



Aufbau einer in-situ Li^7 -NMR Batterietestzelle

Von der Fakultät für Wirtschaftswissenschaften des
Karlsruher Instituts für Technologie genehmigte

Masterarbeit

am

**Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe
und Technologien (IAM-KWT)**

von

Christoph Gielisch

30. September 2015

Referent:

Prof. Dr.-Ing. Volker Schulze

Koreferent:

Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Betreuer:

Dr. Claudia Bucharsky

Dr.-Ing. Günter Schell

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst zu haben. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut ist als solches gekennzeichnet.

Karlsruhe, den 30.09.2015

(Christoph Gielisch)

Zusammenfassung

TBD

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	1
1.3	Aufbau der Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Batteriezellen	3
2.1.1	Elektrochemischer Vorgang	3
2.1.2	Aufbau	3
2.1.3	Anoden	4
2.1.4	Kathoden	4
2.1.5	Elektrolyten	4
2.2	Keramiken	4
2.3	Analysemethoden	4
2.3.1	Röntgendiffraktion	4
2.3.2	Impedanzspektroskopie	4
2.3.3	NMR-Spektroskopie	4
3	Methodik	9
3.1	Pulverherstellung	9
3.1.1	LATP	9
3.1.2	LiTi_4O_5	9
3.1.3	Weitere verwendete Pulver	9
3.2	Elektrodenherstellung	9
3.2.1	Herstellung verschiedener Elektrodenslurries	9
3.2.2	Foliengießen der Elektroden	9
3.2.3	Herstellung eines Elektrode-Elektrolyt-Gefüges	9
3.3	Konstruktion der in-situ-Testzelle	9
3.3.1	Anforderungen	9
3.3.2	Planung	9
3.3.3	Angefertigte Teile	9
4	Ergebnisse	11
4.1	Pulveranalyse	11
4.1.1	XRD-Analyse	11

4.1.2	MAS-NMR-Analyse	11
4.2	Batterietests	11
4.2.1	Ladekennlinien	11
4.2.2	Impedanzmessungen	11
4.2.3	NMR-Messungen	11
5	Diskussion	13
5.1	Anwendbarkeit NMR	13
5.2	Vergleich Batterien	13
6	Fazit	15
6.1	Zusammenfassung	15
6.2	Ausblick	15
	Abbildungsverzeichnis	17
	Literaturverzeichnis	19

1 Einleitung

Batterien nehmen in unserem Leben einen immer höheren Stellenwert ein. Sie kommen in nahezu allen mobilen elektrischen Geräten zum Einsatz. Die im Zuge des Klimaschutzes zunehmende Dekarbonisierung von Wirtschaft und Gesellschaft erfordert außerdem, dass bisher mittels fossiler Brennstoffe betriebene Geräte und Maschinen in Zukunft elektrisch betrieben werden. Ein Beispiel ist hier die großflächige Einführung von Elektroautomobilen. Aber auch zur Speicherung von volatil erzeugter Energie, beispielsweise bei Wind- und Sonnenenergie, sind leistungsfähige Batterien nötig.

Die vorliegende Arbeit betrachtet nun die Einsatzmöglichkeit von speziellen Keramiken als Festkörperelektrolyt in Batterien.

1.1 Motivation

Ein Batterie mit einem Festkörperelektrolyten bietet gleich mehrere Vorteile gegenüber der herkömmlichen Flüssigelektrolyt-Batterie. Der Flüssigelektrolyt moderner Lithiumbatterien besteht zumeist aus einem organischem Lösungsmittel und darin gelösten Lithiumsalzen (QUELLE). Diese sind jedoch nicht stabil gegenüber der Luftfeuchtigkeit und reagieren unter der Bildung von ätzenden Substanzen wie Flusssäure ab. Dies ist neben der Unsicherheit beim Versagen der Batterie ebenso auch ein Problem bei der industriellen Großproduktion. Diese kann nur mit großen Anlagen zur Trocknung der Luft erfolgen. Ein Festkörperelektrolyt könnte so gestaltet werden, dass dieser stabil gegenüber der Luftfeuchtigkeit und dem Sauerstoff der Luft ist.

