

Elektrochemische und kernspinresonanzspektroskopische Untersuchung von Festkörperelektrolytkeramiken

Masterarbeitsvortrag von Christoph Gielisch

Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien



Motivation

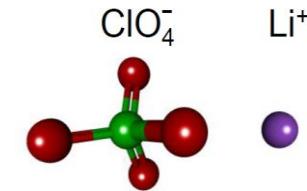
- Bessere Energiespeicher für eine Vielzahl von Aufgaben nötig
 - Elektromobilität
 - Zwischenspeicher für volatile Energieerzeugung
 - Mobile Devices

- Möglichkeit: Anderes Elektrolytmaterial
 - Festkörperelektrolyt aus Keramik

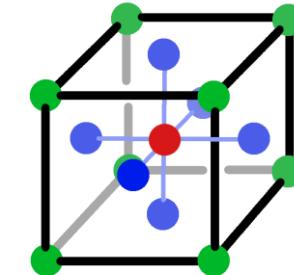
- Verschiedene Systeme sind vielversprechend
 - Perowskite
 - NASICON
 - Granate



Batterie des BMW i3



Leitsalz eines Flüssigelektrolyten



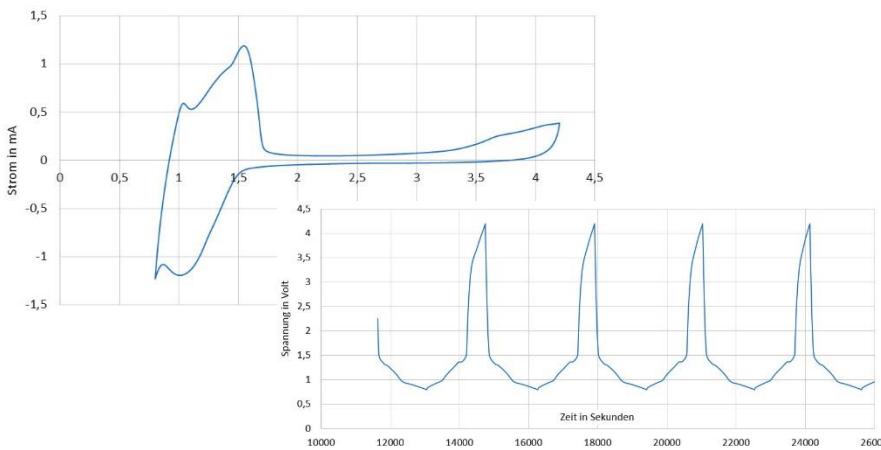
Perowskitstruktur

Idee

- Zwei verschiedene Charakterisierungsmethoden:

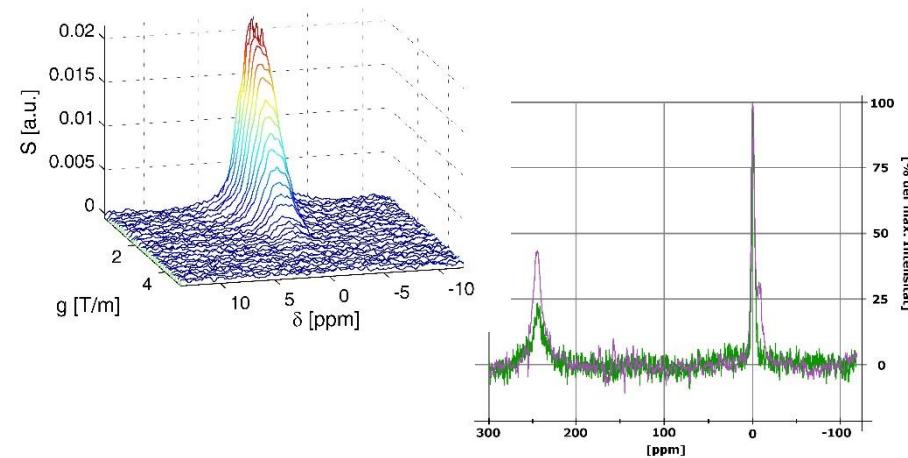
1 Elektrochemische Charakterisierung

- Verbauen der Elektrolytmaterialien als Kathode in ein Flüssigelektrolytsystem
- Analyse des Lade- und Entladeverhaltens mittels Ladekennlinien und zyklischer Voltammetrie



2 In-situ NMR-Untersuchungen

- Konstruktion einer geeigneten Testzelle
- Analyse des Lade- und Entladeverhaltens mittels NMR-Spektren und Diffusionskoeffizienten

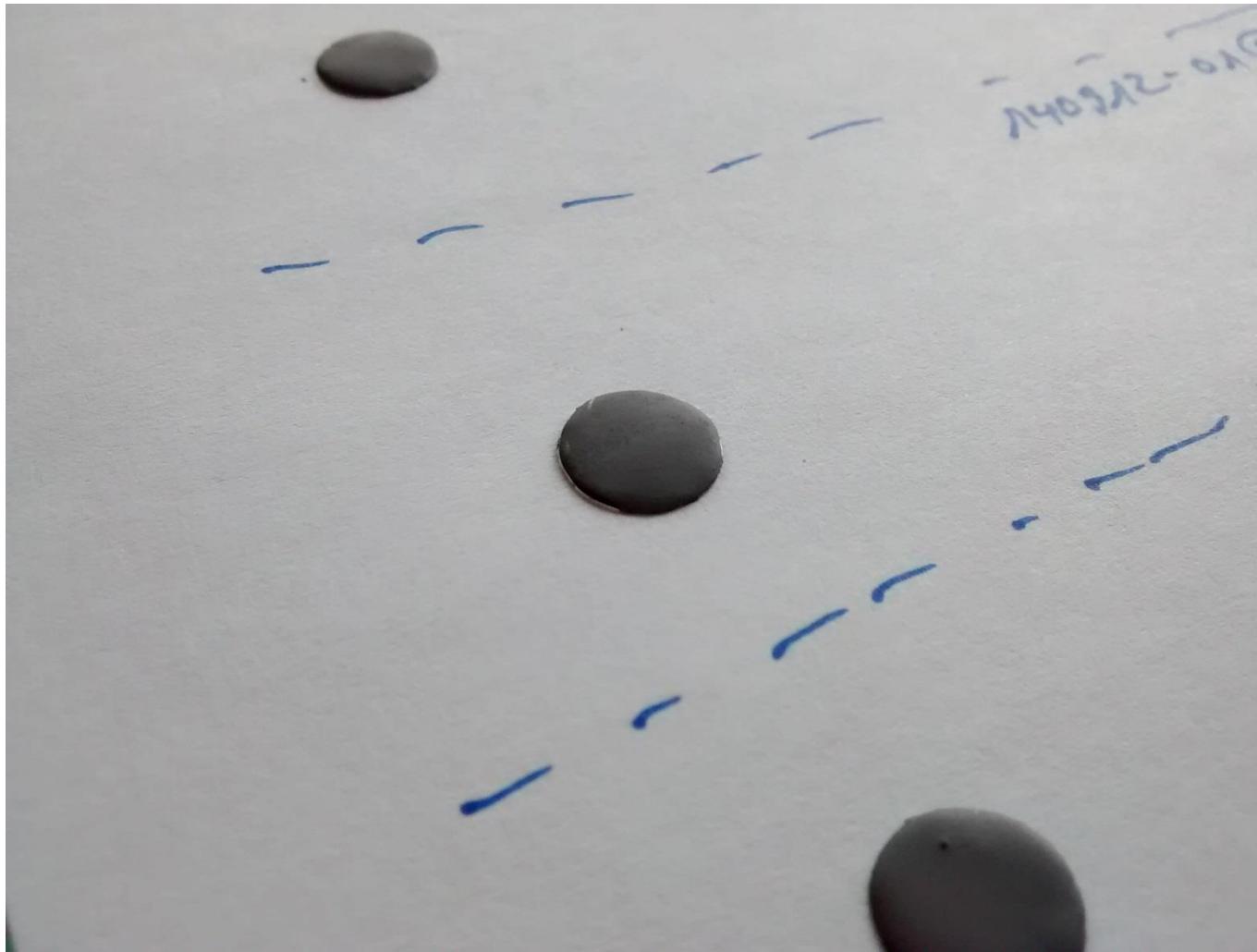


Gliederung

- Herstellung von Kathoden mit Festkörperelektrolytmaterial
 - Herstellung der Pulver
 - Pulvercharakterisierung mit MAS-NMR
 - Folienguss
 - Analyse mittels REM/EDX
- Elektrochemische Charakterisierung
 - Zellbau
 - Analyse mit Lade-/Entladekennlinie und zyklischer Voltammetrie
- Konstruktion und Test der in-situ NMR-Testzelle
 - Anforderungen an die neue Testzelle
 - Konstruktion und Bau der Testzelle
 - Ergebnisse der Messungen
- Fazit



Kathodenherstellung



Pulverherstellung

■ Herstellung von vier Pulvern über zwei verschiedene Prozesse

Sol-Gel-Prozess

LATP

- Mischung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, LiCOOCH_3 und $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ in Wasser
- Zugabe von Phosphorsäure, mehrere Stunden kontinuierlich rühren
- Anschließende Wärmebehandlung bei 400 °C und 900 °C

LAGP

- Mischung mit Germaniumoxid anstatt $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$
- Prozess erfolgt ansonsten analog zum LATP

Mischoxid-Prozess

LTO

- Dispergierung von Li_2Co_3 und TiO_2 in Isopropanol
- Deagglomeration und Homogenisierung mittels Attritor
- Entfernung des Isopropanols durch Rotationsverdampfung und warmes Lagern
- Kalzinierung für 12 Stunden bei 800 °C

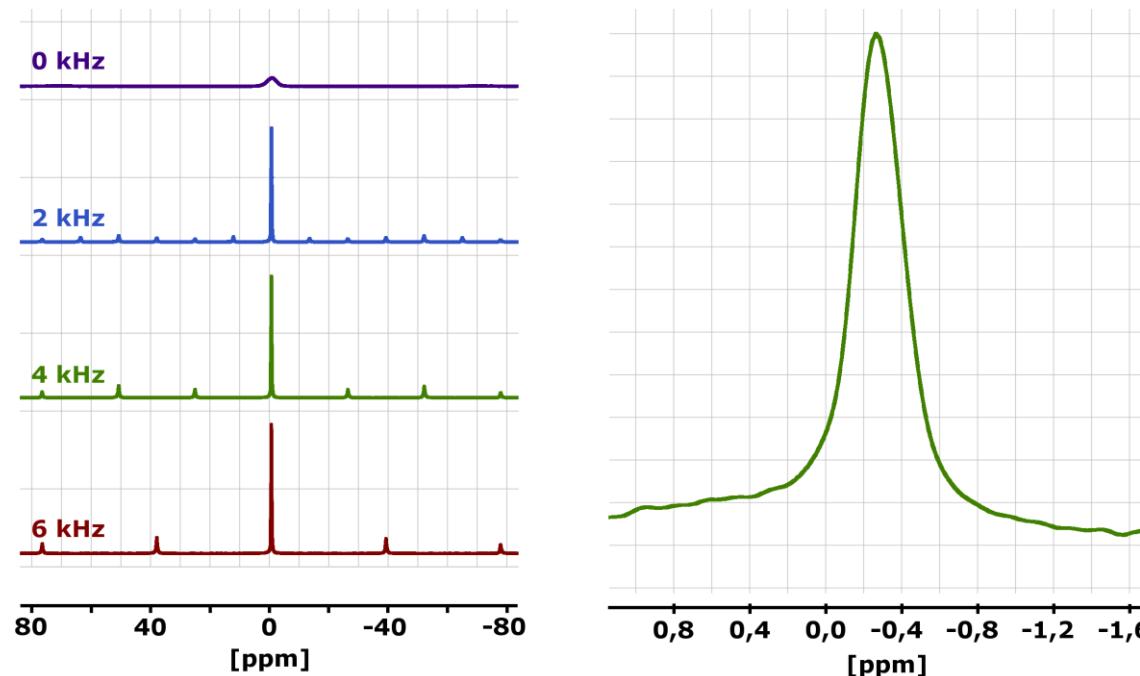
LLTO

- Zusätzliche Dispergierung von La_3O_2 mit 2,5 m% Überschuss
- Kalzinierung für 8 Stunden bei 950 °C

■ Reinheitsnachweis über XRD-Spektren

Pulvercharakterisierung mit MAS-NMR

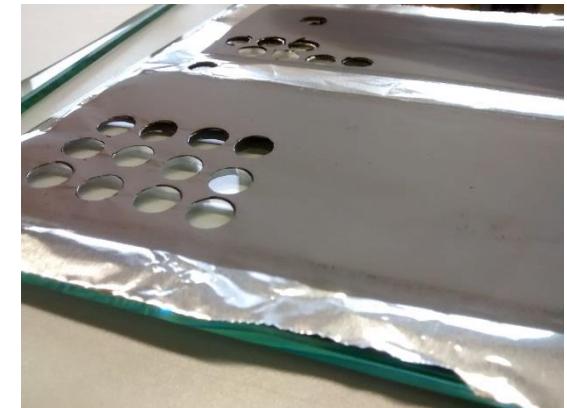
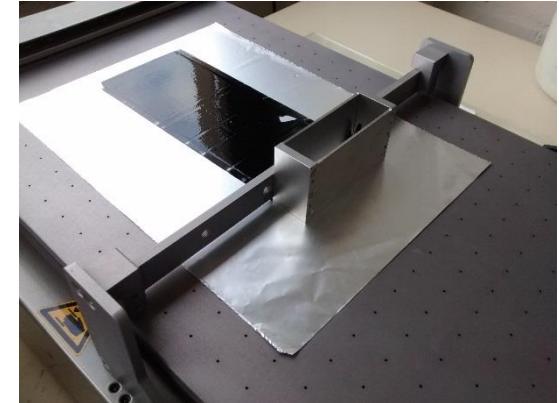
- LATP-Pulver mit unterschiedlichen Fremdphasen wurden untersucht
- Referenzprobe war LiCl



- ➡ Keine chemische Verschiebung zwischen Referenz und Pulver
- ➡ Keine weiteren Aussagen über das Pulver mit der Methode möglich

