

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

25/07/2017

Projekttitlel:

Neuartige Schichtdichalkogenide für Hochleistungsanodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren
Ladichal

Projektnummer: 848803

Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	1. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/06/2015
Projektende	30/05/2017
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	24 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Dr. Techn. Joong-Hee Han (AIT Austrian Institute of Technology)
AnsprechpartnerIn	Dr. Techn. Joong-Hee Han
Postadresse	Giefinggasse 2, 1210 Wien, Austria
Telefon	+43-0664-815 7887
Fax	+43-50550-6595
E-mail	Joong-hee.han@ait.ac.at
Website	www.ait.ac.at

Neuartige Schichtdichalkogenide für Hochleistungsanodenmaterial für Lithium- Ionen-Akkumulatoren

AutorInnen:

Han Joong-Hee

Trifonova Atanaska

Kahr Jürgen

Hamid Raad

Winter Jacqueline

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
2 Einleitung.....	5
2.1 Aufgabenstellung.....	5
2.2 Schwerpunkte des Projektes	5
2.4 Verwendete Methoden	6
2.5 Aufbau der Arbeit	15
3 Inhaltliche Darstellung	15
3.1 AP2 (Synthese von MX ₂ -Schichtmaterialien)	15
3.3 AP3 (Modifizierung von MX ₂ -Materialien mittels Beschichtung und Kopräzipitation).....	16
3.4 AP4 (Elektrodenherstellung und Elektrochemische Untersuchungen).....	16
4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen	17
4.1 MoS ₂ -Schichtmaterial: Ethylenglykol.....	17
4.2 MoS ₂ -Schichtmaterial: Saccharose/Ethylenglykol.....	23
4.3 MoSe ₂ -Schichtmaterial: Ethylenglykol.....	29
5 Ausblick und Empfehlungen	33
6 Literaturverzeichnis	33
Anhang	35
Kontaktdaten	35

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Es ist enorm wichtig, einen stabilen Energieträger, der Lithium-Ionen elektrochemisch einlagern und auslagern kann, zur Verfügung zu haben, damit der Strom aus mobilen und stationären Energiespeichern zuverlässig, sicher und langfristig konsumiert werden kann. Es hat schon viele Bemühungen gegeben, statt Graphit andere Anodenmaterialien im Lithium-Ionen-Akkumulator zu verwenden, wie z.B. Lithiumtitanat, Silizium und Anodenmaterialien auf Siliziumkompositbasis. Besonders wurde die Hoffnung auf Si-Anodenmaterialien gesetzt. Doch bisher konnte die Volumenexpansion beim Zyklieren trotz großen Aufwands nicht unterdrückt werden.

Dank der Nanostrukturtechnik und der stabilen Schichtstruktur sind Übergangsmetalldichalkogenid-Materialien (=ÜMD, MX_2) für die Batteriematerialforschung interessant geworden. Im Labormaßstab sind reine MX_2 und deren Komposite durch verschiedene chemische Synthesemethoden präpariert worden. Erst seit 2007 werden die MX_2 als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Betracht gezogen; daher ist die Menge der Literatur und die Qualität der Ergebnisse noch recht begrenzt.

Die meisten Forschungsstrategien zu ÜMD-Materialien richteten sich darauf, mithilfe der Nanostrukturierung die Bahnstrecke der Lithium-Ionen und Elektronen zu verkürzen und durch den Zusatz von Leitmitteln die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen[1]. Reine MX_2 - ÜMD- Materialien, welche durch herkömmliche Synthesemethoden präpariert sind, besaßen weder eine ausreichende spezifische Kapazität noch eine besonders lange Lebensdauer. Sie litten auch unter einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit, da sie Halbleiter waren. Aus diesem Grund wurden MX_2 -Kompositmaterialien, welche leitfähige Kohlenstoffe und Polymere erhalten, entwickelt. Um die Elektrode herzustellen, waren bisher immer verschiedene Bindemittel notwendig. Bisher gab es noch keine Versuche, das Elektroaktivmaterial auf einem Stromableiter binderfrei abzuscheiden.

Der Interkalationsmechanismus von MX_2 - Materialien war bisher nicht umfassend aufgeklärt worden. Besonders notwendig war es zu verstehen, warum dieses Material in der Praxis eine höhere spezifische Kapazität ($> 1200\text{mAh/g}$)[2] als die theoretische Kapazität (667mAh/g , MoS_2) zeigte. Diese Erkenntnisse waren unmittelbar notwendig, um die Elektrodenrezeptur für dieses Material zu optimieren. Es wurde beobachtet, dass nicht nur MoS_2 oder MoSe_2 , sondern auch die neu entstandenen Phasen (MoO_x und MoC), die aus der thermischen Nachbehandlung hervorgingen, an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt waren, indem sie zur Erhöhung der spezifischen Kapazität beitrugen.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Das Projekt hatte drei Schwerpunkte.

Erstens ging es darum, die Leistungs- und Energiedichte zu erhöhen. Im Rahmen eines Einzelprojekts wurde ein funktionsfähiges Energiespeichermaterial untersucht. Dieses Material basiert auf Übergangsmetall-dichalkogeniden (ÜMD, MX_2), die mit 600-900mAh/g eine höhere Speicherkapazität als das aktuelle kommerzielle Anodenmaterial (Graphit) bieten konnten.

Zweitens, wurde auf der Material-Herstellungsebene an Möglichkeiten geforscht, die Zyklus Kapazität zu stabilisieren und die Zellenlebensdauer zu erhöhen. Die ÜMD-Materialien, die durch hydrothermische Reaktion und weitere Kalzination hergestellt wurden, erlangten die Multischichtstruktur von $MX_2/C/MX_2$, die die Lithium-Kinetik verbessern und die stabile Zyklenkapazitätsretention gewährleisten konnten. Es bestätigte sich, dass MX_2 /Kohlenstoff-Komposite als Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batteriesysteme geeignet sind, wo sie theoretisch die Batteriekapazität verzehnfachen könnten (z.B. 150 mAh/g ($LiCoO_2$) → 1675 mAh/g (S)).

Drittens wurde ein Weg gefunden, Energiespeichermaterialien auf Basis von MX_2 -Übergangsmetall-dichalkogeniden kostengünstig zu produzieren, weil ein Verfahrensschritt eingespart werden kann.

2.3 Einordnung in das Programm

Das Ladichal-Projekt wandte sich dem „Themenfeld 5/5.1 Chemische Speicher“- der 1. Ausschreibung des Energieforschungsprogramms des Klima- und Energiefonds zu.

Im Rahmen dieses Einzelprojektes der industriellen Forschung wurden MoS_2 und $MoSe_2$ als Energiespeichermaterialien entwickelt, die bisher eher als Schmiermittel, Katalysator, Schleifmittel, Sinterformteile und Kohlenbürsten eingesetzt worden waren, nicht für Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Hier setzte das Ladichal-Projekt an, um nötige Forschungen an einem Batteriematerial durchzuführen, das von Haus aus billig, leicht verfügbar, umweltfreundlich und leistungsstark wäre, dessen Nachteile jedoch in der Praxis bisher schwer zu beherrschen waren.

2.4 Verwendete Methoden

2.4.1 Feststoff-Synthese der Schicht- MoS_2 -Materialien

2.4.1.1 Von Ethylenglykol/Saccharose abgeleitete MoS_2 -Komposit

Um das schichtstrukturierte Molybdän(IV)-Sulfid herzustellen, wurde die hydrothermische Methode verwendet (Abb. 1). Die Molybdänquelle war Natriummolybdat (Na_2MoO_4). Die Schwefelquelle war Thioharnstoff (CH_4N_2S). Beide Quellen wurden in gemischten Lösungsmitteln aus Wasser und

Ethylenglykol (C₂H₆O₂) (oder Saccharose) unter dem folgenden Molverhältnis (Molybdän:Schwefel = 1:4) gelöst. Die Mischung wurde in einen 20 ml Autoklaven überführt und für 24 h bei 200°C in einen Ofen gestellt. Der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das pulverförmige Produkt wurde gesammelt und mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft für einen Tag getrocknet. Anschließend wurde die MoS₂-Probe (EG/MoS₂-Pulver)¹ bei hohen Temperaturen (500°C bzw. 800°C) 5 Stunden lang unter Argon-Schutzatmosphäre kalziniert.

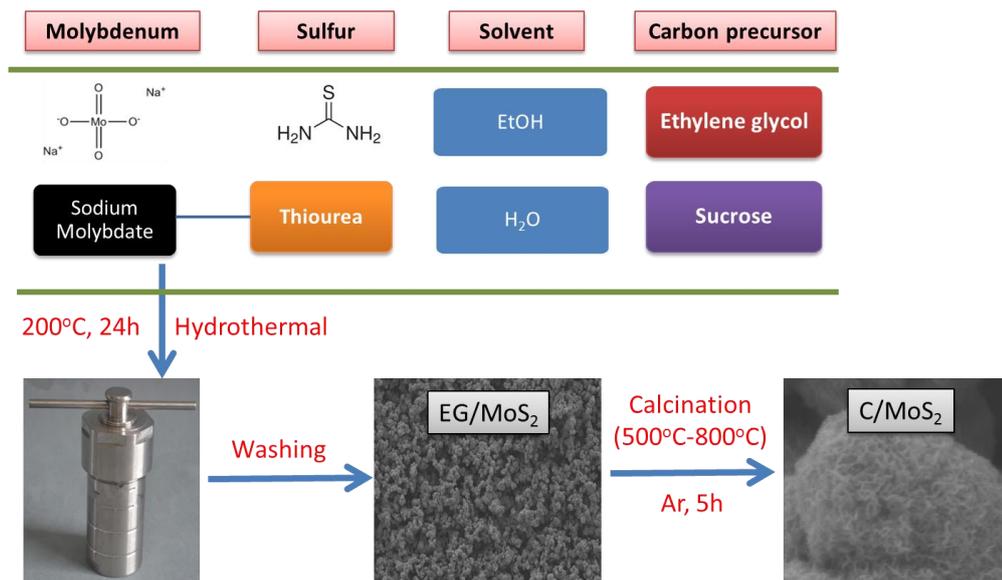


Abbildung 1. Die schematische Darstellung der hydrothermischen Synthese für die Kohlenstoff-MoS₂ Komposite.

2.4.1.2 Von Ethylenglykol abgeleitetes MoSe₂ -Komposit

Analog zur MoS₂-Synthese (s.o., Abb. 1) wurde Molybdän-Selenid(IV) mit einem hydrothermischen Verfahren hergestellt; (1) 0,419g Natriummolybdat wurde in 5 ml destilliertem Wasser + 10 ml Ethylenglykol als Lösungsmittel gelöst. (2) 0,316g Selenpulver wurde in 10 ml Hydrazinhydrat-Lösung 36 h lang unter Rühren gelöst. Beide (1) und (2) Lösungen wurden miteinander vermischt und in einem mit Teflon beschichteten Autoklaven bei 200°C zehn Stunden lang erhitzt. Dann wurde der schwarze Niederschlag gesammelt, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde die MoSe₂-Probe bei hohen Temperaturen (z.B. 600°C) fünf Stunden lang unter Argon-Schutzatmosphäre kalziniert.

¹ EG/MoS₂-Pulver: bei 200°C Ethylenglykol- abgeleitetes MoS₂-Pulver.

2.4.2 Materialcharakterisierungen

2.4.2.1 Von Ethylenglykol abgeleitetes MoS₂-Komposit

Um die passende Kalzinierungstemperatur zu bestimmen, wurden Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie (=DTA/TG) und in- situ- Hochtemperatur-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Kristallinität des EG/MoS₂-Pulvers im Temperaturbereich von 500-800°C verbessert wurde, und dass die neuen Phasen Mo-Oxide (MoO_x) sowie Molybdäncarbid (MoC) und Kohlenstoff aufwiesen. In diesem Projekt wurde zwei Kalzinierungstemperaturen von 500°C und 800°C zur physikalischen Charakterisierung selektiert. In Abb. 2 ist die Morphologie der MoS₂-Pulver in Abhängigkeit von der Glühtemperatur dargestellt. Die Bilder aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM; a-c) zeigen keinen großen Unterschied der Morphologie.

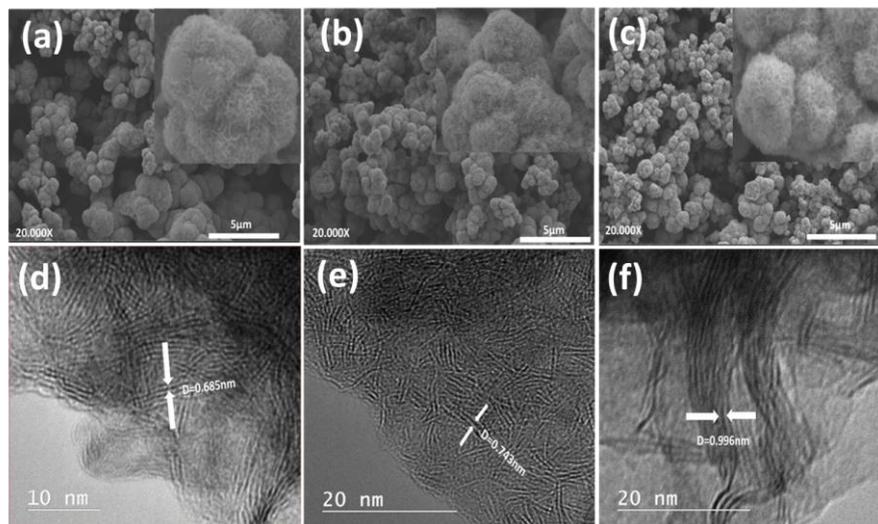


Abbildung 2. SEM-Aufnahmen (a-c) und TEM Aufnahmen (d-f) der von Ethylenglykol- abgeleiteten MoS₂-Komposite; (a)/(d) EG/MoS₂-Pulver, (b)/(e) MoS₂(EG500)-Komposit² und (c)/(f) MoS₂(EG800)-Komposit.³

In Abb. 3 (a) und (b) sind die gesamten Raman-Spektren und die Röntgendiffraktogramme von drei Proben, die bei drei Temperaturen thermisch behandelt wurden, dargestellt. Die XPS-Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von EG/MoS₂ und MoS₂(EG500)- und MoS₂(EG800)-Kompositen wurden durchgeführt in Abb. 4. Die Analysedaten zeigen deutlich, dass die getemperte MoS₂-Komposite aus Mo-, S-, C- und O-Elementen bestanden, wobei O aus der Sauerstoffadsorption an der Oberfläche und aus der chemischen Bindung von MoO_x stammt, und dass sie nicht nur MoS₂-Phase, sondern auch MoO_x- und MoC-Phase enthielten.

² MoS₂(EG500)-Komposit : EG/MoS₂-Komposit kalziniert bei 500°C unter Argon.