Ein weiteres Problem der aktuellen Flüssigelektrolyten ist deren beschränkte Stabilität gegenüber elektrischen Spannungen. Handelsübliche Flüssigelektrolyte sind lediglich bis zu einer Spannung von 4,2V stabil (QUELLE). Es existieren jedoch Hochvoltelektroden, die von höheren Spannungen profitieren würden. Festkörperelektrolyte könnten diesen Mangel beheben.

1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene Keramiken für den Einsatz als Festkörperelektrolyt anzupassen und zu analysieren. Als Ausgangspunkt dienen hierbei die Materialien LiLaTiO_3 (LLTO) sowie $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), die in der Literatur bereits eine ausreichend gute Lithiumleitfähigkeit nachweisen konnten (QUELLE). Die Kera-

miken sollen dabei in Pulverform, als Folienguss, als Tablette und im Gefüge Elektrode-Elektrolyt hergestellt werden. Als Referenz werden auch Elektroden für den Einsatz in normalen Flüssigelektrolyt-Batterien hergestellt und untersucht. Die Festkörperelektrolyte sollen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Kernspinspektroskopie (NMR) und Impedanzspektroskopie untersucht werden. Für die Messung von in-situ-NMR-Daten muss sowohl der Lithium-Probenkopf des NMR-Spektrometers angepasst, als auch eine eigene Testzelle konstruiert und gebaut werden.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im ersten Kapitel wird die Arbeit motiviert sowie eine Zielsetzung formuliert. Anschließend werden die nötigen Grundlagen für die durchzuführenden Experimente beschrieben. Das dritte Kapitel beschreibt die Art und Weise der Experimente und deren Durchführung. Die erzielten Ergebnisse werden im vierten Kapitel dargestellt und im fünften Kapitel diskutiert. Das sechste Kapitel bietet eine kurze Zusammenfassung sowie einen Ausblick in die Zukunft.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für die im Rahmen der Arbeit stattgefundenen Experimente gelegt. Dafür wird im ersten Teil der Aufbau und die Elektrochemie sowie die Materialauswahl von Batteriezellen beschrieben. Anschließend werden drei verschiedene Analysemethoden für Festkörperelektrolyte vorgestellt.

2.1 Batteriezellen

Die Batteriezelle ist eine Form der Galvanischen Zelle. Es lassen sich dabei grundsätzlich drei verschiedene Arten von Zellen unterscheiden:

2.1.1 Elektrochemischer Vorgang

Die Elektrochemie einer Batteriezelle basiert auf einem Potential zwischen zwei räumlich getrennten Materialien. Durch den Anschluss eines externen Stromkreises kann dieses Potential entweder unter Abgabe von Energie abgebaut oder unter Zugabe von Energie vergrößert werden.

Es existieren zwei grundsätzliche Mechanismen:

i) **Interkalierend**

ii) **Das Andere**

Das Potential zwischen den beiden Materialien kann als Differenz ihrer jeweiligen Nernstschen Halbzellenpotentiale bestimmt werden.

2.1.2 Aufbau

Eine Batterie besteht aus zwei räumlich voneinander getrennten Elektroden. Dabei wird die Elektrode mit dem niedrigeren Halbzellenpotential als Anode, die Elektrode mit dem höheren Halbzellenpotential als Kathode bezeichnet. Zwischen den beiden Elektroden existiert ein Elektrolyt. Dieser ermöglicht den Ladungsaustausch beider Elektroden über den Transfer von Ionen. Um einen Kurzschluss, also einen direkten Ladungsaustausch zwischen beiden Elektroden, zu vermeiden, kann es außerdem nötig sein, einen Separator zwischen beiden Elektroden einzusetzen.

Es gibt verschiedene Bauformen für Batteriezellen.

Rundzellen

Prismatische Zellen

Knopfzellen

.