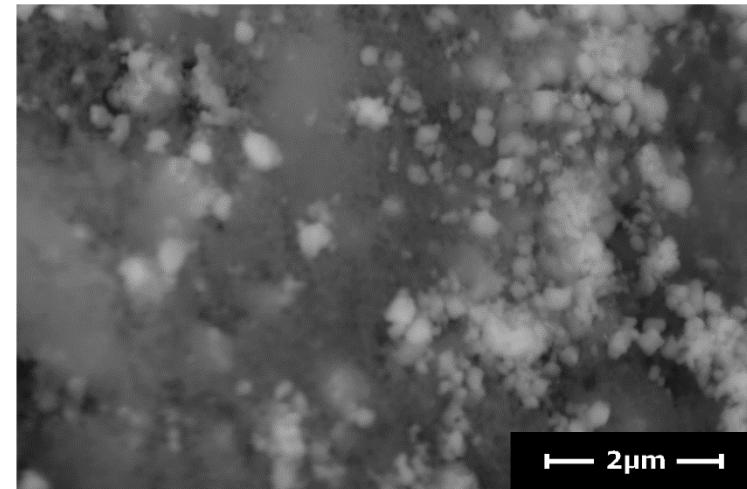
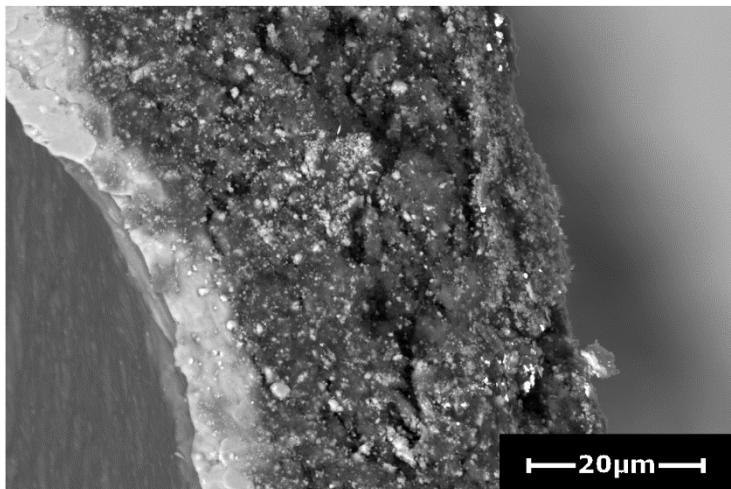
Elektrodenherstellung - Folienguss

- Herstellung der Elektrodensuspension
 - Dispergieren des Aktivmaterials in NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon, C_5H_9NO)
 - Beimengung von Leitruß (Super C65) im Verhältnis 1:1
 - Homogenisierung durch Ultraschall und anschließende Zugabe von 10 m% Binder (Solef PVDF)
- Folienguss der Elektroden
 - Aluminiumfolie als Stromkollektor
 - Verwendetes Foliengussgerät AB3320 von TQC
 - Gegossene Schichtdicke war 200 μm
 - Trocknung und Ausdampfung des NMP im Vakuumtrockenschrank
- Stanzen der runden Proben
 - Durchmesser 6 mm und 10 mm

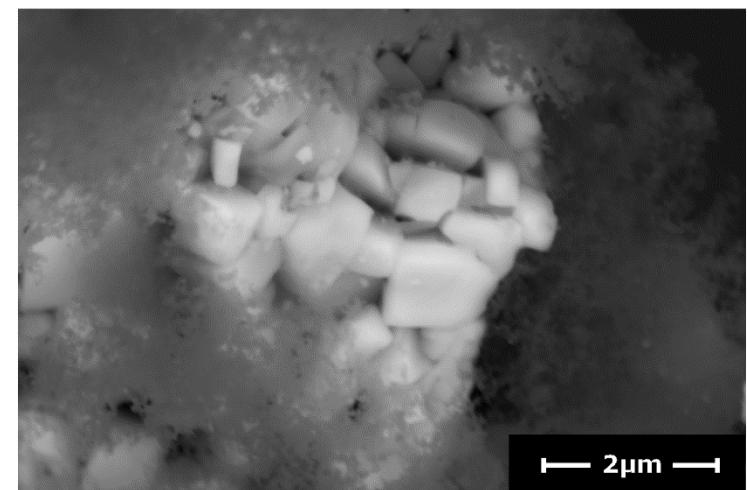
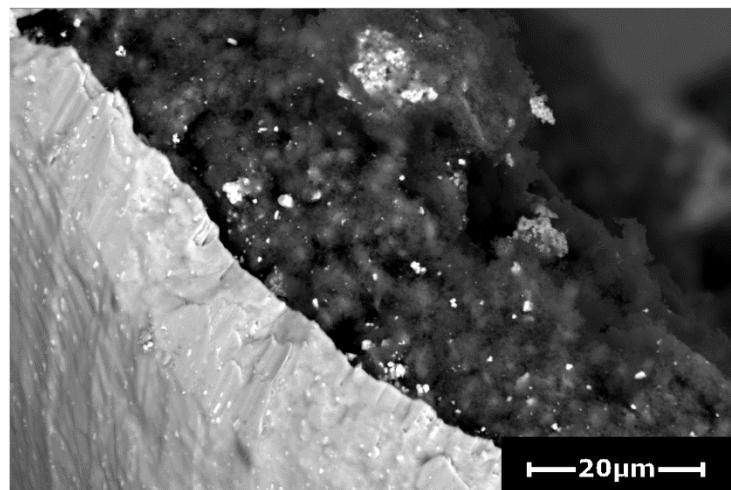


Elektrodenuntersuchung - REM

■ LATP

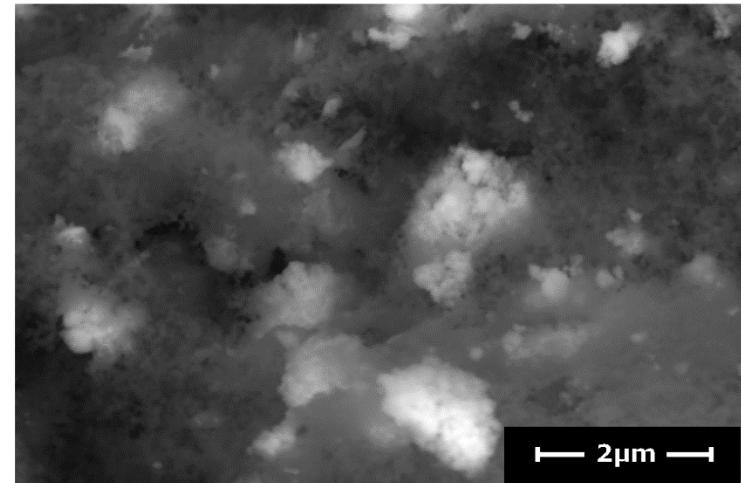
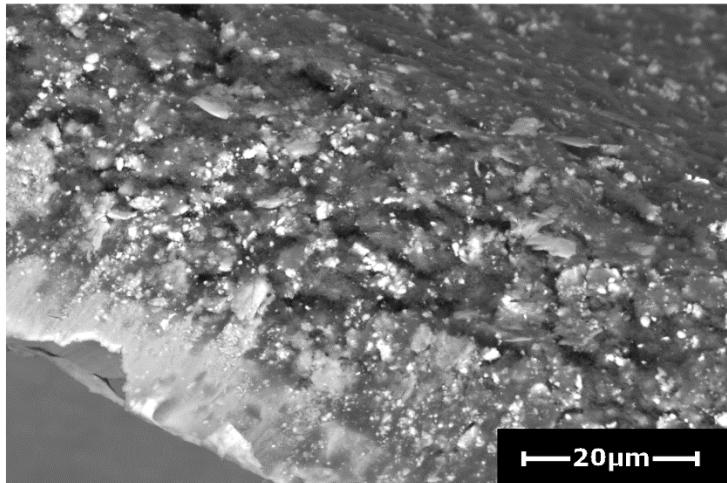


■ LAGP

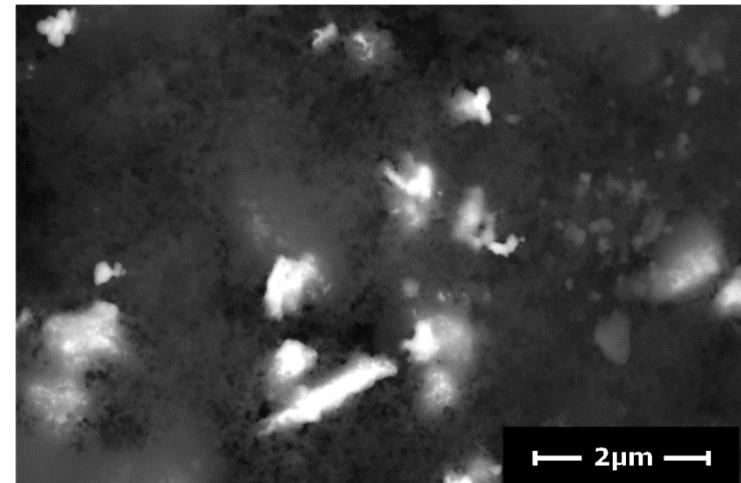
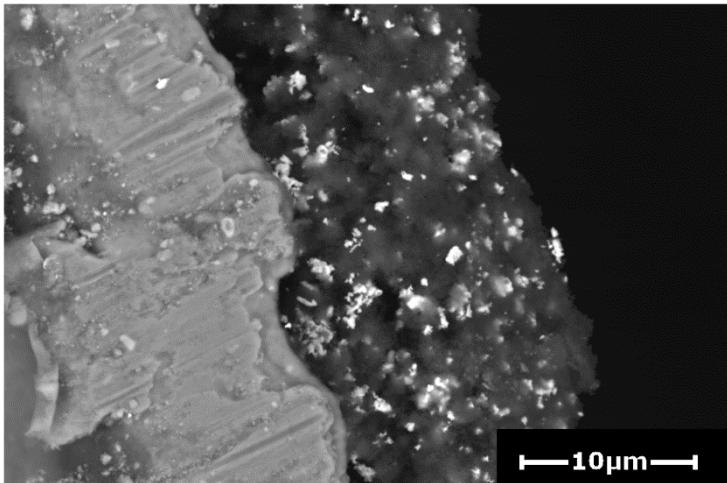


