



(10) **DE 11 2015 004 257 T5** 2017.06.14

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2016/044048**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2015 004 257.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2015/049329**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.09.2015**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **24.03.2016**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **14.06.2017**

(51) Int Cl.: **H01M 4/00** (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
14/489,597 **18.09.2014** **US**

(74) Vertreter:
**KUHNEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising, DE**

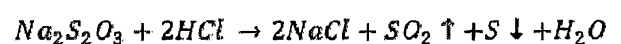
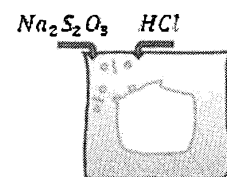
(71) Anmelder:
**TOYOTA MOTOR ENGINEERING &
MANUFACTURING NORTH AMERICA INC.,
Erlanger, Ky., US**

(72) Erfinder:
**Bucur, Claudiu B., Ypsilanti, Mich., US; Muldoon,
John G., Saline, Mich., US; Lita, Adrian, Ypsilanti,
Mich., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **EINGEKAPSELTE SUBMIKRON-SCHWEFELPARTIKEL ALS ELEKTRODENAKTIVES MATERIAL**

(57) Zusammenfassung: Vorgesehen ist ein Kern-Schale-Submikron-Partikel aus elementarem Schwefel mit einem Kern aus elementarem Schwefel und einer Schale aus einer Membran, die alternierende Schichten entgegengesetzt geladener Polyelektrolyten enthält. Ein funktionalisiertes leitfähiges Kohlenstoffmaterial ist gegebenenfalls in dem Kern und/oder einer äußeren Schicht vorhanden. Eine das Kern-Schale-Submikron-Partikel aus elementarem Schwefel enthaltende Kathode sowie eine mit der Kathode konstruierte Lithium-Schwefel-Batterie sind auch vorgesehen.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung ist auf neuartige eingekapselte Submikron-Schwefelpartikel gerichtet, die sich zur Verwendung als ein elektrodenaktives Material eignen. Insbesondere ist die Erfindung auf Submikron-Schwefelpartikel gerichtet, die in Gegenwart eines hydrophilen/hydrophoben Mischcopolymers gebildet werden. Das resultierende eingekapselte Submikron-Schwefel-Kernpartikel wird mit einer Membran aus Lagen von sich selbst anordnenden leitfähigen Polymerschichten beschichtet, wobei jede nachfolgende Schicht eine zu der vorangegangenen Schicht entgegengesetzte Ladung besitzt. Die Erfindung ist auch auf eine Kathode gerichtet, welche die mit der Membran beschichteten eingekapselten Submikron-Schwefelpartikel enthält, sowie auf eine elektrochemische Zelle oder Batterie, welche die Kathode enthält. Die Erfindung ist ferner auf eine Lithium-Schwefel-Batterie gerichtet, welche die mit der Membran beschichtete Kohlenstoff-Schwefel-Kompositkathode enthält.

Erörterung des Hintergrunds

[0002] In dem steten Streben, alternative Fahrzeugenergiequellen zum Verbrennungsmotor zu entwickeln, ist ein Plug-in-Elektrofahrzeug ein Gegenstand der Entwicklung. Bislang waren die Bestrebungen zu einem großen Teil auf Lithium-Ionen-Batterien als eine Leistungsquelle für derartige Fahrzeuge gerichtet. Jedoch ist eine signifikante Verbesserung der Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien erforderlich, damit sich diese auf breiter Basis durchsetzen und im Hinblick auf Kosten und Reichweite mit dem Verbrennungsmotor konkurrieren können. Der heilige Gral der Forschung zu Nachfolgern der Lithium-Ionen besteht darin, Energiedichten unter Verwendung von Konversionskathoden mit hohem Fassungsvermögen, wie etwa Schwefel oder Sauerstoff, in Kombination mit einer rein metallischen Anode zu erhöhen. Als ein aktives Kathodenmaterial kann elementarer Schwefel eine fünfmal höhere Kapazität bereitstellen als herkömmlicherweise eingesetzte Materialien auf Basis von Übergangsmetalloxiden oder Phosphaten.

[0003] Obzwar Studien zu Lithium-Schwefel-Batterien bzw. -Akkumulatoren bis in die frühen 1960er Jahre zurückreichen, hat dieses System aufgrund eines begrenzten Lebenszyklus noch keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Verschiedene Probleme stehen der praktischen Anwendung dieser hochattraktiven Kathode im Wege, darunter der isolierende Charakter von Schwefel, der seine Reduktion verzögert, und schlechte Elektrodenstabilität aufgrund der Löslichkeit der bei der Reduktion von Schwefel erzeug-

ten Polysulfide (Li_2S_x , $x = 8, 6, 5$ und 4) in dem Elektrolyten. Im Lauf der letzten fünfzig Jahren wurden Verfahren zum Verhindern der Migration von Polysulfiden durch Forschungsteams weltweit untersucht. Bedeutende Fortschritte wurden durch Optimieren der Elektrolytzusammensetzung oder durch Ersetzen des flüssigkeitsbasierten Elektrolyten durch Polymer-elektrolyte erzielt.

[0004] Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems besteht darin, die erzeugten Polysulfide durch Einschließen des Schwefels in metallorganische Gerüste oder einen leitfähigen Wirt, wie etwa porösen Kohlenstoff, zurückzuhalten. Diese Technik bietet jedoch nur eine teilweise Eindämmung der Polysulfidspezies, und Kapazitätsverluste, die nach 100 Zyklen zu beobachten sind, sind für eine brauchbare Lebensdauer häufig zu hoch. In anderen Ansätzen zur weiteren Eindämmung der hochpolaren Polysulfid-Spezies wird die Oberfläche des Kohlenstoffs durch Funktionalisierung mit anorganischen Oxiden oder Polymeren eingestellt, mit dem Ziel, eine äußere Beschichtung zur Beschränkung der Migration von Polysulfiden vorzusehen.

[0005] Zwar wurden beim Verständnis der Herausforderungen von Li-S-Batterien wesentliche Fortschritte gemacht, doch kann die Entwicklung von ionenselektiven Membranen aufgrund von deren Potential, die Auflösung von Lithium-Polysulfid zu behindern und gleichzeitig eine schnelle Diffusion von Lithium-Ionen zu erlauben, entscheidend für eine tatsächliche Vermarktung sein.

[0006] Fu et al. berichteten über so hohe Entladeraten wie 1C, die mit einem Schwefelkomposit erhalten wurden, das einen ionisch-elektronischen Mischleiter (MIEC) enthielt (Fu, Y.; Manthiram, A. Enhanced Cyclability of Lithium-Sulfur Batteries by a Polymer Acid-Doped Polypyrrole Mixed Ionic-Electronic Conductor. Chem. Mater. 2012, 24, 3081–3087). Der MIEC ist ein polymerdotiertes Polypyrrol (PPy), welches durch oxidative Polymerisation von Pyrrolmonomer unter Verwendung von Ammoniumperoxydisulfat als ein Oxidationsmittel in Gegenwart von Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAAMPSA) synthetisiert wird. Die oxidierte (p-dotierte) Form von PPy wird mit einer Säure behandelt, um ein Elektron aus ihrer Kette zu entfernen, und erzeugt ein freies Radikal und Kation (auch als ein Polaron bezeichnet). Das Kation koppelt an die Sulfonsäurekomponente in PAAMPSA, was zu einem Polyelektrolytkomplex mit günstigen ionischen und elektronischen Eigenschaften führt. Die S-MIEC-Kompositkathode zeigte verbesserte elektrochemische Stabilität. Es wird beansprucht, dass der Polyelektrolytkomplex Ionen- und Elektronentransfer erleichtert, während er intermediäre Polysulfide über Ionenaustausch abfängt. Nach 50 Zyklen bei einer hohen Rate von 1C kann eine Ka-

pazität von 500 mAh/g S (45% Schwefel in Kathode) aufrechterhalten werden.

[0007] Über eine andere Art von Polymerkomplex haben Wang et al. berichtet (Wang, L.; Wang, D.; Zhang, F.; Jin, J. *Interface Chemistry Guided Long-Cycle-Life Li-S Battery*. *Nano Lett.* 2013, 13, 4206–4211). Ein Polydopamin(PD)-/Poly(acrylsäure)(PAA)-Komplex wurde konstruiert, der durch eine Vernetzungsreaktion zusammengehalten wird, welche ein die GO/S-Komponenten enthaltendes, robustes Netzwerk über starre kovalente Bindungen bildet. Es wurde über eine Anfangskapazität von 1350 mAh/g für den ersten Zyklus bei einer niedrigen Entladerate von etwa C/3 (Schwefelgehalt der Kathode: 60%) berichtet. Es wurde ein Kapazitätsschwund von 45% über 500 Zyklen beobachtet. Dem Bericht zufolge ist die Starrheit des Gerüsts von Vorteil für die Unterbindung eines Polysulfidverlusts, doch wird nichts über ihre Auswirkung auf die Mechanik einer Volumenänderung zwischen Aufladung und Entladung ausgesagt.