Am IAM-KWT kommen spezielle Testzellen zum Einsatz, deren Aufbau dem von Knopfzellen ähnelt. Die beiden Elektroden und der Elektrolyt werden in eine Glasröhre übereinander montiert. Die Röhre ist über zwei Stopfen mit Dichtungsringen nach außen hin abgedichtet. Eine Druckfeder sorgt für den nötigen Anpressdruck, zwei Edelstahlplättchen für eine homogene Kraftverteilung und Kontaktierung. Verschlossen wird die Zelle mittels Plastikverschlüssen, welche die Stopfen am Verrutschen hindern. Über einfache 2mm-Bohrungen in den Stopfen kann die Zelle mit Bananensteckern an Geräte angeschlossen werden. Die Abbildung 2.1 zeigt die Testzelle schematisch.

2.1.3 Anoden

Typische Anodenmaterialien sind:

2.1.4 Kathoden

Typische Kathodenmaterialien sind:

2.1.5 Elektrolyten

2.2 Keramiken

2.3 Analysemethoden

2.3.1 Röntgendiffraktion

2.3.2 Impedanzspektroskopie

2.3.3 NMR-Spektroskopie

Die Grundlage der Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR-Spektroskopie) wurde zum Jahreswechsel 1945/1946 von zwei amerikanischen Forschungsgruppen unabhängig voneinander entwickelt. Felix Bloch und Edward M. Purcell wurden dafür 1952 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet.

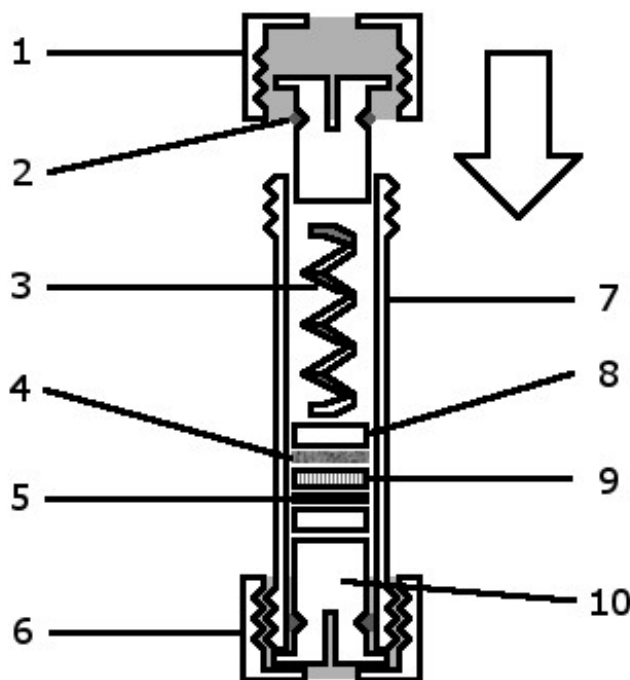


Abbildung 2.1: Schema der Testzelle; 1: Plastikkappe, 2: Dichtungsring, 3: Edelstahlfeder, 4: Kathode, 5: Anode, 6: Plastikkappe, 7: Glaszylinder, 8: Kontaktierplättchen, 9: Separator, 10: Edelstahlstopfen.

Physikalische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie nutzt die magnetischen Eigenschaften von Atomkernen und ihren Umgebungen aus, um Aussagen über Zusammensetzungen und Bindungen von Stoffen treffen zu können.

Elektronen, Neutronen und Protonen besitzen eine Eigenrotation, den Spin s . Der Spin eines Atomkerns setzt sich aus den Spins der einzelnen Protonen und Neutronen innerhalb des Kerns zusammen. Spins sind gequantelt und können daher nur gewisse diskrete Zustände annehmen. Dies gilt auch für den resultierenden Gesamts핀 des Atomkerns. Die möglichen Zustände des Kernspins eines spezifischen Isotops können beschrieben werden über seine Spinquantenzahl I . Es existieren folgende magnetische Spinquantenzahlen m , welche die möglichen Orientierungen des Spins beschreiben:

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2.1)$$

Die Gesamtzahl an möglichen Zuständen entspricht daher der Summe von $2I+1$. Das Li^7 besitzt die Spinquantenzahl $I=\frac{3}{2}$. Es gilt daher:

$$m_{I=\frac{3}{2}} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \quad (2.2)$$