³ MoS₂(EG800)-Komposit : EG/MoS₂-Komposit kalziniert bei 800°C unter Argon

Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

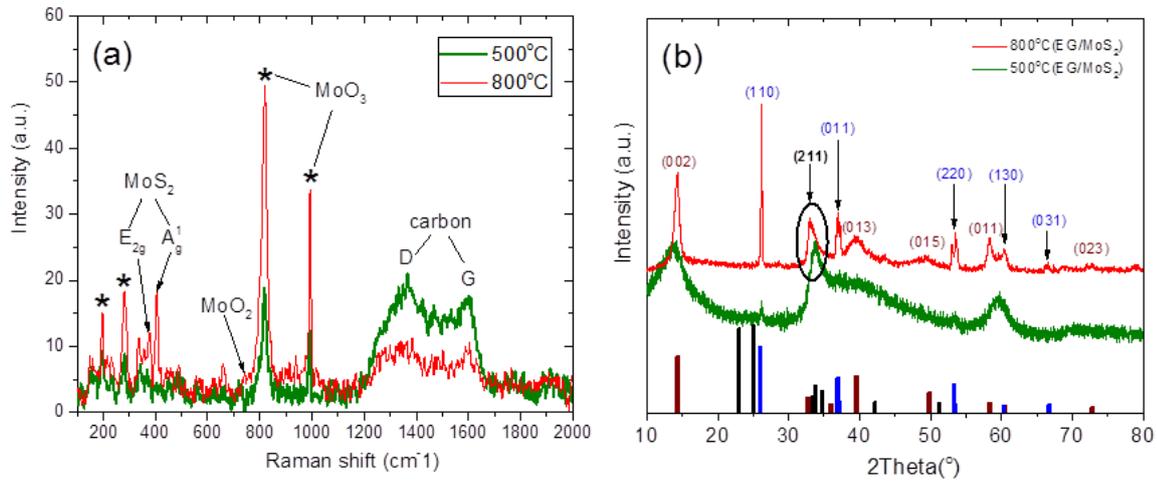


Abbildung 3. (a) Raman-Spektren der MoS₂-Kompositen bei der Laser-Wellenlänge von 532nm; Schwarzes Spektrum (MoS₂(EG500)-Komposit), Grünes Spektrum (MoS₂(EG800)-Komposit) und (b) Röntgendiffraktogramme; Braune Säule (2H MoS₂, ICSD Nr. 98-064-4257), Blaue Säule (T-MoO₂, ICSD Nr. 98-009-9714) und Schwarze Säule (MoO₃, ICSD Nr. 98-020-2324).

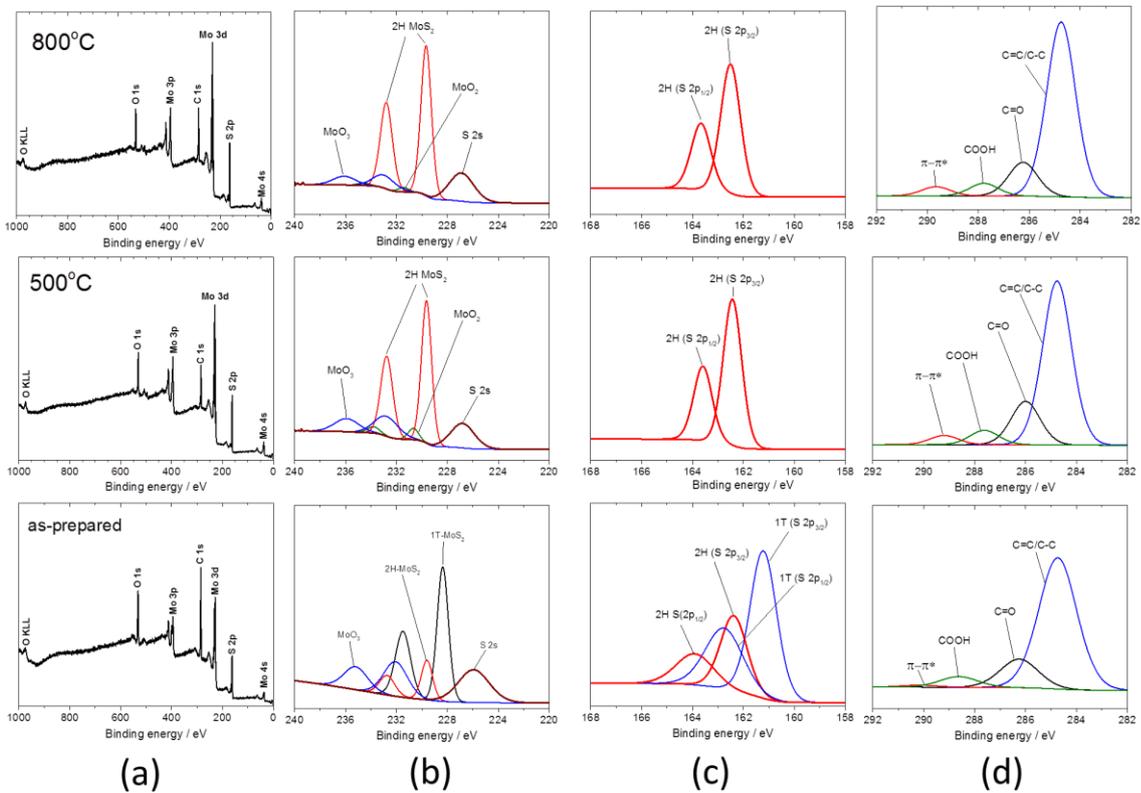


Abbildung 4. XPS-Spektren von (a) Gesamtspektrum, (b) Mo 3d, (c) S 2p und (d) C 1s in den EG/MoS₂, MoS₂(EG500)- und MoS₂(EG800)-Kompositen.

2.4.2.2 Von Saccharose-/Ethylenglykol- abgeleitetes MoS₂-Komposit

Für die Herstellung des neuen Verbundwerkstoffes wurde ein ähnliches Verfahren wie bei der Herstellung der Ethylenglykol-basierten MoS₂ (EG/MoS₂) Pulvers herangezogen. Der Unterschied in der neuen Synthese lag in der Verwendung von Saccharose (C₁₂H₂₂O₁₁) als zusätzliche Kohlenstoffquelle. Danach wurde die Rohmaterialmischung während eines hydrothermischen Syntheseprozesses bei 200°C 24 Std. erhitzt.

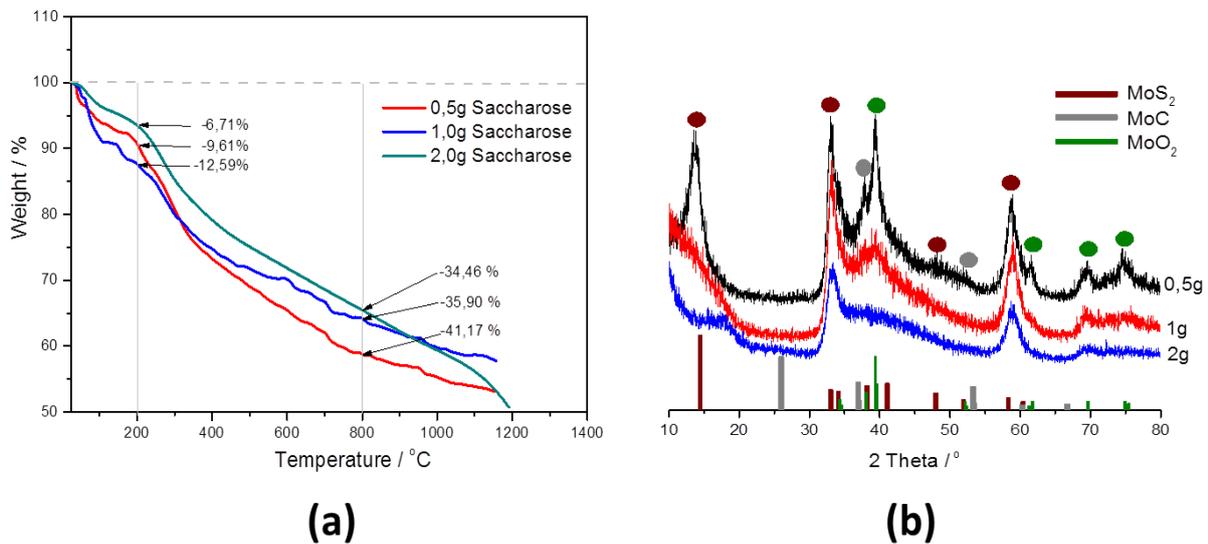


Abbildung 5. (a) DTA-Analyse (5°C/min, Argon) und (b) Röntgendiffraktogramme der von Saccharose/Ethylenglykol abgeleiteten MoS₂-Komposite, die bei 800°C kalziniert wurden; braun: MoS₂, ICSD Nr. 644257, grün: MoO₂, ICSD Nr. 99714 und grau: MoC, ICSD Nr. 600624.

Da Saccharose bei Temperaturen oberhalb von 100°C karamellisiert und deshalb schlecht in Wasser gelöst wird, wurde die Menge von Saccharose variiert; 0,5g, 1g und 2g / 1,365g (Gesamt-Ausgangsmaterial, Natriummolybdat und Harnstoff). Die synthetisierten Proben wurden bei 800°C in einem Glasrohr unter Argon kalziniert. In Abb. 5 (a) sind die Thermoanalysekurven der präparierten Proben zu sehen. Bei 200°C betrug der Masseverlust 6,71%-12,59%| dieser ist auf Wasserverdampfung zurückzuführen. Bei 800°C betrug der Masseverlust 34,46%-41,17%, durch Karbonisierung, Phasenbildung und Kristallisierung. Nach der thermischen Nachbehandlung bei 800°C wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 5 (b) zeigt die Röntgendiffraktogramme der Materialien. Die neuen Phasen, die bei 800°C gebildet wurden, waren Molybdän(IV)-Oxid (Tetragonal-MoO₂) und Molybdän-Karbid (MoC). Bei dieser hohen Temperatur trat Molybdän (IV)-Sulfid (MoS₂) mit anderen Phasen auf. Je mehr Saccharose hinzugefügt wurde, desto mehr nahm der Anteil von MoS₂ MoO₂ und MoC ab. Diese Phasen haben einen leicht positiven Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Zelle (s.u.)

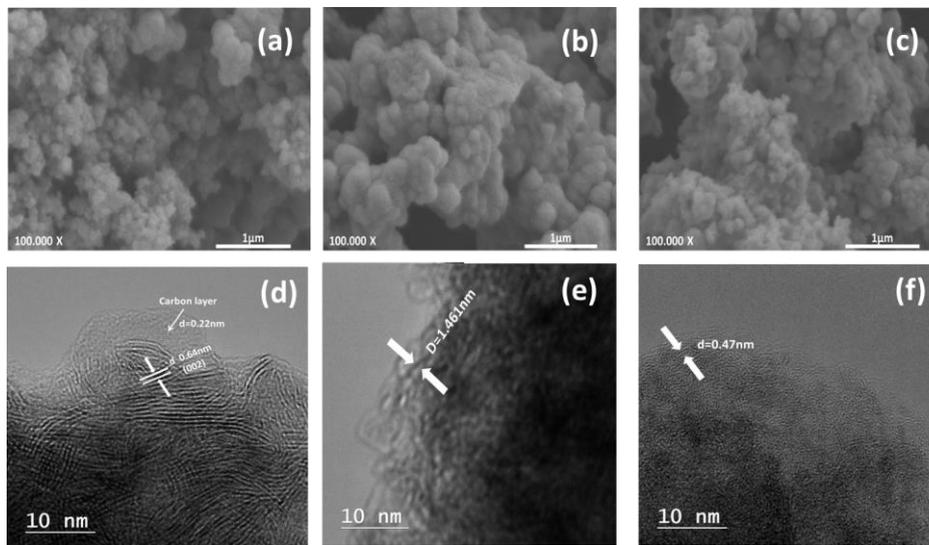


Abbildung 6. REM-Aufnahmen (a-c) und TEM-Aufnahmen (d-f) der Saccharose/Ethylenglykol-abgeleiteten MoS₂-Komposite; (a)/(d) MoS₂(0,5SE800)-, (b)/(e) MoS₂(1SE800)- und (c)/(f) MoS₂(2SE800)-Komposit.

Abbildung 6 zeigt die REM- und TEM-Aufnahmen der von Saccharose abgeleiteten MoS₂-Komposite. Die drei Proben, die mit unterschiedlichen Mengen an Saccharose hergestellt wurden, weisen deutliche Unterschiede in der Morphologie auf.

Dieses Komposit (Abb. 6d) befindet sich in einem teilkristallinen Zustand. Auf dem TEM-Bild des MoS₂(0,5SE800)-Komposites⁴ sind zwei voneinander getrennte Phasenbereiche zu erkennen. Es wurde festgestellt, dass der Bereich mit dem Zwischenschichtabstand von 0,22nm den gebildeten Kohlenstoffschichten entspricht. Der Bereich mit dem Zwischenabstand von 0,62nm gehört zu den MoS₂-Nanoschichten. Ab einer Zugabemenge von 1g Saccharose pro Probe war die lange Schichtstruktur, die auf eine MoS₂-Schicht hindeutet, nicht mehr zu sehen, stattdessen jedoch die anderen Phasen mit den Zwischenabständen von 1,461nm (Abb. 6e) und von 0,47nm (Abb. 6f).

In Abb. 7 sind die Raman-Spektren des MoS₂(2SE800)- Kompositen dargestellt. Hier zeigt sich, dass Molybdändisulfid und amorpher Kohlenstoff enthalten sind. In Abb. 8 (a) ist das XPS-Gesamtspektrum des MoS₂(2SE800)-Kompositen zu sehen. Diese Spektren ähneln denen von Ethylenglykol- abgeleiteten MoS₂-Kompositen stark. Die XPS-Ergebnisse aus den C 1s -Regionen in Abb. 9 (c) zeigen weiterhin die Anwesenheit einer graphenartigen Schicht in diesen Kompositen.

⁴ MoS₂(0,5SE800)-Komposit: bei 800°C C/MoS₂/MoO₂ abgeleitet von 0,5g Saccharose/Ethylenglykol.

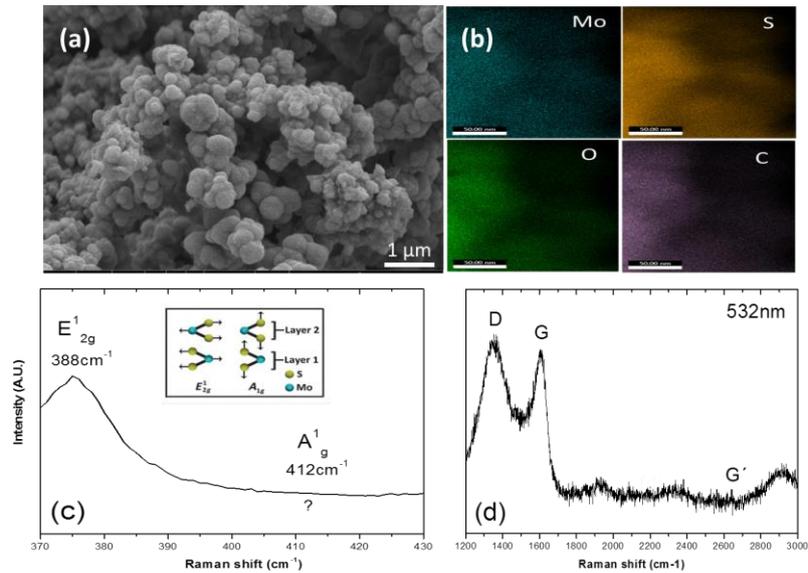


Abbildung 7. (a) REM Bild des MoS₂ (2SE800)-Kompositen, (b) EDAX-Elementanalyse (Mo, S, C and O), (c) Raman-Spektrum von MoS₂ und (d) von Kohlenstoff bei einer Laser-Wellenlänge von 532nm.

