesperrten Systemen zeigen die MNCS/CNT- und MXene-Materialien eine bemerkenswert verbesserte Kapazität und Zyklusstabilität. Ein MNCS/CNT-Material mit 70 % Schwefel lieferte eine Anfangskapazität von  $1438 \text{ mAhg}^{-1}$  bei einer Stromdichte von  $0.84 \text{ mA cm}^{-2}$  und wies eine ausgezeichnete Zyklusstabilität auf: Nach 200 Zyklen betrug die Kapazität noch immer  $1200 \text{ mAhg}^{-1}$  bei einer Stromdichte von  $1.68 \text{ mA cm}^{-2}$ . Die Schwefelbeladung ist mit  $5 \text{ mg cm}^{-2}$  hoch genug, um praxistauglich zu sein.<sup>[15]</sup> Ein  $\text{Ti}_2\text{C}$ -Trägermaterial mit 70 % Schwefel lieferte bei einer Stromdichte von  $0.84 \text{ Ag}^{-1}$  eine Entladekapazität von  $1090 \text{ mAhg}^{-1}$  und verlor im Verlauf von 650 Zyklen weniger als 0.05 % seiner Kapazität pro Zyklus.

Der nächste Schritt wird sein, die Grenzflächeneigenschaften zwischen Schwefel und dem sulfophilen Substrat mechanistisch zu verstehen, einschließlich dem Ladungstransfer über mehrere Phasen. Die elektronische Struktur und Oberflächendefekte der Substrate sollten analysiert werden, ebenso auch die Mikrokinetik der stattfindenden Prozesse. Ein solches grundlegendes Verständnis der beteiligten Materialien, Wechselwirkungen und Prozesse könnte den Weg zu einer gezielten Entwicklung von Kathodenmaterialien für Li-S-Batterien ebnet.



**Abbildung 2.** a) Adsorption von Polysulfiden an CNT/MNCS und andere Adsorbentien, normalisiert auf die Adsorption an Leitruf (Super P). Der Einschub zeigt Polysulfidlösungen vor und nach erfolgter Adsorption. b) Bildung von S-Ti-C-Bindungen auf der Oberfläche von  $\text{Ti}_2\text{C}$ .<sup>[10]</sup>

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die National Natural Science Foundation of China (21422604) unterstützt.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11018–11020

*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11170–11172

[1] a) N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9994–10024; *Angew. Chem.* **2012**, *124*,

- 10134–10166; b) A. Manthiram, S.-H. Chung, C. Zu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980–2006.
- [2] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186–13200; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13426–13441.
- [3] a) Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018–3032; b) X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506; c) N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5904–5908; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6026–6030; d) J. T. Lee, Y. Zhao, S. Thieme, H. Kim, M. Oschatz, L. Borchardt, A. Magasinski, W.-I. Cho, S. Kaskel, G. Yushin, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4573–4579; e) P. Strubel, S. Thieme, T. Biemelt, A. Helmer, M. Oschatz, J. Brueckner, H. Althues, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 287–297; f) H. J. Peng, J. Q. Huang, M. Q. Zhao, Q. Zhang, X. B. Cheng, X. Y. Liu, W. Z. Qian, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2772–2781.
- [4] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I. R. Gentle, G. Q. M. Lu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9382–9394.
- [5] a) C. J. Hart, M. Cuisinier, X. Liang, D. Kundu, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2308–2311; b) Q. Zhang, Y. Wang, Z. W. Seh, Z. Fu, R. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3780–3786.
- [6] a) 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*, 18510–18513; b) Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Sun, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Shen, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301473.
- [7] a) X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 325; b) J. Zheng, J. Tian, D. Wu, M. Gu, W. Xu, C. Wang, F. Gao, M. H. Engelhard, J.-G. Zhang, J. Liu, J. Xiao, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2345–2352.
- [8] a) Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, L. F. Nazar, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4759; b) H. Yao, G. Zheng, P.-C. Hsu, D. Kong, J. J. Cha, W. Li, Z. W. Seh, M. T. McDowell, K. Yan, Z. Liang, V. K. Narasimhan, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3943.
- [9] J. Song, M. L. Gordin, T. Xu, S. Chen, Z. Yu, H. Sohn, J. Lu, Y. Ren, Y. Duan, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4325–4329; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4399–4403.
- [10] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3907–3911; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3979–3983.
- [11] a) J. Song, T. Xu, M. L. Gordin, P. Zhu, D. Lv, Y.-B. Jiang, Y. Chen, Y. Duan, D. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1243–1250; b) G. Zhou, Y. Zhao, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402263; c) H.-J. Peng, T.-Z. Hou, Q. Zhang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, M.-Q. Guo, Z. Yuan, L.-Y. He, F. Wei, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400227.
- [12] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4248–4253.
- [13] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 992–1005.
- [14] M.-Q. Zhao, M. Sedran, Z. Ling, M. R. Lukatskaya, O. Mashatalir, M. Ghidui, B. Dyatkin, D. J. Tallman, T. Djenizian, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4810–4814; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4892–4896.
- [15] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986.

Eingegangen am 13. Juni 2015

Online veröffentlicht am 11. August 2015