Elektrodenuntersuchung - REM

■ LTO

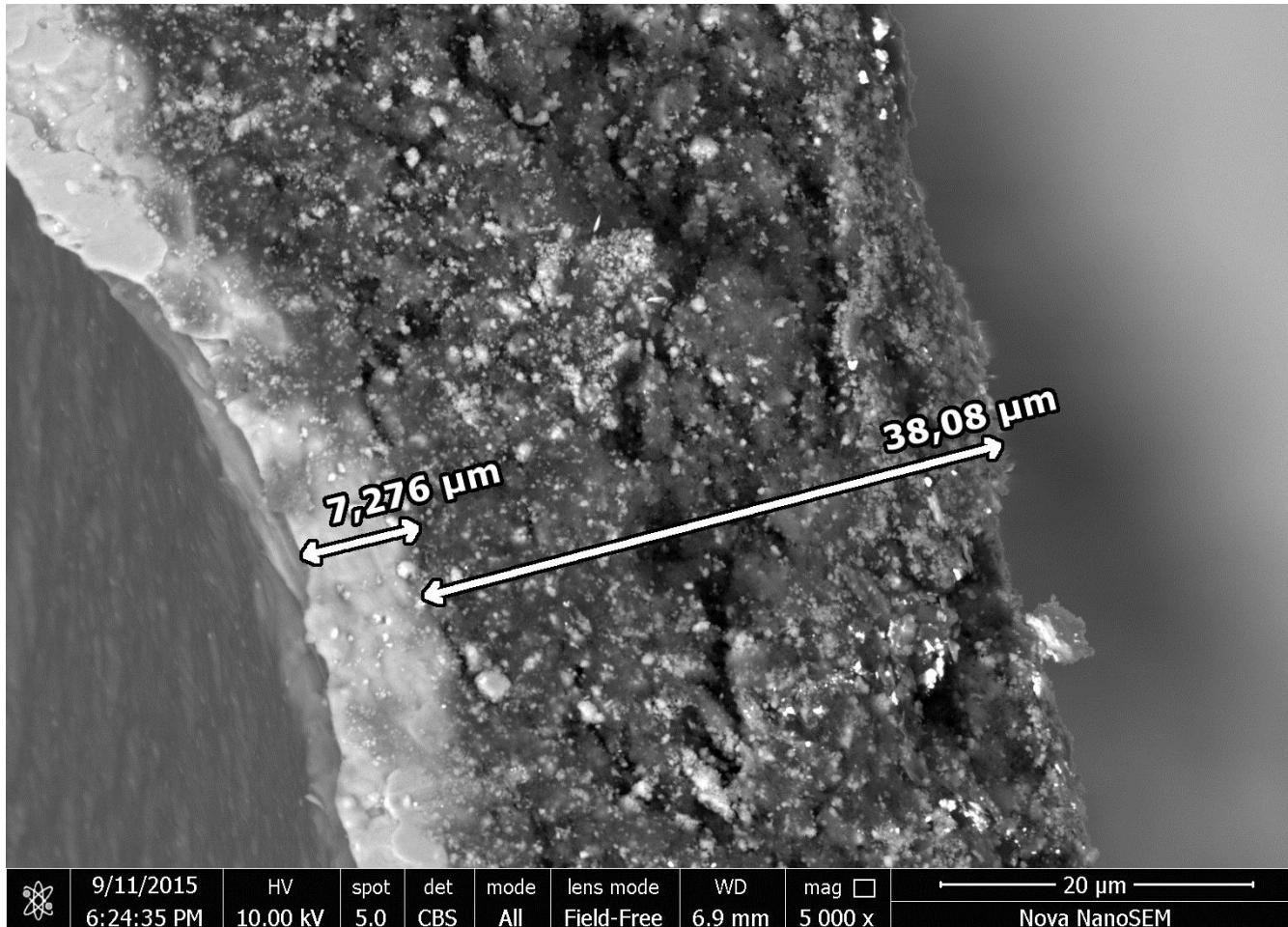


■ LLTO



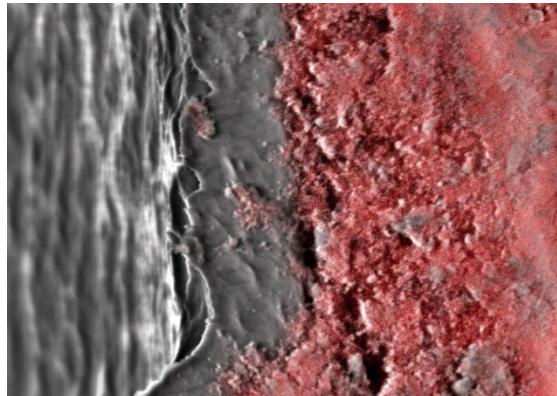
Elektrodenuntersuchung - Schichtdicke

- Schichtdicken der Elektrodenfolien nach dem Trocknen bei ~40 – 50µm

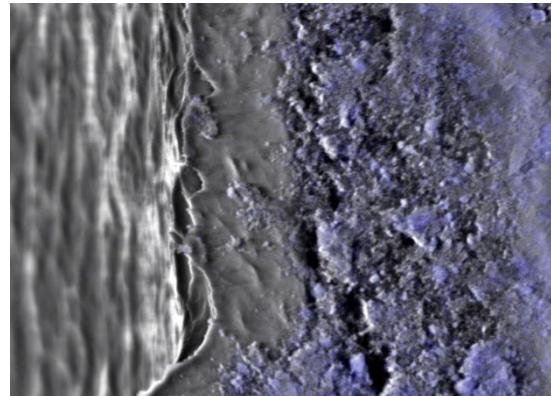


Elektrodenuntersuchung - EDX

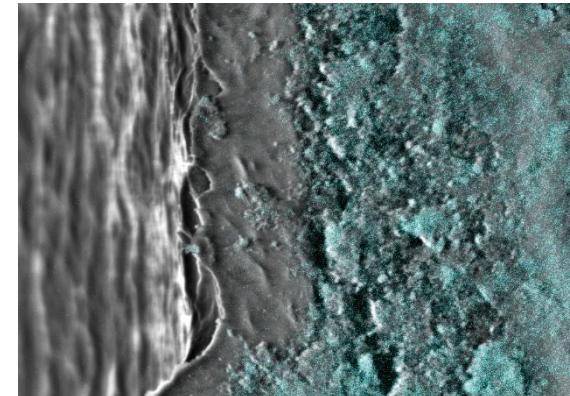
■ Beispiel LATP



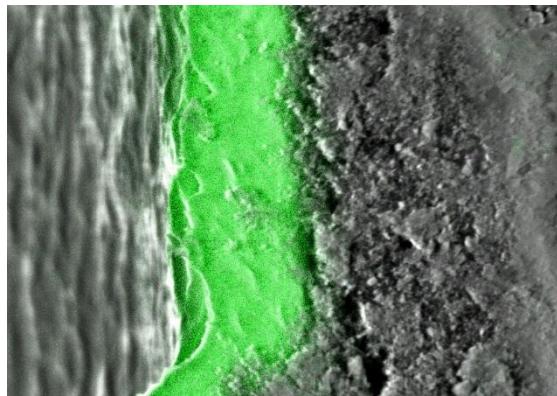
Kohlenstoff



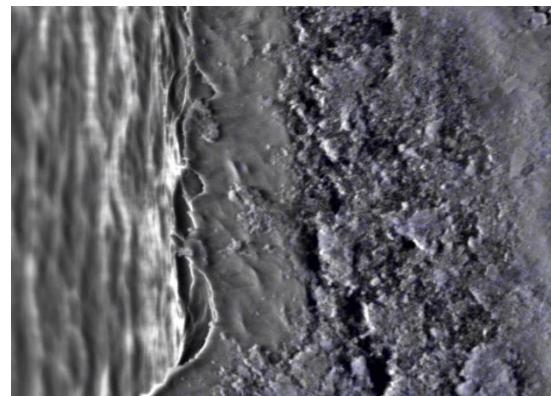
Sauerstoff



Phosphor

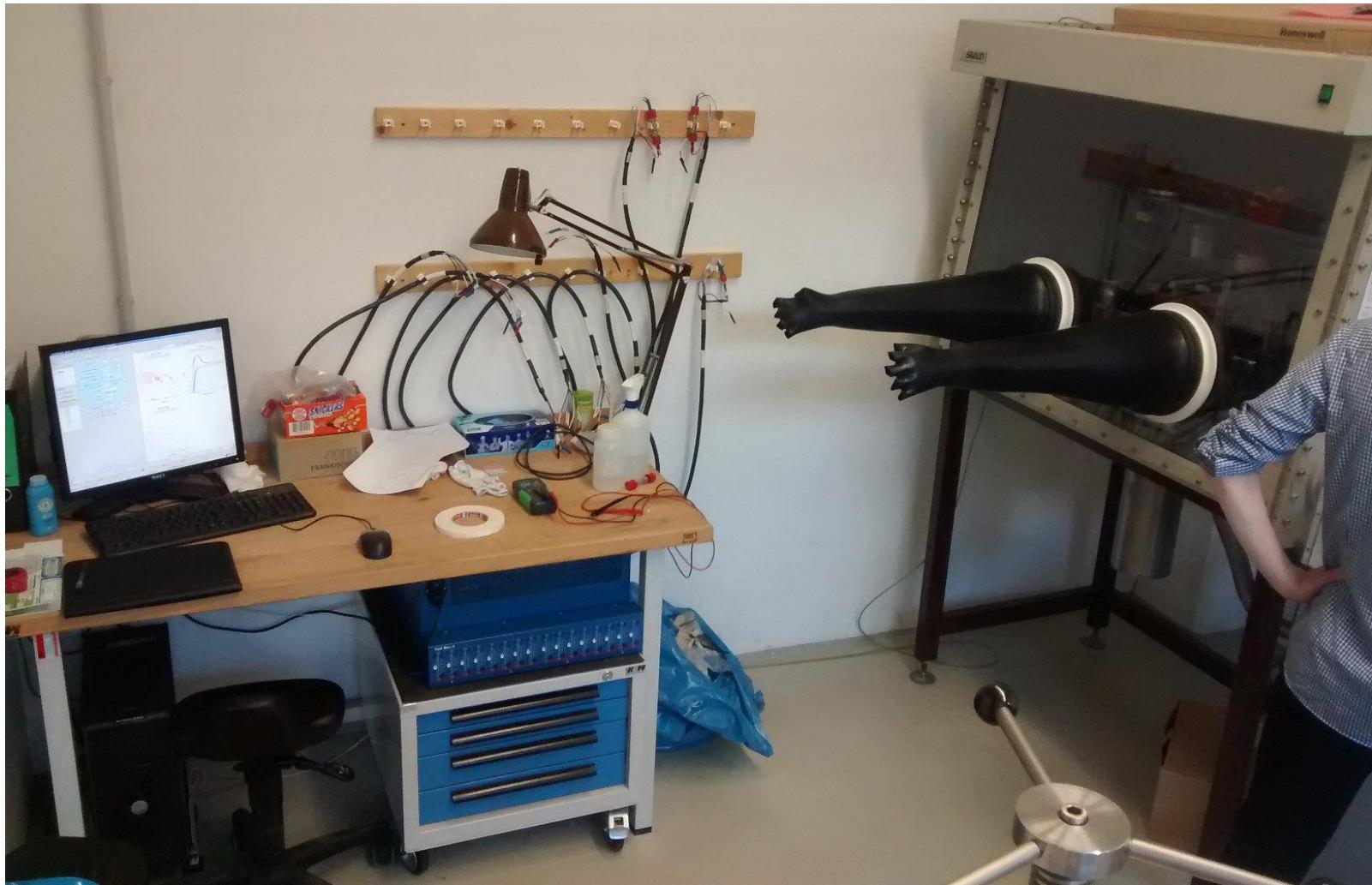


Aluminium



Titan

Elektrochemische Charakterisierung



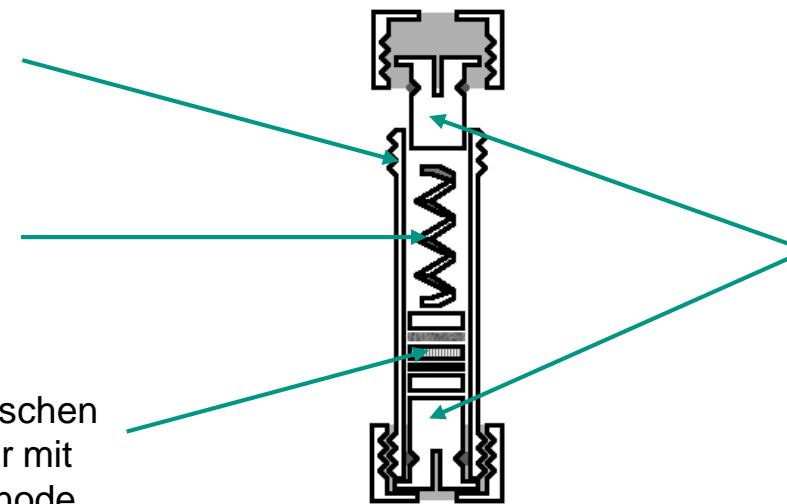
Zellbau

- Einbau der Kathodenproben in das am Institut vorhandene Zellsystem
- Knopfzellendesign

Glasröhre mit 10 mm
Innendurchmesser und
Gewindeabschluss

Edelstahlfeder für
Anpressdruck

Batterieprobe mit zwei
Kontaktierplättchen zwischen
denen Probe, Separator mit
Elektrolyt und Lithiumanode
angebracht sind

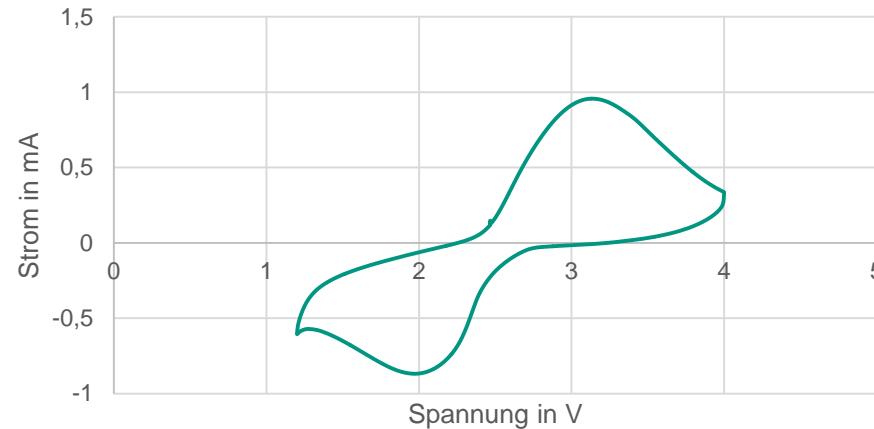


Glasröhre mit 10 mm
Innendurchmesser und
Gewindeabschluss

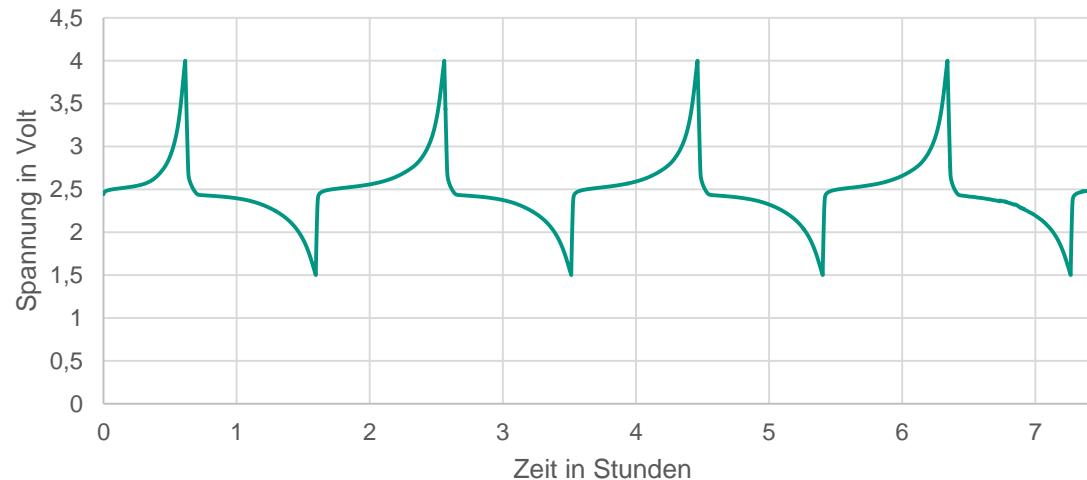
- Als Elektrolyt kam LP30 zum Einsatz
- Zusammenbau unter Inertgasatmosphäre in der Handschuhbox