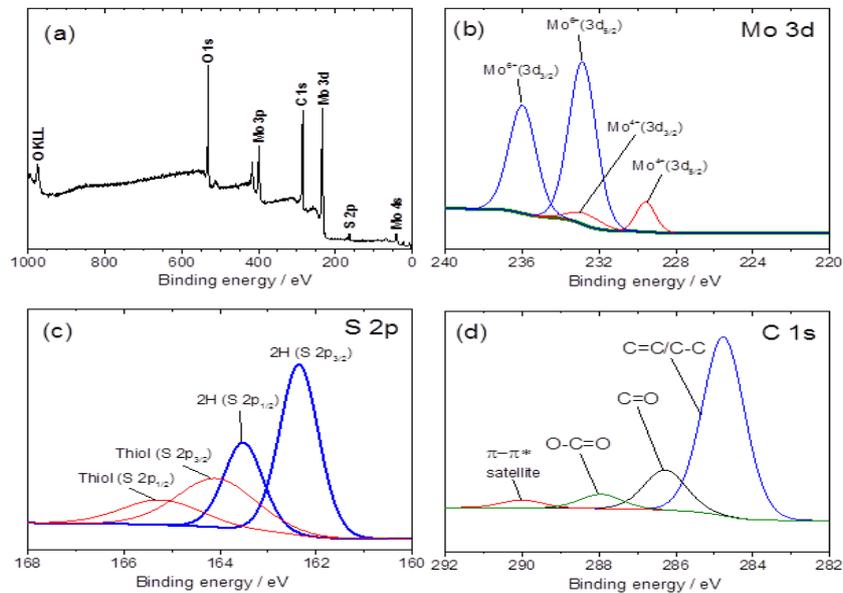


Abbildung 8. Hocharaufgelöste XPS-Spektren der thermisch-behandelten MoS₂ Pulver (=MoS₂(2SE800)-Komposit); (a) Gesamtspektrum, (b) Molybdän, Mo 3d, (c) Schwefel, S 2p und (d) Carbon, C 1s.

2.4.2.3 Von Ethylenglykol- abgeleitetes MoSe₂-Komposit

Das präparierte Pulver von MoSe₂ war sehr amorph und mit dem Ausgangsmaterial vermischt, so dass es nötig war, bei einer hohen Temperatur zu kalzinieren. Durch in-Situ- Hochtemperatur- Röntgenmessung wurde die optimale thermische Behandlungstemperatur bestimmt.

In Abb. 9 (a) sind die Ergebnisse der thermischen Analyse des EG/MoSe₂-Pulvers⁵ dargestellt. Zwischen 200°C und 1000°C wurde ein Masseverlust von ca. 27 % gemessen. Er geht mit einem exothermen Effekt von 100 bis ca. 750°C einher. Die In-situ- Hochtemperatur- Röntgenmessung diente dazu, die Phasenbildung während der Erhitzung der Probe zu identifizieren. In Abb. 9 (b) (d) ist zu sehen, dass die Mo-Oxide (MoO₂ und MoO₃) in der Mitte des MoSe₂- Pulvers ab 600°C auftreten, indem sich eine Kohlenstoff-Schicht in der Nanoschicht von MoSe₂ bildet. Die gewählte Zeit und Temperatur zur thermischen Behandlung betragen 5 Std. und 600°C unter Argon. Die Morphologie und Mikrostruktur des so präparierten MoSe₂- Pulvers wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Abb. 9 (c) zeigt die typische Morphologie des Materials. Das erhaltene MoSe₂ besteht aus dreidimensionalen, agglomerierten (3D)-„Blumen“.

Die Elementaranalyse der thermisch behandelten Probe (Abb. 10a) wurde mittels TEM-EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) durchgeführt. Die in der Probe enthaltenen Elemente sind in verschiedenen Farben dargestellt (Abb. 10c). Das MoSe₂-Pulver besteht aus 55,60 Gew.-% Mo, 43,28 Gew.-% Se, 0,24 Gew.-% O und 0,88 Gew.-% C. Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 10b) des nach der Wärmebehandlung erhaltenen Pulvers zeigt, dass die erwartete MoSe₂ - Phase tatsächlich vorhanden ist.

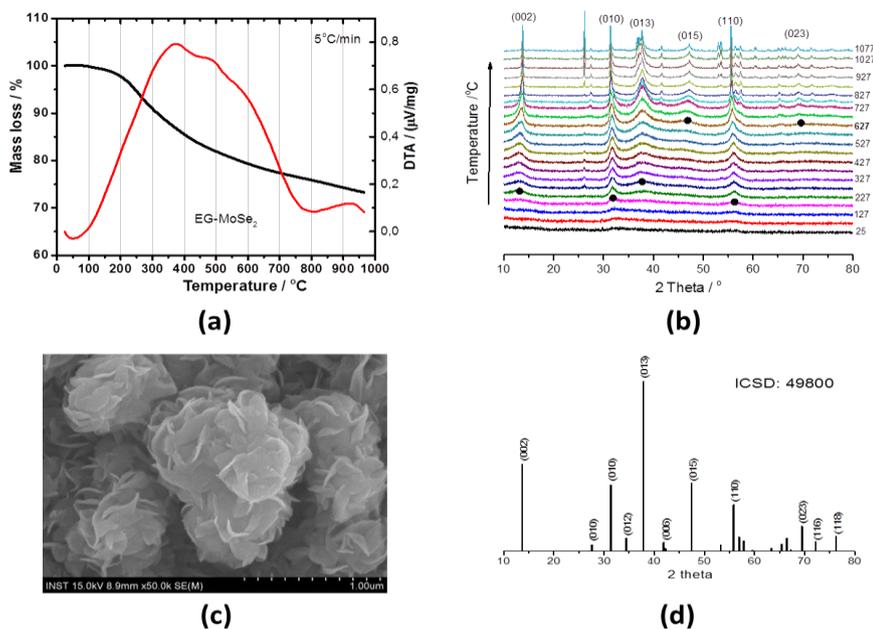


Abbildung 9. (a) DTA/TG- Aufnahme des Ethylenglykol- abgeleiteten MoSe₂ Kompositen, (b) in situ Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich von RT-1000°C unter Argon bei 50°C/Schritt; die schwarzen Punkte markieren das Auftreten der MoSe₂-Phasen, (c) REM- Bild der thermisch behandelten MoSe₂ - Pulver und (d) Referenz-Röntgendiffraktogramm von MoSe₂ (ICSD Nr. 49800).

⁵ EG/MoSe₂ Pulver: bei 200°C MoSe₂ hergestellt unter Einsatz von Ethylenglykol.

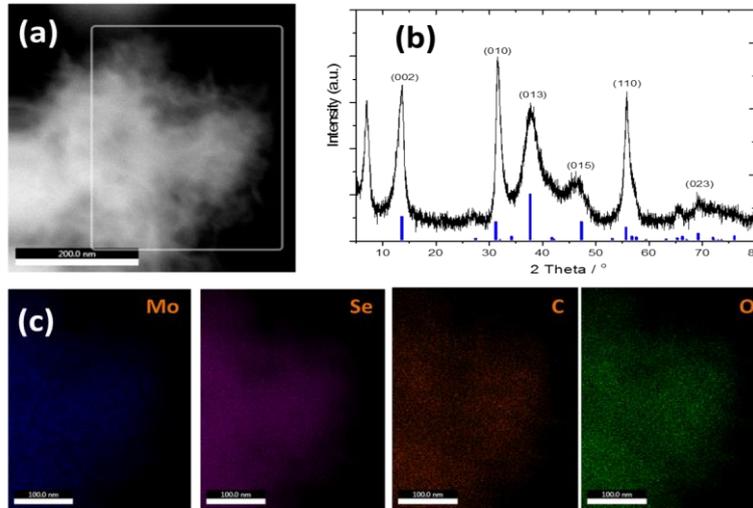


Abbildung 10. (a) TEM-Aufnahme des MoSe₂(EG600)-Kompositen⁶, (b) Röntgendiffraktogramm (gemessene und Referenz) und (c) EDAX-Elementanalyse von der Probe (a) ; Mo, Se, C und O.

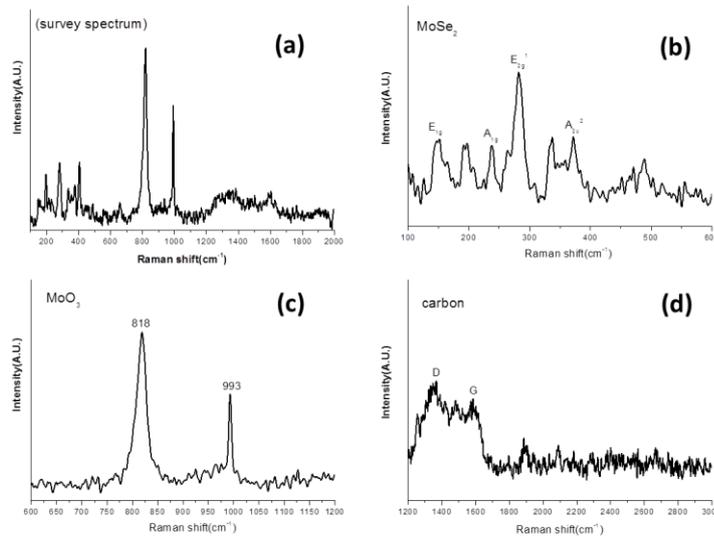


Abbildung 11. Raman-Spektren des MoSe₂ (EG600)-Kompositen bei Laser-Wellenlänge von 532nm; (a) Gesamtspektrum, (b) MoSe₂, (c) MoO₃ und (d) Kohlenstoff.

Die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche des MoSe₂(EG600)-Kompositen wurde durch Röntgen-Photon-Elektronen-Spektroskopie (XPS) in Abb. 12 analysiert [3]. Das Vermessungsspektrum zeigt die Anwesenheit von vier Elementen, einschließlich Mo, Se, C und O. (Abb. 12).

⁶ MoSe₂(EG600): bei 600°C von Ethylenglykol abgeleitetes MoSe₂-Komposit.

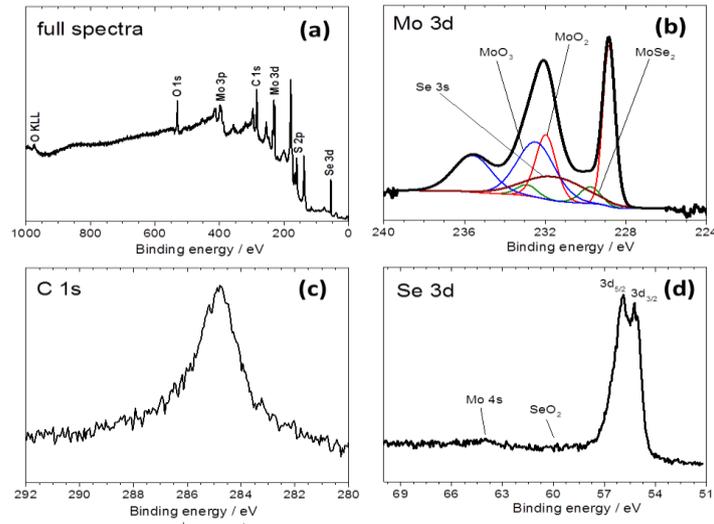


Abbildung 12. XPS-Spektren für den thermischen behandelten MoSe₂/C-Kompositen: (a) Vollspektrum und hochauflösenden Spektren von (b) Mo 3d, (c) C 1s und (d) Se 3d.

2.5 Aufbau der Arbeit

Die Arbeitspakete wurden mit der unten dargestellten Konstruktion organisiert, um die Projektziele zu erreichen. Der Subauftragnehmer (Hanyang Universität, Korea) hielt nicht nur die Termine zur Synthese der MX₂-Materialien ein, sondern blieb ständig im Kontakt mit dem AIT, um die hergestellten Materialien und Proben zu optimieren. Analyseergebnisse wurden ausgetauscht; auch wurde ein Diplomand von der Hanyang Universität am AIT eingestellt, um die entwickelten Materialien zu charakterisieren.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 AP2 (Synthese von MX₂-Schichtmaterialien)

In diesem Arbeitspaket (AP 1 befasste sich ausschließlich mit der Projektkoordination) ging es darum, funktionsfähige MX₂-Materialien (MoS₂ und MoSe₂) zu präparieren und die Syntheseparameter zu optimieren. Die Aufgabe, ÜMD-Materialien herzustellen, hat die Universität Hanyang als Subauftragnehmer übernommen, die Synthese durchgeführt und die präparierten MX₂-Materialien ans AIT geliefert. Bevor AIT sie als Elektrodenmaterial benutzte, wurden die Materialien physikalisch charakterisiert, z.B., BET Oberfläche, Porenverteilung, Morphologie mittels REM, Kristallstrukturanalyse (Röntgenanalyse, EELS und EDAX) mittels XRD und TEM, chemische Analyse (CHNO-Elementanalyse, Raman-Spektroskopie und Röntgen-Photon-Elektronen-Spektroskopie (XPS) usw., damit die elektrochemischen Messungsergebnisse eingeschätzt und interpretiert werden konnten. Es gab zwei Materialien, eines pulverförmig, das andere direkt auf die Stromsammler (z.B. Kupfer-Folie) abgeschieden.

3.2 AP3 (Modifizierung von MX₂-Materialien mittels Beschichtung und Kopräzipitation)

In diesem Arbeitspaket ging es darum, beim präparierten MX₂-Material die Lithiumkinetik zu verbessern und auch diese Aktivmaterialien mit Kohlenstoff zu umhüllen. Das eingesetzte Beschichtungsmaterial war Nano-Graphit. Es wurde per SIK (=Substrat-Induzierte Koagulation)- Methode auf MoS₂-Pulver abgeschieden. Aber der Zellentest mit dieser Graphit/ MoS₂ Komposit-Elektrode verlief zunächst nicht befriedigend. Eine Kalzinationsbehandlung löste das Problem völlig und gab den Anstoß, im weiteren Projektverlauf die benötigte Kohlenstoffschicht durch Zugabe von Ethylenglykol zu bilden. Bei Erhitzung über 200°C lagerte sich amorpher Kohlenstoff aus dem Ethylenglykol spontan an die MoS₂- Teilchen an.

3.3 AP4 (Elektrodenherstellung und Elektrochemische Untersuchungen)

In diesem Arbeitspaket ging es darum, die hergestellten und modifizierten MX₂-Materialien zu charakterisieren und ihre elektrochemischen Eigenschaften zu demonstrieren. Die MX₂-Aktivmaterialien kamen aus AP2 und AP3.

(1) Elektrodenausstattung mit den ÜMD-Materialien

Die dichalkogenidhaltige Elektrode wurde mit einer neuen Elektrodenformulierung hergestellt; das bedeutete eine maßgenaue Anpassung der Anteile von Aktivmaterial, Bindemittel, Leitstoff und Viskosität des Slurrys usw. Die Arbeitselektrode wurde zuerst mit kommerziellen MX₂- Materialien aufgebaut und dann zum Vergleich mit den im Projekt entwickelten Materialien. Die gewählte Elektrodenformulierung war 60% Aktivmasse, 20% Bindemittel und 20% Leitmittel.

(2) Elektrochemische Untersuchung mit Knopfzelle und Laborzelle

Mit den in AP 2 und AP 4.1 präparierten Elektroden wurden zwei verschiedenartige Testzellen, d.h. Knopfzellen und 3-Elektroden-Laborzellen, aufgebaut, um verschiedene elektrochemische Untersuchungen durchzuführen. Die jeweiligen Zellen wurden unter Ar-Gasatmosphäre in der geschlossenen Glovebox assembliert. Der Referenz-Elektrolyt (1M LiPF₆ in EC+DMC (1:1)) wurde nach Bedarf mit Additiven variiert. Die Effekte der Elektrolytadditive, z.B. von Fluoroethylencarbonat, Vinylencarbonat und vier schwefelhaltigen Additiven (ES, PS, DMS und DES) auf das Zyklusverhalten wurde untersucht, denn die Elektrolytlösung beeinflusste die Zelleneigenschaften entscheidend.