Sind in einem Atomkern die Anzahl an Protonen und Neutronen beide gerade, so gilt für die Spinquantenzahl $I=0$. Ein solcher Nukleus besitzt keinen Kernspin und kann daher nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Ein Atomkern besitzt eine Ladung. Wenn diese durch einen Kernspin bewegt wird, so besitzt der Nukleus ein magnetisches Moment μ in Abhängigkeit zum Zustand des Spins. Der Zusammenhang zwischen einem Drehmoment P und dem magnetischen Moment kann allgemein über das gyromagnetische Verhältnis γ beschrieben werden:

$$\mu = \gamma P \quad (2.3)$$

Das Drehmoment des Kerns in Richtung z eines frei gewählten kartesischen Koordinatensystems entspricht dabei seiner magnetischen Spinquantenzahl multipliziert mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum:

$$P_z = m_I \hbar \quad (2.4)$$

Das magnetische Moment kann also beschrieben werden mit:

$$\mu_z = \gamma m_I \hbar \quad (2.5)$$

Keiner dieser möglichen Spinzustände ist energetisch günstiger als die anderen. Die Zustände liegen daher degeneriert vor. Dies kann allerdings durch das Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes B_0 in positiver z -Richtung beeinflusst werden. Es bilden sich verschiedene Energieniveaus für die unterschiedlichen Spinzustände aus. Die Energiedifferenz zwischen den Zuständen ist dabei proportional zur Stärke des angelegten äußeren Magnetfelds. Die Spins richten sich entlang der Achse aus. Die Energiedifferenzen sind dabei für jeden Kern, der einen Spin besitzt, charakteristisch und können mit einer Frequenz in Abhängigkeit zur Stärke des äußeren Magnetfelds beschrieben werden. Diese Frequenz wird als Larmor-Frequenz bezeichnet und kann auch als Präzession des Kerns beschrieben werden.

Aufbau eines NMR-Spektrometers

Betriebsmodus

Herstellung der fertigen Testzelle

Die Testzellen müssen unter Schutzgasatmosphäre in einer Handschuhbox (siehe Abbildung 2.2) gefertigt werden. Dies ist nötig, da sowohl das rein metallische Lithium, aber insbesondere auch der zum Einsatz kommende Flüssigelektrolyt mit dem Luftsauerstoff und der Luftfeuch-

tigkeit reagieren können. Als Flüssigelektrolyt kommt dabei das kommerzielle Produkt LP30 der Firma Merck zum Einsatz. Dieser besteht aus einem organischen Lösungsmittel, in dem verschiedene Lithiumsalze als Fluorverbindungen gelöst sind. In Kontakt mit Luftfeuchtigkeit reagiert dieser und es entsteht hochätzende Fluorwasserstoffsäure.

Für den Aufbau einer Testzelle wird ein Stempel in einen Glaszylinder eingeführt und mit einer Kappe fixiert. Anschließend kann die Zelle von der anderen Seite des Zylinders befüllt werden. Dafür wird zunächst ein Edelstahlplättchen und die Kathodenprobe eingesetzt. Darauf werden zwei Lagen Separator gelegt. Dadurch hat man die Sicherheit, dass selbst bei einem lokalen Defekt eines Separators immer noch das Verhindern des Kurzschlusses gewährleistet ist. Die Separatoren werden dann mit 160 µl Elektrolyt benetzt. Nun kann die Lithiumanode und das obere Edelstahlplättchen abgelegt werden. Darauf wird die Feder gestellt und mit dem oberen Stempel und der oberen Kappe komprimiert sowie die Testzelle verschlossen.



Abbildung 2.2: Handschuhbox der Firma MBraun

3 Methodik

3.1 Pulverherstellung

3.1.1 LATP

3.1.2 LiTi_4O_5

3.1.3 Weitere verwendete Pulver

3.2 Elektrodenherstellung

3.2.1 Herstellung verschiedener Elektrodenslurries

3.2.2 Foliengießen der Elektroden

3.2.3 Herstellung eines Elektrode-Elektrolyt-Gefüges

Es wurde ein LLTO-LTO-Gefüge hergestellt. 1,5g LLTO. 1,2g LTO. 900 Grad FAST.

