



Karlsruher Institut für Technologie

Aufbau einer in-situ Li⁷-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	4
2.1.2 Aufbau	6
2.1.3 Elektrodenmaterialien	7
2.1.4 Elektrolyte	11
2.2 Keramiken	12
2.2.1 Perowskite	12
2.2.2 NASICON-Keramiken	13
2.3 Analysemethoden	14
2.3.1 Röntgendiffraktion	14
2.3.2 Impedanzspektroskopie	15
2.3.3 Kernspinresonanzspektroskopie	18
3 Methodik	21
3.1 Pulverherstellung	21
3.1.1 LATP	21
3.1.2 LiTi ₄ O ₅	21
3.1.3 Weitere verwendete Pulver	21
3.2 Elektrodenherstellung	21
3.2.1 Herstellung verschiedener Elektrodenslurries	21
3.2.2 Foliengießen der Elektroden	21
3.2.3 Herstellung eines Elektrode-Elektrolyt-Gefüges	21
3.3 Konstruktion der in-situ-Testzelle	21
3.3.1 Anforderungen	21
3.3.2 Planung und Anfertigung der Teile	23

4 Ergebnisse	29
4.1 Pulveranalyse	29
4.1.1 XRD-Analyse	29
4.1.2 MAS-NMR-Analyse	29
4.2 Batterietests	29
4.2.1 Ladekennlinien	29
4.2.2 Impedanzmessungen	29
4.2.3 NMR-Messungen	29
5 Diskussion	31
5.1 Anwendbarkeit NMR	31
5.2 Vergleich Batterien	31
6 Fazit	33
6.1 Zusammenfassung	33
6.2 Ausblick	33
Abbildungsverzeichnis	35
Literaturverzeichnis	37

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 volatile erzeugter Energie, beispielsweise bei Wind- und Sonnenenergie, sind leistungsfähige Batterien nötig.

Die vorliegende Arbeit betrachtet 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 organischen 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 Röntendiffraktometrie (XRD), Kernspinspektroskopie (NMR) und Impedanzspektroskopie untersucht werden. Für die Messung von *in-situ*-NMR-Daten muss sowohl der Lithium-Probenkopf des NMR-Spekrometers 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 Galvanischen Zellen unterscheiden:

Primäre Zelle - Batterie Primäre Zellen besitzen ein chemisches Potential, welches durch den Anschluss eines externen Verbrauchers als elektrischer Strom abgerufen werden kann. Dieser Vorgang ist jedoch nicht reversibel.

Sekundäre Zelle - Akkumulator Im Gegensatz zur primären Zelle kann die sekundäre Zelle Energie nicht nur abgeben, sondern auch wieder aufnehmen und speichern. Dieses Verhalten wird in Abbildung 2.1 dargestellt.

Tertiäre Zelle - Brennstoffzelle Die Tertiäre Zelle wird kontinuierlich mit einem Brenngas durchflossen und kann daher auch dauerhaft Energie in Form von elektrischen Strom abgeben.

Die Bezeichnung Akkumulator ist dabei gerade im englischen Sprachgebrauch nicht geläufig, man spricht eher von *rechargeable batteries*, also wiederaufladbaren Batterien. Auch im deutschen geht man dazu über den Begriff Batterie sowohl für primäre als auch für sekundäre

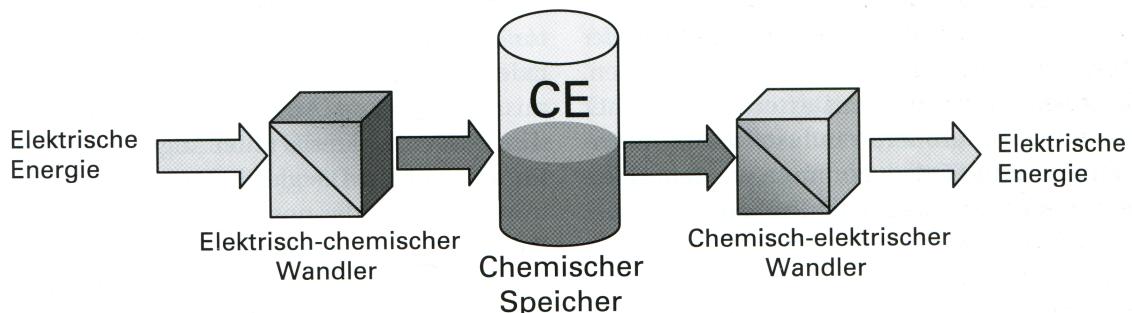


Abbildung 2.1: Prinzip einer sekundären Zelle

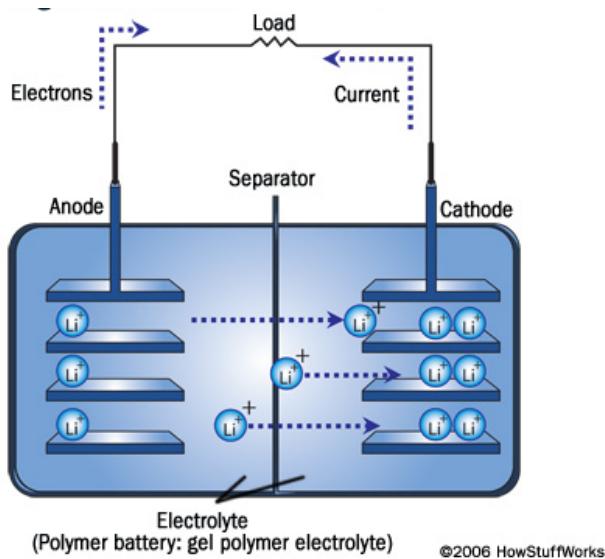


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

Zellen zu gebrauchen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Wort *Batterie* synonym für beide Arten von Zelle verwendet. Betrachtet werden jedoch nur wiederaufladbare Batterien.

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 zur Ladungsübertragung und Speicherung:

i) Interkalation

Bei der Interkalation handelt es sich um den reinen Einbau eines Atoms oder Ions in ein Wirtsgitter hinein, ohne das Stattfinden einer Reaktion. Beispiel wäre hier der Einbau von Lithiumkationen in eine Graphitstruktur. Bei einer Interkalation kommt es nicht zum Übertrag von Elektronen.

ii) Redoxreaktion

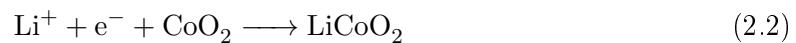
Während der Redoxreaktion kommt es zu einem Austausch von Elektronen zwischen verschiedenen Edukten. Der reduzierte, also elektronenabgebende, und der oxidierte, also elektronenaufnehmende, Part können dabei räumlich getrennt in den jeweiligen Elektroden vorliegen.