(3) Erklärung des elektrochemischen Mechanismus in der MX₂-basierten Zelle

Das Batteriekonzept auf MX₂- Basis war relativ neu als Anodenmaterial im Bereich der Nutzung im Lithium-Ionen-Akkumulator. Das heißt, dass die elektrochemischen Abläufe in dieser Zelle noch nicht umfassend erforscht waren. Es gibt viele Parameter, welche die Zellenleistung beeinflussen, z.B. Elektrodenimpedanz, Zyklische Voltammetrie, Zyklusverhalten bei verschiedenen C-Raten usw. Vor allem half die in- situ Voltammetrie (ECD), den Effekt von Schicht-MX₂ auf die Zellenkapazitätsretention zu verifizieren.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 MoS₂-Schichtmaterial: Ethylenglykol

In Abb. 13 ist das Cyclovoltammogramm der MoS₂(EG500)-Komposit-basierten Elektrode und dem elektrochemischen Reaktionsmechanismus zu sehen. In der Tabelle (Abb. 13b) sind die entstandenen elektrochemischen Reaktionen zusammengefasst. Die erste Entladereaktion besteht aus zwei Stufen: (Lithium-Interkalation) MoS₂ → Li_xMoS₂ bei 1,1V und (Konvertierung) Li_xMoS₂ → Li_xS + Mo bei 0,6V. Bei diesem elektrochemischen Mechanismus bildet sich ein Mischkristall (Li_xS + Mo) als Zwischenprodukt. Nach der elektrochemischen Phasenkonvertierung beginnt die Delithiierung von Li₂S → MoS_x + S(Element)[4][5]. Man beobachtet, dass im Laufe des weiteren Zyklus die Bildung von Li₂S im Potentialbereich 2,2V-1,9V liegt. Der Reduktionspeak bei 0,3V entspricht der Kohlenstoff-Interkalation. Im Laufe des Zyklus (Abb. 13c) dominiert die Zellreaktion von Li₂S/S die Gesamtzellreaktion, während MoS₂ immer weniger daran beteiligt ist.

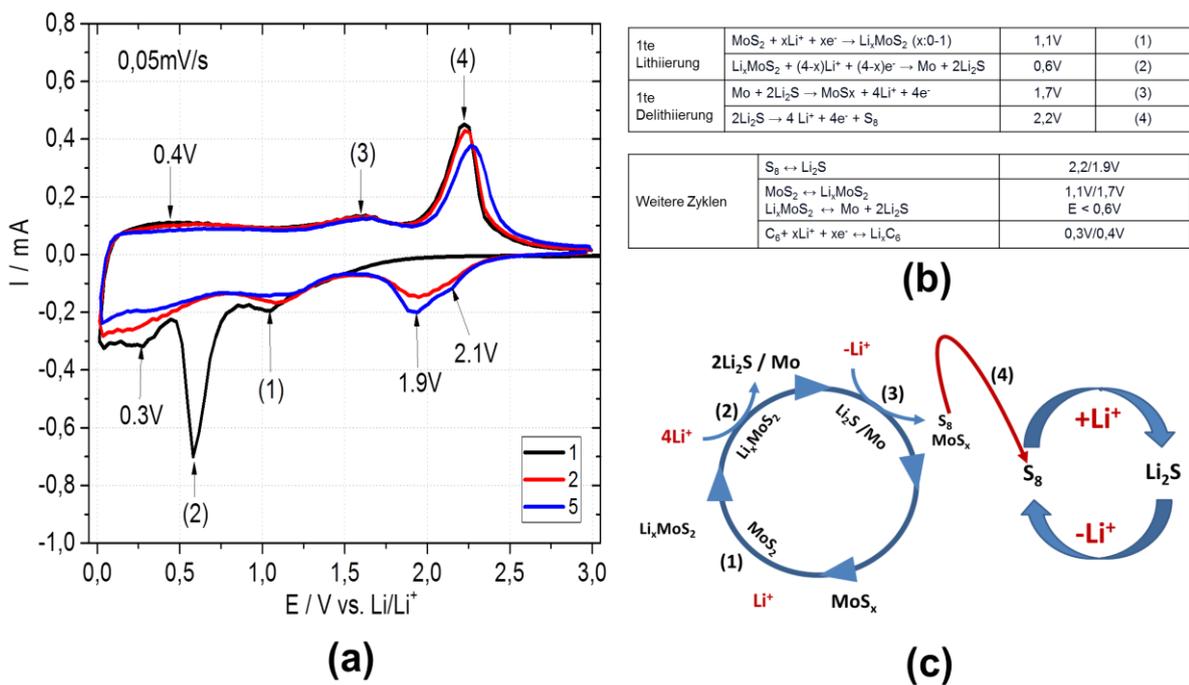


Abbildung 13. (a) Cyclovoltammogramm des MoS₂(EG500)-Kompositen bei Potentialvorschub von 0,05 mV/s im Referenzelektrolyten (1M LiPF₆/EC+DMC, 1:1), (b) die elektrochemischen Reaktionen beim Zyklus und (c) die schematische Darstellung des elektrochemischen Mechanismus bei der Lithierung / Delithiierung der MoS₂-basierten Elektrode.

In Abb. 14 (a-c) sind die Cyclovoltammogramme von drei ausgewählten Elektroden, die bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelt wurden, zu sehen. Die MoS₂(EG800)-Komposit-basierte Elektrode wies zwei starken Reduktionspeaks bei 1,1V und 0,4V während des

Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Lithiierungsprozesses und der weiteren reversiblen Reaktionen auf, im Gegensatz zu den EG/MoS₂-Pulver, MoS₂(EG500)-Komposit basierten Elektroden. Die Kurven belegen einen Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Materialqualität und dementsprechend auf den Li-Insertionsprozess.

In Abb. 14 (d) und (e) sind die Ergebnisse des Zyklentestes, z.B. Zellkapazität und C-Ratenfähigkeit, zu sehen. Drei Proben, die unter den verschiedenen Kalzinierungstemperaturen hergestellt wurden, zeigten unterschiedliches Zyklusverhalten. Die Anfangskapazität der EG/ MoS₂-Pulver- basierten Elektrode erreichte 1350 mAh/g, aber ab dem zweiten Zyklus fiel die Kapazität drastisch auf unter 100 mAh/g. Die MoS₂(EG500)-Komposit- basierte Elektrode hatte demgegenüber eine anfängliche Kapazität von 950 mAh/g und eine spezifische Kapazität von 850 mAh/g beim 80. Zyklus. Die erreichte durchschnittliche spezifische Entladekapazität der MoS₂(EG800)-Komposit-basierten Elektrode betrug 640 mA/h. Die Messung der C-Ratenfähigkeit wurde mit drei Proben durchgeführt. Das Ergebnis zeigt anders als der Zellenkapazitätstest, dass die MoS₂(EG800)-Komposit- basierte Elektrode eine bessere C-Ratenfähigkeit von 485 mAh/g bei 2C-Raten hatte als das MoS₂(EG500)-Komposit mit 183 mAh/g bei 2C-Raten. Die gute C-Ratenfähigkeit bedeutet, dass die Lade- und Entladezeit verkürzt werden kann.

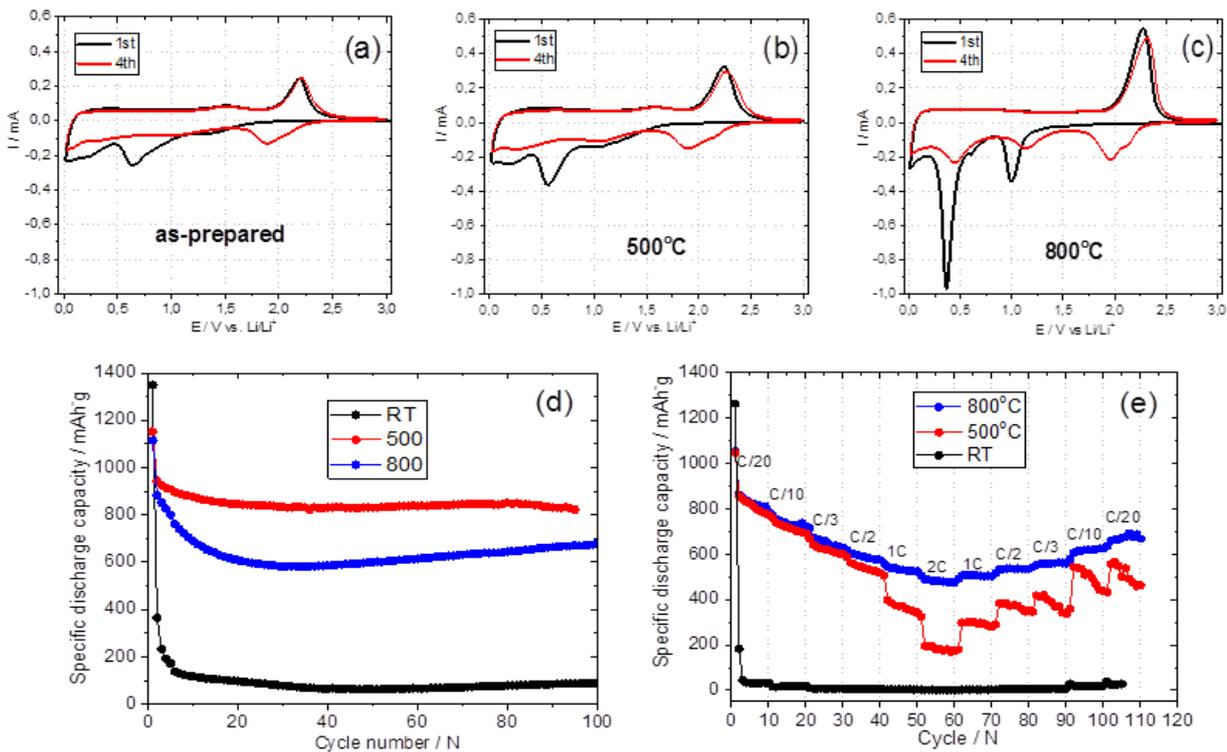


Abbildung 14. Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die zyklische Voltammetrie von (a) nicht kalziniert-MoS₂, (b) Kalziniert (500°C)- MoS₂ und (c) kalziniert (800°C)- MoS₂ und (d) auf die Kapazitätsretention und (2) auf die spezifische Kapazität bei den verschiedenen C-Raten im Elektrolyt von 1M LiPF₆ in EC/DMC(1:1).

Molybdän (IV)- Sulfid wird im Allgemeinen aufgrund seiner Schichtstruktur ausgewählt, um das Volumenausdehnungsproblem während der Lithiierung/Delithiierung zu überwinden. Daher wurde die Volumenausdehnung des Ethylenglykol-basierten MoS₂-Komposits mit Hilfe der elektrochemischen Dilatometrie während der Cyclovoltammetrie gemessen (Abb. 15a).

Laut Literatur⁷ sollte der theoretisch berechnete Wert bei 77% liegen[6]. Abb. 15 (b) zeigt die Resultate der in-situ elektrochemischen Dilatometrie. Die Potentialvorschubrate betrug 0,1 mV/s und die Spannung wurde von 0,01 V bis 3 V angelegt. Alle drei Proben zeigten eine Volumenausdehnung von 24-46% ($\Delta L/L_0 \times 100$) während der Entladereaktion. Die Elektroden aus MoS₂-(EG500) und -(EG800)-Kompositen zeigten eine gute mechanische Elastizität von 93 % im Vergleich zu der EG/MoS₂-Pulver- basierten Elektrode mit 10-15%, da der erweiterte Zwischenabstand (d) die Volumenausdehnung während der Delithierung absorbierte.

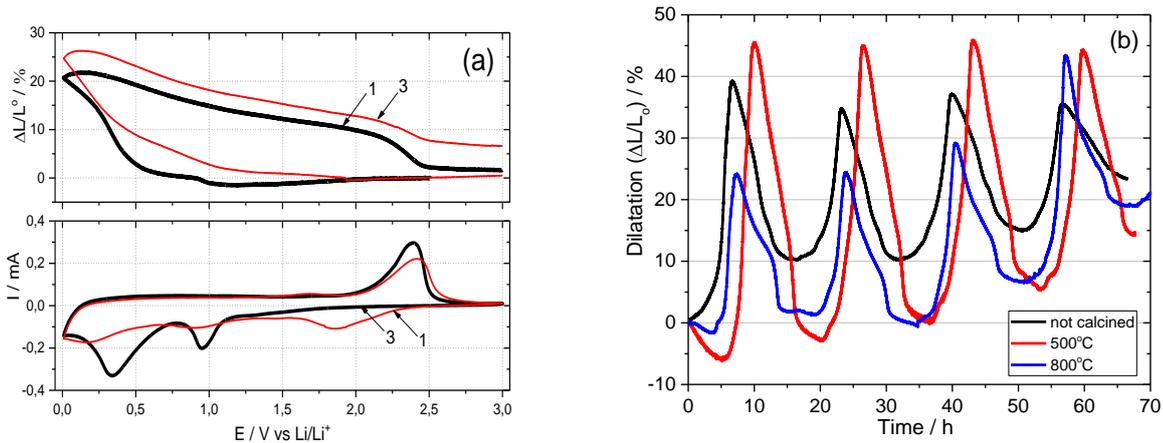


Abbildung 15. (a) Elektrochemische Dilatation (Dilatation & Zeit) der MoS₂(EG500)- Komposit basierte Elektrode in einer Testzelle bei dem ECD-Nano-Dilatometer. Der Elektrolyt war 1 M LiPF₆ in EC/DMC(1:1). Der Potentialvorschub betrug 0,05mV/s, und (b) Relative Dilatation & Zeit bei der Zyklisierung.

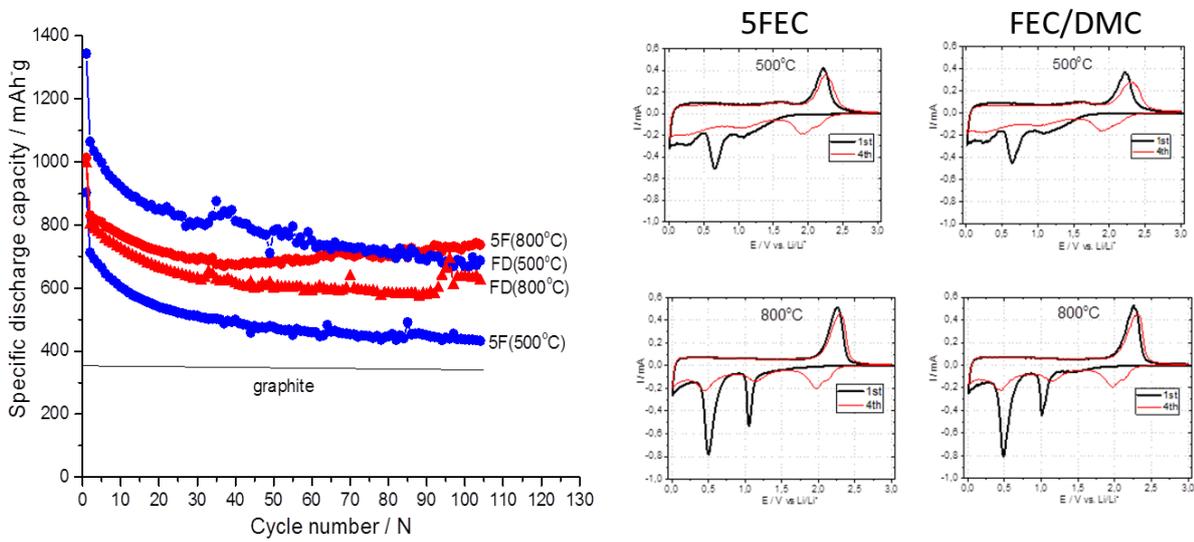
FEC-Elektrolytadditive

Die Zugabe von Fluoroethylencarbonat (FEC) zum Referenzelektrolyten hat das elektrochemische Verhalten der unterschiedlichen Proben positiv beeinflusst. In Abb. 16 sind die zyklische Voltammetrie und das Zyklusverhalten der MoS₂(EG500)- und MoS₂(EG800)-Komposit- basierten Elektroden zu sehen, wobei zwei Elektrolytlösungen (5FEC⁸ und FEC/DMC⁹) verwendet wurden. Die erhöhte Konzentration an FEC-Additiv verschob das Delithierungspotential bei 2,2V in den Cyclovoltammogrammen in die Richtung des höheren Potentials.