[0008] Ein ähnliches Konzept wie das von Fu et al. verwendete ist die Verwendung einer Ionenabschirmung für Polysulfide. Mit Sulfonat (SO_3^-) endverkappte Perfluoralkylethergruppen von Nafionbeschichtetem Celgard 2400 erlauben sprunghafte Platzwechsel („Hopping“) positiv geladener Li^+ -Ionen, unterbinden jedoch sprunghafte Platzwechsel negativer Polysulfide aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen (Huang, J.-Q.; Zhang, Q.; Peng, H.-J.; Liu, X.-Y.; Qian, W.-Z.; Wei, F. *Ionic Shield for Polysulfides towards Highly-Stable Lithium-sulfur Batteries*. *Energy Environ. Sci.* 2013, 7, 347–353). Diese für Kationen „permselektive Membran“ wirke als eine elektrostatische Abschirmung für Polysulfidionen und behielt eine Kapazität von etwa 425 mAh/g nach 500 Zyklen bei einer hohen Rate von 1C (Schwefelgehalt der Kathode: 50%). Es wurde über zwei Oxidationswellen in den cyclischen Voltammogrammen berichtet, die einer schrittweisen Umwandlung zwischen S_8 und Li_2S_4 entsprechen.

[0009] Das Konzept, die Beweglichkeit von Polysulfiden basierend auf deren ionischen Eigenschaften zu verringern, welches Fu et al. in ihrer Verwendung von MEIC-Polyelektrolytkomplexen nutzten, bildete auch die Grundlage für jenen Ansatz, über den Bucur et al berichteten (Bucur, C. B.; Muldoon, J.; Lita, A.; Schlenoff, J. B.; Ghostine, R. A.; Dietz, S.; Allred, G. *Ultrathin Tunable Ion Conducting Nanomembranes for Encapsulation of Sulfur Cathodes*. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3286–3290) und bei dem Kohlenstoff-Schwefel-Komposite mit ultradünnen (5 nm) Polyelektrolytmultischichten (PEML) eingekapselt wurden, welche aus drei bis fünf Schichten sequentiell adsorbierter Polyionen mit entgegengesetzten Ladungen bestanden. Zum Bilden der PEMLs wurden Poly(diallyl-ammoniumchlorid) (PDAD) und Poly(sty-

rolsulfonat) (PSS) eingesetzt. Solche PEMLs profitieren Berichten zufolge von äußerst gleichmäßiger Bedeckung und präziser Kontrolle über ihre Fertigung. Auch sollen sie flexibel und selbstheilend sein. Diese Eigenschaften sind ideal für Schwefelkathodenanwendungen. Sie besitzen eine amorphe, interpenetrierte Volumenstruktur, die aus einer Mehrheit intrinsischer Plätze zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Polymeren und einer Minderheit extrinsischer Plätze zwischen Lösungslösungen und Polyelektrolytkettenladungen bestehen. Die Diffusion durch die Membran richtet sich nach der Anzahl von extrinsischen Plätzen, die einen sprunghaften Platzwechsel von Ionen erlaubt. Ein einfach geladenes Ion (Lithium-Salze) ist in seinen Sprüngen freier als ein zweiwertiges Ion (Polysulfide). Interessanterweise lässt sich der Gehalt an extrinsischer Kompensation durch die Ionenstärke der Lösung einstellen, in der die Membran gefertigt wird. Membranen, die aus Lösungen hoher Ionenstärke gefertigt werden, resultieren in einer schlechten Kapazitätsretention, da die höhere Anzahl extrinsischer Plätze die Diffusion sowohl der Lithium- als auch der Polysulfid-Ionen fördert. Es wurde über eine Kapazität von etwa 600 mAh/g S nach 300 Zyklen bei einer hohen Rate von 1C und nach 100 Zyklen bei einer idealen Rate von 5C (Schwefelgehalt der Kathode: 45%) berichtet. Ein unkompliziertes kinetisches Oxidation-(Wiederauflade-)verhalten wurde durch die zwei Wellen angezeigt, die im cyclischen Voltammogramm unmittelbar unterhalb und über 2,3 V erkennbar sind.

[0010] Zwar wurde berichtet, dass verschiedene und ausgeklügelte Kohlenstoff-Schwefel-Komposite die Elektronenleitfähigkeit von Schwefel erhöhen, doch war es die Verwendung von Polymeren als Grenzflächenmodifikationsmittel, Komposite oder Beschichtungen, die – vermutlich durch Abfangen, oder Beschränken der Diffusion, von Polysulfiden – die Zyklierbarkeit von Schwefelkathoden drastisch verbessert hat. Darüber hinaus können Polymere ein elastisches Gerüst für Schwefel bereitstellen, das die ~20%ige Volumenausdehnung, die zwischen den geladenen (elementarer Schwefel, Dichte ~2,0 g/cm³) und entladenen Spezies (Li_2S , Dichte 1,66 g/cm³) bestehen soll, aufnehmen kann. Versuche, Schwefel mit einer starren Verkapselung zu versehen (Kohlenstoff oder oxidbasiert), konnten aufgrund von Zerreißen während des Zyklierens kein stabiles Hindernis für Polysulfiddiffusion bilden.

[0011] Darüber hinaus bietet die Verwendung von Polymeren als Verkapselungsmembranen für Schwefelpartikel die Möglichkeit, die mit Schwefel-Polymer-Kompositen verbundenen hohen Polymergehalte zu verringern, und somit können die Gesamtkapazitäten basierend auf der Gesamtmasse der Kathode erhöht werden. Idealerweise bildet die Verkapselungsmembran zwar ein Hindernis für eine Migration der sperrigeren Polysulfide, behindert jedoch nicht

die elektronische oder ionische Leitung von Lithium-Ionen. Für optimale Leistungsfähigkeit muss die Membran vergleichsweise dünn, an das Verkapselungssubstrat angepasst und flexibel sein, um die Volumenveränderungen des Schwefelkerns zwischen Laden und Entladen aufzunehmen.

[0012] Um die Lebensdauer über jene von Kohlenstoff-Schwefel-Kompositen hinaus zu verlängern, hat ein Team, das die vorliegenden Erfinder umfasste, Kohlenstoff-Schwefel-Komposite mit abstimmbaren, sich selbst anordnenden Nanomembranen verkapselt, welche die Diffusion von Polysulfiden einschränken, während sie die Diffusion der Lithium-Ionen erlauben (Bucur, C. B.; Muldoon, J.; Lita, A.; Schlenoff, J. B.; Ghostine, R. A.; Dietz, S.; Allred, G. Ultra-thin Tunable Ion Conducting Nanomembranes for Encapsulation of Sulfur Cathodes. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 3286–3290). Batterien mit Kathoden, die mit diesen eingekapselten Schwefelkompositen konstruiert sind, arbeiten für mehr als 300 Zyklen mit einem Kapazitätsverlust von weniger als 15% (Kapazitäten über 600 mAh/g) bei einer hohen Rate von 1C.

[0013] Während die sich selbst anordnenden Nanomembranen die Auflösung von Polysulfid hemmen, enthält die endgültige Kathodenstruktur eine niedrige Schwefelbeladung von etwa 50% aufgrund der Verwendung des Schmelztränkens („Melt-Infusion“) von Schwefel in Kohlenstoff mit großer Oberfläche. Das resultierende Kohlenstoff-Schwefel-Komposit besitzt einen hohen Kohlenstoffgehalt. Um eine Li-S-Batterie mit Energiedichten zu erhalten, die mehr als doppelt so hoch sind wie bei Li-Ionen-Batterien, ist eine Schwefelbeladung von über 75% erforderlich.

[0014] Es wurde über viele Bemühungen berichtet, die Kapazität einer Lithium-Schwefel-Batterie zu erhöhen.

[0015] Skotheim et al. (US 2014/0205912) beschreiben Lithium-Batterien mit einer Lithium-Anode, die durch eine mehrschichtige Beschichtungsstruktur geschützt wird. Jeder der Filme der mehrschichtigen Struktur erlaubt das Hindurchtreten von Lithium-Ionen, wirkt jedoch als ein Hindernis dagegen, dass andere Zellkomponenten die Lithiummetalloberfläche erreichen. Beschrieben werden elektrochemische Zellen und Batterien, die die mehrfach beschichtete Anode enthalten, sowie Kathoden, die aus einem Gemisch aus elementarem Schwefel, einem leitfähigen Kohlenstoffmaterial und einem Bindemittel konstruiert sind. Leitfähige Polymermaterialien werden als mögliche Kohlenstoffbestandteile offenbart. Wie jedoch in Beispiel 7 angegeben, werden die Materialien vermischt oder vermengt und auf ein Elektrodensubstrat aufgetragen. Submikron-Schwefelpartikel, die in leitfähigen Polymer-Mehrschichtsystemen als aktive Kathodenkomponenten eingekapselt sind, werden weder offenbart noch nahegelegt.