Im Falle einer LiCoO₂-Batterie mit graphitischer Anode wären die bei der Entladung ablaufenden Reaktionen [1]:

An der Anode:



An der Kathode:



Bestimmung der Potentialdifferenz

Das Potential zwischen zwei Materialien kann als Differenz ihrer jeweiligen Nernstschen Halbzellenpotentiale bestimmt werden. Die Nernst-Gleichung definiert:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.3)$$

mit:

E Elektrodenpotential

E₀ Standardelektrodenpotential

R Gaskonstante

T absolute Temperatur

z_e Anzahl der übertragenen Elektronen

F Faraday-Konstante

a Aktivität des betreffenden Redox-Partners

Das Verhältnis der Aktivitäten kann dabei als Konzentrationsverhältnis der beiden Phasen dargestellt werden. Einsetzen der Naturkonstanten ergibt als vereinfachte Formel unter der Bedingung eines Betriebes bei Raumtemperatur:

$$E = E_0 + \frac{0,059V}{z_e} \log \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (2.4)$$

Über die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG_m kann die Potentialdifferenz als theoretische Zellspannung ebenfalls dargestellt werden:

$$\Delta U_{theo} = -\frac{\Delta G_m}{z_e F} \quad (2.5)$$

Eine einfache Darstellung ist die Angabe des Potentials jedes Stoffes zu reinem Lithiummetall. Die Leerlaufspannung einer Vollzelle ergibt sich dann aus der Differenz zwischen Kathoden-



Abbildung 2.3: Vergleich möglicher Bauformen: Rundzelle, prismatische Zelle, Pouch-Zelle

und Anodenspannung gegenüber Lithiummetall:

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}} \quad (2.6)$$

So gilt für eine LiCoO_2 -Zelle mit graphitischer Anode ein mittleres Elektrodenpotential der Kathode gegen Lithium von 3,9V, der Anode von ungefähr 0,1V. Die Zelle erreicht daher eine theoretische Zellspannung von 3,8V.

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. Die beiden Elektroden sind jeweils auf einem Stromkollektor aufgebracht, welcher die Kontaktierung der Elektrode nach außen hin ermöglicht.

Es gibt verschiedene Bauformen für Batteriezellen.

Rundzellen Bei der Rundzellen werden die Stromkollektoren jeweils doppelseitig mit einem Elektrodenmaterial beschichtet und dann abwechselnd aufeinander gestapelt. Anschließend wird die Batteriezelle zu einem Zylinder aufgewickelt.

Prismatische Zellen Die prismatische Zelle ähnelt im Aufbau der Rundzelle, wird jedoch rechteckig gewickelt und ist so besser schichtbar.

Pouch-Zellen In diesen Zellen werden meist nur wenige Schichten von Elektroden übereinander gewickelt und anschließend in einer dünnen Hülle gasdicht verschweißt. Ein vor dem Einschweißen durchgeföhrtes Anbringen eines Vakuums garantiert das Entfernen überflüssiger Gase innerhalb der Zelle.

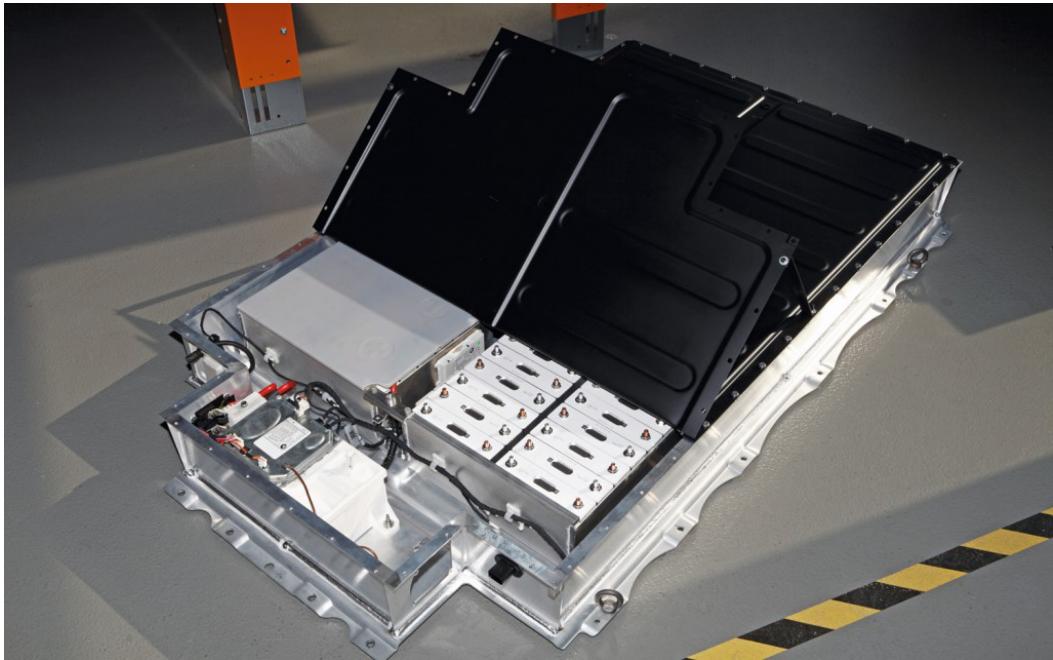


Abbildung 2.4: Battery-Pack des BMW i3 bestehend aus zwei Batteriemodulen und einem Batteriemanagement

Knopfzellen In einer Knopfzelle werden die Elektroden, Elektrolyt und Separator jeweils rund geformt auf einem Boden gestapelt und anschließend mit einem Deckel verschlossen. Eine zusätzlich eingebrachte Feder zwischen Zelle und Deckel sorgt für den notwendigen Anpressdruck, um eine gute Kontaktierung zu gewährleisten.

Eine Übersicht über die verschiedenen Bauformen wird in Abbildung 2.3 gezeigt. Batteriezellen können zu Batteriemodulen zusammengeschlossen werden, die dann über ein externes Batteriemanagement gezielt angesprochen und kontrolliert werden können. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 2.4 zu sehen.

Am IAM-KWT kommen spezielle Testzellen zum Einsatz, deren Aufbau dem von Knopfzellen ähnelt. Die beiden Elektroden und der Elektrolyt werden in eine Glasküvette übereinander montiert. Die Küvette 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 Bananesteckern an Geräte angeschlossen werden. Die Abbildung 2.5 zeigt die Testzelle schematisch.

2.1.3 Elektrodenmaterialien

Materialien müssen verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften erfüllen, um für den Einsatz in Elektroden geeignet zu sein. Die eingesetzten Stoffe sollten ungiftig sein und

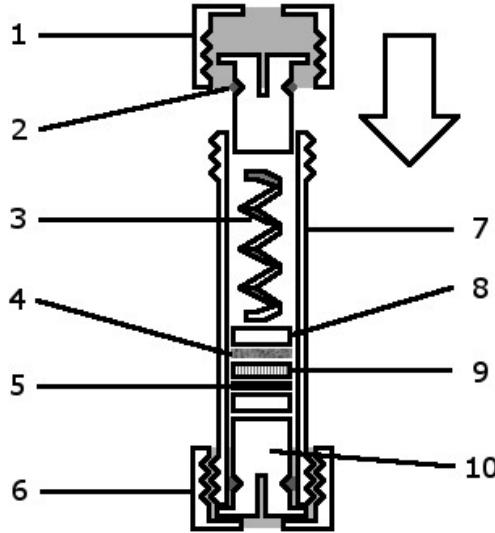


Abbildung 2.5: Schema der IAM-KWT-Testzelle; 1: Plastikkappe, 2: Dichtungsring, 3: Edelstahlfeder, 4: Kathode, 5: Anode, 6: Plastikkappe, 7: Glaszyylinder, 8: Kontaktierplättchen, 9: Separator, 10: Edelstahlstopfen.

in ausreichender Menge günstig zu beschaffen sein. Sie sollten eine ausreichend hohe Potentialdifferenz zwischen den Elektroden besitzen, um eine hohe Zellspannung gewährleisten zu können. Das Material sollte eine möglichst hohe Energie- und Leistungsdichte ermöglichen, um auch für den mobilen Einsatz interessant zu sein. Es muss sowohl eine gute Lithium- als auch Elektronenleitfähigkeit gewährleistet sein. Die Ein- und Auslagerung von Lithium sollte nicht zu einer zu hohen Veränderung des Volumens führen, da diese unter Umständen Grenzflächen zerstört und hohe Anforderungen an die Bauweise der Zellen stellt. Auch nach einer hohen Anzahl an Zyklierungen sollte das Material noch eine ausreichende Kapazität besitzen. Ein Versagen der Zelle sollte möglichst nicht zu einer starken Hitzeentwicklung und Explosion der Zelle führen.