Die Anfangseffizienz war mit ca. 79% in allen Elektroden fast gleich. Die MoS₂(EG800)-Komposit- basierte Elektrode zeigte mit der Zugabe von FEC-Additiv eine erhöhte spezifische Kapazität von 636 mAh/g (100th, FEC/DMC) und 733 mAh/g (100th, 5FEC) im Vergleich zur MoS₂(EG500)-Komposit- basierten Elektrode. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Konzentration von FEC niedriger als 5% sein soll, denn FEC bildet einen starken Schutzfilm auf der Anodenoberfläche.

⁸ 5FEC: 5 Gew.-% FEC + 1M LiPF₆ in EC/DMC(1:1).

⁹ FEC/DMC: 1M LiPF₆ in FEC/DMC(1:1).



	Entladekapazität (1. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (1. Zyklus)	Entladekapazität (100. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (100. Zyklus)
5FEC_500°C	904 mAh/g	79%	437 mAh/g	99%
5FEC_800°C	1013 mAh/g	80%	733 mAh/g	189%
FD_500°C	1344 mAh/g	79%	668 mAh/g	201%
FD_800°C	995 mAh/g	79%	636 mAh/g	127%

Abbildung 16. Einfluss der FEC-Elektrolytadditiv auf die zyklische Voltammetrie (links oben) und auf das Zyklusverhalten (rechts oben) der MoS₂-basierten Elektroden und Zyklusdaten der Testzellen (unten); 5F was 5 Gew.% FEC in 1M LiPF₆ in EC+DMC (1:1). FD was 1M LiPF₆ in FEC+DMC (1:1).

Sulfit- und VC-Elektrolytadditive

Es wurde darauf abgezielt, mit den verschiedenen Sulfiten-Elektrolytadditiven die Eigenschaften des SEI-Films zu verbessern, da dieser Film die Lithiumkinetik stark beeinflusst. In Abb. 17 sind die Cyclovoltammogramme der MoS₂-(EG800) Komposit- basierten Elektrode in den 3 Gew.-% Sulfit-haltigen Elektrolyten gezeigt. In Tabelle 1 sind die Reduktionspotentiale der Elektrolytadditive zu finden¹⁰. Die Elektrolytlösungen mit den Elektrolytadditiven (ES, PS und DES) zeigten höhere Reduktionspotentiale als die Werte in der Tabelle. Die Elektrolyte mit DMS und VC-Additiven jedoch erzielten jeweils ähnliche Zersetzungspotentiale bei 2,5V (DMS) und 1,4V (VC). Die Elektrolytlösungen mit den Elektrolytadditiven (ES, PS und DES) zeigten erhöhte Reduktionspotentiale im Vergleich zu den Werten in der Tabelle.

¹⁰ Quelle: Christoph Reisinger, Masterarbeit, “Organische Sulfiten als filmbildende Komponenten in Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien“, 1999, Technische Universität Graz.

Tabelle 1. Liste der Elektrolytadditive, die in der elektrochemischen Messung für die MoS₂-basierten Elektroden verwendet wurden, und derer Eigenschaften als Filmbildner.

Elektrolytadditiv	Chemische Formel	Molekülmasse	Abkürzung	Reduktionspotential (Li/Li ⁺)
Diethylsulfit	(C ₂ H ₅ O) ₂ SO ₂	154,18 g/mol	DES	1,5V
Dimethylsulfit	(CH ₃ O) ₂ SO	110,13 g/mol	DMC	2,5V
Ethylensulfit	C ₂ H ₄ O ₃ S	108,12 g/mol	ES	2,0V
1,3-Propylensulfit	C ₃ H ₆ O ₃ S	122,14 g/mol	PS	1,9V
Vinylencarbonat	C ₃ H ₂ O ₃	86,05 g/mol	VC	1,4V
Fluoroethylencarbonat	C ₃ H ₃ FO ₃	106,05 g/mol	FEC	1,4V

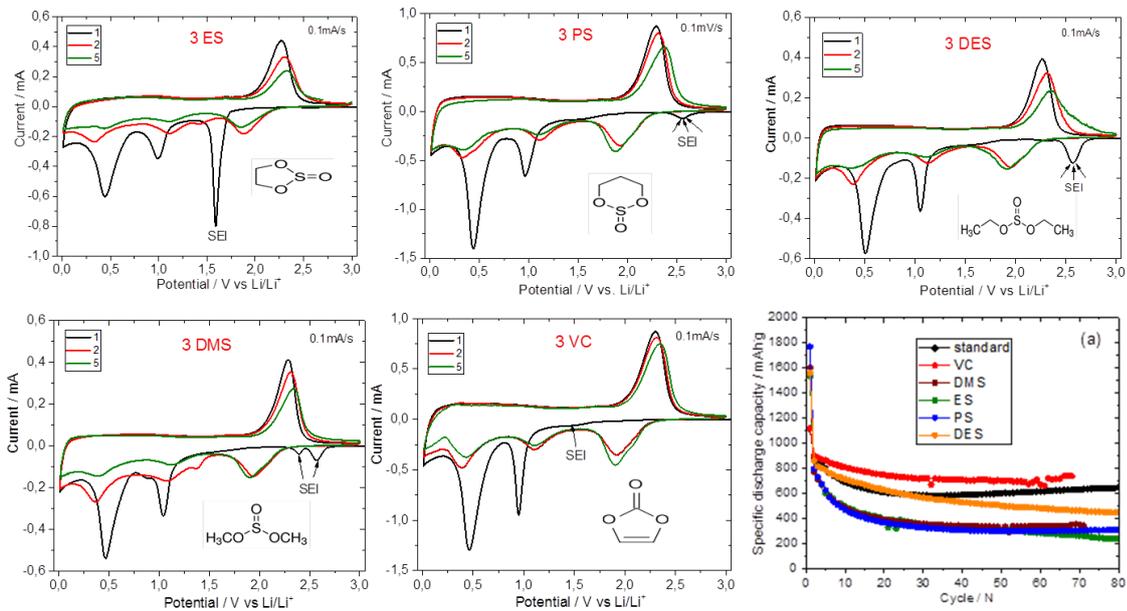


Abbildung 17. Einfluss der verschiedenen S-haltigen Elektrolytadditiven auf die Cyclovoltammogramme (Potentialvorschub; 0,1 mV/s) und auf das Zyklusverhalten des Ethylenglykol- induzierten C/MoS₂ bei der 0,1C-Rate; 3 Gew.-% Additiv wurde in 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) vermischt.

Das Zyklusverhalten der MoS₂-basierten Elektrode ist in Abb.17 (unten rechts) gemäß einer Änderung von 3 Gew.-% Elektrolytadditiven zu sehen. Die galvanostatischen Ergebnisse der MoS₂(EG800)-Komposit basierten Elektroden sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Lithium-Ionen-Zellen mit Elektrolyten aus Dimethylsulfit (DMS), Ethylensulfit (ES) und Propylensulfit (PS) zeigten sehr hohe Anfangskapazitätsverluste und anschließend niedrigere Kapazitäten von 300mAh/g-400mAh/g beim 70. Zyklus als der Referenzelektrolyt (ca. 700 mAh/g). Vinylencarbonat (VC) zeigte jedoch das beeindruckendste Zyklenverhalten. Seine anfängliche spezifische Kapazität betrug 1150 mAh/g und lag damit niedriger als die anderer Additive, aber die Zelle mit VC-Additiv zeigte eine höhere spezifische Kapazität (740 mAh/g) als der Referenzelektrolyt (627mAh/g) beim 68. Zyklus, sowie eine gute

Zykluskapazitätretention. Dieses Ergebnis zeigt, dass Vinylencarbonat dazu diente, einen günstigen SEI-Film an der Elektrode zu bilden.

Tabelle 2: Experimentelle Daten der Zyklusleistung der Ethylenglykol-unterstützten MoS₂-Elektroden in Elektrolyten mit 3 Gew .-% Elektrolyt-Additiven.

	Entladekapazität (1. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (1. Zyklus)	Entladekapazität (40. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (40. Zyklus)
Standard	1134 mAh/g	78,5%	600 mAh/g	99,7%
VC	1117 mAh/g	78,6%	699 mAh/g	98,2%
ES	1535 mAh/g	47,4%	305 mAh/g	98,8%
PS	1767 mAh/g	42,3%	299 mAh/g	98,9%
DES	1559 mAh/g	50,8%	499 mAh/g	99,2%
DMS	1601 mAh/g	45,9%	302 mAh/g	99,8%

In Abb. 18 ist die Impedanzmessung der zyklisierten Elektroden, die in den verschiedenen Elektrolytlösungen durchgeführt wurden, zu sehen. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der zyklischen Voltammetrie und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie überein. Wie in Abb. 18 (Einfügung) umfassen die Elektroden einen niedergedrückten Halbkreis im Hochfrequenzbereich, gefolgt von einem geradlinigen Schnitt im niederfrequenten Bereich. Der Durchmesser des niedergedrückten Halbkreises stellt die Überlappung zwischen dem Widerstand des SEI-Films und dem Ladungstransferwiderstand dar, während die Gerade der Diffusion des Lithiumions entspricht. Die modifizierte Ersatzschaltung (Abb. 18) wurde erfolgreich eingesetzt und die kinetischen Parameter wurden durch Fitting-Verfahren (BioLogic Potentiostat) erhalten.

Die Anpassungsimpedanzdaten des EIS für 5 Elektrolytadditive sind in der Tabelle 3 gezeigt, einschließlich des Widerstandes für den Lithiumionentransport in einem Elektrolyten (R_1), der Resistenz für die Li-Migration durch den Oberflächenfilm (R_2) und dem Ladungstransferwiderstand der Elektroden- und Elektrolyt-Grenzfläche (R_3). Die Widerstandsänderung von R_1 ist für die MoS₂-basierten Elektroden in den Additiven von ES, DMS und PS, die sich von DES und VC unterscheiden, ähnlich. Besonders das Vinylencarbonat bildete einen SEI-Film mit geringem Widerstand.

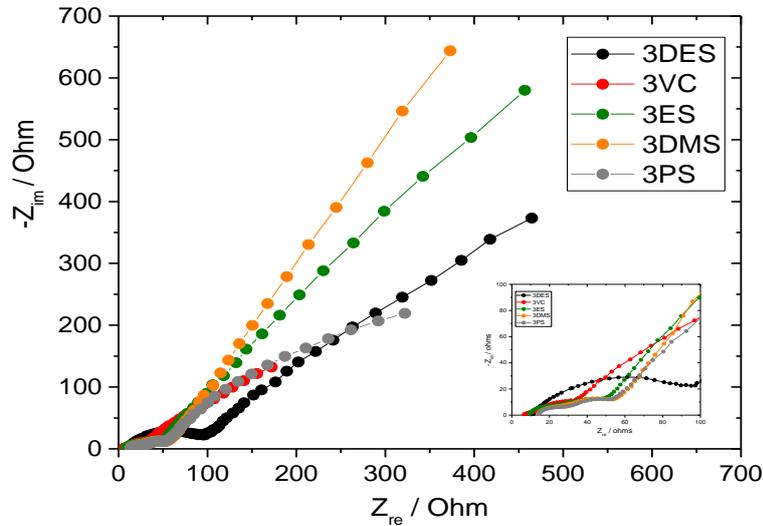
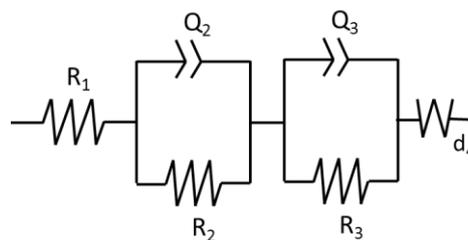


Abbildung 18. Nyquist-Plots der Ethylenglykol-unterstützten MoS₂-basierten Elektroden in nicht-wässrigen Elektrolyten auf Basis von 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) mit 3 Gew .-% Sulfit-Additiven und 3 Gew .-% VC. Inset ist das vergrößerte Spektrum im Impedanzbereich unter 100 Ohm.

Tabelle 3: Äquivalente Schaltungsparameter, die aus der Anpassung der experimentellen Impedanzspektren und der äquivalenten Schaltung erhalten wurden, die verwendet wurden, um das Li + Insertions- / Extraktionsverfahren in den MoS₂-basierten Elektroden zu beschreiben.

	DES	PS	DMS	ES	VC
R₁(ohm)	11.09	14.57	12.01	7.34	6.80
R₂(ohm)	13.56	12.41	49.66	49.49	16.19
R₃(ohm)	47.64	11.02	305.4	16.88	3.35



4.2 MoS₂-Schichtmaterial: Saccharose/Ethylenglykol

Saccharose wurde als zusätzlicher Kohlenstoff-Ausgangsstoff bei der Synthese des MoS₂-Pulvers zugegeben. Die Menge an Saccharose wurde von 0,5g bis 2g / 1,365g Ausgangsmaterial variiert. Die zyklische Voltammetrie der Saccharose-abgeleiteten MoS₂ Elektroden (Abb. 21) zeigt an, dass sich die elektrochemische Reaktion der MoS₂(0,5gSE800)-Komposit- basierten Elektrode nicht signifikant von

der MoS₂(EG800)-Komposit- basierten Elektrode unterscheidet. Andererseits weisen die MoS₂(1SE800,2SE800)-Komposit- basierten Elektroden einen signifikanten Unterschied zu der MoS₂(0,5SE800)-Komposit- basierten Elektrode auf: Hier treten zwei neuen Redox-Peaks bei 1,3V/1,4V und 1,6V/1,7V auf, die der Lithiierung/Delithiierung der MoO₂-Phase entsprechen. Im Kapitel 2.2.1.2 wurde erwähnt, dass die MoO₂-Phase während der thermischen Nachbehandlung gebildet wurde. MoO₂ ist das lithiierende Material, das zwei Zellenreaktionen aufweist, nämlich eine Ein-Elektronreaktion (1) und eine Vier-Elektronreaktion (2);

- (1) $\text{MoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{MoO}_2$ ($0 < x < 1$), theoretische Kapazität von 209 mAh/g,
- (2) $\text{MoO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4e^- \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Mo}$, theoretische Kapazität von 838 mAh/g[7–11].