[0016] Pyun et al. (U.S. 2014/0199592) beschreiben Schwefelkomposite, bei denen es sich um Copolymere von elementarem Schwefel und Comonomere, ausgewählt aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxid-Monomeren und Thiiran-Monomeren, handelt. Der potentielle Wert einer Lithium-Schwefel-Batterie wird erkannt und die Unzulänglichkeiten herkömmlicher Kathoden auf Basis von elementarem Schwefel werden beschrieben. Diese Anführung begegnet dem Stabilitätsproblem somit durch Einbau eines Copolymers, das einen hohen Gehalt an copolymerisiertem Schwefel besitzt, sowie eines oder mehrerer der vorstehend aufgeführten Comonomere. Ein Comonomer-Komposit wird beschrieben, das einen leitfähigen Füllstoff enthält, wobei der leitfähige Füllstoff entweder während der Polymerisation zugegen ist oder mit dem gebildeten Copolymer physikalisch vermengt wird.

[0017] Archer et al. (U.S. 2013/0330619) beschreiben ein kathodenaktives Material für eine Lithium-Schwefel-Batterie, das ein mesoporöser Kohlenstoff ist, der eingetränkten Schwefel enthält. Die mesoporöse Kohlenstoffmatrix wird erhalten durch Bilden eines hochporösen Metalloxidtemplats, Schmelzen des Metalloxidtemplats mit einem kohlenstoffhaltigen Material wie etwa Pech und Sintern. Das Metalloxid wird dann aus der gesinterten Masse herausgeätzt, wobei ein mesoporöser Kohlenstoff zurückbleibt, in den gasförmiger Schwefel getränkt wird. Das Material wird dann auf eine kleine Größe gemahlen. Submikron-Schwefelpartikel, die in leitfähigen Polymer-Mehrschichtsystemen eingekapselt sind, werden in Archer weder offenbart noch nahegelegt.

[0018] Wang (U.S. 2013/0171355) beschreibt ein Schwefel-Graphen-Kompositmaterial, das als ein aktiver Bestandteil einer Kathode in einer Lithium-Schwefel-Batterie eingesetzt werden kann. Das Komposit wird erstellt durch Vermischen einer Graphen-Dispersion und einer Schwefellösung, Ausfällung des Schwefels auf das Graphen, Entfernen der Lösungsmittel und Behandeln des Rückstandes, so dass er ein aktives Material bildet.

[0019] Li et al. (U.S. 2013/0065128) beschreiben Lithium-Schwefel-Batterien mit kathodenaktiven Materialien, bei denen es sich um hohle Nanostrukturen (Röhrchen, Fasern, Kugeln) handelt, welche elementaren Schwefel und/oder eine aktive Schwefelverbindung enthalten. Li zufolge belegt der Schwefel nicht das gesamte Volumen des Hohlraums, so dass einer Expansion und Kontraktion des Schwefelmaterials während der Lade- und Entladephasen Rechnung getragen wird. Zuerst werden die hohlen Nanostrukturen gebildet, und dann wird die Schwefel-Schwefel-Verbindung eingetränkt. Submikron-Schwefelpartikel, die in leitfähigen Polymer-Mehrschichtsystemen als aktive Kathodenkomponenten eingekapselt sind,

werden in der Beschreibung dieser Anführung weder offenbart noch nahegelegt.

[0020] Zhamu et al. (U.S. 2011/0165466) beschreiben Lithium-Schwefel-Batterien, bei denen die Kathode aus einer Nanofilamentbahn aus Kohlenstoffnanofasern, Graphitnanofasern, Kohlenstoffnanoröhrchen, etc. konstruiert ist. Bei der Konstruktion der Zelle wird Lithiumsulfid und/oder Lithiumpolysulfid auf den Nanofilamenten abgeschieden, und beim Laden wandeln sich diese Materialien in elementarem Schwefel auf der Kathode und in Lithiummetall an der Anode um. Von Zhamu wird eine Kathodenarchitektur aus Submikron-Schwefelpartikeln, die in leitfähigen Polymer-Mehrschichtsystemen eingekapselt sind, weder offenbart noch nahegelegt.

[0021] Naoi et al. (U.S. 2007/0287060) beschreiben ein kathodenaktives Schwefelkomposit aus elementarem Schwefel und/oder einer Verbindung, die eine Schwefel-Schwefel-Bindung mit Mikropartikeln eines leitfähigen Materials wie etwa Kohlenstoffruß (Ketjen-Ruß) besitzt. Zuerst wird ein mechanisches Komposit aus dem Schwefel und Kohlenstoffruß gebildet. Das so gebildete Komposit wird über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, so dass die leitfähigen Mikropartikel in die Schwefelschmelze eingetränkt werden, welche dann in eine Faserform gebracht wird. Diese wird abgekühlt und pulverisiert, und ein dünner, gleichmäßiger Überzug aus den leitfähigen Mikropartikeln wird auf die Oberfläche der pulverisierten Partikel aufgebracht. Das so gebildete Kompositmaterial ist die aktive Komponente einer Kathode für eine Lithium-Schwefel-Batterie.

[0022] Choi et al. (U.S. 2005/0053718) beschreiben ein Kathodenmaterial für eine Lithium-Schwefel-Batterie, bei dem Partikel aus elementarem Schwefel mit einem anorganischen Salz, wie etwa einem Alkalimetalloxid, einem Boratsalz, einem Metalloxyd oder einem Silikat, beschichtet werden. Die Beschichtung wird aus Lösung unter Trocknen auf den Schwefelkern aufgebracht.

[0023] Nazri et al. (U.S. 8,663,840) beschreiben ein kathodenaktives Material für eine Lithium-Schwefel-Batterie, welches aus Kohlenstoffnanoröhrchen besteht, die Schwefel oder eine Schwefelverbindung innerhalb des hohlen Inneren des Nanoröhrchens enthalten. Zuerst werden die Nanoröhrchen gebildet, und dann wird die Schwefelkomponente durch Schmelztränken, Sublimation oder Einfüllen einer Lösung im Hohlbereich platziert, gefolgt von Abdampfen des Lösungsmittels. Das Äußere der gefüllten Nanoröhrchen wird dann von Schwefelrückstand gereinigt, und eine Kathode wird mit den Komposit-Nanoröhrchen konstruiert.

[0024] Wang et al. (CN103474633) (nur Zusammenfassung) beschreiben ein Komplexkomposit und ei-

ne Kathodenstruktur für eine das Komposit enthaltende Lithium-Schwefel-Batterie. Das Komposit besteht aus einem Kern aus Kohlenstoff-Nanopartikeln, der mit elementarem Schwefel oder einem Polysulfidgemisch überzogen ist. Alternativ sind die Nanopartikel flächig an ein polymeres Vernetzungssystem gebunden und das Schwefelmaterial ist in jene Vernetzungsmatrix integriert. Dieses Komposit wird auf ein Kohlenstoffnanopartikel-Schwefel-Kern-Schale-Material aufgetragen. Das Gemisch wird zur Bildung einer positiven Elektrode, die für eine Lithium-Schwefel-Batterie tauglich ist, auf ein Substrat aufgetragen.

[0025] Li et al. (Proc. Natl. Acad. Sci., 2013, 2) beschreiben ein Kern-Schale-Nanopartikel mit einem Schwefelkern, der durch In-situ-Fällung des Schwefels in Gegenwart eines Polymers erstellt wird. Es wird ein mit Poly(3,4-ethylendioxythiopen) (PEDOT) beschichtetes Kern-Schale-Nanopartikel beschrieben.

[0026] Manthiram et al. (Chem. Rev. 2014, Special Issue: 2014 Batteries: DOI: 10, 1021/cr500062v) geben eine Übersicht über den Fortschritt bei schwefelbasierten Materialien für Lithium-Schwefel-Batterien. Beschrieben wird ein mit PEDOT:PSS beschichtetes Kohlenstoff-Schwefel-Komposit.

[0027] Um Lithium-Schwefel-Batterien mit einer signifikant erhöhten Energiedichte bereitzustellen, sind Kathodenmaterialien hoher Kapazität notwendig.

[0028] Somit ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung einer Schwefelzusammensetzung, die sich zur Anwendung als ein elektrodenaktives Material für eine Batterie mit hoher Kapazität und hoher Zyklenlebensdauer eignet.

[0029] Eine zweite Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Kathode, die Schwefel als ein aktives Material enthält und die sich zur Anwendung in einer Batterie mit hoher Kapazität und hoher Zyklenlebensdauer eignet.

[0030] Eine dritte Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Lithium-Schwefel-Batterie mit ausreichender Kapazität und Lebensdauer, um eine brauchbare Energiequelle für ein Fahrzeug zu sein.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0031] Diese und andere Aufgaben werden gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst, deren erste Ausführungsform ein Kern-Schale-Submikronpartikel vorsieht, mit:

einem Kern, umfassend elementaren Schwefel; und einer Schale, umfassend eine erste Schicht, die dem Schwefelkern am nächsten ist, aus ionisch gelade-

nem, sich selbst anordnendem leitfähigem Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Bereich; und mindestens einer zweiten leitfähigen Polymerschicht, die eine zu der ersten Schicht entgegengesetzte elektrische Ladung besitzt, an die erste Schicht angrenzt und mit dieser ionisch verbunden ist; wobei der Kern und/oder eine äußere Schicht gegebenenfalls einen funktionalisierten Kohlenstoffruß umfasst.