Die Materialien für Elektroden können grundsätzlich nach ihrem Diffusionsverhalten klassifiziert werden.

Olivinstruktur Die Olivinstruktur ist eine eindimensionale Tunnelstruktur, an der entlang die Diffusion stattfindet.

Lagenstruktur Materialien, die zweidimensionale Diffusion zwischen Schichten ermöglichen, besitzen eine Lagenstruktur.

Spinellstruktur In der Spinellstruktur ist eine Diffusion in alle drei Richtungen des Raums möglich.

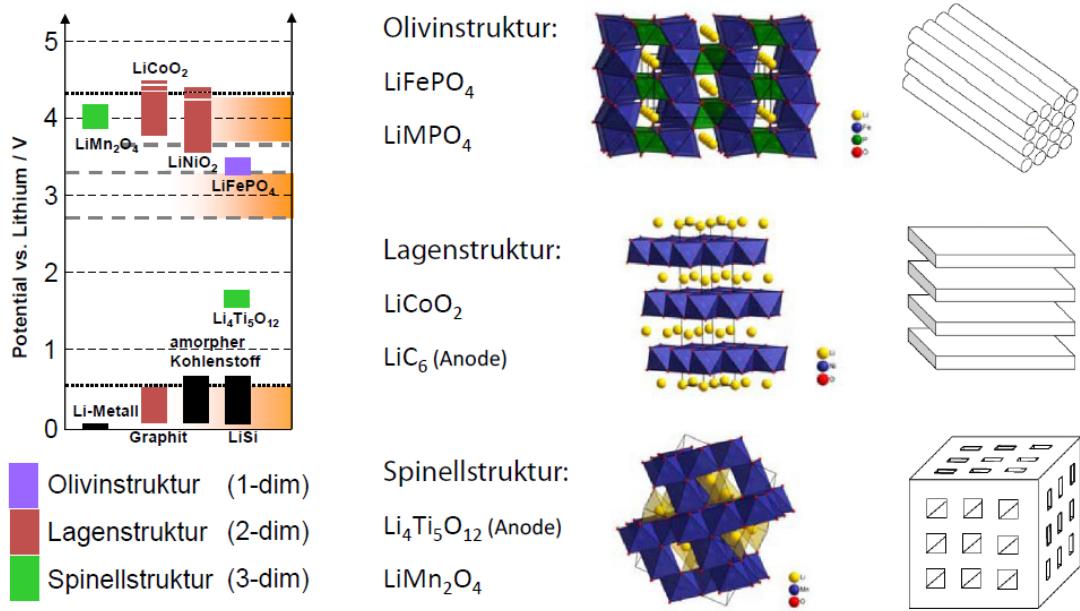


Abbildung 2.6: Spannungssagen verschiedener Elektrodenmaterialien (links) und ihre entsprechenden Kanalstrukturen (rechts) (BuB-Skript)

Typische Anodenmaterialien

Für die meisten Zellen in dieser Arbeit kamen metallische Lithiumanoden zum Einsatz. Kommerziell ist Graphit momentan das Standardanodenmaterial von Lithium-Ionen-Batterien.

Lithium-Metall Rein metallisches Lithium besitzt eine sehr hohe theoretische Kapazität von 3860mAh/g. Da jedoch die Anode im Betrieb nicht aufgebraucht werden darf, muss es im Überschuss bereit gestellt werden. Es besitzt die maximal mögliche Zellspannung gegenüber der Kathode. Problematisch ist jedoch, dass es durch das fehlende Wirtsgitter dazu neigt während der Zyklierung Dendriten auszubilden, die schlussendlich zu einem Kurzschluss und Ausfall der Zelle führen.

Graphit (C_6) Graphit besitzt eine Lagenstruktur zwischen der er Lithium einspeichern kann. Es kann jeweils ein Lithiumatom pro sechs Kohlenstoffatomen eingelagert werden. Er erreicht damit eine theoretische Kapazität von 372 mAh/g. Das Potential gegen rein metallisches Lithium ist sehr klein (ca. 0,1V), was hohe Zellspannungen ermöglicht. Die Einlagerung erfolgt über drei unterschiedliche Stufen und führt zu einer Volumenzunahme von maximal 9%.

Lithiumtitantitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) Teilweise auch Lithiumtitanspinell. Lithiumtitantitanat besitzt eine Spinellstruktur. Die theoretische Kapazität liegt bei 233mAh/g, in der Praxis werden meistens Kapazitäten von etwa 150mAh/g erreicht. Das Material vollfüllt nahezu keine Volumenänderung bei Ein- und Ausbau von Lithium. Jedoch ist seine Potential-

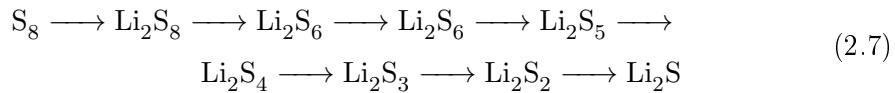
lage mit 1,55V gegenüber metallischem Lithium sehr hoch, was zu kleineren Zellspannungen führt.

Typische Kathodenmaterialien

Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2) Die praktische Kapazität von Lithiumcobaltoxid liegt bei 150mAh/g. Dies liegt an der Tatsache, dass nur etwa 60% der Lithiumatome aus dem Gitter ausgebaut werden dürfen, da es sonst durch den Zusammenbruch der Struktur zur Bildung von Sauerstoff kommt. Beim Laden muss daher die Spannung unter 4,2V gehalten werden. Die Diffusion läuft daher zweidimensional zwischen zwei Schichten ab. Das mittlere Elektrodenpotential von Lithiumcobaltoxid liegt bei hohen 3,9V.

Lithiummanganspinell (LiMn_2O_4 , LMO) Lithiummanganspinell ist ein Hochvoltkathodenmaterial, sein mittleres Elektrodenpotential liegt bei 4,0V. Die praktische Kapazität des Stoffes liegt bei etwa 120mAh/g bei der Verwendung von Flüssigelektrolyten, welche die Ladespannung auf 4,2V begrenzen. Der Spinell selbst ist auch noch bei höheren Potentialen stabil. Bei tiefen Ladezuständen kann es zu einer Manganauslösung und unerwünschten Gitterumwandlungen kommen, der Jahn-Teller-Verzerrung. Um diese zu verhindern, können Teile des Mangans durch andere Übergangsmetalle substituiert werden. In dieser Arbeit wird eine $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Verbindung (LNMO) untersucht.