Die CV-Kurven der drei Elektroden zeigten in Abb. 19, dass nicht nur der MoS₂-Anteil, sondern auch der MoO₂-Anteil an der Zellreaktion beteiligt war. Je höher der Saccharoseanteil, desto mehr nahm die MoO₂-Phase an der Zellreaktion teil. Es war auch zu beobachten, dass der Kohlenstoff, der in den Kompositen gebildet wurde, bei ca. 0,17V lithiiert / delithiiert wurde.

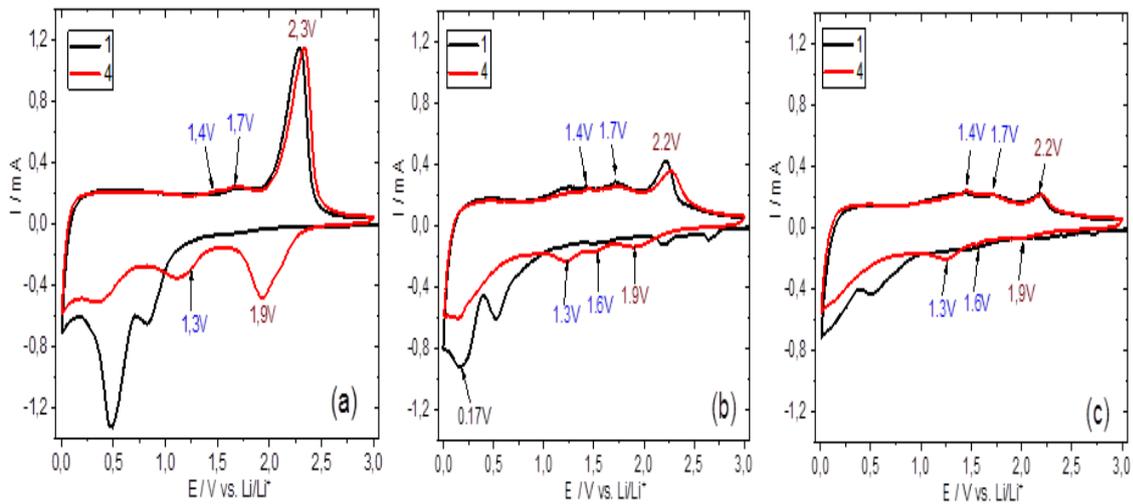


Abbildung 19. Einfluss der zunehmenden Menge von Saccharose auf die zyklische Voltammetrie der Saccharose/Ethylenglykol abgeleiteten MoS₂-Elektroden im Elektrolyt von 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1); Von links (a) 0,5g-, (b) 1g- und (c) 2g Saccharose; der Potentialvorschub betrug 0,05 mV/s. 1. Scan (schwarze Linie) und 4. Scan (rote Linie).

In Abb. 20 sind Zyklusverhalten, spezifische Kapazität und C-Ratenkapazität des MoS₂(2SE800)-Kompositen im Vergleich zu den anderen Proben von MoS₂(1SE800)¹¹- und MoS₂(0,5SE800)-Kompositen abgebildet. In der Tabelle 4 sind die gemessenen Zyklusdaten zu finden. Die Anfangskapazität betrug 1340 mAh/g. Die anfängliche coulombsche Effizienz war 70%. Die spezifische

¹¹ MoS₂(1SE800)-Komposit: C/MoS₂/MoO₂ abgeleitet von 1g Saccharose/ Ethylenglykol bei 800°C

Entladekapazität betrug 894 mAh/g beim 50. Zyklus. Die coulombsche Effizienz war 100%, viel höher als MoS₂(EG800)-Komposit (612 mAh/g beim 60. Zyklus), da sich Molybdänoxid (MoO₂) gemeinsam mit MoS₂ an der Zellenreaktion beteiligte. In Abb. 20 (b) ist der Einfluss der hinzugefügten Menge von Saccharose auf die spezifische Kapazität bei den verschiedenen C-Raten von den Saccharose-abgeleiteten MoS₂-Elektroden aufgezeichnet. Die C-Raten-Kapazität der MoS₂(2SE800)-Komposit-basierten Elektrode zeigte die beste Leistung mit 482 mAh/g bei 2C-Raten im Vergleich zu 184 mAh/g (MoS₂(0,5SE800)-Komposit).

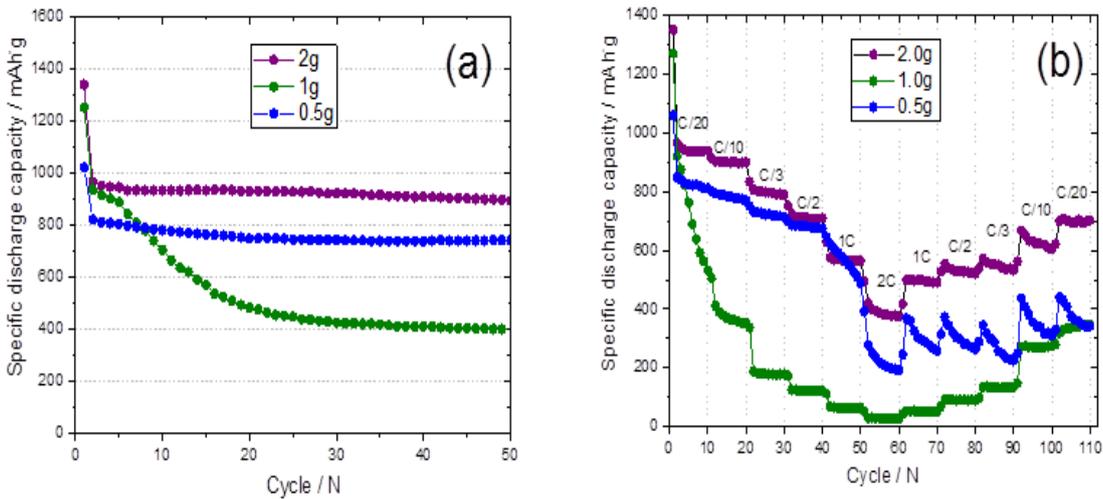


Abbildung 20. (a) Einfluss der Menge von Saccharose auf die spezifische Kapazität und deren Abhängigkeit von der 0,1C-Rate und (b) Einfluss der verschiedenen C-Raten auf die spezifische Kapazität im Elektrolytlösung von 1M LiPF₆ in EC/DMC(1:1).

Tabelle 4: Zyklusdaten des Zellentestes in Abhängigkeit von der Saccharose-Menge bei der C-Rate von 0,1C im Potentialbereich von 0,01V-3V auf der Basis von Abb. 22 (a).

Probe	Entladekapazität (1. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (1. Zyklus)	Entladekapazität (50. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (50. Zyklus)
MoS ₂ (0,5SE800)	1020 mAh/g	78 %	742 mAh/g	98 %
MoS ₂ (1SE800)	1251 mAh/g	73 %	400 mAh/g	99 %
MoS ₂ (2SE800)	1340 mAh/g	70%	894 mAh/g	100 %

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie der Saccharose-abgeleiteten MoS₂-Elektroden wurde im Elektrolyten von 1M LiPF₆ in EC/DMC (1:1) durchgeführt (Abb. 21). Die MoS₂(1SE800)- Komposit-basierte Elektrode zeigte einen höheren Widerstand im mittleren Frequenzbereich als MoS₂(0,5SE800)- und MoS₂(2SE800)-Komposit basierte Elektroden. Dies bedeutet, dass die Li⁺ Ein- und Auslagerung durch den hochohmigen SEI-Film behindert wurde. Dazu sind in der Tabelle (Abb. 21, oben) die

Energieforschungsprogramm - 1. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

äquivalenten Schaltungsparameter aufgelistet: (R_1) der Widerstand für den Lithium-Ionentransport in einem Elektrolyten, (R_2) der Widerstand für die Li^+ -Migration durch den Oberflächenfilm und (R_3) der Ladungstransferwiderstand an der Elektrode und der Elektrolyt-Grenzfläche; R_2 ($0,5 \text{ g} < \mathbf{2g} < 1g$), R_3 ($0,5 \text{ g} < 1g < \mathbf{2g}$).

	0,5g	1g	2g
	Saccharose	Saccharose	Saccharose
$R_1(\text{ohm})$	6,86	9,72	9,30
$R_2(\text{ohm})$	4,80	236,1	33,63
$R_3(\text{ohm})$	46,04	124,9	182,3
$R_4(\text{ohm})$			20,98

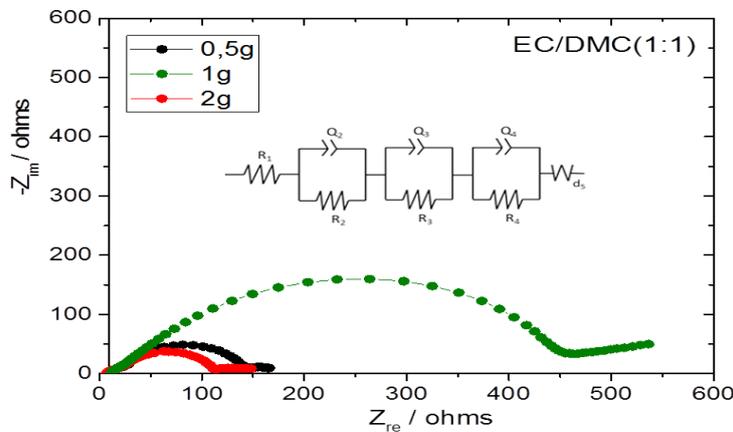


Abbildung 21. Nyquist-Kurven der zyklisierten MoS_2 Elektroden, die durch die Zugabe von Saccharose (0,5-2g) hergestellt wurden; die angelegte Spannung betrug 10 mV. Frequenzbereich 500kHz-0,1Hz, Fit-Werte der Impedanzparameter bei Verwendung des Ersatzschaltbildmodells.

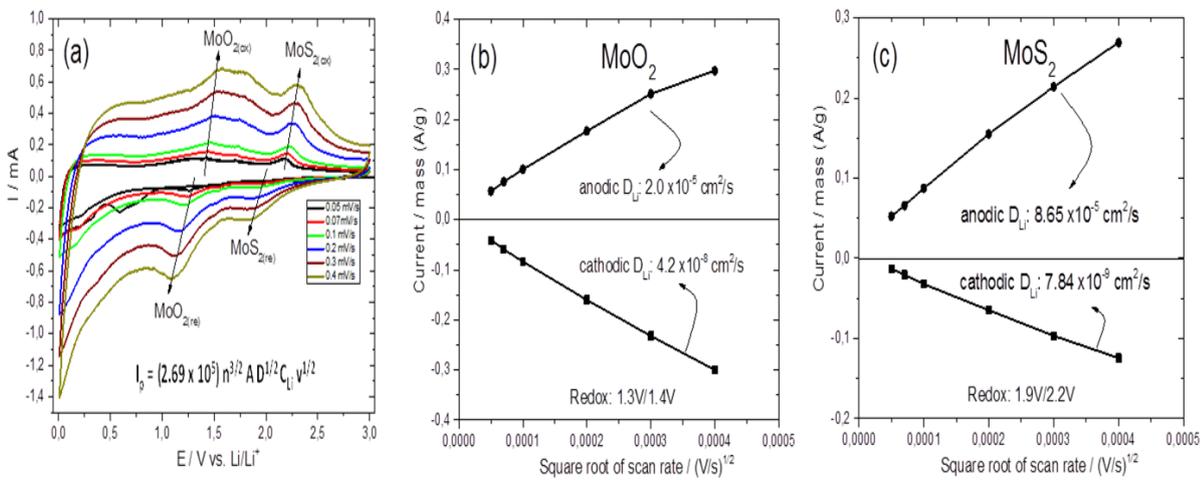


Abbildung 22. (a) Zyklische Voltammetrie der 2g Saccharose-induzierten Kohlenstoff- $\text{MoS}_2/\text{MoO}_2$ Komposite und Graphen des normalisierten Spitzenstroms gegenüber der Quadratwurzel des Potentialvorschubs zur Berechnung des Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizienten (D_{Li}) bezüglich MoS_2 (b) und MoO_2 (c).

Der Lithiumionen-Diffusion-Koeffizient der auf MoS₂ (2SE800)-Komposit basierten Elektrode in Abb. 22 wurde mithilfe der zyklischen Voltammetrie bestimmt, indem die Randles-Servik-Gleichung[6] zur Berechnung verwendet wurde. Der Potentialvorschub variiert von 0,05mV/s bis 0,4mV/s. Die Messobjekte waren die beiden elektrochemischen Aktivmaterialien, nämlich MoO₂ und MoS₂. MoO₂ besaß einen Li-Diffusionskoeffizienten von 4,2 x10⁻⁶ cm²/s (Lithiierung) und 2,0 x10⁻⁵ cm²/s (Delithiierung). MoS₂ (Li₂S/S) hatte einen Li-Diffusionskoeffizienten von 7,84x10⁻⁹ cm²/s (Lithiierung) und 8,65 x 10⁻⁵ cm²/s (Delithiierung). Das MoO₂-Aktivmaterial war elektrochemisch aktiver und hatte eine schnellere Lithium-Kinetik als das MoS₂-Aktivmaterial. Dies bedeutet, dass Molybdän-Oxid (MoO₂) die Zellenreaktion dominiert hat.

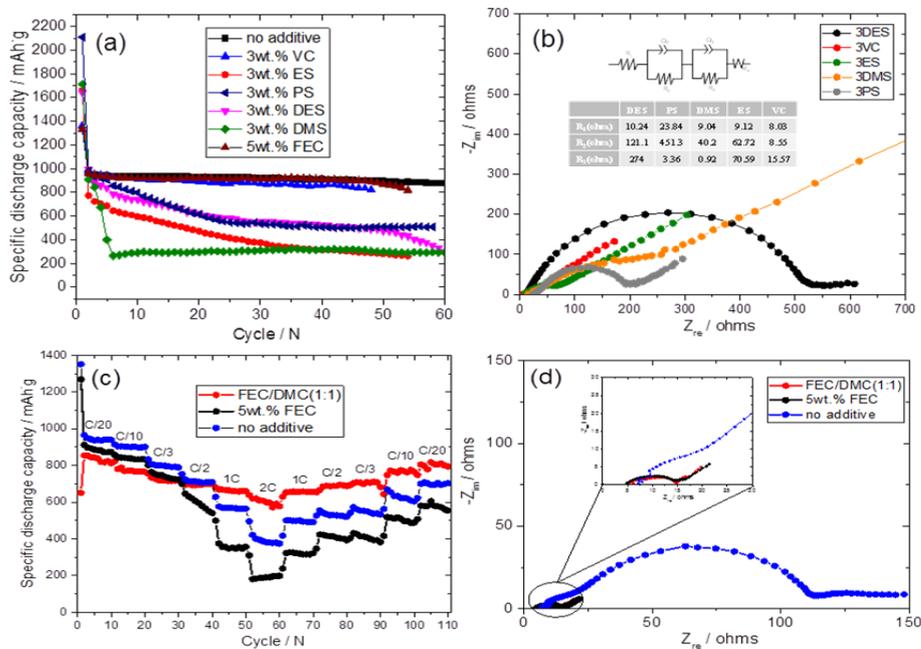


Abbildung 23. Einfluss der Elektrolytadditive (a) auf die spezifische Kapazität bei der 0,05C und C/10 und (b) Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich von 0,1Hz-500kHz, (c) Einfluss des FEC-Elektrolytadditivs auf die spezifische Kapazität bei den C-Raten von C/20, C/10, C/3, C/2, 1C und 2C von der 2g Saccharose basierten MoS₂ Elektrode und (d) Impedanzspektroskopie nach der C-Ratenmessung.