[0032] In einer Ausführungsform umfasst das Nanopartikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß ist in dem Schwefelkern dispergiert.

[0033] In einer anderen Ausführungsform umfasst das Nanopartikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß befindet sich auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht.

[0034] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Nanopartikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß ist in dem Schwefelkern dispergiert und befindet sich auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht.

[0035] In einem Aspekt jeder dieser Ausführungsformen umfasst der funktionalisierte Kohlenstoff eine Carboxylgruppe (-COOH) als eine funktionelle Komponente.

[0036] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Kathode vor, die das Kern-Schale-Submikronpartikel irgendeiner der Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung als ein aktives Material umfasst, und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die vorliegende Erfindung eine die Kathode umfassende Lithium-Schwefel-Batterie.

[0037] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein Fahrzeug, das die Lithium-Schwefel-Batterie gemäß den Ausführungsformen der Erfindung enthält.

[0038] Die vorstehenden Absätze sind als allgemeine Einleitung vorgesehen und sind nicht dazu gedacht, den Umfang der folgenden Ansprüche zu beschränken. Die vorliegend bevorzugten Ausführungsformen nebst weiteren Vorteilen werden am besten verständlich unter Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0039] Fig. 1 zeigt ein schematisches Diagramm zur Erstellung der beschichteten eingekapselten Submi-

kron-Schwefelpartikel gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0040] Fig. 2A zeigt eine SEM-Aufnahme eines einzelnen beschichteten eingekapselten Schwefel-Nanopartikels gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0041] Fig. 2B zeigt eine TEM-Aufnahme (B) eines einzelnen beschichteten eingekapselten Schwefel-Nanopartikels gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0042] Fig. 2C zeigt eine SEM-Aufnahme einer Aggregation der in Beispiel 1 erhaltenen einzelnen Partikel.

[0043] Fig. 3 zeigt ein elektrochemisches Profil einer ersten Feststromaufladung/-entladung für eine Zelle, die mit in Beispiel 1 erstellten, einzelnen beschichteten eingekapselten Nanopartikeln konstruiert ist. Die Zellimpedanz vor dem Zyklieren ist in dem Einsatzbild gezeigt.

[0044] Fig. 4 zeigt eine TEM-Aufnahme eines in Beispiel 1 erhaltenen schmelzenden Schwefelpartikels. Die Polymerverkapselungsmembran ist in dem Einsatzbild zu erkennen.

[0045] Fig. 5 zeigt den Kapazitätsschwund über die ersten 500 Zyklen für die in Beispiel 1 erstellte Zelle.

[0046] Fig. 6 zeigt ein schematisches Diagramm zur Synthese von Submikron-Schwefelpartikeln, die von einer aus 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten zusammengesetzten Polymermembran eingekapselt sind. Dieses Partikel wird dann mit -COOH-funktionalisiertem Ketjen-Ruß 600JD dekoriert.

[0047] Fig. 7 zeigt eine SEM-Aufnahme eines von 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten eingekapselten Submikron-Schwefelpartikels, das teilweise mit funktionalisiertem Ketjen-Ruß 600JD-Kohlenstoff dekoriert ist, wie in Beispiel 2 beschrieben.

[0048] Fig. 8 zeigt das elektrochemische Profil einer ersten Feststromaufladung/-entladung für die in Beispiel 2 erstellte Batterie. Die Zellimpedanz vor dem Zyklieren ist in dem Einsatzbild gezeigt.

[0049] Fig. 9 zeigt den Kapazitätsschwund über die ersten 500 Zyklen für die in Beispiel 2 erstellte Batterie.

[0050] Fig. 10 zeigt ein schematisches Diagramm zur Synthese von Submikron-Schwefelpartikeln gemäß einer in Beispiel 3 beschriebenen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0051] Fig. 11A zeigt die SEM-Aufnahme eines einzelnen in Beispiel 3 erhaltenen Submikron-Partikels.

[0052] Fig. 11B zeigt die TEM-Aufnahme eines einzelnen in Beispiel 3 erhaltenen Submikron-Partikels.

[0053] Fig. 11C zeigt die SEM-Aufnahme eines Aggregats der in Beispiel 3 erhaltenen Submikron-Partikel.

[0054] Fig. 12 zeigt das elektrochemische Profil einer ersten Feststromaufladung/-entladung der in Beispiel 3 erstellten Batterie. Die Zellimpedanz vor dem Zyklieren ist in dem Einsatzbild gezeigt.

[0055] Fig. 13 zeigt den Kapazitätsschwund über die ersten 500 Zyklen für die in Beispiel 3 erstellte Batterie.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0056] Durch die gesamte Beschreibung hindurch beinhalten sämtliche Bereiche alle Werte und Unterbereiche darin, sofern nichts Anderes angegeben ist. Darüber hinaus trägt der unbestimmte Artikel „ein“ bzw. „eine“ die Bedeutung von „ein(e) oder mehrere“, sofern nichts Anderes angegeben ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „Fahrzeug“ irgendein kraftbetriebenes Fahrzeug, das zur Beförderung vorgesehen ist, darunter ein Automobil, Lastkraftwagen, Lieferwagen, Bus, Golf-Cart und anderweitige Beförderungsmittel.

[0057] Die Erfinder richten ihre Anstrengungen und Ressourcen auf die Untersuchung von Materialien, die verwendbar sind, um eine Batterie mit einer ausreichenden Kapazität und Zyklenlebensdauer, um mit einem Verbrennungsmotor als eine Leistungsquelle konkurrieren und diesen ersetzen zu können, sowie sonstige Gebrauchsgegenstände, die eine Batterie hoher Kapazität und hoher Zyklenlebensdauer benötigen, herzustellen. Darüber hinaus wird eine Batterie, die sich für die großmaßstäbliche Zwischenspeicherung von Energie eignet, auch für die Speicherung grüner Energie von Bedeutung sein, wie sie etwa durch Wind- und Solarenergieerzeugungsverfahren bereitgestellt wird.

[0058] Zur Erreichung dieses Ziels und in Anbetracht der oben beschriebenen Technologien haben die Erfinder Verfahren untersucht, um die Schwefeldichte von kathodischen Materialien zu erhöhen. In diesem Bestreben haben die Erfinder überraschenderweise herausgefunden, dass die Verwendung von herkömmlicherweise eingesetzten Kohlenstoffwirten entfallen kann, und dass Submikron-Schwefelpartikel in situ aus der Reaktion von Natriumthiosulfat mit einer Säure wie etwa Salzsäure in Gegenwart bestimmter Polymere, die die gebildeten Schwefelparti-

kel einkapseln, erzeugt werden können. Die Reaktion zur Erzeugung von Schwefel (Fig. 1) wird in Gegenwart von Polymeren durchgeführt, welche hydrophobe und hydrophile Domänen enthalten. Die Struktur der Polymere ist maßgeblich für das Wachstum von hydrophobem Schwefel nahe den hydrophoben Domänen. Die Polymerkette ordnet sich in dem hydrophilen Medium (für gewöhnlich wässrige Lösungen) neu an, so dass sie geschlossene Strukturen, wie etwa Kugeln/Würfel, Rauten, etc. bildet, welche elementaren Schwefel einkapseln.

[0059] Ein Beispiel für eine Polymerzusammensetzung mit hydrophoben und hydrophilen Domänen ist ein Polymersalz von Poly(3,4-Ethylendioxythiopen) (PEDOT) und Polystyrolsulfonat (PSS). Wenn die Reaktion in Gegenwart von leitend ausgeführtem PEDOT:PSS (Aldrich) stattfindet, werden Schwefelpartikel mit einem Durchmesser von weniger als 1 Mikrometer (Fig. 1) im Inneren dünner PEDOT:PSS-Schalen erhalten. Da PEDOT:PSS eine negative Gesamtladung besitzt, können zusätzliche Polymerschichten auf der PEDOT:PSS-Schicht adsorbiert werden (vorausgesetzt, dass positiv geladene Polymere, wie etwa Polydimethyldiallylammoniumchlorid (PDADMAC), verwendet werden – Fig. 1). Ferner können auf dieser Struktur mehrere alternierende Schichten entgegengesetzt geladener leitfähiger Polymere aufgebaut werden, um die Partikeleigenschaften abzustimmen.

[0060] Zwar wird eine hocheffiziente Lade-/Entladeleistung und keine Überladung beobachtet, wenn solche Partikel als ein aktives Kathodenmaterial in einer Lithium-Schwefel-Batterie eingesetzt werden, doch haben die Erfinder in Erfahrung gebracht, dass die Polymerbeschichtung der Submikronpartikel aus elementarem Schwefel zu hoher Impedanz und hoher Hysterese führt. Die Erfinder haben jedoch in Erfahrung gebracht, dass das Integrieren eines leitfähigen Kohlenstoffmaterials in und/oder auf die Submikron-Kern-Schale-Partikel die Leitfähigkeit erhöht und zu einer signifikant verbesserten Leistung als ein kathodenaktives Material führt.