Schwefel Reiner Schwefel besitzt normalerweise einen zyklischen Achtring. Beim Einsatz als Kathodenmaterial wird dieser Ring beim Entladen langsam reduziert und es entstehen verschiedene Polysulfide:



Diese existieren in unterschiedlichen Konzentrationen auch nebeneinander, der Schwefelanteil am Gemisch nimmt aber während dem Entladenvorgang ab. Dieser Vorgang findet reversibel beim Laden der Zelle statt. Die theoretische Kapazität einer Lithium-Schwefel-Zelle liegt bei 1672mAh/g, praktisch kann aber momentan bei höheren La-De/Entladeraten jedoch nur ein um den Faktor 5-10 niedrigerer Wert erreicht werden. Das größte Problem des Materials sind ungewollte Reaktionen der Polysulfide mit dem Elektrolyten und eine damit einhergehende schleichende Vergiftung des Elektrolyten und Verlust an Aktivmaterial.

Alle Kathodenmaterialien und auch das Anodenmaterial LTO besitzen eine zu schwache Leitfähigkeit für Elektronen. Daher wird ihnen Kohlenstoff beigemischt, um Elektronen in die Elektrode zu transportieren. Die Materialien werden dabei mit Bindern versetzt. Die optimale Auswahl an Kohlenstoffmodifikation (Ruß, Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen) und deren Prozessierung ist dabei eine aktuelle Forschungsaktivität (QUELLE). Es wird eine

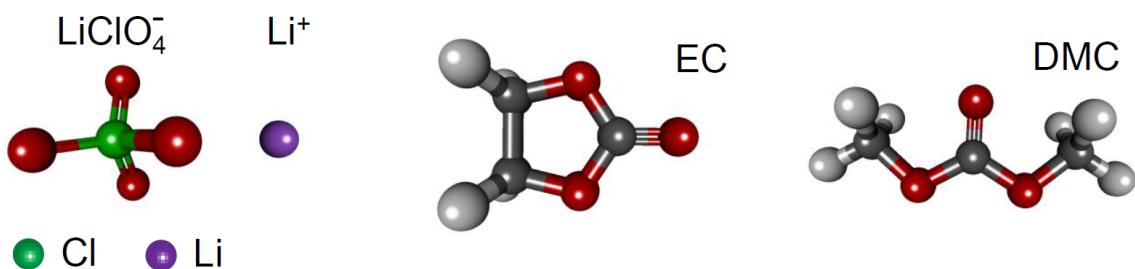


Abbildung 2.7: Chemische Strukturen der Bestandteile eines Flüssigelektrolyten

möglichst geringe Beimischung dieser Zusatzstoffe angestrebt, um die Masse an Aktivmaterial in der Zelle zu optimieren.

2.1.4 Elektrolyte

Elektrolyte sollen möglichst wenig elektronenleitend sein, um eine schleichende Selbstentladung der Batterie zu verhindern. Gleichzeitig muss aber eine gute Ionenleitfähigkeit gewährleistet werden, um eine hohe Leistung der Zelle zu ermöglichen. Weiterhin müssen die Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt eine ausreichende Güte besitzen, damit die Ionen zwischen beiden Zellbestandteilen wandern können.

Als Elektrolyt kommen kommerziell fast ausschließlich Flüssigelektrolyte zum Einsatz. Diese bestehen aus einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise einer Ethylenkarbonat-Dimethylkarbonat-Mischung (EC-DMC). Hier sorgt das stark polare Ethylenkarbonat für die Löslichkeit, während man mit dem Dimethylkarbonat-Anteil die Viskosität der Lösung einstellen kann. In diese Mischung löst man dann ungesättigte Lithium-Leitsalze wie LiPF_6 , LiAsF_6 oder LiClO_4 . Eine Abbildung der chemischen Strukturen der Bestandteile eines Flüssigelektrolyten auf EC/DMC-Basis mit LiClO_4 als Leitsalz ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Problem dieser Lösungen sind ihre schlechte Beständigkeit gegenüber Wasser. Bei LiPF_6 sorgen beispielsweise schon kleinste Verunreinigungen des Elektrolyts zur Bildung von hochätzender Flusssäure, die den Elektrolyt vergiftet und zu einem Ausfall der Zelle führt. Dies ist bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien ein großes Problem, da es eine aufwendige und teure Trocknung der Luft bei der Herstellung der Zellen erfordert.

Ein weiteres Problem von Flüssigelektrolyten ist ihr begrenztes Temperaturfenster. Bei zu hohen Temperaturen verdampft der Elektrolyt und zerstört so die Zelle, bei zu niedrigeren Temperaturen bildet sich zumeist ein Polymergel, welches nicht mehr in der Lage ist die Ionen zu leiten.

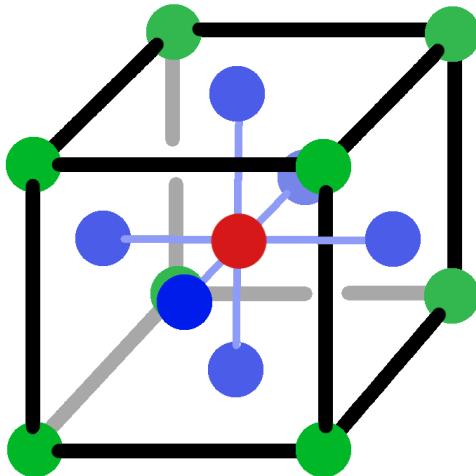


Abbildung 2.8: ABO_3 -Struktur eines Perowskites (blau: A, rot: B, grün: O)

2.2 Keramiken

Keramiken sind anorganische, nicht-metallische und polykristalline Werkstoffe. Es existieren verschiedene Keramiken, welche in der Lage sind Lithium-Ionen zu leiten. Grundsätzlich lassen sich dabei basierend auf der Struktur der Werkstoffe zwei vielversprechende Klassen von lithiumleitenden Keramiken identifizieren: Die perowskitischen sowie die Na-Super-Ionic-Conductor (NASICON) Keramiken.

2.2.1 Perowskite

Perowskite folgen der Struktur ABO_3 . Sie sind kubisch-flächenzentriert aufgebaut mit dem B-Element in der Mitte, den A-Elementen an den Ecken und dem Sauerstoff auf den Flächen. Der Sauerstoff ist zweifach negativ geladen. Damit ergibt sich für die Kombination aus A und B eine notwendige sechsfach positive Gesamtladung.

Ein vielversprechendes Material für den Einsatz als Festkörperelektrolyt ist hier das Lithiumlanthanitanoxid (LiLaTiO_3 , LLTO). Das einfach positive Lithium und das dreifach positive Lanthan besetzen dabei die A-Plätze, das vierfach positive Titan den B-Platz. Mögliche Strukturen des LLTO können daher über die Formel $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ mit $x \in (0, 1/6)$ beschrieben werden. Der Anteil an Leerstellen in der Struktur steigt mit größerem x an.

Durch die Leerstellen auf den A-Plätzen und durch Diffusion können Lithiumionen durch das Material wandern. Dabei bilden jeweils vier Sauerstoffionen eine Flaschenhalsformation (QUELLE). Durch eine unterschiedliche Neigung der TiO_6 -Oktaeder ist der Diffusionswiderstand und die Aktivierungsenergie allerdings im Material inhomogen verteilt. Da sich im

Material außerdem entlang der c-Achse lanthanreiche und lanthanarme Schichten bilden, ist die Leerstellenbewegung zwischen diesen Ebenen teilweise gehemmt (QUELLE).