Wie im Teil der Ethylenglykol- abgeleiteten MoS₂-Komposite diskutiert wurde, war die Auswahl des richtigen Elektrolyten ein wesentlicher Aspekt für ein gutes Zyklusverhalten (z.B., Kapazitätsretention und C-Ratenfähigkeit). In Abb. 23 (a) ist der Einfluss der 3 Gew.-%igen Elektrolytadditive auf die spezifische Kapazität bei 0,05C/0,1C-Raten gezeigt. Wider Erwartung unterstützten die schwefelhaltigen Elektrolytadditive (ES, PS, DES und DMS) das Zyklusverhalten nicht, denn sie bildeten einen SEI-Schutzfilm mit einem relativ höheren Widerstand als ein Referenzelektrolyt (LP30) und VC-haltige Elektrolyte. In der Tabelle 5 sind die gemessenen galvanostatischen Daten aufgelistet. Die schwefelhaltigen Elektrolytadditive hatten eine hohe Anfangskapazität von 1639 mAh/g – 2109 mAh/g mit einer niedrigen coulombschen Effizienz von 41% - 54%. Das deutet, dass Lithium-Ionen wegen des

hohen Widerstandes, der von den dicken SEI-Film verursacht wurde, schwer ausgelagert werden konnten. Dagegen hatte ein Vinylcarbonat(VC)-haltiger Elektrolyt eine Kapazität von 1359 mAh/g und eine coulombsche Effizienz von 70% beim ersten Zyklus. Diese Elektrolytlösung zeigte eine ähnliche spezifische Kapazität von 860 mAh/g und eine coulombsche Effizienz von 98,2% beim 40. Zyklus im Vergleich zu einer Elektrolytlösung ohne Additiv.

Tabelle 5: Experimentelle Daten der Zyklusverhalten der Saccharose/Ethylenglykol-unterstützten MoS₂-Elektroden in Elektrolyten mit 3 Gew.-% S-haltigen Elektrolyt-Additiven und 5 Gew.-% FEC-Additiv.

	Entladekapazität (1. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (1. Zyklus)	Entladekapazität (40. Zyklus)	Coulombsche Effizienz (40. Zyklus)
N/A	1339 mAh/g	70%	909 mAh/g	99,7%
VC	1359 mAh/g	70%	860 mAh/g	98,2%
ES	1659 mAh/g	41%	313 mAh/g	98,8%
PS	2109 mAh/g	44%	506 mAh/g	98,9%
DES	1639 mAh/g	54%	521 mAh/g	99,2%
DMS	1712 mAh/g	48%	317 mAh/g	99,8%
FEC	1333 mAh/g	70%	911 mAh/g	98,4%

In Abb. 23 (c) wurde der Einfluss des FEC-Elektrolytadditives auf die spezifische Kapazität bei den verschiedenen C-Raten dargestellt. Die Elektrolytlösung war 5 Gew.-% FEC + Referenzelektrolyt (=LP 30, 1M LiPF₆ in EC/DMC, 1:1) und 1M LiPF₆ in FEC/DMC (1:1). Das Fluoroethylencarbonat-Additiv wirkte in einer Konzentration von 5 Gew.% auf das Zyklusverhalten, indem es eine spezifische Kapazität von 911 mAh/g - ähnliche wie ohne Additiv- und eine bessere C-Ratenkapazität von 386 mAh/g bei 2C-Raten im Vergleich zu 191 mAh/g (ohne Additiv) zeigte.

In diesem Projekt wurden eine Referenz-Kathode (LiCoO₂) und jeweils verschiedene MX₂ - basierte Anoden in Vollzellen kombiniert. Die Elektrolytlösung von 1M LiPF₆ in EC/DMC(1:1) wurde als Referenzelektrolyt verwendet. Die Zellenmessung wurde mit einem Testprogramm unter CCCV (= constant current-constant voltage) durchgeführt; (Ladung) 0,1A → 4,2V, Strom(I) → 0,005C bei 4,2V, dann (Entladung) 0,1A → 1,2V.

In Abb. 24 (a)-(c) wird das Zellenverhalten der Vollzelle [(-) MoS₂ // LiCoO₂(+)] dargestellt. Die Kathode war eine kommerzielle LiCoO₂-Elektrode. Die Anode der Vollzelle (a) war MoS₂(EG800)-Komposit-basierte Elektrode. Für die Vollzelle (b) war die Anode die MoS₂(2SE800)-Komposit- basierte Elektrode. Die Vollzelle (a) zeigte ein besseres Zellenverhalten als die Zelle (b): 893 mAh/g > 761 mAh/g (5. Zyklus), **559 mAh/g** > 503mAh/g (60. Zyklus). Die MoS₂-basierte Vollzelle hatte eine Energiedichte von 246 Wh/kg (MoS₂(EG800)-Komposit Anode) bzw. 252 Wh/kg (MoS₂(2SE800)-Komposit basierte Anode).

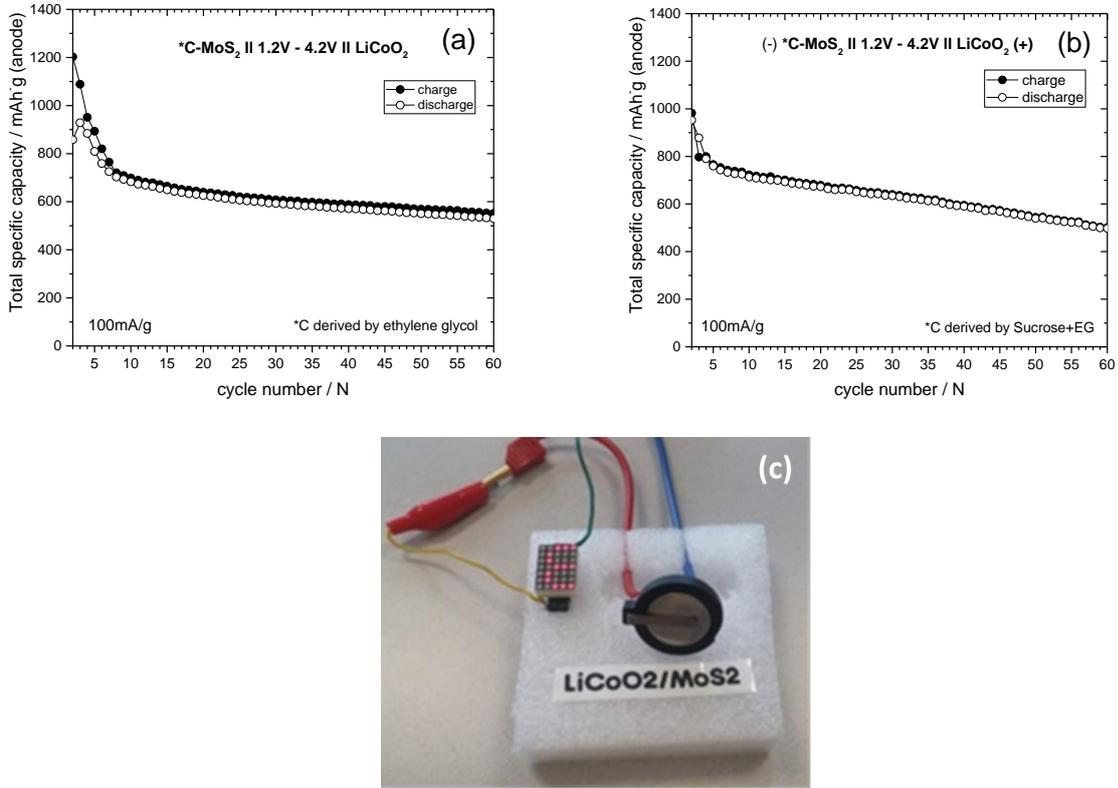


Abbildung 24. Zyklusverhalten (a) der von Ethylenglykol- abgeleiteten MoS₂ –Komposite Elektrode, (b) der von Saccharose/Ethylenglykol- abgeleiteten MoS₂ Komposite-Elektrode bei 50mA/g und 100 mA/g in [(-) C-MoS₂ // LiCoO₂ (+)] Vollzelle in Abhängigkeit von Zykluszahl, im Spannungsbereich von 1,2V-4,2V und (c) Demonstrationsbild der Lithium-Ionen-Vollzelle [(MoS₂ (-) // LiCoO₂ (+)].

4.3 MoSe₂-Schichtmaterial: Ethylenglykol

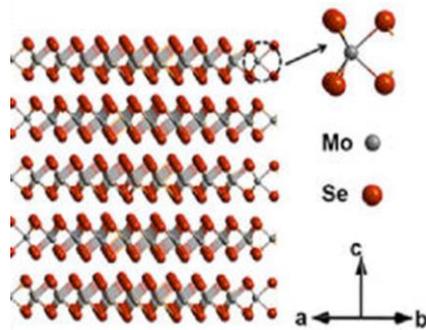


Abbildung 25. Schematische Darstellung der reinen Kristallstruktur von MoSe₂-Pulver[12].

Es wurde darauf abgezielt, schichtstrukturiertes Molybdän(IV)-Selenid herzustellen, als Anodenaktivmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Wie in Abb. 25 dargestellt, kann MoSe₂ als stark gebundene zweidimensionale Se-Mo-Se-Schichten betrachtet werden, die durch relativ schwache Van

der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Innerhalb einer einzigen Se-Mo-Se-Zwischenschicht bilden die Mo- und Se-Atome zweidimensionale sechseckige Arrays[13].

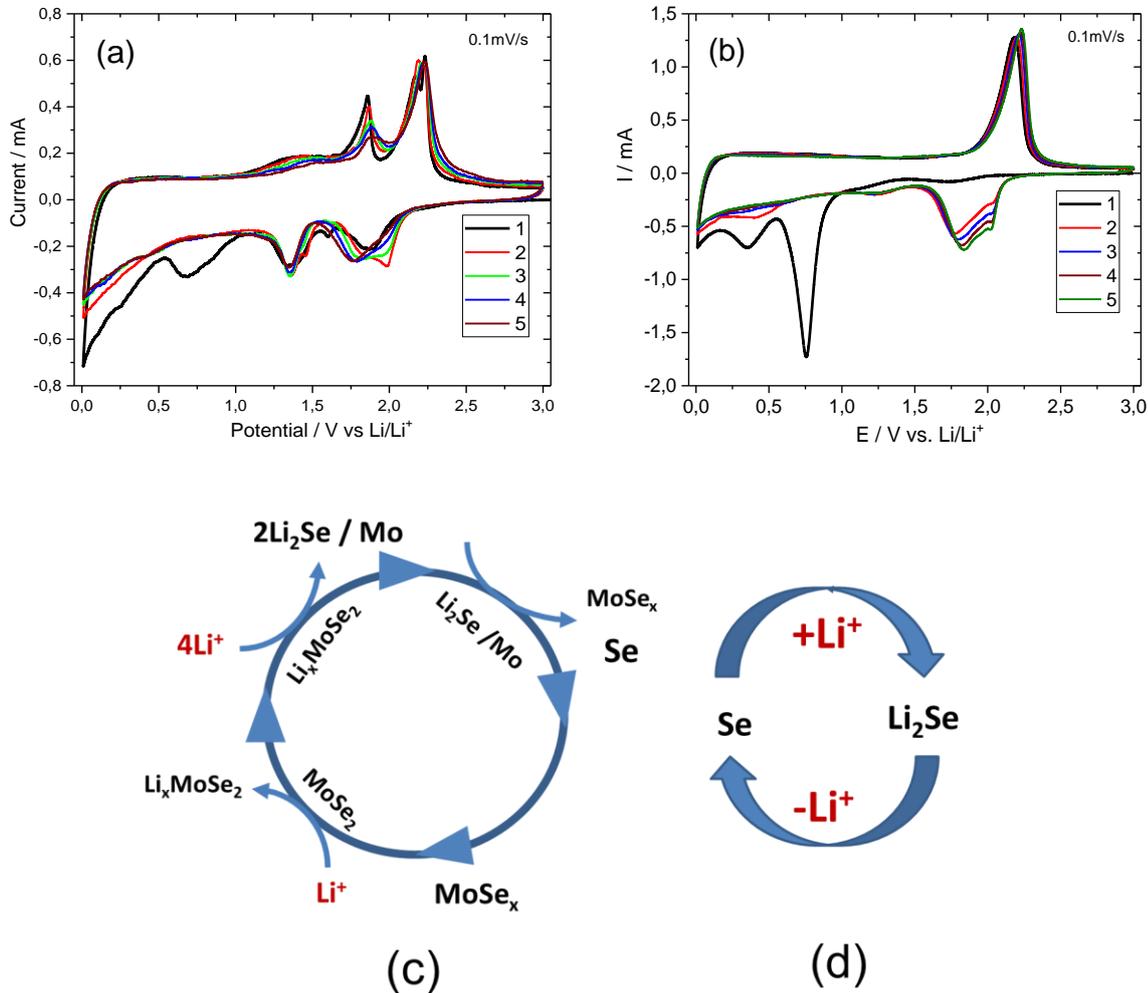


Abbildung 26. Einfluss der Kalzination auf die zyklische Voltammetrie der MoSe₂-basierten Elektrode in 1M LiPF₆ in EC+DMC (1:1) bei Potentialvorschub von 0,1mV/s; (a) nicht kalziniert und (b) bei 600°C unter Argon kalziniert, und (c) / (d) die schematische Darstellung der Zellenreaktion von Lithierung/Delithierung im MoSe₂-basierten Elektrode.

Nach der ersten Entladung (Abb. 26) beginnt die Redox-Reaktion von Li₂Se/S bei 2,2V/1,8V. Das gebildete Kohlenstoff-Material beteiligt sich in der Zellenreaktion in einem Potentialbereich von 0,01V und 0,5V. In Abb. 26 ist die zyklische Voltammetrie der auf C/MoSe₂-basierten Elektrode im Elektrolyten von 1M LiPF₆ in EC+DMC(1:1) dargestellt. Dort ist die starke Auswirkung der Kalzination auf die elektrochemische Reaktion ersichtlich. Nachdem die präparierte Probe bei 600°C thermisch behandelt wurde, verschwand der Redox-Peak bei 1,4V/1,8V und erschien der nächste Peak bei 1,8V/2,2V wie in Abb. 26 (b) gezeigt. In Abb. 26 b ist ein Reduktionspeak der SEI-Filmbildung bei 0,75V zu sehen. Bei 0,35V erfolgt eine Konversionsreaktion (MoSe₂ ↔ 2Li₂Se+Mo), denn dieser Peak war ab dem zweiten Zyklus wesentlich schwächer ausgeprägt. Das bedeutet, dass die weiteren Redoxreaktionen das

Molybdänselenid nicht mehr berühren, sondern vom Lithiumselenid getragen werden. Bei 1,9V/2,1V ist die elektrochemische Reaktion von $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Se}$ zu sehen.

In Abb. 27 sind die Cyclovoltammogramme (a) und die Gradienten (b) von Stromdichte und Quadratwurzel des Potentialvorschubs zu sehen.

