

ZUKÜNFTIGE CHANCEN FÜR BATTERIEN –

IONENTRANSPORT IN MATERIALIEN FÜR WIEDERAUFLADBARE LITHIUMBATTERIEN

Martin WILKENING¹

Im Hinblick auf die Verknappung fossiler Brennstoffe ist die Entwicklung von effizienten und sicheren Langzeitspeichersystemen für elektrische Energie, die z. B. aus regenerativen Quellen gewonnen wird, eine der materialwissenschaftlichen Herausforderungen der Gesellschaften dieses Jahrhunderts. Die relativ hohen Speicherkapazitäten von Lithium-Sekundärionenbatterien und der schnelle Ladungsträgertransport der Li^+ -Ionen sind vielversprechend, die elektromobile Zukunft wirtschaftlich mittelfristig zu etablieren und wissenschaftlich sicherzustellen.

Die zukünftigen Anforderungen an Batteriesysteme sind hoch: Die Batteriezellen sollen eine hohe Energiedichte bei gleichzeitig möglichst hoher Leistungsdichte sowie eine hohe zyklische und kalendarische Stabilität aufweisen. Zudem müssen sie sicher, kostengünstig und industriell zu fertigen sein. Lithium-Ionenbatterien erfüllen diese Anforderungen derzeit am besten. Allerdings müssen für einen nachhaltigen Erfolg der Elektromobilität die Energiedichte und Lebensdauer der Speichersysteme bei gleichbleibend hoher Sicherheit und Leistungsdichte weiter erhöht und die Kosten durch Entwicklung besserer Materialien und einer leistungsfähigeren Prozesstechnik deutlich gesenkt werden. Langfristig müssen parallel dazu auch alternative Batteriekonzepte wie Lithium-Schwefel-Batterien oder Metall-Luft-Batterien zur Serienreife entwickelt werden, um bei geringeren Kosten die Energiedichten noch weiter zu steigern.

Die strategische Entwicklung von wiederaufladbaren Lithium-Ionenbatterien für die mittelfristige Energiespeicherung kann nur im Rahmen eines konzertierten interdisziplinären Forschungsansatzes vorangetrieben werden, in dem material- und ingenieurwissenschaftliche Probleme und Fragestellungen in enger Vernetzung miteinander auf allen Ebenen der Wertschöpfungskette bearbeitet werden. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass sich insbesondere nanostrukturierte Materialien mit großen Oberflächen und einer hohen (inneren) Grenzflächendichte als zukunftsweisende Speichermedien eignen. Der größte Vorteil derartiger Materialien liegt in ihrer meist hohen Defektdichte und der reduzierten Diffusionslänge für Ionen und Elektronen sowie der großen Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Letztere erhöht die Li-Insertionsraten, kann aber in einigen Fällen auch zu einer unerwünschten hohen Reaktivität und Zersetzungsprozessen unter den Betriebsbedingungen der Zelle führen. Im Allgemeinen werden jedoch, im Falle von nano- oder mesostrukturierten Anoden und Kathoden die zugehörigen Leistungsdichten (trotz der zunächst geringeren volumetrischen Energiedichte) und Zyklenstabilitäten gegenüber ihren chemischen Analoga mit μm -großen Dimensionen erhöht. Höhere Speicherkapazitäten können vor allem erreicht werden, wenn z. B. auf Si-basierte Anodenmaterialien zurückgegriffen wird. Gegenüber konventionellen Graphitanoden mit einer spezifischen Kapazität von 300 mAh/g sind Steigerungen in Bereiche von 4200 mAh/g möglich. Ein noch zu lösendes Problem ist die Volumenänderung von bis zu 300 % während des Insertionsvorganges, die in der gleichen Größenordnung auch für LiAl und $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ bekannt ist.

Neben der Optimierung bestehender und der Entwicklung neuer Materialien und Komponenten für Lithium-Ionenbatterien ist es dabei genauso wichtig, sich in systematischer Weise dem Verständnis der festkörperelektrochemischen Abläufe in den Batteriekomponenten zu widmen. Dazu zählt insbesondere der Lithium-Ionentransport in den Aktivmaterialien wie Anode und Kathode und dem elektronisch isolierenden (Fest-)Elektrolyten. Li-Selbstdiffusionskoeffizienten und Sprungraten sind in einmaliger Weise über verschiedene Festkörper-Kernresonanzmethoden zugänglich, zu denen insbesondere relaxometrische Messungen, mehrdimensionale Techniken und stimulierte Echo-Verfahren gehören [1-3]. Oftmals fehlen heutzutage noch grundlegende festkörperchemische