Für Lithiumlanthanitanoxid konnte eine Bulk-Leitfähigkeit von bis zu 1×10^{-3} S/cm nachgewiesen werden (QUELLE), weshalb eine Einsatzmöglichkeit als Festkörperelektrolyt untersucht wird.

2.2.2 NASICON-Keramiken

Das Akronym NASICON steht für **N**a-Super-Ionic-Conductor und wurde ursprünglich für spezielle, natriumleitende Keramiken in Natrium-Schwefel-Batterien verwendet. Heute steht es allerdings für eine ganze Klasse an Keramiken die mit der allgemeinen Formel $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ beschrieben werden können. Dabei steht der Platzhalter M für ein Element aus der Gruppe Titan (Ti), Zirkon (Zr), Germanium (Ge) oder Hafnium (Hf).

Die Struktur der NASICON-Keramiken ist aus MO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern aufgebaut. Dabei verbindet sich ein PO_4 -Tetraeder immer mit vier unterschiedlichen MO_6 -Oktaedern, der wiederum mit sechs unterschiedlichen Tetraedern in Kontakt steht. Zwischen dieser Struktur existieren zwei Zwischengitterplätze, auf dem sich die Lithiumionen aufhalten können. Eine Darstellung ist in Abbildung (noch einfügen) ersichtlich.

Der Zwischengitterplatz M1 beschreibt dabei einen Raum zwischen zwei MO_6 -Oktaedern entlang der c-Achse. Die M2-Plätze sind hingegen senkrecht zur c-Achse zwischen den Bändern angeordnet. Zwischen diesen Räumen existieren außerdem noch M12 Plätze. Von entscheidender Bedeutung für die Leitfähigkeit des Materials ist nun, welche Größe die Engstelle zwischen den Gitterplätzen einnimmt. Dieser Flaschenhals kann maßgeblich durch die Ionen innerhalb der Gitterstruktur beeinflusst werden.

Lithiumtitanphosphat

Wählt man als Komponente M Titan, so erhält man Lithiumtitanphosphat ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$). Die zueinander passenden Größen von Lithiumionen auf der einen und der Zwischengitterstruktur auf der anderen Seite sorgt für eine sehr gute Leitfähigkeit. Die Lithiumionen besetzen dabei vollständig die M1-Stellen, die M2-Stellen bleiben vollständig unbesetzt.

Eine weitere Erhöhung der Bulk-Leitfähigkeit kann durch einen teilweisen Einbau von beweglicheren Aluminiumionen anstelle von Titanionen erzielt werden. Das entstehende Material ist Lithium-Aluminium-Titanphosphat (LATP) und kann durch die allgemeine Struktur $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ beschrieben werden. Die durch die Substituierung der Titanionen zusätzlich eingebrachten Lithiumionen besetzten dabei M2-Plätze, was zu einer Steigerung der Ionenleitfähigkeit führt.

Die Ti^{4+} -Ionen des LATP werden von verschiedenen Anodenmaterialien, wie Lithiummetall oder lithiierten Graphit, zu Ti^{3+} reduziert. Diese Instabilität kann zu einem Versagen des Elektrolyts führen. Das LATP muss daher mit einem geeigneten Anodenmaterial kombiniert werden.

Lithium-Aluminium-Germaniumphosphat

Um der Reduktion der Titankationen vorzubeugen, können diese mit Germaniumkationen ersetzt werden. Das so entstehende Material ist Lithium-Aluminium-Germaniumphosphat (LAGP). Es kann mit der allgemeinen Struktur $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ beschrieben werden.

LAGP besitzt eine mit LATP vergleichbare Leitfähigkeit und ist außerdem auch noch bei hohen Spannungen von bis zu 7V stabil gegen Lithium.

2.3 Analysemethoden

Zur Strukturaufklärung werden die Materialien mit drei unterschiedlichen Analysemethoden untersucht. Die Röntgendiffraktion misst Reflexionen und Interferenzen an Kristallgittern und ermöglicht daher eine Charakterisierung der untersuchten Stoffe über ihre kristalline Struktur. Bei der Impedanzspektroskopie wird der frequenzabhängige, komplexe Widerstand eines Materials untersucht, um dessen Leitfähigkeit genauer analysieren zu können. Die Kernspinspektroskopie ermöglicht die genaue Untersuchung der atomaren Umgebung eines speziellen Elements innerhalb einer Struktur durch gezieltes Ausrichten und Variieren der Kernspins.

2.3.1 Röntgendiffraktion

Die Röntgendiffraktion (X-Ray Diffraction, XRD) nutzt den Zustand der charakteristischen Beugung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen wie Kristallen aus, um daraus Aussagen über diese Struktur treffen zu können. Damit ist es beispielsweise möglich, die Phasenreinheit eines Stoffes zu bestimmen.

Physikalische Grundlagen der XRD

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern entstehen Interferenzen durch die unterschiedlich tiefe Eindringung in das Material bis zum Auftreffen auf ein Teilchen. Dieser Umstand kann mit der Bragg-Gleichung beschrieben werden:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

mit

n Grad des untersuchten Maximums (?)

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung

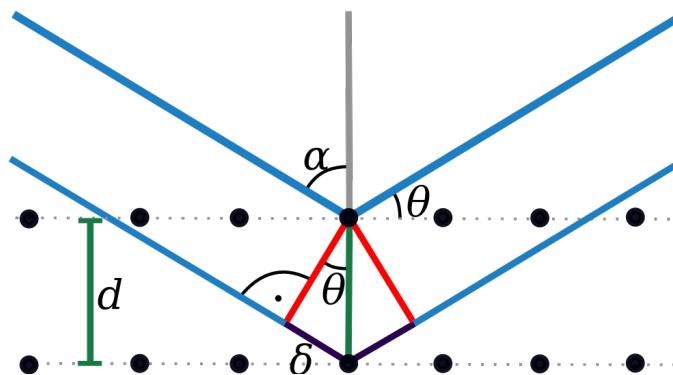


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion (<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Bragg.svg>)

d Abstand der Netzebenen

θ Winkel der Strahlung zur Netzebene

Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.9 gegeben.

Bragg-Brentano-Diffraktometer

Eine Bragg-Brentano-Anordnung eignet sich besonders für das Anfertigen von Pulverdiffraktogrammen. Eine ebene, flache Probe, z.B. in einen kleinen Tiegel gepresstes Pulver, wird im Mittelpunkt eines Drehkreises befestigt. Der Röhrenfokus wird nun im gleichen Abstand zur Probe wie der Detektor angebracht. Beide zeigen im gleichen Winkel auf die Probe. Während der Messung wird dieser Winkel nun kontinuierlich variiert. Dazu kann entweder die Probe mit halber Winkelgeschwindigkeit des Detektors gedreht werden oder Röhre und Detektor bewegen sich mit gleicher Geschwindigkeit aufeinander zu beziehungsweise voneinander weg. Es kann nun für jeden Winkel quantitativ das Maß an Reflexion und Interferenz gemessen werden und daraus ein Diffraktogramm erstellt werden. Mittels Rietveld-Methode oder Vergleich mit einer Datenbank ist anschließend eine Analyse des Diffraktogramms möglich.

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden am Röntgendiffraktometer D500 der Firma Siemens durchgeführt.

2.3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie eignet sich, um Widerstände in einem Gesamtsystem genauer zu untersuchen und dadurch Aussagen über die Leitung innerhalb des Systems treffen zu können.

Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Kapazitive und induktive Bauelemente besitzen einen sich über den Zeitverlauf ändernden Widerstand. Werden diese nun in einem Wechselstrom betrieben, so entsteht ein frequenzab-

hängiger Widerstand, die Impedanz. Eine Impedanz ist aufgebaut aus einem realen, frequenzunabhängigen und einem komplexen, frequenzabhängigen Teil.

Admittanz, Leitfähigkeit.

Elektrochemisches Ersatzschaltbild

Elektrotechnische Bauelemente besitzen nun unterschiedliche, charakteristische Impedanzen. Eine Verschaltung unterschiedlicher Elemente resultiert in einem Impedanzspektrum. Dargestellt werden können diese in einem Nyquist-Plot, der den Realteil gegen den Imaginärteil aufträgt.

Widerstand Der Widerstand besitzt keinen komplexen, sondern lediglich einen realen Anteil.
Dies entspricht einem Punkt auf der Realachse des Nyquist-Plots.

Kondensator Ein idealer Kondensator besitzt keinen realen Widerstand. Sein Imaginärteil konvergiert bei hohen Frequenzen gegen Null, bei niedrigen Frequenzen divergiert er ins Negative.

Spule Eine Spule besitzt ebenfalls keinen realen, sondern nur einen imaginären Widerstand.
Dieser konvergiert für niedrige Frequenzen gegen Null, bei hohen Frequenzen divergiert er ins Positive

RC-Glied Grenzflächen, beispielsweise zwischen Elektrode und Elektrolyt in einer Batterie, bilden meistens sogenannte Helmholtz-Doppelschichten aus. Sie besitzen sowohl ein kapazitives Element als auch einen Durchtrittswiderstand. Dies kann als RC-Glied, also einer Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator, dargestellt werden. Im Nyquist-Plot ergibt sich ein Halbkreis mit Radius $1/RC$.

Warburg-Element Um Diffusionprozesse darzustellen, können Warburg-Elemente verwendet werden. Diese leiten sich aus den Fickschen Gesetzen her.

Das Impedanzspektrum einer Batterie kann mit Hilfe eines elektrochemischen Ersatzschaltbildes analysiert werden. Dabei versucht man für ein experimentell erhaltenes Impedanzspektrum ein plausibles Ersatzschaltbild zu finden, dessen Impedanzspektrum vom experimentell bestimmten Spektrum möglichst wenig abweicht. Ein Beispiel hierfür lässt sich in Abbildung 2.10 finden.

Aus dem so modellierten Ersatzschaltbild lassen sich quantitative Aussagen über die einzelnen Widerstände und Grenzschichten innerhalb einer Batteriezelle treffen. Das Impedanzspektrum ist bei einer Batterie jedoch auch immer von Faktoren wie dem Ladezustand, der Temperatur oder der Anzahl an bereits erfolgter Zyklen abhängig.

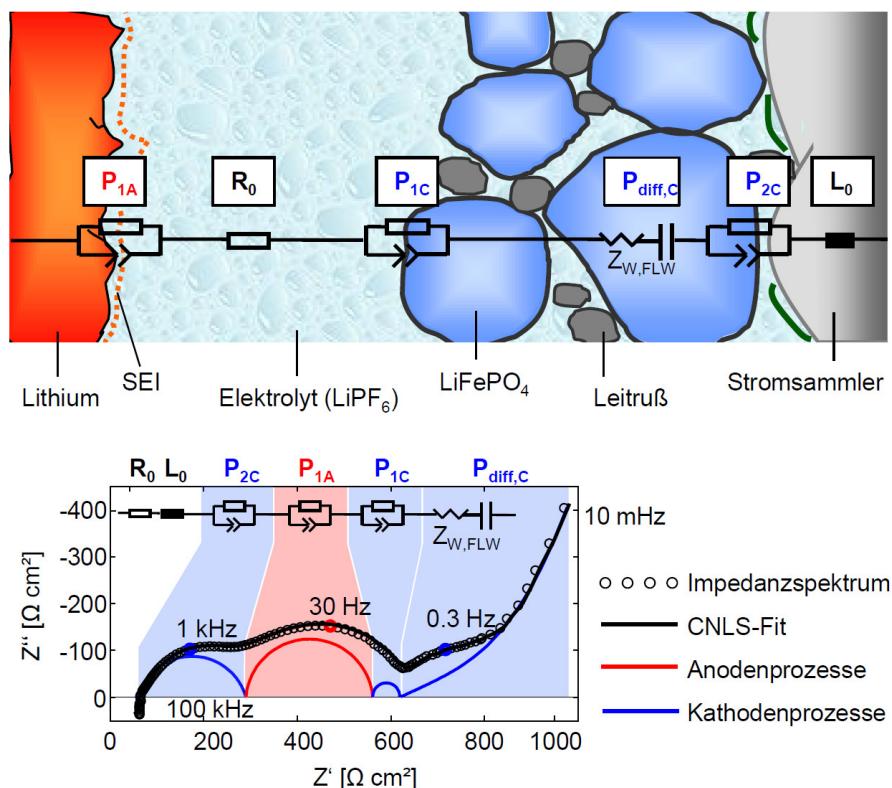


Abbildung 2.10: Elektrochemisches Ersatzschaltbild und resultierendes Impedanzspektrum in Nyquist-Darstellung einer Li-LiFePO₄-Zelle

2.3.3 Kernspinresonanzspektroskopie

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.

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 Gesamtspin 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:

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2.9)$$

Die Gesamtzahl an möglichen Zuständen entspricht daher der Summe von $2I+1$. Das Li⁷ besitzt die Spinquantenzahl $I=\frac{3}{2}$. Es gilt daher:

$$m_{I=\frac{3}{2}} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \quad (2.10)$$

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:

$$\mu = \gamma P \quad (2.11)$$

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

$$P_z = m_I \hbar \quad (2.12)$$

Das magnetische Moment kann also beschrieben werden mit:

$$\mu_z = \gamma m_I \hbar \quad (2.13)$$

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.

- Anregung, Echo, Fourier-Transformation
- Inhomogenität durch Nachbarschaft, chemische Verschiebung

Aufbau eines NMR-Spektrometers

- Abschirmung, Kryomagneten

Betriebsmodus

- Echovarianten

Magic Angle Spinning

- MAS-NMR

3 Methodik

3.1 Pulverherstellung

Es wurden zwei Pulver selbst hergestellt, zwei weitere bereits am Institut vorhandene und charakterisierte Pulver wurden ebenfalls benutzt.

3.1.1 LATP

3.1.2 LiTi₄O₅

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

Um NMR-Messungen im laufenden Betrieb einer Batterie machen zu können, musste ein spezieller Testaufbau geplant und konstruiert werden. Es war nötig sowohl den Probenkopf des NMR-Spektrometers anzupassen, als auch eine komplett neue Batterie-Testzelle zu bauen.

3.3.1 Anforderungen

Ziel war die Konstruktion einer Testzelle, welche sowohl ... Die eingesetzten Materialien mussten alle ausreichend amagnetisch sein, um die empfindlichen Kernspinmessungen der NMR-Spektroskopie nicht zu sehr zu stören. Sie sollte möglichst ähnlich wie die bereits am IAM-KWT im Einsatz befindliche Zelle aufgebaut sein, um eine Vergleichbarkeit zwischen beiden Zellen zu gewährleisten und einen Einsatz auch außerhalb der NMR-Anlage zu ermöglichen. Der Außendurchmesser der Zelle war durch den Aufbau des NMR-Probenkopfes auf maximal 10mm festgesetzt.