[0061] Somit sieht die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Kern-Schale-Submikron-Partikel vor, mit:

einem Kern, umfassend elementaren Schwefel; und einer Schale, umfassend eine erste Schicht, die dem Schwefelkern am nächsten ist, aus ionisch geladenem, sich selbst anordnendem leitfähigem Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Bereich; und mindestens einer zweiten leitfähigen Polymerschicht, die eine zu der ersten Schicht entgegengesetzte elektrische Ladung besitzt, an die erste Schicht angrenzt und mit dieser ionisch verbunden ist; wobei der Kern und/oder die Oberfläche einer äußeren Schicht gegebenenfalls ein funktionalisiertes leitfähiges Kohlenstoffmaterial umfasst.

[0062] Das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial kann irgendeine funktionelle Gruppe enthalten, die eine Dispergierung innerhalb des gebildeten Kerns aus elementarem Schwefel oder eine Adhäsion oder Adsorption an die äußerste ionenleitende Polymerschicht fördert.

[0063] Das funktionalisierte Kohlenstoffmaterial kann irgendein leitfähiges Kohlenstoffmaterial sein, das zur Kompatibilität mit der Struktur und Morphologie der Submikron-Partikel gemäß der vorliegenden Erfindung funktionalisierbar ist. Beispiele für derartige Materialien beinhalten Ketjen-Ruß (Kohlenstoffruß), Acetylen-Ruß, dampfgezüchtete Kohlenstofffaser, Graphen, Naturgraphit, künstlichen Graphit und aktivierten Kohlenstoff.

[0064] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Leitfähigkeit der Submikron-Kern-Schale-Schwefelpartikel mit -COOH-funktionalisiertem Ketjen Black® 600JD (Akzo Nobel Chemicals B. V.) erhöht.

[0065] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Submikron-Partikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß ist in dem Schwefelkern dispergiert.

[0066] In einer anderen Ausführungsform umfasst das Submikron-Partikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß befindet sich auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht.

[0067] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Nanopartikel den funktionalisierten Kohlenstoffruß, und der funktionalisierte Kohlenstoffruß ist in dem Schwefelkern dispergiert und befindet sich auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht.

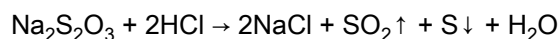
[0068] Bezugnehmend auf die schematischen Diagramme, TEM- und SEM-Aufnahmen der erfindungsgemäßen Submikron-Partikel (**Fig. 6**, **Fig. 7**, **Fig. 10** und **Fig. 11**), haben die Erfinder die Submikron-Partikel als mit dem funktionalisierten Kohlenstoff „dekoriert“ beschrieben.

[0069] Der Gehalt oder die Menge an funktionalisiertem Kohlenstoffruß in den Submikron-Partikeln kann 0 bis 5 Gew.-% des gesamten Endgewichts der Submikron-Kern-Schale-Partikel betragen. In den Ausführungsformen, in denen der funktionalisierte Kohlenstoff vorliegt, kann die Menge 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 3,0 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% betragen.

[0070] Die Submikron-Partikel, die gemäß den in Beispiel 2 und 3 beschriebenen und in **Fig. 6** und **Fig. 10** gezeigten Verfahren erhalten werden, stel-

len ein kathodisches Schwefelmaterial mit sehr hohem Schwefelgehalt bereit (> 95% sind routinemäßig erhältlich) und decken somit den vorstehend festgestellten Bedarf an einem höheren Schwefelgehalt, um erhöhte Energiedichte zu erhalten.

[0071] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Submikron-Partikel aus elementarem Schwefel durch Ausfällung aus einer Schwefelvorläuferlösung gebildet und können in einer Ausführungsform wie in der folgenden Gleichung angegeben gebildet werden:



[0072] Zwar wird dieses Beispiel angegeben, doch ist die Erfindung nicht auf die beschriebene besondere Chemie beschränkt, und irgendein Verfahren zur Bildung und Ausfällung von elementarem Schwefel in Gegenwart von Polymeren, die hydrophobe und hydrophile Domänen enthalten, kann eingesetzt werden.

[0073] Wie in den Beispielen angegeben, wurden die erhaltenen Schwefelpartikel in 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten eingehüllt. Das leitfähige hydrophobe/hydrophile Polymer (PEDOT:PSS), das eingesetzt wird, um die Bildung der Submikron-Schwefelpartikel zu leiten, trägt eine negative Nettoladung und kann deshalb mit einem positiv geladenen leitfähigen Polymer, wie etwa PDADMAC, überzogen werden, das zu der PEDOT:PSS-Schicht ionisch hingezogen wird. Alternierende Schichten entgegengesetzter Ladung können in einer beliebigen Anzahl aufgetragen werden, um die Eigenschaften der Partikel abzustimmen.

[0074] Obzwar ein PEDOT:PSS/PDADMAC-System explizit beschrieben wird, kann ein Durchschnittsfachmann andere leitfähige Polymersysteme wählen, die einen entsprechenden konzeptionellen Zusammenhang wie die oben beschriebenen besitzen und die eine den Elementen der vorliegenden Erfindung entsprechende Leistung erbringen. Solche Systeme gelten als im Umfang der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0075] In einer weiteren Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung eine Elektrode vor, vorzugsweise eine Kathode, die die dekorierten oder nicht dekorierten Submikron-Kern-Schale-Schwefelpartikel enthält. Eine Schwefelkathode kann durch Vermischen der Submikron-Partikel gemäß der obigen Beschreibung mit einem oder mehreren Bindemitteln und anderen herkömmlicherweise zur Erstellung einer Kathodenstruktur eingesetzten Materialien erstellt werden. Diese Materialien können als eine Schlämme vermischt, auf eine Metallfolie gebracht und getrocknet werden. Die Verfahren zur Konstruktion einer Kathode unter Einsatz eines ak-

tiven Materials sind herkömmlich bekannt, und irgendein solches Verfahren kann eingesetzt werden, das mit den dekorierten oder nicht dekorierten Submikron-Kern-Schale-Schwefelpartikeln der Erfindung kompatibel ist.

[0076] Geeignete Bindemittel, die einem Durchschnittsfachmann bekannt sind und die im Potentialfenster einer Verwendung der Zelle chemisch stabil sind, können Thermoplaste und duroplastische Harze beinhalten. Zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Styrol-Butadien-Kautschuk, ein Tetrafluorethylen-Hexafluorethylen-Copolymer, ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), ein Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymer (PFA), Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE-Harz), Polychlorotrifluorethylen-Harz (PCTFE), ein Propylen-Tetrafluorethylen-Copolymer, ein Ethylen-Chlorotrifluorethylen-Copolymer (ECTFE) und ein Ethylen-Acrylsäure-Copolymer. Diese Bindemittel können eigenständig verwendet werden, oder es können Gemische verwendet werden.

[0077] Die Komponenten können in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels nass gemischt werden oder unter Verwendung eines Mörsers oder anderer herkömmlich bekannter Mischgeräte trocken gemischt werden. Das Gemisch kann dann anhand von herkömmlich bekannten Verfahren auf einen Ladungsabnehmer aufgebracht werden. Irgendein geeigneter Ladungsabnehmer kann eingesetzt werden. Bevorzugte Ladungsabnehmer können solche aus Kohlenstoff, Edelstahl, Nickel, Aluminium und Kupfer sein.

[0078] Die so erstellte Kathode kann auf eine herkömmlich bekannte Weise bei der Konstruktion einer elektrochemischen Zelle oder Batterie eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Kathode mit einer Anode kombiniert werden, die Lithium als ein aktives Material aufweist.

[0079] Somit sieht die vorliegende Erfindung eine Lithium-Schwefel-Batterie vor, die eine Lithium-Anode und eine Kathode mit den dekorierten oder nicht dekorierten Submikron-Kern-Schale-Schwefelpartikeln gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0080] Nicht-wässrige Lösungsmittel, die als ein Elektrolyt geeignet sind, beinhalten cyclische Carbonate, Kettencarbonate, cyclische Ester, cyclische Ether und Kettenether. Beispiele für ein cyclisches Carbonat beinhalten Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat und Vinylencarbonat. Beispiele für ein Kettencarbonat beinhalten Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat. Beispiele für ein Carbonat eines cyclischen Esters beinhalten Gamma-Butyrolacton und Gamma-Valero-

lacton. Beispiele für ein cyclisches Ether beinhalten Tetrahydrofuran und 2-Methyltetrahydrofuran. Beispiele für ein Kettenether beinhalten Dimethoxyethan und Ethylenglycoldimethylether.

[0081] Der Träger von Lithiumelektrolytionen oder beweglichen Ionen kann ein solcher sein, der einem Fachmann herkömmlich bekannt ist und kann eines oder mehrere aus LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ und $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ beinhalten.