¹ Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM), Technische Universität Graz, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Fon: +43 316 873 32330, Fax: +43 316 873 1032330, wilkening@tugraz.at

Informationen über die Li-Dynamik in potentiellen Batteriematerialien. Am Beispiel aktuell diskutierter Aktivmaterialien und Festelektrolyte werden die methodischen Möglichkeiten von Lithium-Kernresonanztechniken aufgezeigt, Hilfestellungen bei der Charakterisierung und Optimierung von Batteriematerialien zu leisten. Insbesondere in Li-haltigen Siliziden zeigt sich, dass die strukturelle Komplexität von Zintl-Phasen auch zu einer komplexen Li-Dynamik mit extrem schnellen und langsamen Wanderungsprozessen im Kristallgitter führt (siehe Abb. 1 als Beispiel).

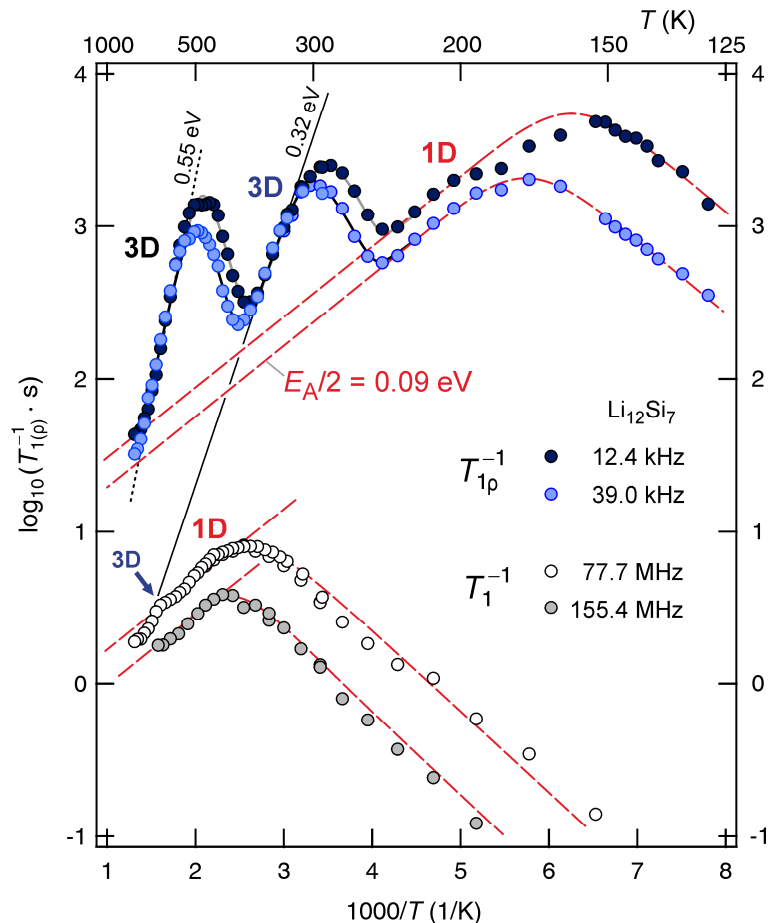


Abb. 1: Arrhenius-Diagramm der diffusionsinduzierten ${}^7\text{Li}$ -NMR (*nuclear magnetic resonance*) Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} und T_{1p}^{-1} , welche die unterschiedlichen Diffusions- bzw. Transportprozesse der Li-Ionen in der kristallinen Zintl-Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ widerspiegeln. Angegeben sind neben den Messfrequenzen (MHz- und kHz-Bereich) auch die Aktivierungsenergien für die einzelnen Li-Sprungprozesse. Aus den Maxima der Ratenpeaks lassen sich direkt die Selbstdiffusionskoeffizienten ablesen. Der Tieftemperaturpeak weist auf einen extrem schnellen (niederdimensionalen) Li-Hüpfprozess hin. Abbildung entnommen aus [1].

- [1] Li Ion Diffusion in the Anode Material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ – Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by ${}^7\text{Li}$ NMR Relaxometry; A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (2011) 11018.
- [2] Structure and Dynamics of the Fast Lithium Ion Conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ "; H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19378.
- [3] Time-Resolved and Site-Specific Insights into Migration Pathways of Li^+ in $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ by ${}^6\text{Li}$ 2D Exchange MAS NMR; M. Wilkening, E. Romanova, S. Nakhal, D. Weber, M. Lerch, P. Heitjans, *J. Phys. Chem C* 114 (2010) 19083.