Abbildung 3.1: Herstellung von LiTi_4O_5 über einen Sol-Gel-Prozess

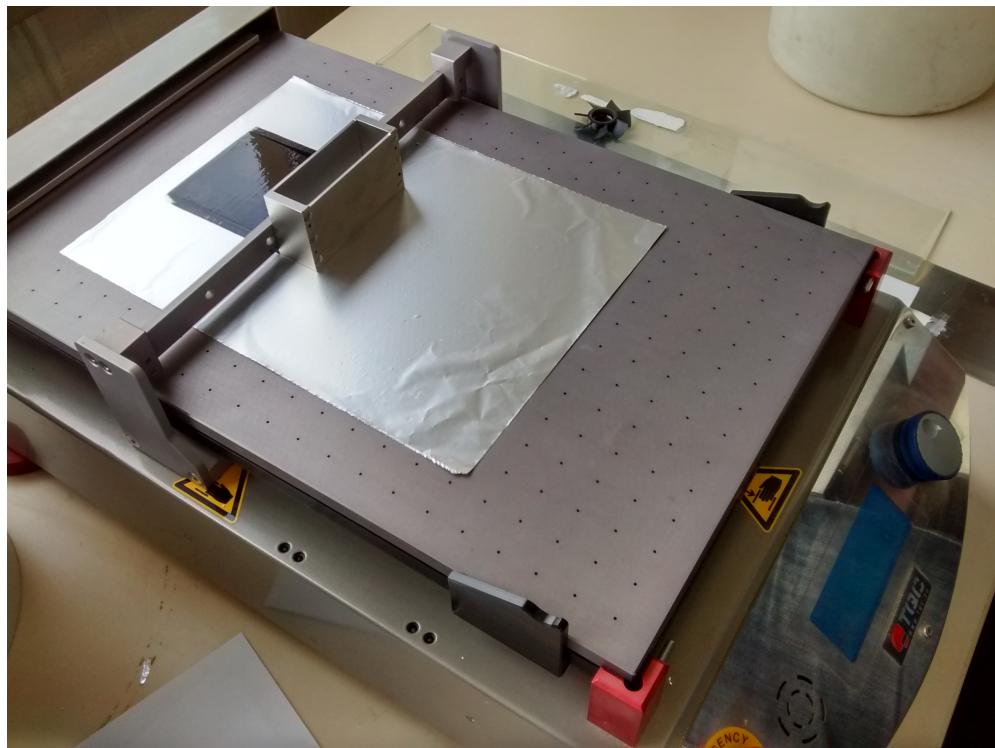


Abbildung 3.2: Folienguss einer Elektrode auf Aluminiumfolie

3.3.2 Planung und Anfertigung der Teile

Der Aufbau des NMR-Spektrometers gibt eine zylindrische Form der einzuführenden Probe vor. ..., ähnlich der bereits am IAM-KWT im Einsatz befindlichen Testzelle. Jedoch musste der bisherige Abschluss der Zelle umgestaltet werden. Um eingeführt werden zu können, muss der Boden der neuen Zelle bündig mit der restlichen Zelle abschließen und darf nicht auskragen. Die Kontaktierung kann nicht nach unten hin weg erfolgen, weshalb an der Außenseite der Zelle nach oben hin weg eine Leitung existieren muss. Beide Maßnahmen erfordern ein neues Design des unteren Stempels sowie der äußeren Hülle. Der obere Stempel und die Feder müssen sowohl auf den kleineren Durchmesser hin angepasst werden, als auch aus amagnetischen Materialien gefertigt werden. Abbildung 3.3 zeigt skizzenhaft die Planung der neuen Testzelle.

Die Glaszelle

Als Material für die Zellhülle wurde Glas ausgewählt. Glas bietet den Vorteil einer optischen Kontrolle der Zelle während des manuellen Einbaus der verschiedenen Komponenten. Es ist auch bei dünnen Wandstärken ausreichend fest, womit der Innendurchmesser maximiert werden konnte. Glas ist amagnetisch (Größenangabe).

Die Glaszelle wurde von einem Glasbläser der Laborhandelsgesellschaft GmbH (Karlsruhe) aus verschiedenen Standardelementen spezialangefertigt.

Die Stempel

Die beiden Stempel wurden jeweils als CAD-Modell mit der Software Creo Parametric der Firma PTV geplant. Die Zeichnungen sind in Abbildung 3.4 und 3.5 dargestellt. Als Material kommt eine Messinglegierung zum Einsatz ($\text{Cu} \dots$).

Die Stempel wurden an einer XX-Maschine des Typs XY von Technikern der Technologiefabrik Karlsruhe gedreht.

Die Mutter

Durch den Einsatz des M3-Standardgewindes bei den Stempeln, konnte bei der Mutter ein Standardmodell aus Messing aus dem Fachhandel eingesetzt werden.

Die Feder

Die Feder stellte besondere Herausforderungen an die Materialauswahl. So musste neben der amagnetischen Eigenschaft auch eine gute elastische Verformbarkeit gegeben sein. Neben Messing wurde daher auch Federbronze (CuSn_6) und Kupferberyllium (CuBr_2) als mögliche Materialien betrachtet.