Elektrochemische Charakterisierung LATP

Zyklische Voltammetrie LATP

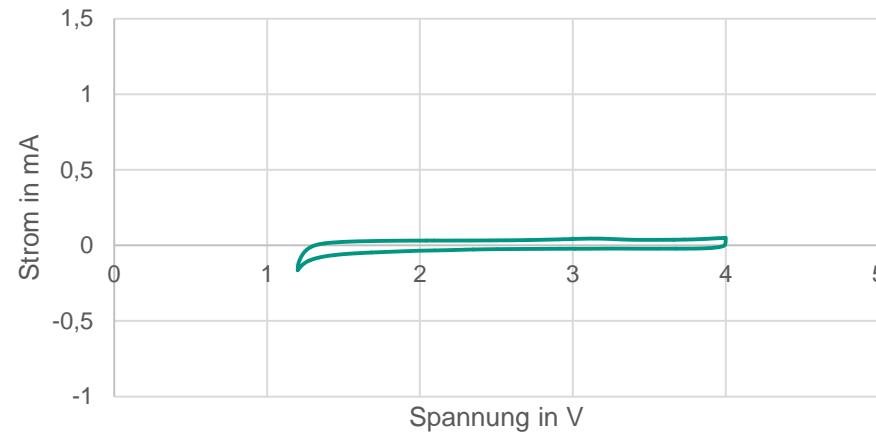


Lade- & Entladelinie LATP

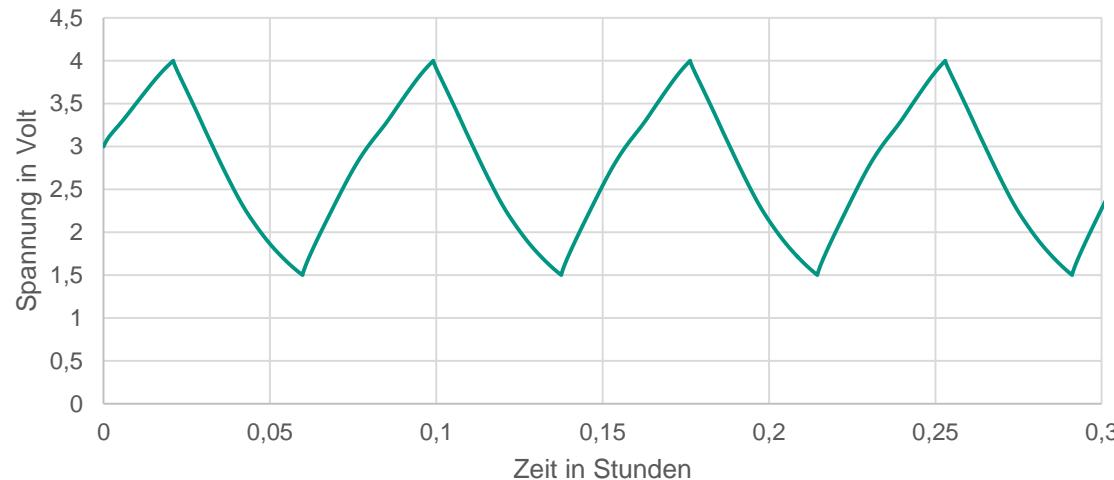


Elektrochemische Charakterisierung LAGP

Zyklische Voltammetrie LAGP

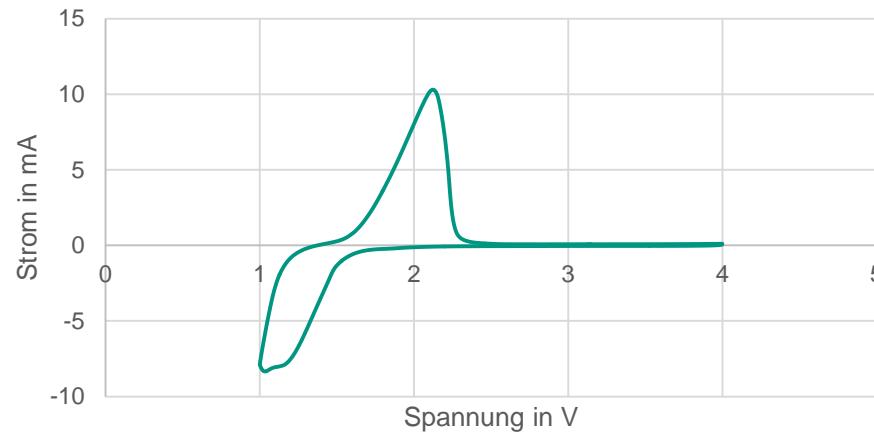


Lade- & Entladelinie LAGP

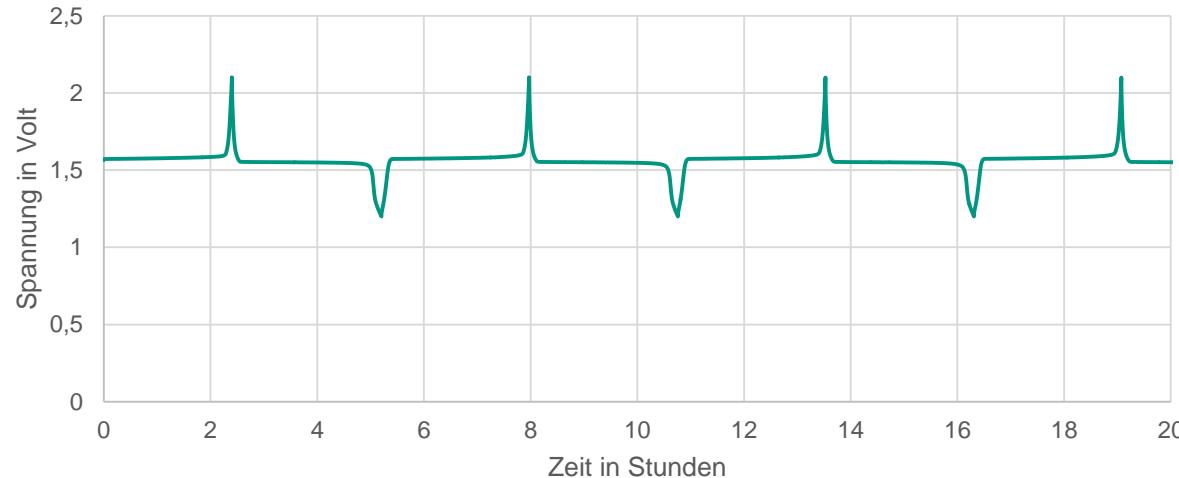


Elektrochemische Charakterisierung LTO

Zyklische Voltammetrie LTO

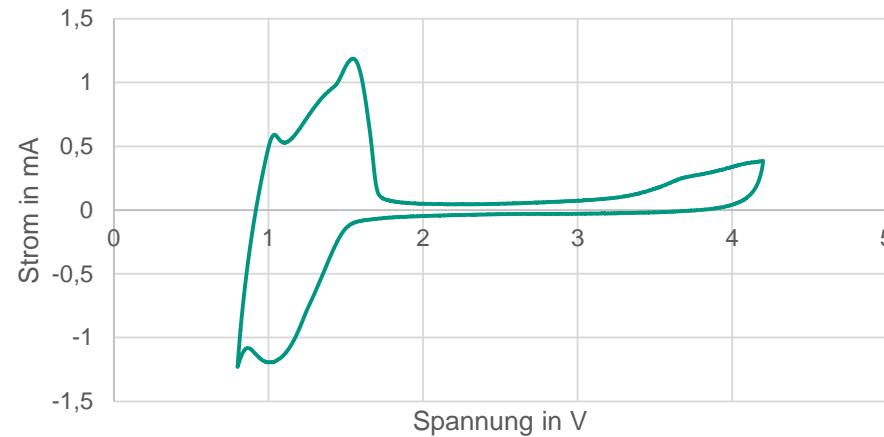


Lade- & Entladelinie LTO

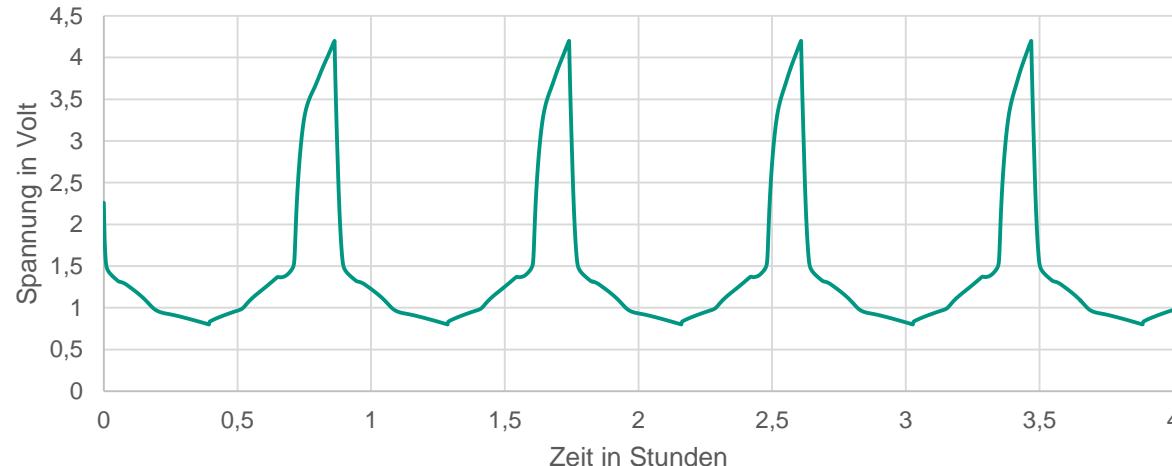


Elektrochemische Charakterisierung LLTO

Zyklische Voltammetrie LLTO

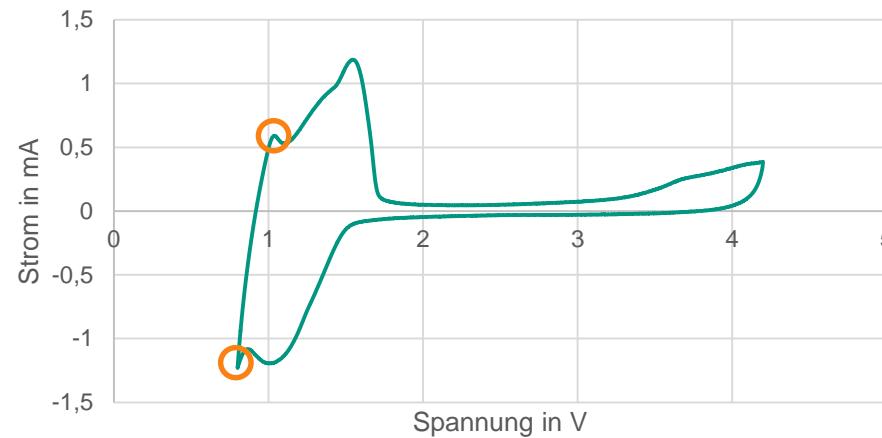


Lade- & Entladelinie LLTO

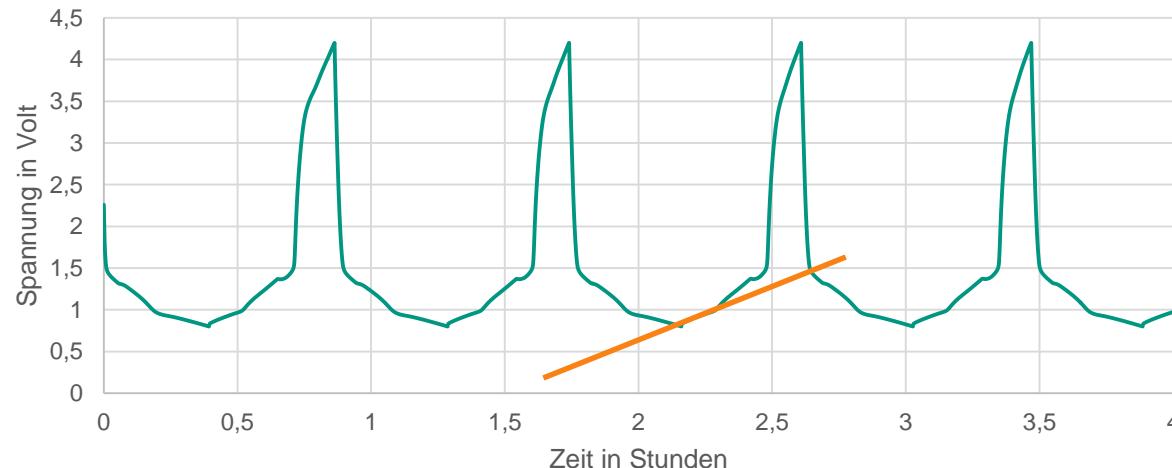


Elektrochemische Charakterisierung LLTO

Zyklische Voltammetrie LLTO

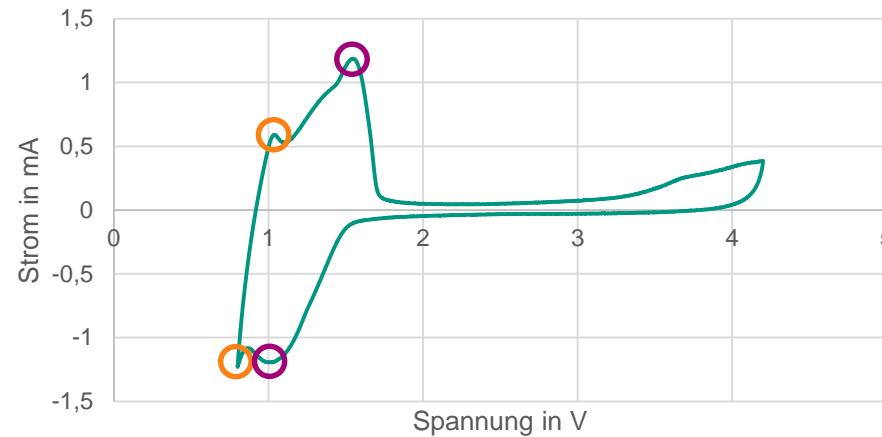


Lade- & Entladelinie LLTO

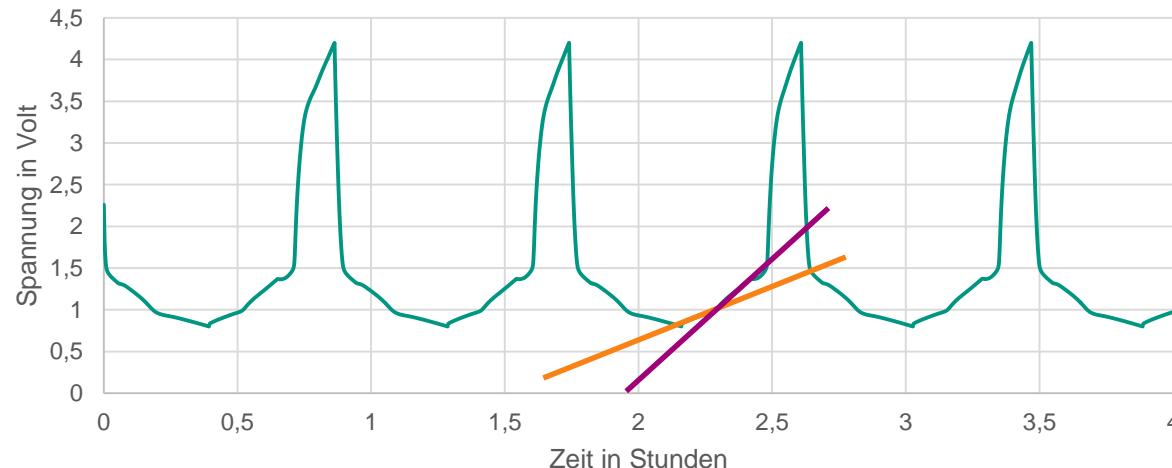


Elektrochemische Charakterisierung LLTO

Zyklische Voltammetrie LLTO



Lade- & Entladelinie LLTO



Bestimmung der Lithiuminsertion

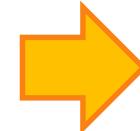
- Ein Lithiumion besitzt eine einfache elektrische Ladung
 - $1,602 * 10^{-19} C = 1,602 * 10^{-19} As = 0,445 * 10^{-19} mAh$
 - Avogadrozahl $6,022 * 10^{23} mol^{-1}$
 - Ein Mol Lithiumionen hat damit eine Ladung von $\sim 26,8 Ah/mol$
- Mit der Masse des Aktivmaterials und der erreichten Kapazität der Zelle kann damit die Lithiuminsertion bestimmt werden:

	LATP	LAGP	LTO	LLTO
Struktureinheit	$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	$Li_{1,3}Al_{0,3}Ge_{1,7}(PO_4)_3$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_{0,33}La_{0,577}TiO_3$
Molare Masse	383,8 g/mol	425,5 g/mol	459,1 g/mol	175,5 g/mol
Kapazität	61,3 mAh/g	4,13 mAh/g	186,4 mAh/g	44,4 mAh/g
Kapazität pro Mol	23,53 Ah/mol	1,76 Ah/mol	85,58 Ah/mol	7,79 Ah/mol
Insertion pro Struktureinheit	0,878	0,066	3,193	0,291