[0082] In weiteren Ausführungsformen beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Fahrzeug, das eine Lithium-Schwefel-Batterie gemäß der vorliegenden Erfindung enthält, wobei das Fahrzeug ein Automobil, Lastkraftwagen, Lieferwagen, Bus, Golf-Cart und anderweitige Beförderungsmittel beinhaltet.

[0083] Nachdem diese Erfindung allgemein beschrieben wurde, kann ein weitergehendes Verständnis unter Bezugnahme auf einige konkrete Beispiele erlangt werden, welche hierin lediglich zu Zwecken der Veranschaulichung vorgesehen sind und nicht als einschränkend gedacht sind, sofern nichts Anderes angegeben ist.

BEISPIELE:

Beispiel 1 – Einkapselte Schwefelpartikel ohne modifizierten Kohlenstoff

[0084] Schwefelpartikel wurden gemäß der in **Fig. 1** gezeigten chemischen Reaktion in Gegenwart von leitend ausgeführtem PEDOT:PSS (Aldrich) erzeugt. Schwefelpartikel mit einem Durchmesser von weniger als 1 Mikrometer wurden im Inneren dünner PEDOT:PSS-Schalen erhalten (**Fig. 2**). Ein Schwefelmaterial mit sehr hohem Schwefelgehalt (> 95%) wurde erhalten.

[0085] Eine Batterie mit einer Lithiummetall-Anode und einer die mit PEDOT:PSS beschichteten Schwefelpartikel enthaltenden Kathode (50% Schwefel in der Endkathode) wurde konstruiert. Das elektrochemische Ansprechverhalten der Batterie bei einer hohen Rate von 2C ist in **Fig. 3** gezeigt. Die dünne Polymerbeschichtung (~3 nm, **Fig. 4**) erlaubte einen Batteriebetrieb über 500 Zyklen (**Fig. 5**) mit sehr niedriger Anfangsimpedanz der Zelle (s. Einsatzbild von **Fig. 3**). Die Kapazität betrug ~950 mAh/g Schwefel. Die Auflösung von Polysulfid war wahrscheinlich die Ursache für die in **Fig. 3** beobachtete Überladung und die in **Fig. 5** gezeigte niedrige Coulomb-Effizienz von 70%.

Beispiel 2 – Einkapselte Schwefelpartikel mit modifiziertem Kohlenstoff auf der Oberfläche

[0086] Submikron-Schwefelpartikel wurden in Gegenwart von leitend ausgeführtem PEDOT:PSS (Aldrich) erstellt, wie in **Fig. 6** beschrieben. Die erhaltenen Schwefelpartikel besaßen einen Durchmesser von weniger als 1 Mikrometer und waren im Inneren von dünnen PEDOT:PSS-Schalen eingekapselt. Da PEDOT:PSS eine negative Gesamtladung besitzt, wurde auf den PEDOT:PSS-Schalen eine Schicht aus positiv geladenem Poly(dimethyldiallyl-ammoniumchlorid) (PDADMAC) adsorbiert. Das abwechselnde Aufbringen von PEDOT:PSS-Schale/PDADMAC-Beschichtung wurde wiederholt, bis insgesamt sieben Schichten erhalten wurden. COOH-funktionalisierter Ketjen-Ruß 600JD wurde dann in minimalen Mengen und in engem Kontakt auf die äußere Oberfläche der Schwefel-/Polymer-Kugeln aufgebracht (**Fig. 6** und **Fig. 7**). Somit wurde ein Schwefelmaterial mit sehr hohem Schwefelgehalt (> 95%) erhalten. **Fig. 7** zeigt die SEM-Aufnahme des erhaltenen Submikron-Schwefelpartikels, das von 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten eingekapselt und teilweise mit funktionalisiertem Ketjen-Ruß 600JD-Kohlenstoff bedeckt war.

[0087] Dann wurde eine 2032-Knopfzellenbatterie mit einer Lithiummetall-Anode und einer Kathode, enthaltend die mit funktionalisiertem Kohlenstoff beschichteten Submikron-Schwefelpartikel, welche in eine aus 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten zusammengesetzte Polymerelektrolytmembran eingehüllt waren (50% Schwefel in Endkathode), erstellt und deren Leistung beurteilt.

[0088] Das elektrochemische Ansprechverhalten der Batterie bei einer hohen Rate von 2C ist in **Fig. 8** gezeigt. Die 7-schichtige Polymerbeschichtung bewirkte eine hohe Impedanz von ~300 Ohm.cm² und hohe Hysterese (höher als 1 V) zwischen Aufladung und Entladung (Einsatzbild in **Fig. 8**), doch betrug die Lade-/Entladeeffizienz nahezu 100% (**Fig. 9**), und im ersten Entladezyklus war keine Überladung aufgrund von Polysulfid-Auflösung erkennbar. Die Kapazität betrug ~750 mAh/g Schwefel. Die Batterie wurde mit über 500 Zyklen zyklisiert (**Fig. 9**).

Beispiel 3 Einkapselte Schwefelpartikel mit modifiziertem Kohlenstoff im Kern und auf der Oberfläche

[0089] Submikron-Schwefelpartikel wurden in einem Reaktionsgemisch, enthaltend -COOH-funktionalisierten Ketjen-Ruß 600JD, in Gegenwart von leitfähig ausgeführtem PEDOT:PSS (Aldrich) erstellt, wie in **Fig. 10** gezeigt. Die erhaltenen Schwefelpartikel, welche den funktionalisierten Kohlenstoff enthielten, besaßen einen Durchmesser von weniger als 1 Mikrometer und waren im Inneren von dün-

nen PEDOT:PSS-Schalen eingekapselt. Da PEDOT:PSS eine negative Gesamtladung besitzt, wurde eine Schicht aus positiv geladenem Poly(dimethyldiallyl-ammoniumchlorid) (PDADMAC) auf den PEDOT:PSS-Schalen adsorbiert. Das abwechselnde Aufbringen von PEDOT:PSS-Schale/PDADMAC-Beschichtung wurde wiederholt, bis insgesamt sieben Schichten erhalten wurden. COOH-funktionalisierter Ketjen-Ruß 600JD wurde dann in minimalen Mengen und in engem Kontakt auf die äußere Oberfläche der Schwefel-/Polymer-Kugeln aufgebracht (**Fig. 10**). Somit wurde ein hochleitfähiges Schwefelmaterial mit sehr hohem Schwefelgehalt (> 95%) erhalten. **Fig. 11A** und **B** zeigen die SEM-Aufnahme und TEM-Aufnahme eines einzelnen erhaltenen Submikron-Schwefelpartikels, das von 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten eingekapselt und teilweise mit funktionalisiertem Ketjen-Ruß 600JD-Kohlenstoff bedeckt war. **Fig. 11C** zeigt eine Aggregation dieser Partikel.

[0090] Dann wurde eine 2032-Knopfzellenbatterie mit einer Lithiummetall-Anode und einer Kathode, welche den funktionalisierten Kohlenstoff sowohl innerhalb des Schwefelkerns als auch aufgetragen auf die aus 7 PEDOT:PSS/PDADMAC-Schichten zusammengesetzte Polymerelektrolytmembran enthielt (50% Schwefel in Endkathode), erstellt und deren Leistung beurteilt.

[0091] Das elektrochemische Ansprechverhalten der Batterie bei einer hohen Rate von 2C ist in **Fig. 12** gezeigt. Die Batterie wurde mit über 500 Zyklen zyklisiert (**Fig. 13**).

Materialien:

[0092] Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC, Polysciences), Mw = 8.500; Poly(4-styrolsulfonsäure), Mw = 75.000 (PSS, Sigma Aldrich); Poly(3,4-ethylendioxythiopen)-Poly(styrolsulfonat), hochleitfähig ausgeführt (PEDOT:PSS, Sigma Aldrich); SuperPLi von TIMCAL und ein Gemisch aus Polyvinylidenfluorid/n-Methyl-2-pyrrolidon (PVDF/NMP) wurden zur Erstellung einer Kathodenschlämme verwendet. Die Schlämme wurde unter Zugabe von Cyclopentanon, ReagentPlus, >= 99% (Sigma Aldrich) verdünnt. Der in elektrochemischen Zellen verwendete Elektrolyt setzte sich aus 1 M LiTFSI-Salz (bezogen von 3 M) in einem 1:1-Gemisch aus wasserfreiem 1,3-Dioxolan (Sigma Aldrich) und 1,2-Dimethoxyethan (Sigma Aldrich) zusammen.