3.3 Konstruktion der in-situ-Testzelle

3.3.1 Anforderungen

3.3.2 Planung

3.3.3 Angefertigte Teile

4 Ergebnisse

4.1 Pulveranalyse

4.1.1 XRD-Analyse

4.1.2 MAS-NMR-Analyse

4.2 Batterietests

4.2.1 Ladekennlinien

4.2.2 Impedanzmessungen

4.2.3 NMR-Messungen

5 Diskussion

5.1 Anwendbarkeit NMR

5.2 Vergleich Batterien

6 Fazit

Abschließend werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit noch einmal kurz zusammengefasst und mögliche Verbesserungs- und Veränderungsvorschläge in einem Ausblick gegeben.

6.1 Zusammenfassung

Die Herstellung gezielt strukturierter Aluminiumfolien mit mikrostrukturierter und sandgestrahlter Oberfläche für den Einsatz in Batteriezellen ist möglich. Diese konnten zu Elektrodenplättchen weiterverarbeitet werden. Die Elektrodenplättchen wurden erfolgreich in Batterietestzellen eingebaut und konnten über mehrere Zyklen hinweg getestet werden.

Mittels Impedanzspektroskopie konnten die Proben anschließend auf ihren Widerstand zwischen Aktivmaterial und Aluminiumfolie hin untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass nur die sandgestrahlte Oberfläche ein verbessertes Verlustverhalten aufwies.

Eine wirtschaftliche Produktion von Batterien mit strukturierten Stromkollektorfolien ist denkbar. Es wird allerdings noch eine genauere, quantitative Untersuchung des Verbesserungspotentials der Technologie benötigt, um konkrete Berechnungen durchführen zu können. Weiterhin muss gezeigt werden, dass die Strukturierung auch mittels Roll-to-Roll-Anlagen in ausreichender Geschwindigkeit realisierbar ist.

6.2 Ausblick

Auf Grundlage dieser Arbeit gibt es verschiedene Fragestellungen, welche in Zukunft weiter untersucht werden können. Die verwendete Mikrostruktur kann weiter verbessert werden. Im Vergleich zur Höhe der Aktivmaterialsicht auf kommerziellen Zellen von $100 - 200\mu\text{m}$ ist die Struktur noch zu flach, um tief genug in das Material hinein zu reichen. Eine höhere und dafür auch breitere Struktur könnte hier bessere Ergebnisse erzielen.

Das Aktivmaterial selbst kann auch auf die Mikrostruktur hin optimiert werden. Dabei wäre beispielsweise denkbar durch die kürzeren Wege den Anteil an Leitruß zu verringern und dadurch die Energiedichte weiter zu verbessern. Auch ein Kalendrieren der Probe sollte in Betracht gezogen werden, um einen besseren Kontakt zwischen Aktivmaterial und Stromkollektor zu gewährleisten. Eine genauere Analyse mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops kann hier genaueren Aufschluss über den Kontakt zwischen den Schichten geben.

Für die Batterietests sind weiterführende Experimente zu empfehlen. Dabei sollte vor allem die Anzahl an Proben angehoben werden und auch Langzeittests in Betracht gezogen werden. Die Impedanzmessungen können durch bessere Proben und gezieltere Beeinflussung der Umgebungsfaktoren wie verschiedene Ladungszustände und Temperaturen besser analysiert werden.

Aus Zeitgründen konnte der Test des strukturierten Aluminiums als Material für Kondensatoren nicht realisiert werden. Auch die Herstellung der Folie über Roll-to-Roll-Anlagen muss noch genauer erforscht werden. Erst dann sind weiterführende Aussagen über eine auch kommerzielle Eignung der Technik möglich.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Testzelle; 1: Plastikkappe, 2: Dichtungsring, 3: Edelstahlfeder, 4: Kathode, 5: Anode, 6: Plastikkappe, 7: Glaszylinder, 8: Kontaktierplättchen, 9: Separator, 10: Edelstahlstopfen.	5
2.2	Handschuhbox der Firma MBraun	7

Literaturverzeichnis