Übersicht elektrochemische Charakterisierung

■ LATP

- Mittlere Lithiuminsertion
- Reaktion über den gesamten Spannungsbereich



■ LAGP

- Schwache Lithiuminsertion
- Quasi keine Reaktion im untersuchten Spannungsbereich



■ LTO

- Sehr starke Lithiuminsertion
- Ladereaktion im Bereich 1,5 V – 2,5 V, Entladereaktion ab 1,5 V

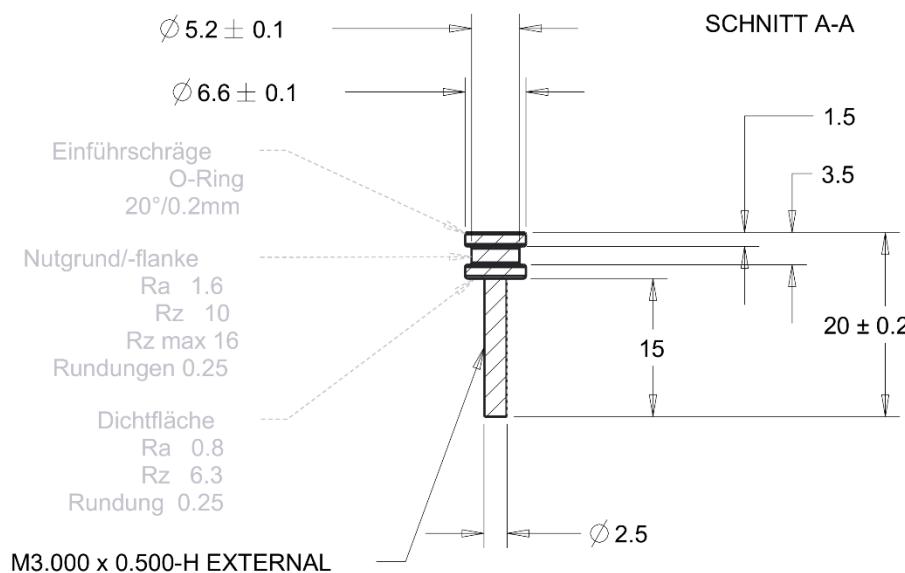


■ LLTO

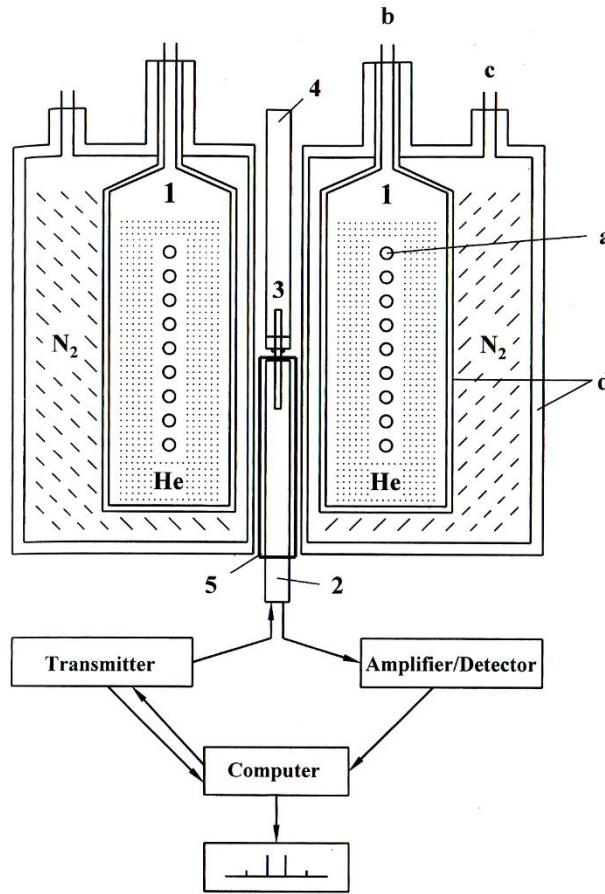
- Mittlere Lithiuminsertion
- Reaktionsfreies Gebiet zwischen 2,0 V - 3,5 V



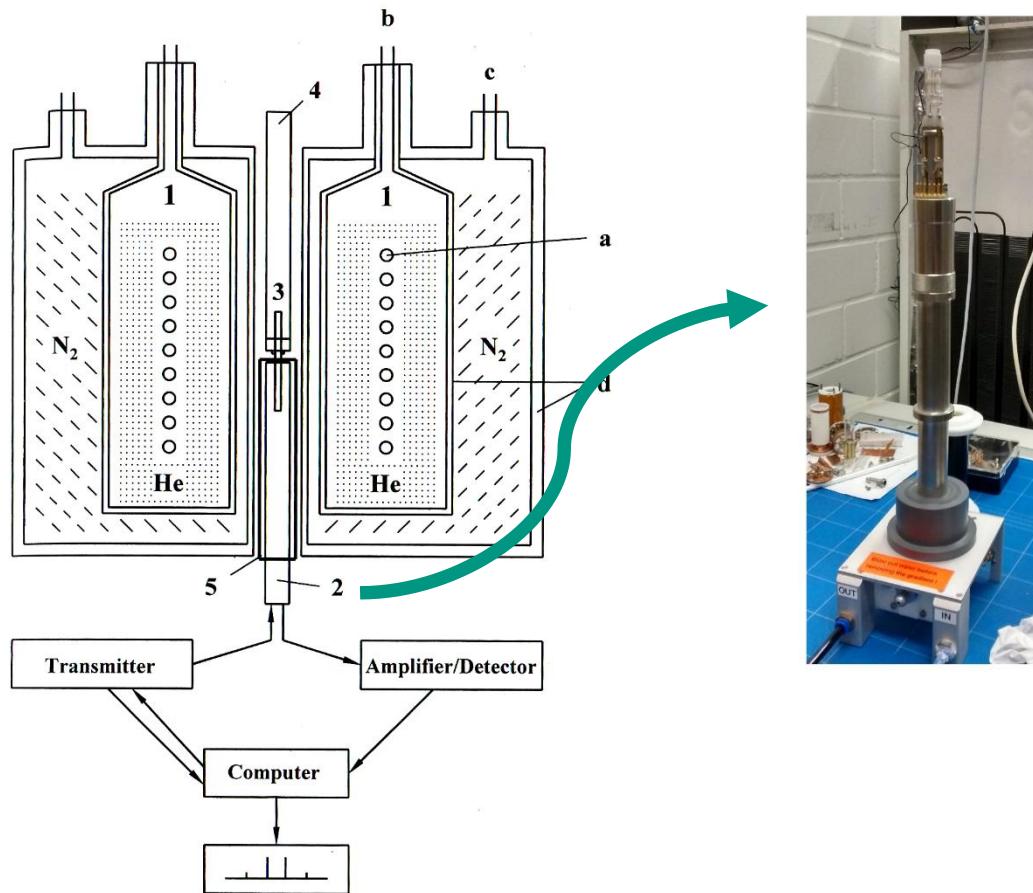
Konstruktion und Test der in-situ NMR-Testzelle



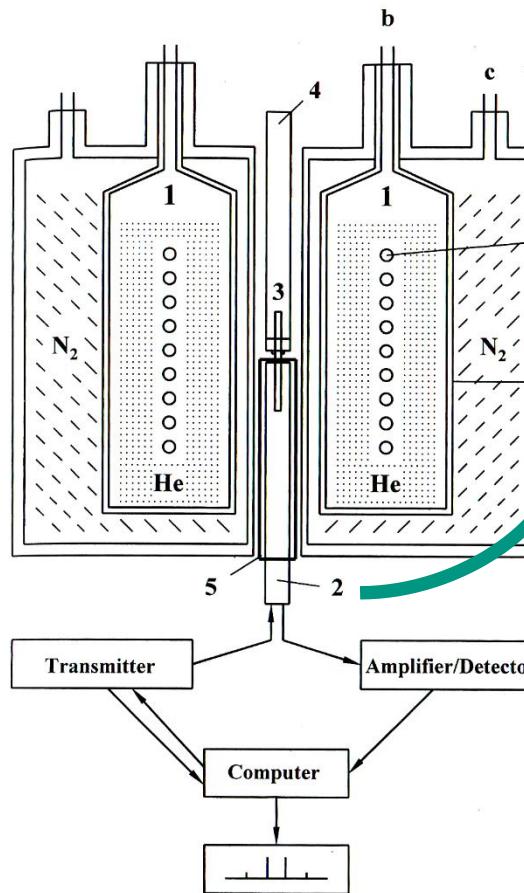
Konstruktion der NMR-Testzelle



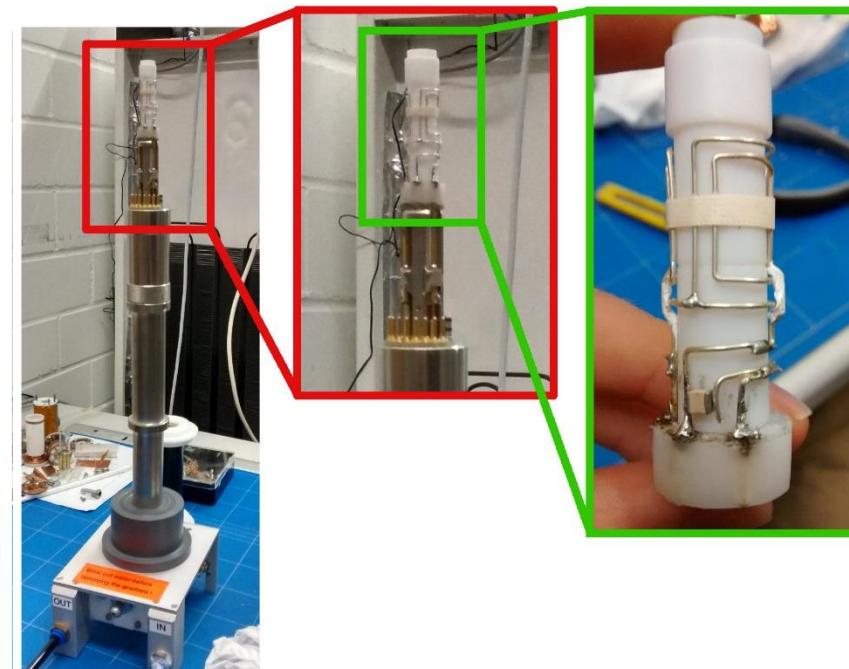
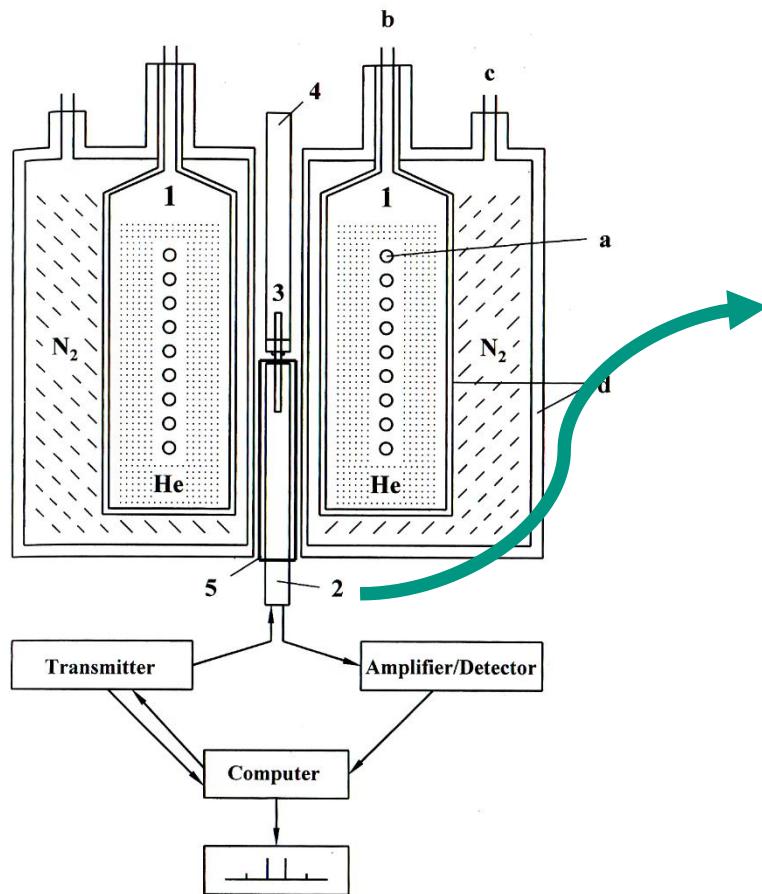
Konstruktion der NMR-Testzelle