Verfahren:

[0093] Elektrochemie. Arbeitselektroden wurden erstellt durch Gießen einer 80 µm Schlämme, enthaltend die beschichteten Schwefelpartikel aus den obigen Beispielen, 20% SuperP Li und 3% PVDF-Binder, bei Bedarf mit NMP/Cyclopentanon verdünnt, auf

einen 12 µm Stromkollektor aus Al-Folie. Das Gesamtgewicht der Kathode wurde auf etwa 3 mg gehalten. Die Elektroden wurden 24 Stunden lang bei 60°C getrocknet und dann zum Zusammenbau einer Knopfzelle ins Innere der mit Ar gefüllten Glove-Box überführt. Lithiummetallfolie (1 mm dick) wurde als die Anode verwendet. Edelstahl-2032-Knopfzellen mit einem Celgard-2325-Separator wurden für elektrochemische Messungen verwendet. Lade- und Entladeraten wurden unter Annahme einer theoretischen Kapazität für die Gesamtmenge an Schwefel in der Kathode berechnet. Für elektrochemische Messungen wurden Science-Instruments-Mehrkanal-Potentio-Modell VMP3, von BioLogic SAS verwendet. Daten wurden mit EC-Lab-Software V10.02 mit der entsprechenden VMP3-Firmware, zur Verfügung gestellt von Science Instruments, verarbeitet.

Patentansprüche

1. Kern-Schale-Submikron-Partikel mit: einem Kern, umfassend elementaren Schwefel; und einer Schale, umfassend eine erste Schicht, die dem Schwefelkern am nächsten ist, aus ionisch geladenem, sich selbst anordnendem leitfähigem Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Bereich; und mindestens einer zweiten leitfähigen Polymerschicht, die eine zu der ersten Schicht entgegengesetzte elektrische Ladung besitzt, an die erste Schicht angrenzt und mit dieser ionisch verbunden ist; wobei der Kern und/oder die Oberfläche einer äußeren Schicht gegebenenfalls ein funktionalisiertes leitfähiges Kohlenstoffmaterial umfasst.
2. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial in dem Schwefelkern dispergiert ist.
3. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und sich das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht befindet.
4. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial in dem Schwefelkern dispergiert ist und sich auf oder eingebettet in einer äußersten leitfähigen Polymerschicht befindet.
5. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das leitfähige Kohlenstoffmaterial aus der Gruppe be-

stehend aus Ketjen-Ruß (Kohlenstoffruß), Acetylen-Ruß, dampfgezüchteter Kohlenstofffaser, Graphen, Naturgraphit, künstlichem Graphit und aktiviertem Kohlenstoff ausgewählt ist.

6. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 5, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial eine Carboxylgruppe (-COOH) als eine funktionelle Gruppe umfasst.

7. Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das leitfähige Kohlenstoffmaterial -COOH-funktionalisierter Ketjen-Ruß (Kohlenstoffruß) ist.

8. Kathode mit: einem leitfähigen Substrat, und einem aktiven Material, umfassend das Kern-Schale-Submikron-Partikel nach Anspruch 1.

9. Kathode nach Anspruch 8, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das leitfähige Kohlenstoffmaterial -COOH-funktionalisierter Ketjen-Ruß (Kohlenstoffruß) ist.

10. Kathode nach Anspruch 8, wobei ein Gehalt an elementarem Schwefel des kathodenaktiven Materials größer oder gleich 50 Gew.-% des Gesamtgewichts des kathodenaktiven Materials ist.

11. Lithium-Schwefel-Batterie mit einer Anode, umfassend Lithiummetall; und der Kathode nach Anspruch 8.

12. Lithium-Schwefel-Batterie nach Anspruch 11, wobei das Submikron-Partikel das funktionalisierte leitfähige Kohlenstoffmaterial umfasst und das leitfähige Kohlenstoffmaterial -COOH-funktionalisierter Ketjen-Ruß (Kohlenstoffruß) ist.

13. Lithium-Schwefel-Batterie nach Anspruch 11, wobei ein Gehalt an elementarem Schwefel des kathodenaktiven Materials größer oder gleich 50 Gew.-% des Gesamtgewichts des kathodenaktiven Materials ist.

14. Fahrzeug mit der Lithium-Schwefel-Batterie nach Anspruch 11.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

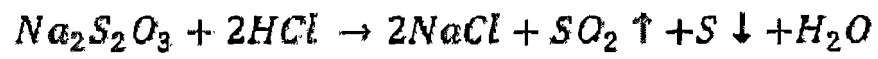
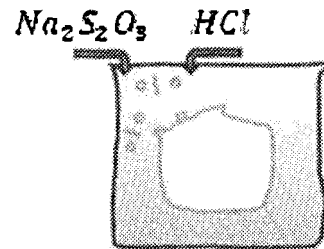