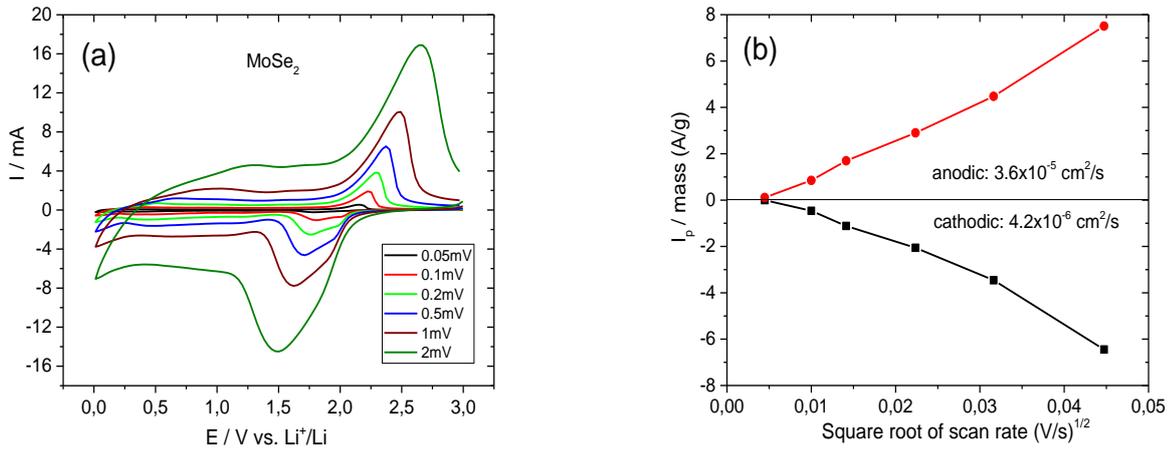


Abbildung 27. (a) Cyclovoltammogramme der thermisch behandelten MoSe₂-basierten Elektrode gemäß den Potentialvorschubraten zur Berechnung der Lithiumionenkoeffizienten und (b) Graphik von der Abhängigkeit der Stromstärke (i_p) von der Quadratwurzel der Potentialvorschubraten (v^{1/2}).

Der Lithium-Diffusions-Koeffizient wurde variierend mit verschiedenem Potentialvorschub (0,05mV-2mV/s) gemessen. Um den Koeffizient(D_{Li⁺}) schließlich umzurechnen, wurde die Kalkulationsgleichung von Randles-Servik (1) verwendet:

$$I_p / m = 269000 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{Li^+}^{1/2} \cdot C_{Li} \cdot v^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

wobei I_p für den Peakstrom (A) steht, m ist die Masse des Aktivmaterials, F die Faraday-Konstante, C_{Li} ist die Konzentration des Li-Ionen in der Elektrode, v der Potentialvorschub, D_{Li⁺} ist die Diffusionskonstante und A ist Oberfläche der Elektrode.

Die Li-Diffusionskoeffizienten betragen 4,2 x10⁻⁶ cm²/s (kathodisch) und 3,6 x10⁻⁵ cm²/s (anodisch), denn Selen besitzt eine relativ höhere Leitfähigkeit als Schwefel.

In Abb. 28 (a) ist das Zellenverhalten der Molybdän(IV)-Selenide gezeigt. Die auf nicht thermisch behandeltem MoSe₂ basierte Elektrode hatte in der Anfangsphase des Zyklus einen starken Kapazitätsverlust. Ein interessantes Phänomen ist in Abbildung 28 (a) (b) dargestellt. Die auf dem thermisch behandelten Kohlenstoff-MoSe₂-Kompositpulver basierende Elektrode weist eine zunehmende spezifische Kapazität ab dem 10. Zyklus auf. Es wird ab dem 55. Zyklus sogar die

Anfangskapazität von 925 mAh/g überschritten. Diese Zelle erlangte im Experiment eine Kapazität von 700 mAh/g im Vergleich zu der theoretischen Kapazität von 422 mAh/g (MoSe_2).

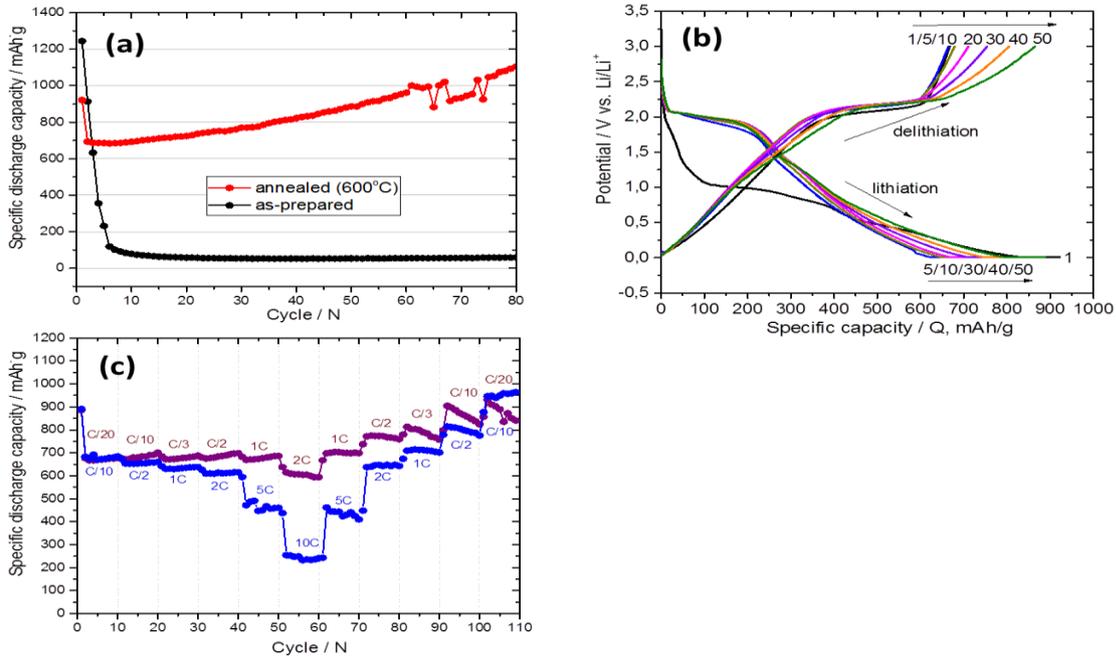


Abbildung 28. Einfluss der Kalzinierungstemperatur (a) auf das Zyklusverhalten bei C-Raten von 0,05C/0,1C ,(b) Potentialverlauf beider ersten Lithiierung/Delithiierung und (c) auf die spezifische Kapazität bei den verschiedenen C-Raten von reinem MoSe_2 und dem bei 600°C kalzinierten MoSe_2 Pulver.

In Abb. 28 (b) ist das Potential vs. spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl zu sehen. Die Pfeil-Richtung der Zyklusanzahl zeigt nicht nach links, sondern nach rechts. Es ist zu vermuten, dass die geformte Kohlenstoffschicht, die sich zwischen den MoSe_2 -Schichten befindet, als Li-Aktivmaterial gebraucht wird, und dass der MoSe_2 /Kohlenstoff-Komposit für eine verbesserte Lithiumkinetik sorgt. Die MoSe_2 -Elektroden zeigten eine ausgezeichnete Ratenfähigkeit, welche keinen Zellenkapazitätsverlust bei zunehmenden C-Raten von 0,05C → 1C aufweist; 678mAh/g (1C) und 612 mAh/g (2C). Die Zelle von MoSe_2 wurde unter einer extremen C-Raten-Kondition von 0.1 → 10C getestet. Die Zelle hatte ausgezeichnete Zellenkapazitäten, z.B. 473 mAh/g bei 5C und 257 mAh/g bei 10C. Es ist zu empfehlen, dass der MoSe_2 /Kohlenstoff-Komposit in einem Folgeprojekt weiter systematisch untersucht wird.

In Abb. 29 ist das Zyklenverhalten der Vollzelle [MoSe_2 (-) // LiCoO_2 (+)] zu sehen. Eine kommerzielle LiCoO_2 -Elektrode wurde als Kathode verwendet. Die Anode basierte auf C- MoSe_2 . Die MoSe_2 -basierte Vollzelle funktionierte besser als die MoS_2 -basierte Vollzelle. Die erstere zeigte eine relativ gute Kapazitätsretention, nämlich 737 mAh/g (5. Zyklus) und **701 mAh/g** (60. Zyklus). Die MoSe_2 -basierte Vollzelle hatte eine spezifische Energiedichte von 231 Wh/kg, höher als aktuelle kommerzielle Lithium-Ionen Akkumulatoren (150-200Wh/kg)[14][15].

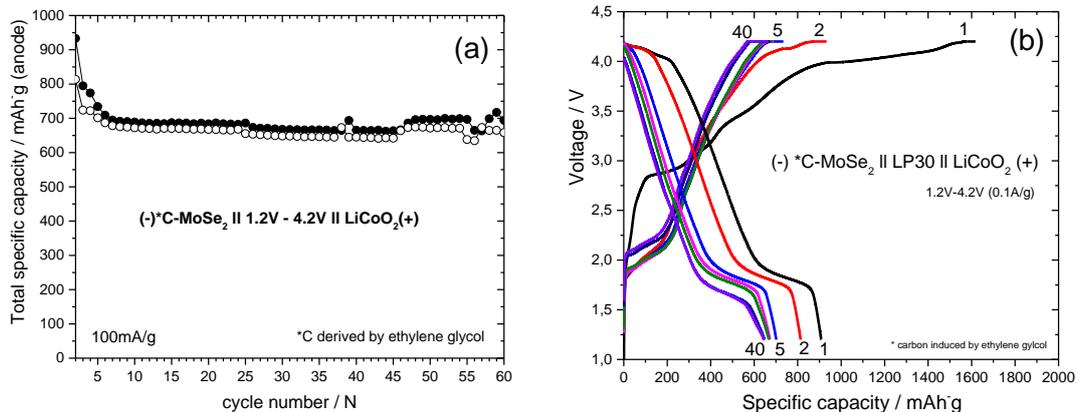


Abbildung 29. (a) Zyklusverhalten und (b) Potentialverlauf bei 50mA/g und 100 mA/g in [(-) C-MoSe₂ // LiCoO₂ (+)] Vollzelle in Abhängigkeit von der Zykluszahl.

5 Ausblick und Empfehlungen

In diesem Projekt wurden zwei ÜMD-Materialien, nämlich MoS₂ und MoSe₂, entwickelt. Es wurde gefunden, dass Ethylenglykol und Saccharose, die bei der hydrothermischen Synthese zugegeben wurden, bei hohen Temperaturen in amorphe Kohlenstoff-Schichten umgewandelt wurden, wobei sich neue Phasen (MoO_x bzw. MoC) bildeten. Diese erhöhten die spezifische Kapazität der Elektroden über das theoretisch für MoS₂ allein erwartbare Maß hinaus. Im Vergleich zu Graphit (372 mAh/g), dem gängigsten Anodenmaterial, zeigten die MoS₂/MoO_x Hybrid-Komposit- basierten Elektroden eine spezifische Kapazität von 894 mAh/g beim 50ten Zyklus. Besonders hervorzuheben ist, dass der MoSe₂/MoO_x Hybrid-Komposit eine ausgezeichnete C-Ratenfähigkeit von 473 mAh/g bei 5C (d.h. Vollauffladung/ -entladung der Zelle jeweils binnen 12 Minuten) und 257 mAh/g bei 10C (entspr. Vollauffladung bzw. -entladung jeweils binnen 6 Minuten). Damit ist das Material für Schnellladung und hohe Leistungsdichten besonders geeignet. Eine Weiterentwicklung über den Labormaßstab hinaus wird derzeit mit Industriepartnern diskutiert.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S.D. Zhang, Xue, Jin Liang, The Application of Nanostructure MoS₂ Materials in Energy Storage and Conversion, Springer International Publishing, 2014. doi:10.1007/978-3-319-02850-7_9.
- [2] K. Chang, W. Chen, Single-layer MoS₂/graphene dispersed in amorphous carbon: towards high electrochemical performances in rechargeable lithium ion batteries, Journal of Materials Chemistry. 21 (2011) 17175. doi:10.1039/c1jm12942b.
- [3] Y. Liu, M. Zhu, D. Chen, Sheet-like MoSe₂/C composites with enhanced Li-ion storage properties, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 11857–11862. doi:10.1039/C5TA02100F.
- [4] J. Xiao, X. Wang, X.Q. Yang, S. Xun, G. Liu, P.K. Koech, J. Liu, J.P. Lemmon, Electrochemically induced high capacity displacement reaction of PEO/MoS₂/graphene nanocomposites with

- lithium, *Advanced Functional Materials*. 21 (2011) 2840–2846. doi:10.1002/adfm.201002752.
- [5] S.K. Das, R. Mallavajula, N. Jayaprakash, L. a. Archer, Self-assembled MoS₂–carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 12988. doi:10.1039/c2jm32468g.
- [6] Z. Deng, H. Jiang, Y. Hu, Y. Liu, L. Zhang, H. Liu, C. Li, 3D Ordered Macroporous MoS₂ @C Nanostructure for Flexible Li-Ion Batteries, *Advanced Materials*. (2017) 1603020. doi:10.1002/adma.201603020.
- [7] U. Kumar Sen, A. Shaligram, S. Mitra, Intercalation Anode Material for Lithium Ion Battery Based on Molybdenum Dioxide, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6 (2014) 14311–14319. doi:10.1021/am503605u.
- [8] M. Ihsan, H. Wang, S.R. Majid, J. Yang, S.J. Kennedy, Z. Guo, H.K. Liu, MoO₂/Mo₂C/C spheres as anode materials for lithium ion batteries, *Carbon*. 96 (2016) 1200–1207. doi:10.1016/j.carbon.2015.10.076.
- [9] S. Petnikota, K.W. Teo, L. Chen, A. Sim, S.K. Marka, M. V. Reddy, V.V.S.S. Srikanth, S. Adams, B.V.R. Chowdari, Exfoliated Graphene Oxide/MoO₂ Composites as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries: An Insight into Intercalation of Li and Conversion Mechanism of MoO₂, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8 (2016) 10884–10896. doi:10.1021/acsami.6b02049.
- [10] A. Kim, E. Park, H. Lee, H. Kim, Highly reversible insertion of lithium into MoO₂ as an anode material for lithium ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*. 681 (2016) 301–306. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.188.
- [11] M.-J. Hwang, K.M. Kim, K.-S. Ryu, Effects of graphene on MoO₂-MoS₂ composite as anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Electroceramics*. 33 (2014) 239–245. doi:10.1007/s10832-014-9956-7.
- [12] H. Wang, X. Wang, L. Wang, J. Wang, D. Jiang, G. Li, Y. Zhang, H. Zhong, Y. Jiang, Phase Transition Mechanism and Electrochemical Properties of Nanocrystalline MoSe₂ as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Battery, *The Journal of Physical Chemistry C*. (2015) 150330062143004. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00353.
- [13] Y.-P. Gao, X. Wu, K.-J. Huang, L.-L. Xing, Y.-Y. Zhang, L. Liu, Two-dimensional transition metal diseleniums for energy storage application: A review of recent developments, *CrystEngComm*. (2016) 404–418. doi:10.1039/C6CE02223E.
- [14] D.P.C. and T.C. James F. Rohan, Maksudul Hasan, Sanjay Patil, *Energy Storage: Battery Materials and Architectures at the Nanoscale*, INTECH, 2014.
- [15] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*. 5 (2012) 7854. doi:10.1039/c2ee21892e.

Anhang

Kontaktdaten

Dr. Techn Joong-Hee HAN

Electric Drive Technologies / Mobility Department/ AIT Austrian Institute of Technology

Giefinggasse 2 | 1210 Vienna | Austria

T +43(0)50550-6022 | Mobil +43(664) 815-7887 | F +43(0) 50550-6595

joong-hee.Han@ait.ac.at<mailto:joong-hee.Han@ait.ac.at>| <http://www.ait.ac.at>