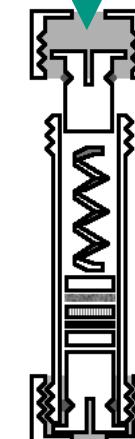
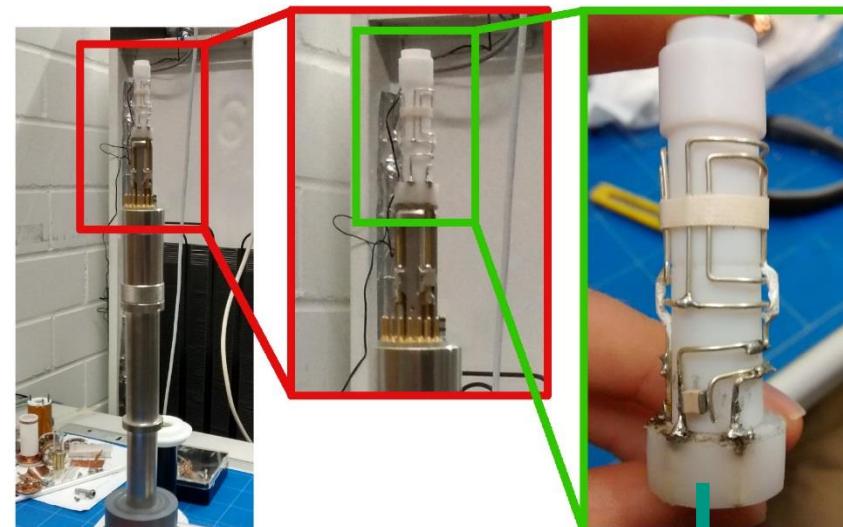
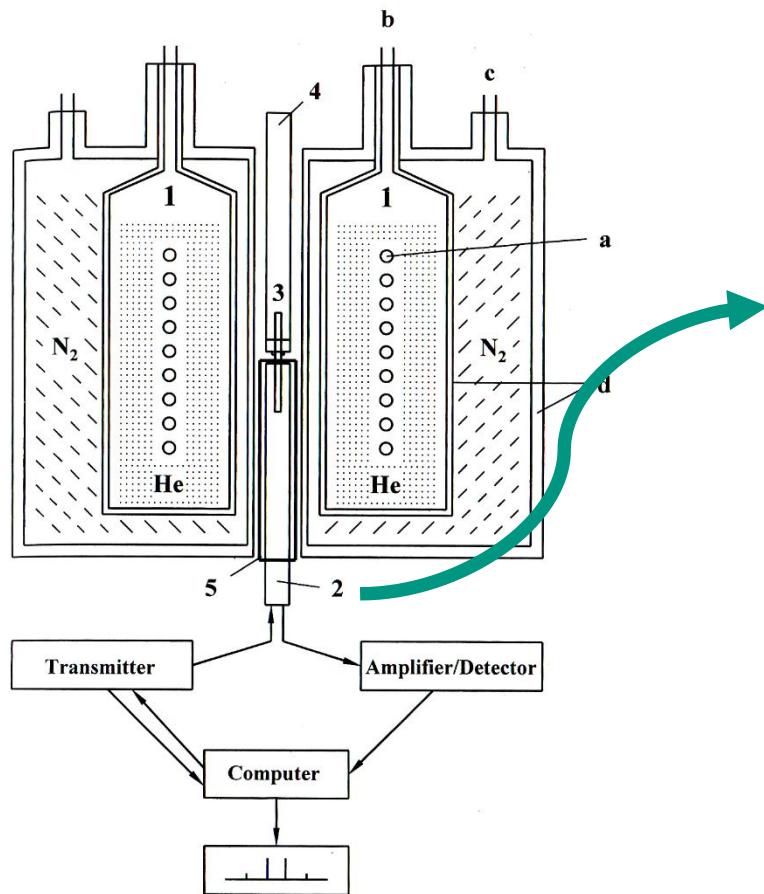
Konstruktion der NMR-Testzelle



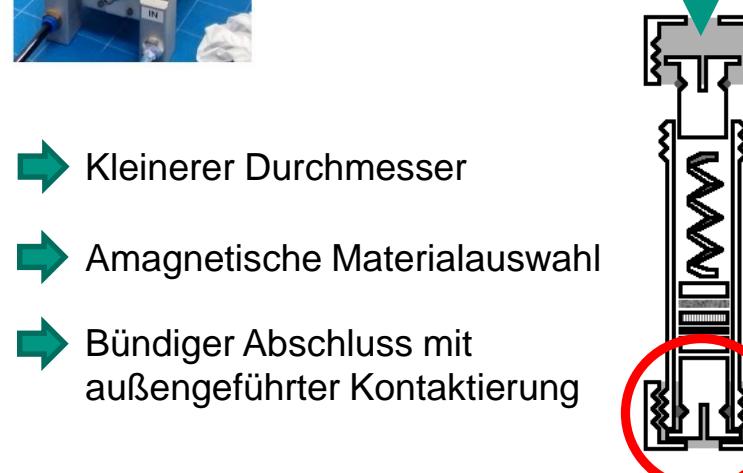
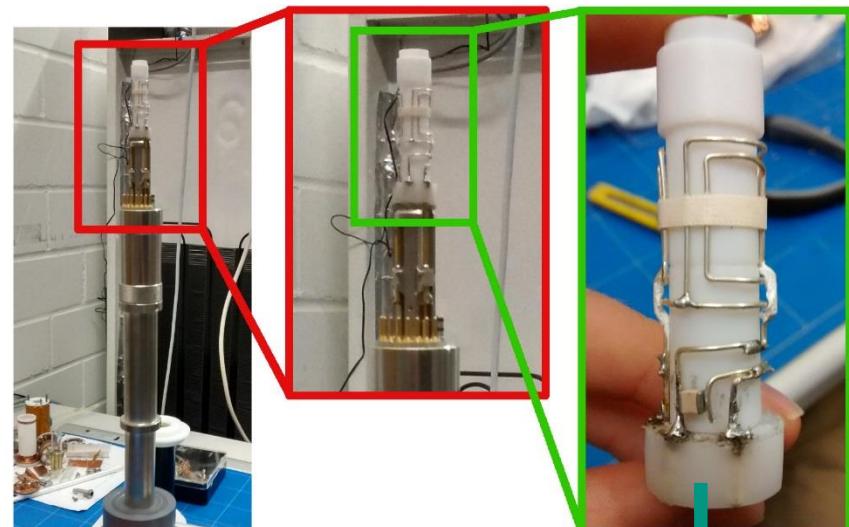
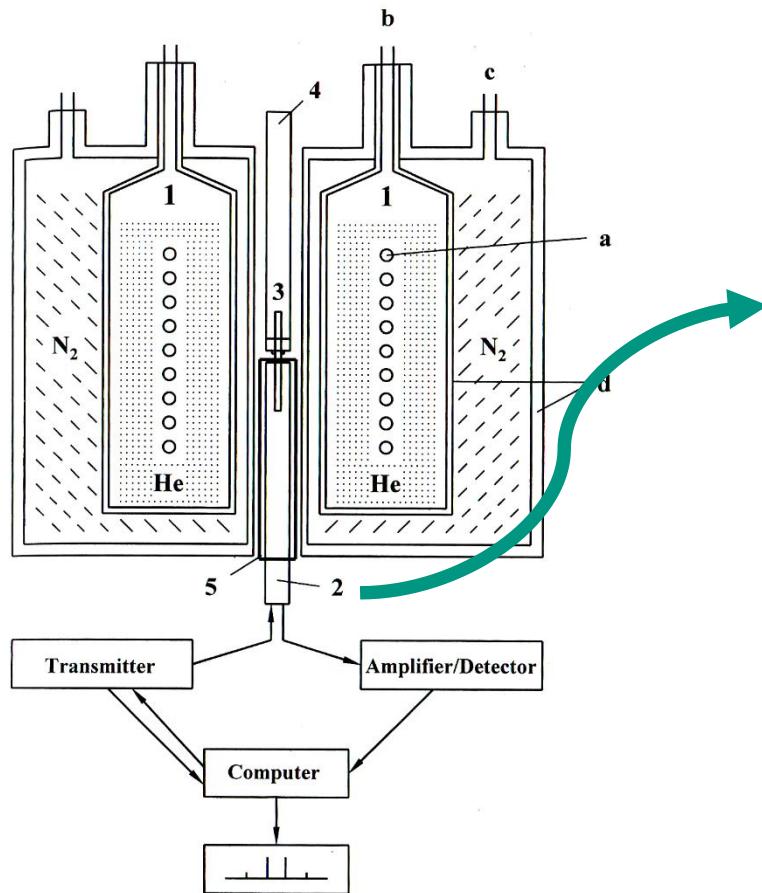
Konstruktion der NMR-Testzelle



Konstruktion der NMR-Testzelle

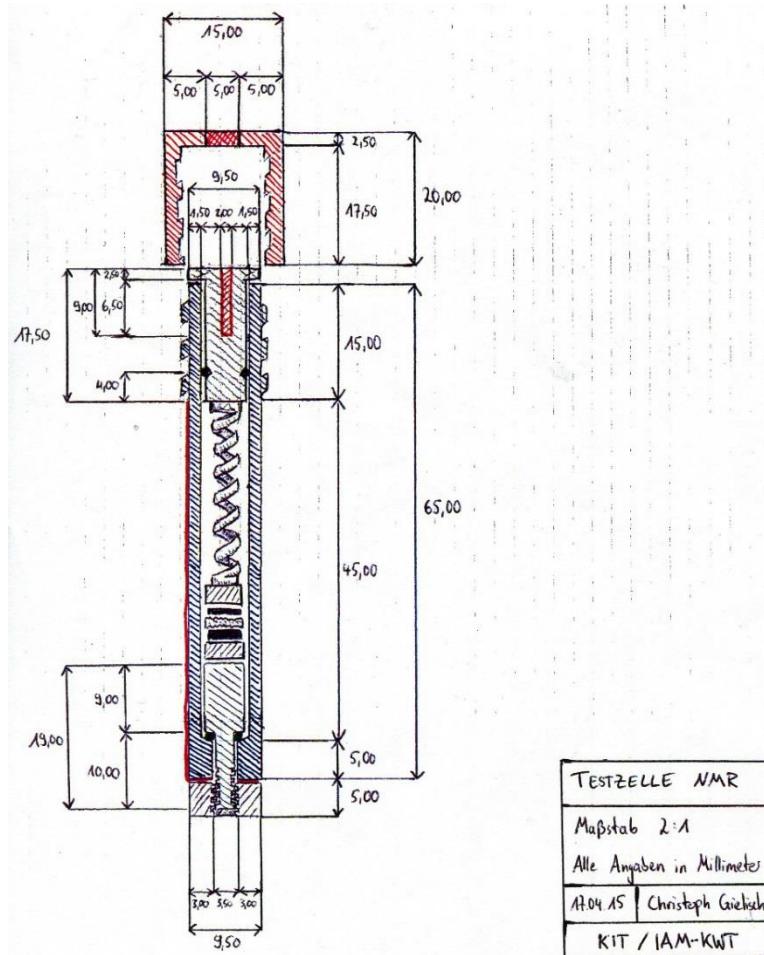
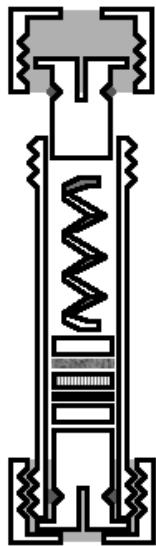


Konstruktion der NMR-Testzelle



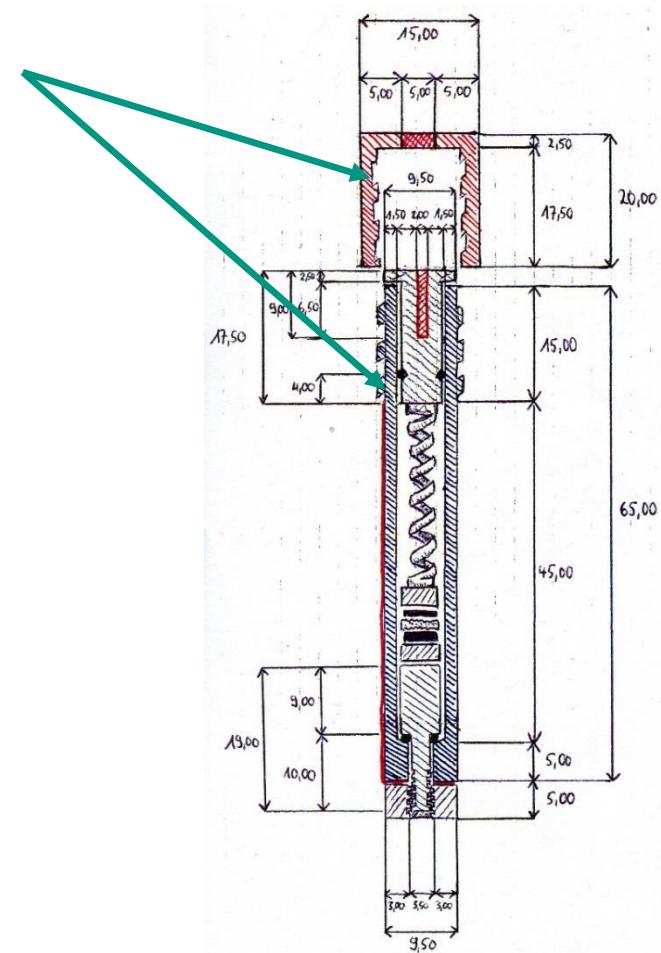
- Kleinerer Durchmesser
- Amagnetische Materialauswahl
- Bündiger Abschluss mit außengeführtter Kontaktierung

Konstruktion der NMR-Testzelle



Konstruktion der NMR-Testzelle

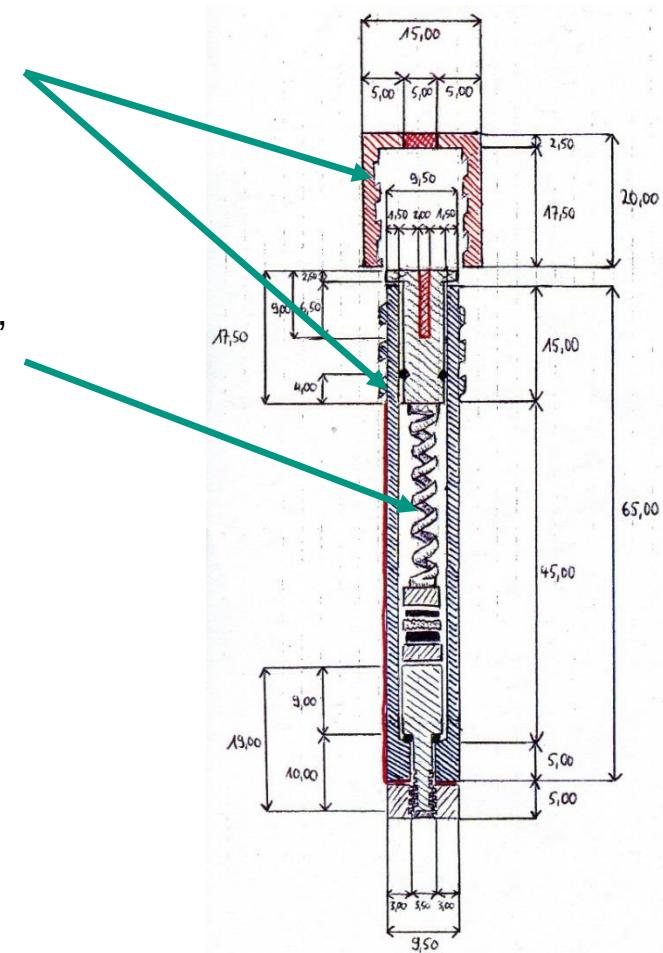
Glaszelle, spezialgefertigt
bei der LHG GmbH,
Karlsruhe



Konstruktion der NMR-Testzelle

Glaszelle, spezialgefertigt
bei der LHG GmbH,
Karlsruhe

Feder aus Kupferberyllium,
angefertigt auf Nachfrage
von der Febrotec GmbH,
Haltern