FIG. 1

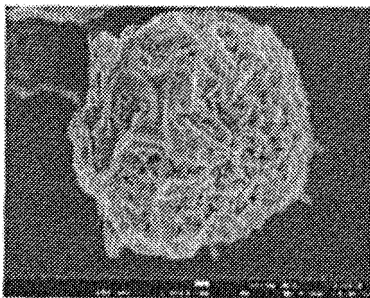


FIG. 2A

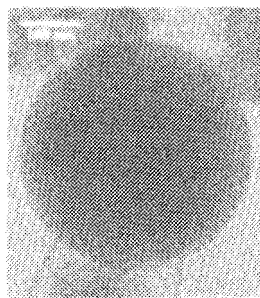


FIG. 2B

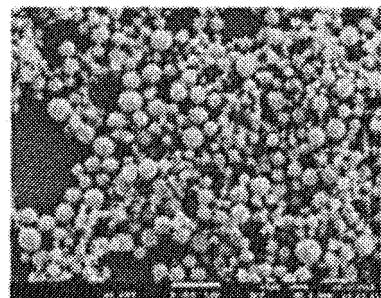


FIG. 2C

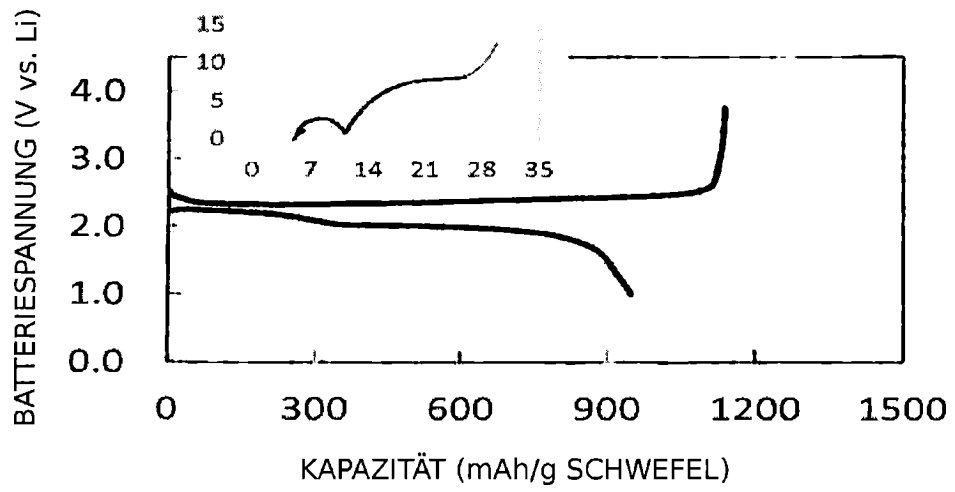


FIG. 3

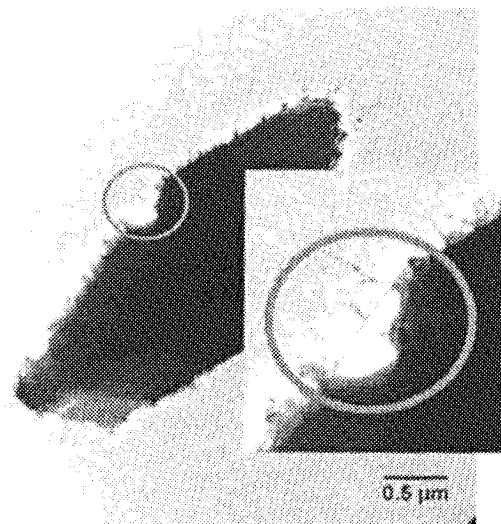


FIG. 4

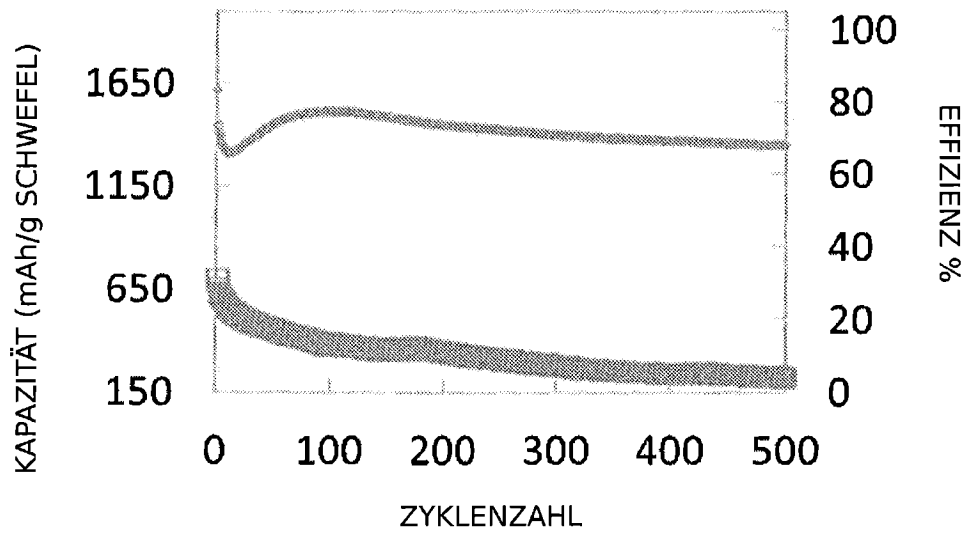


FIG. 5

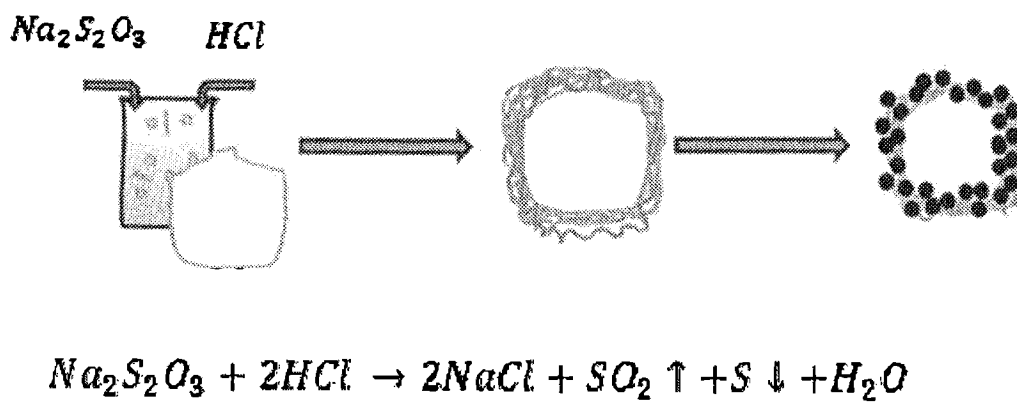


FIG. 6

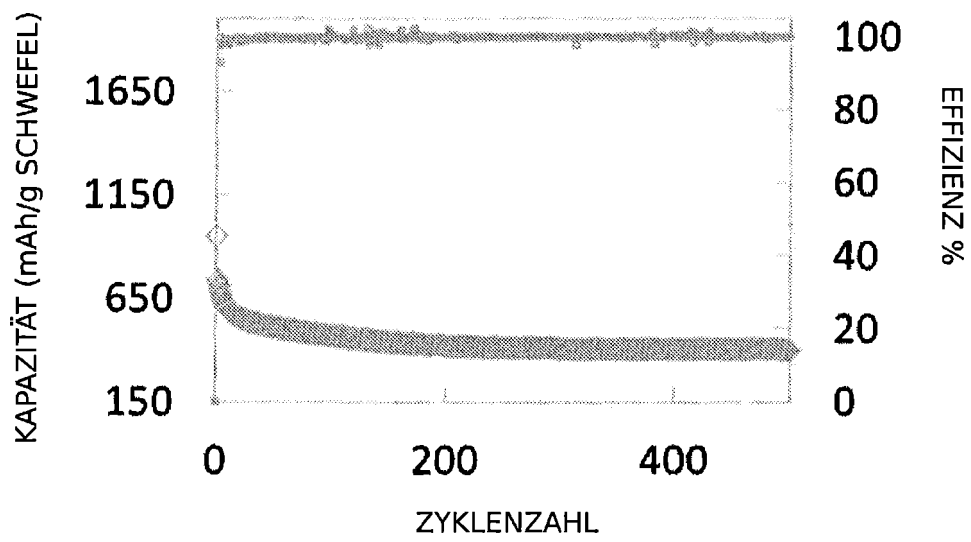


FIG. 9

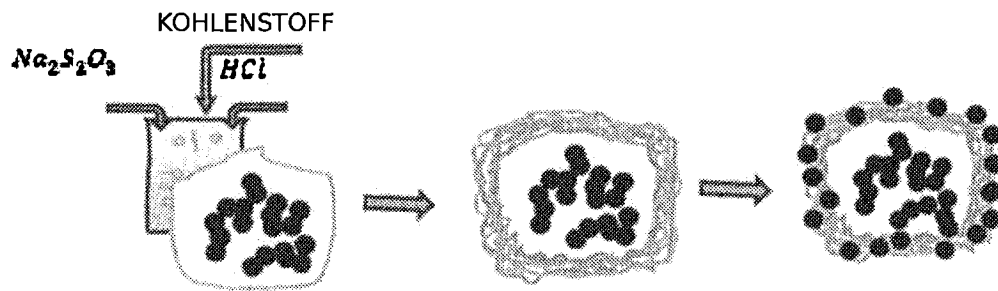


FIG. 10

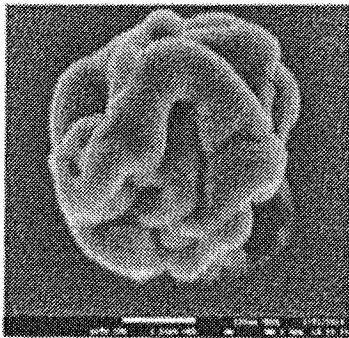


FIG. 11A

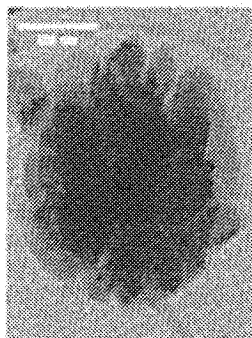


FIG. 11B

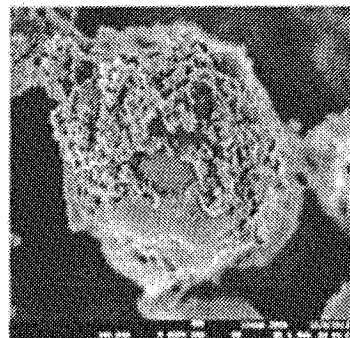


FIG. 11C

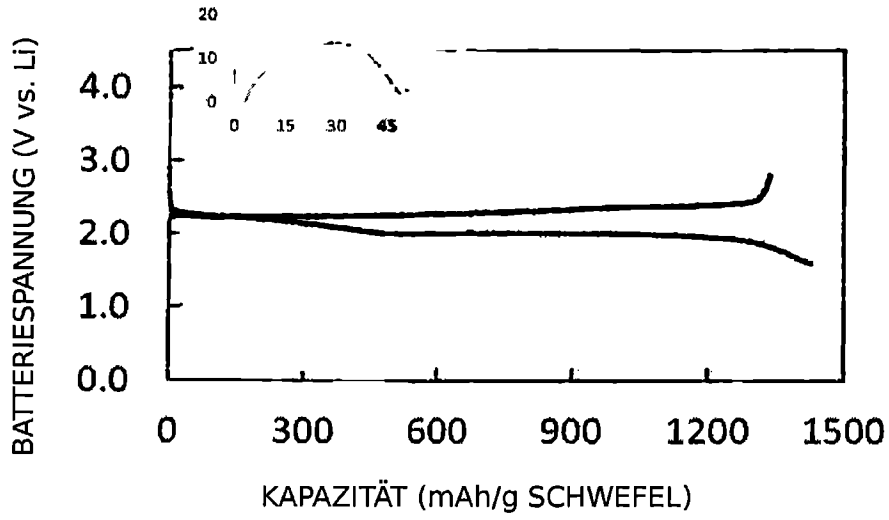


FIG. 12

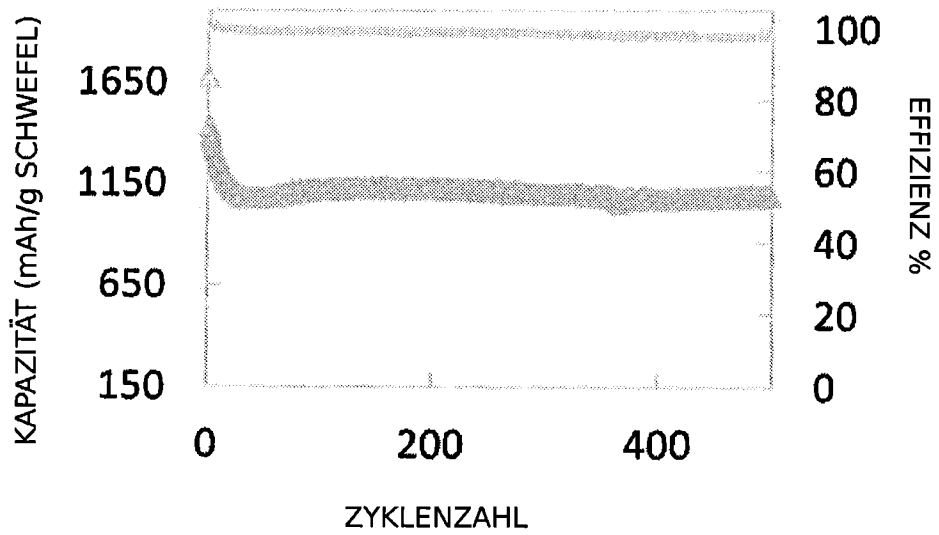


FIG. 13