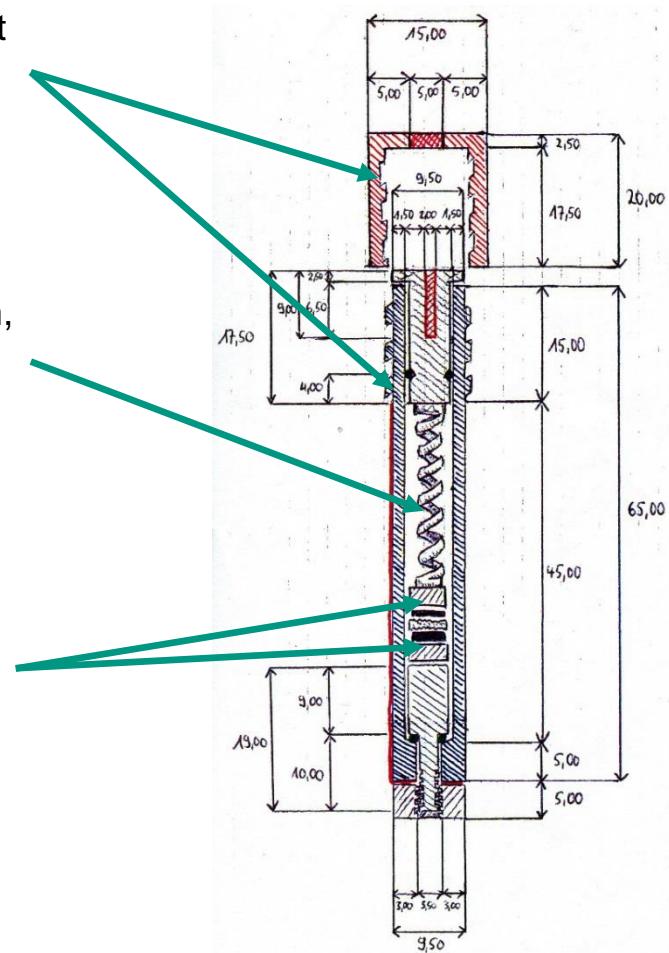


Konstruktion der NMR-Testzelle

Glaszelle, spezialgefertigt
bei der LHG GmbH,
Karlsruhe

Feder aus Kupferberyllium,
angefertigt auf Nachfrage
von der Febrotec GmbH,
Haltern

Teflon Abstands- und
Kontaktierplättchen, aus
Teflonstab geschnitten,
geschliffen und mit
Kupferband versehen

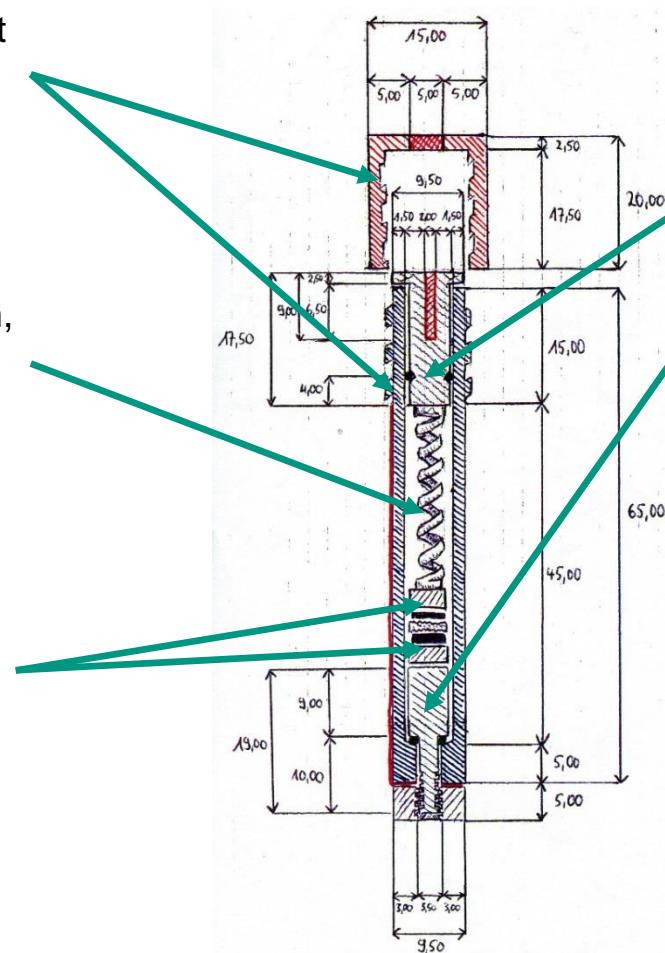


Konstruktion der NMR-Testzelle

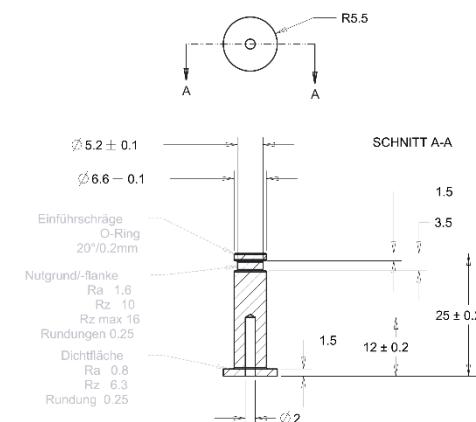
Glaszelle, spezialgefertigt
bei der LHG GmbH,
Karlsruhe

Feder aus Kupferberyllium,
angefertigt auf Nachfrage
von der Febrotec GmbH,
Haltern

Teflon Abstands- und
Kontaktierplättchen, aus
Teflonstab geschnitten,
geschliffen und mit
Kupferband versehen



Stempel in PTV Creo
Parametric konstruiert
und an einer CNC-
Drehmaschine aus einem
Messingstab gefräst

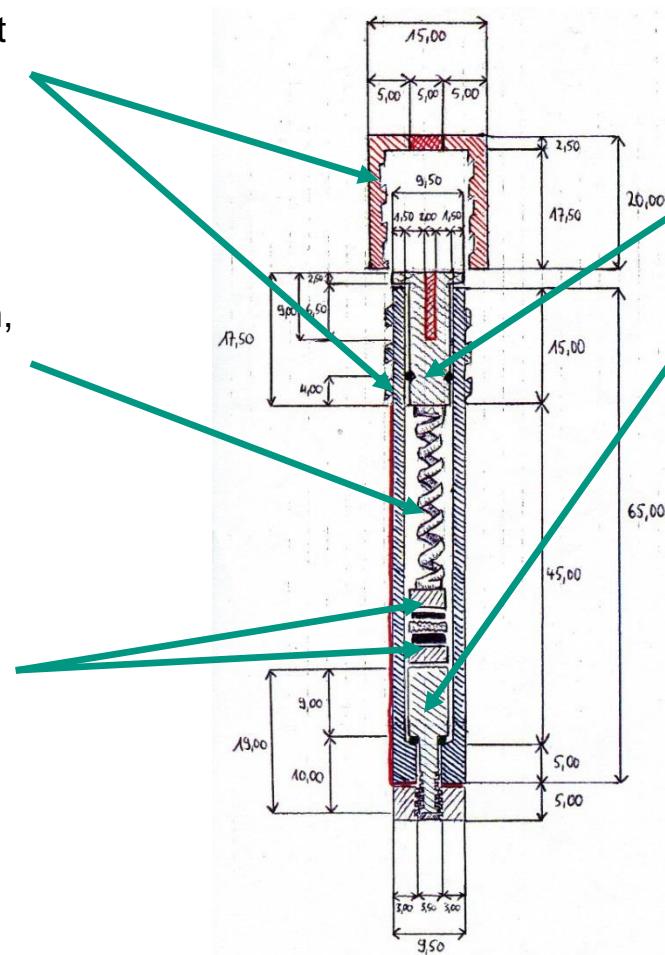


Konstruktion der NMR-Testzelle

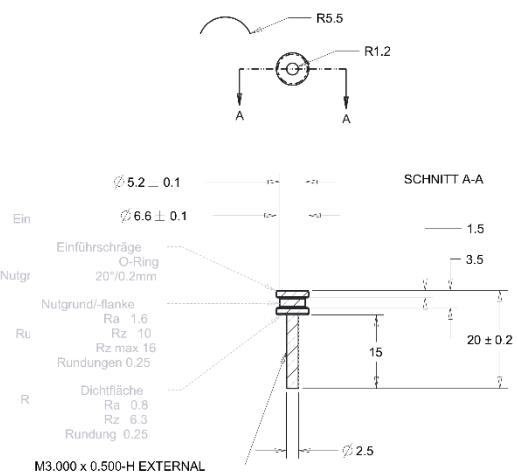
Glaszelle, spezialgefertigt bei der LHG GmbH, Karlsruhe

Feder aus Kupferberyllium, angefertigt auf Nachfrage von der Febrotec GmbH, Haltern

Teflon Abstands- und Kontaktierplättchen, aus Teflonstab geschnitten, geschliffen und mit Kupferband versehen



Stempel in PTV Creo Parametric konstruiert und an einer CNC-Drehmaschine aus einem Messingstab gefräst

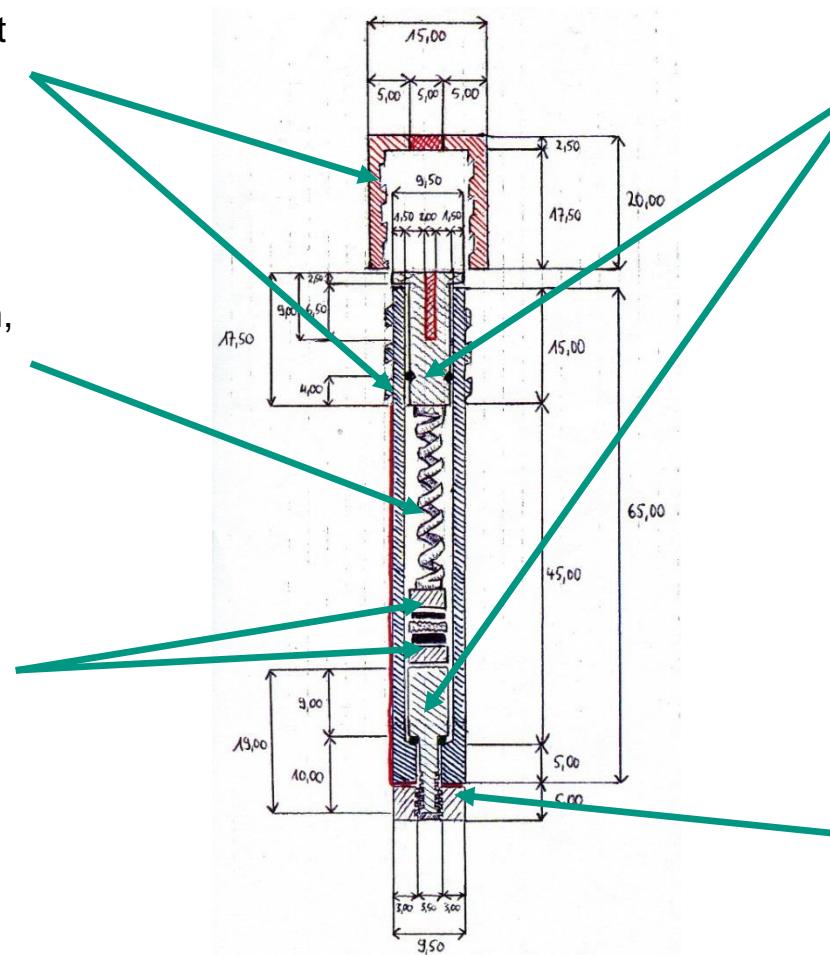


Konstruktion der NMR-Testzelle

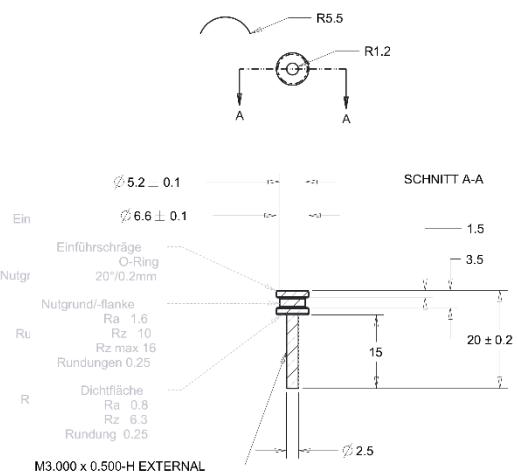
Glaszelle, spezialgefertigt bei der LHG GmbH, Karlsruhe

Feder aus Kupferberyllium, angefertigt auf Nachfrage von der Febrotec GmbH, Haltern

Teflon Abstands- und Kontaktierplättchen, aus Teflonstab geschnitten, geschliffen und mit Kupferband versehen



Stempel in PTV Creo Parametric konstruiert und an einer CNC-Drehmaschine aus einem Messingstab gefräst



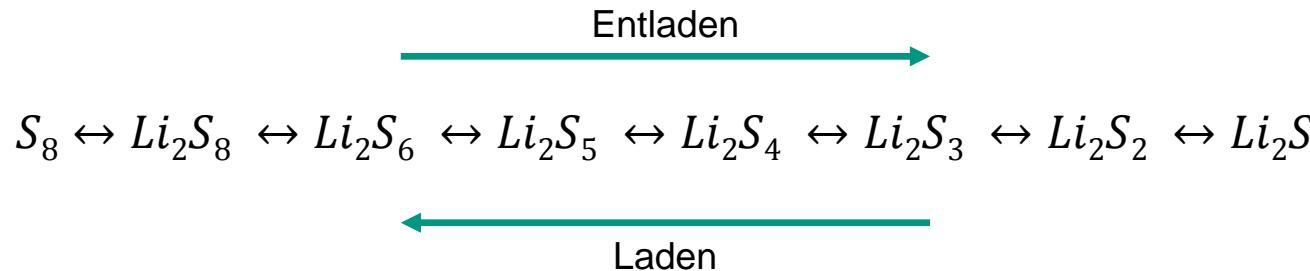
Handelsübliche M3-Gewindemutter aus dem Baumarkt

Teile der NMR-Testzelle

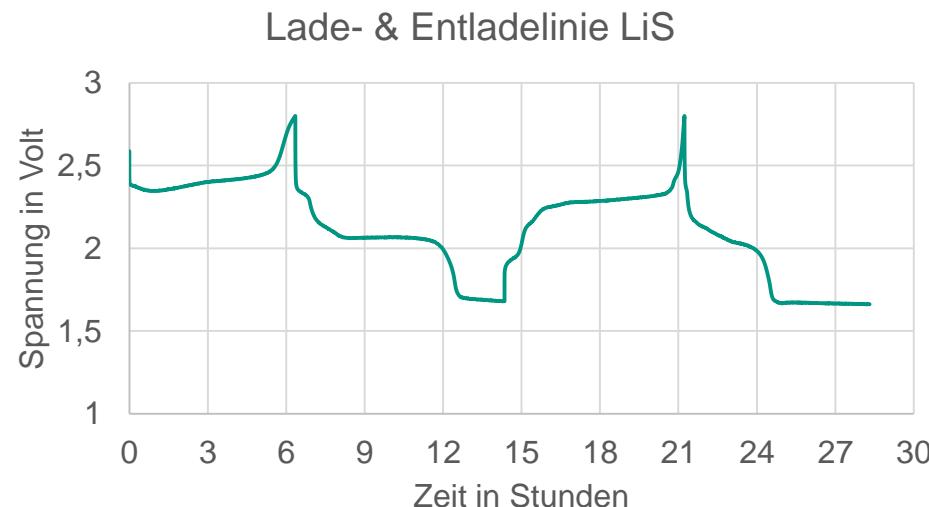


Verwendete in-situ NMR-Testzelle

- Ziel ist ein Test der grundlegenden Funktionalität
- Lithium-Schwefel-Zelle, da Vergleich mit vorherigen Arbeiten möglich

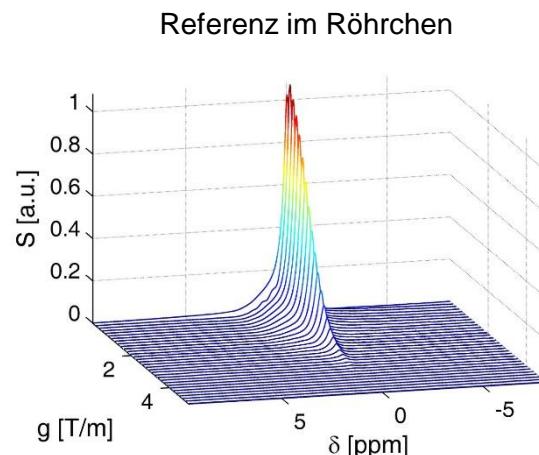


- Herstellung der Kathode erfolgte äquivalent zu den anderen Proben
- Vor dem Einsatz im NMR wurde die Zelle zweifach zykliert

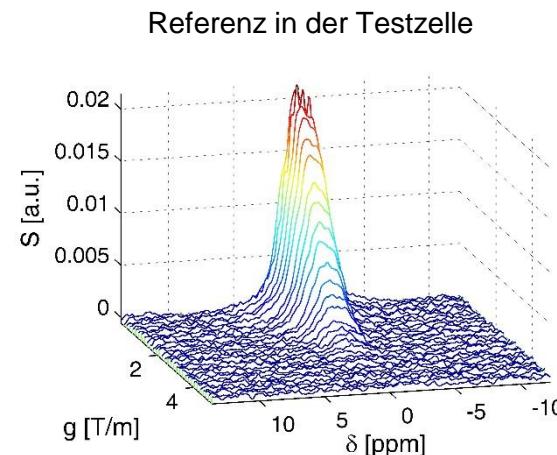


Testzelle - Diffusionskoeffizient

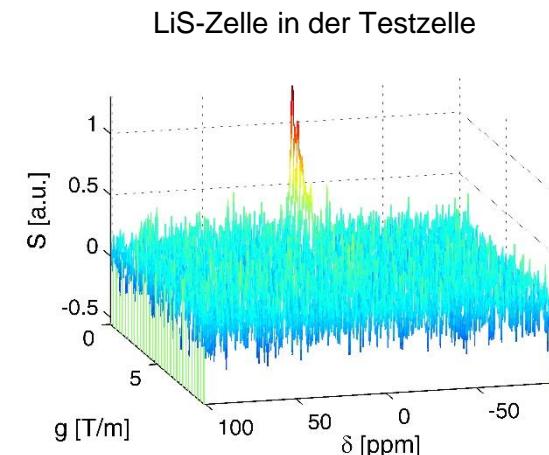
- Als Referenz kam eine 1:2 LiCl-H₂O-Lösung zum Einsatz



$$D = 2,825 * 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$$



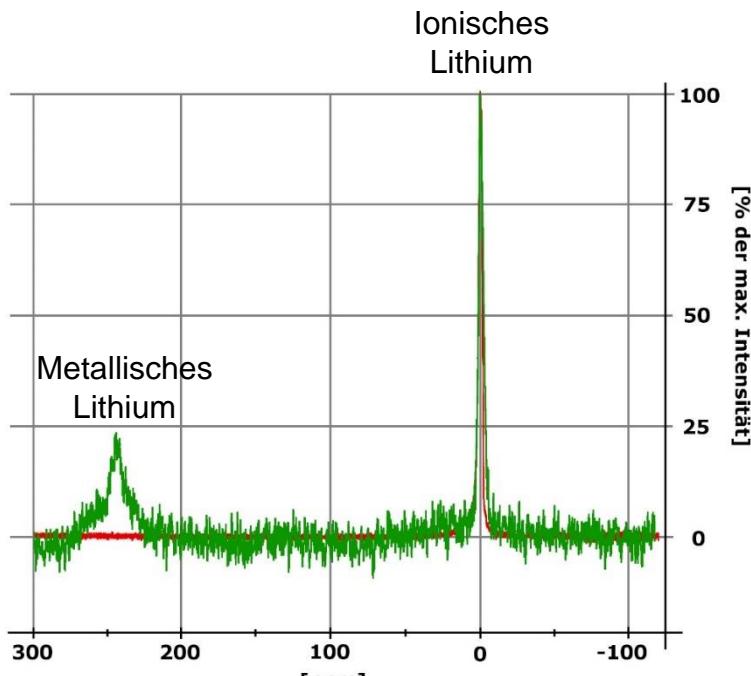
$$D = 2,593 * 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$$



$$D = 6,34 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$$

- Messungen verrauschen zwar immer stärker, sind aber möglich, solange kein Strom fließt
- Diffusionskoeffizienten konnten ermittelt werden

Testzelle – Vergleich mit der Referenz

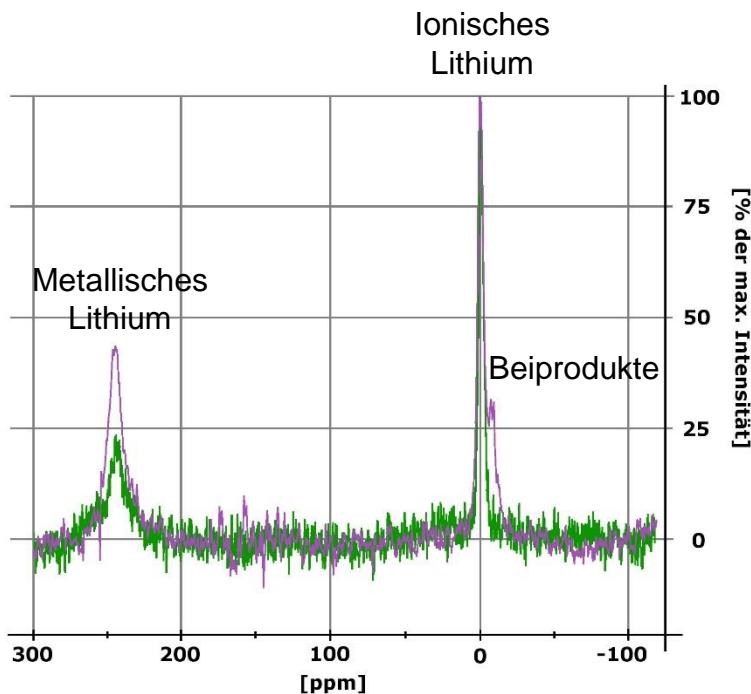


Rot: Lithiumchlorid-Referenz; Grün: Lithium-Schwefel-Zelle

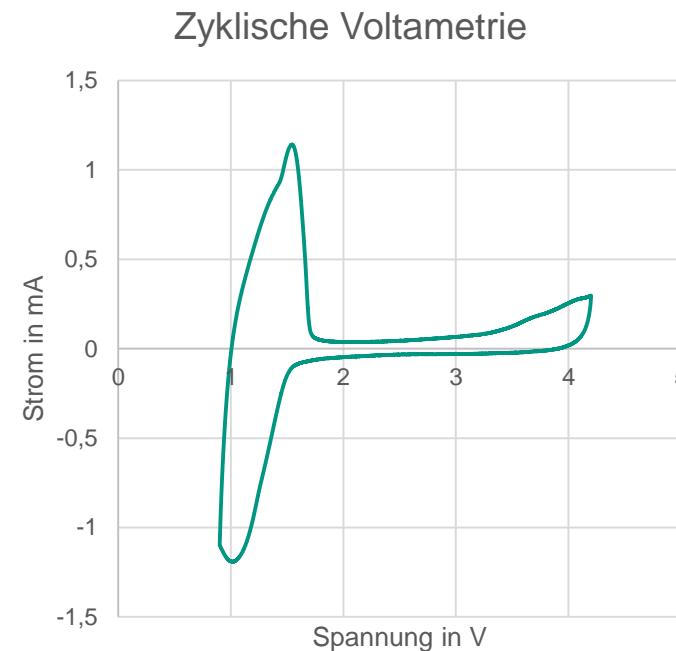


Die Lithium-Schwefel-Zelle besitzt einen zweiten Peak bei 245ppm, welcher dem metallischen Lithium zuzuordnen ist

Testzelle – Vergleich zweier Ladezustände



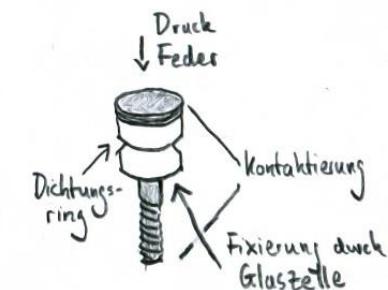
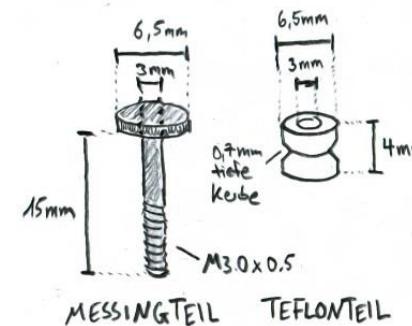
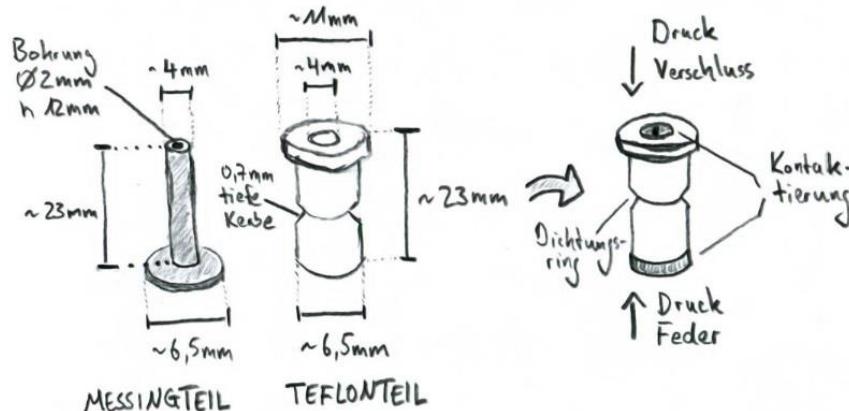
Grün: LiS-Zelle ungeladen; Lila: LiS-Zelle nach 1,5h Laden



- Nach 1,5 h Laden mit 50 μ A zeigt sich eine Verschiebung vom ionischen zum metallischen Lithium
- Es entstehen Nebenpeaks des ionischen Lithiums, welche Beiprodukten der Reaktion zuzuordnen sind

Mögliche Verbesserungen der Testzelle

- Die stromdurchflossene Kupferberylliumfeder baut ein eigenes Magnetfeld auf
 - Trennung von mechanischer und elektrischer Anforderung
 - Kontaktierung muss über separate Leitung erfolgen
 - Kürzere Feder, längere Abstandshalter
- Die Stempel können als Verbund mit weniger Messing gefertigt werden



Fazit

- MAS-NMR bietet für die untersuchten Keramiken keinen Informationszugewinn gegenüber Röntgenspektren
- Elektrochemische Untersuchung zeigt unterschiedliches Reaktionsverhalten der untersuchten Keramiken
 - Das LATP zeigt einen sehr breiten Spannungsbereich, in dem es reagiert
 - Beim LAGP ist kaum reaktives Verhalten beobachtbar
 - Das LLTO scheint im Bereich zwischen 2,0V – 3,5V nicht zu reagieren
- Die Konstruktion einer in-situ Testzelle war erfolgreich und konnte mit einer Lithium-Schwefel-Batterie getestet werden

Fazit

- MAS-NMR bietet für die untersuchten Keramiken keinen Informationszugewinn gegenüber Röntgenspektren
- Elektrochemische Untersuchung zeigt unterschiedliches Reaktionsverhalten der untersuchten Keramiken
 - Das LATP zeigt einen sehr breiten Spannungsbereich, in dem es reagiert
 - Beim LAGP ist kaum reaktives Verhalten beobachtbar
 - Das LLTO scheint im Bereich zwischen 2,0V – 3,5V nicht zu reagieren
- Die Konstruktion einer in-situ Testzelle war erfolgreich und konnte mit einer Lithium-Schwefel-Batterie getestet werden



Ein besonderer Dank an Frau Guthausen für die Hilfe am NMR, Paul Zielonka für die Unterstützung bei der Pulverherstellung, den Technikern für das Drehen der Messingteile und Claudia Bucharsky, Günter Schell und Thomas Hupfer für die Betreuung der Arbeit

Fazit

- MAS-NMR bietet für die untersuchten Keramiken keinen Informationszugewinn gegenüber Röntgenspektren
- Elektrochemische Untersuchung zeigt unterschiedliches Reaktionsverhalten der untersuchten Keramiken
 - Das LATP zeigt einen sehr breiten Spannungsbereich, in dem es reagiert
 - Beim LAGP ist kaum reaktives Verhalten beobachtbar
 - Das LLTO scheint im Bereich zwischen 2,0V – 3,5V nicht zu reagieren
- Die Konstruktion einer in-situ Testzelle war erfolgreich und konnte mit einer Lithium-Schwefel-Batterie getestet werden



Ein besonderer Dank an Frau Guthausen für die Hilfe am NMR, Paul Zielonka für die Unterstützung bei der Pulverherstellung, den Technikern für das Drehen der Messingteile und Claudia Bucharsky, Günter Schell und Thomas Hupfer für die Betreuung der Arbeit

Danke für Ihre Aufmerksamkeit! Fragen?