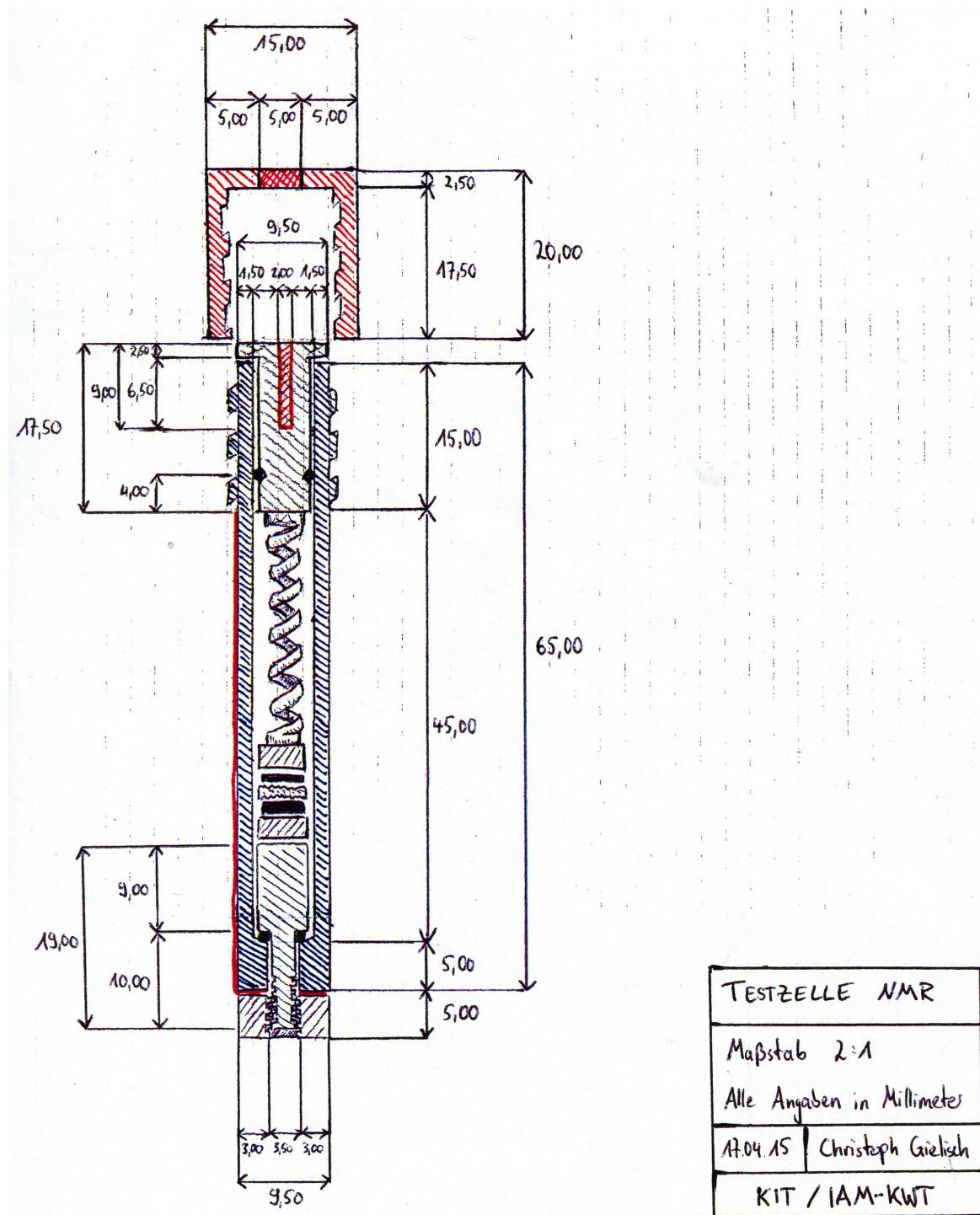


Abbildung 3.3: Skizze der Testzelle

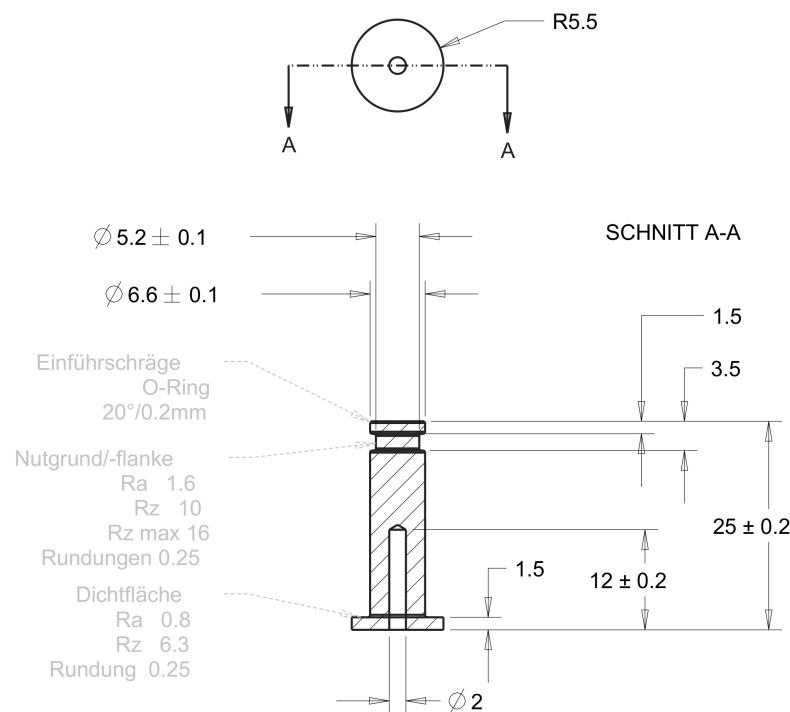


Abbildung 3.4: Stempel oben

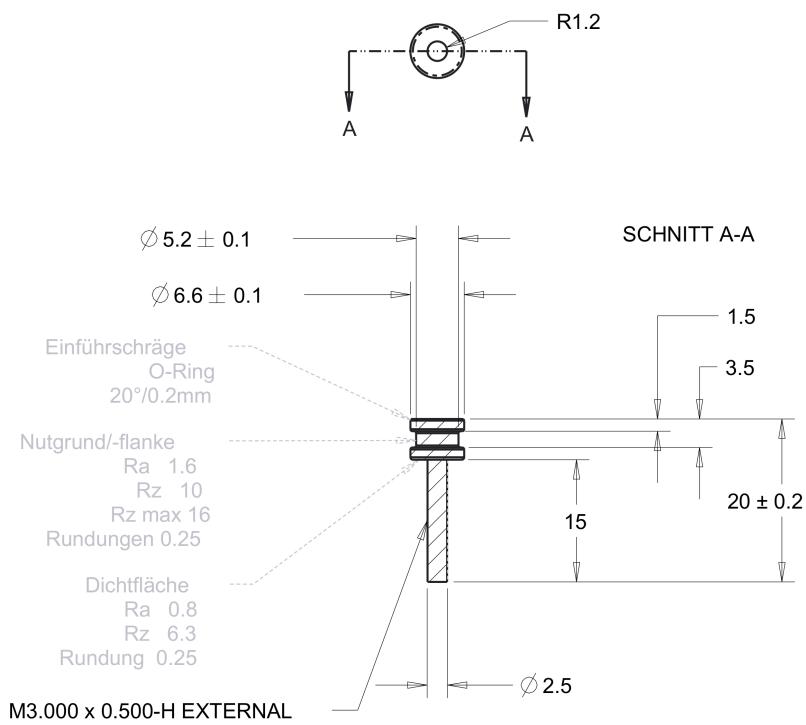


Abbildung 3.5: Stempel unten



Abbildung 3.6: Glaszelle



Abbildung 3.7: Die gedrehten Messingstempel

Die Feder wurde dabei so ausgelegt, dass der Anpressdruck auf die Zelle gleich ist, wie bei der bereits am IAM-KWT existierenden Zelle.

Die Positionsplättchen

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

6.1 Zusammenfassung

6.2 Ausblick

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip einer sekundären Zelle	3
2.2	Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie	4
2.3	Vergleich möglicher Bauformen: Rundzelle, prismatische Zelle, Pouch-Zelle	6
2.4	Battery-Pack des BMW i3 bestehend aus zwei Batteriemodulen und einem Batteriemanagement	7
2.5	Schema der IAM-KWT-Testzelle; 1: Plastikkappe, 2: Dichtungsring, 3: Edelstahlfeder, 4: Kathode, 5: Anode, 6: Plastikkappe, 7: Glaszyylinder, 8: Kontakterplättchen, 9: Separator, 10: Edelstahlstopfen.	8
2.6	Spannungssagen verschiedener Elektrodenmaterialien (links) und ihre entsprechenden Kanalstrukturen (rechts) (BuB-Skript)	9
2.7	Chemische Strukturen der Bestandteile eines Flüssigelektrolyten	11
2.8	ABO_3 -Struktur eines Perowskits (blau: A, rot: B, grün: O)	12
2.9	Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion (https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Bragg.svg)	15
2.10	Elektrochemisches Ersatzschaltbild und resultierendes Impedanzspektrum in Nyquist-Darstellung einer Li-LiFePO ₄ -Zelle	17
3.1	Herstellung von LiTi_4O_5 über einen Sol-Gel-Prozess	22
3.2	Folienguss einer Elektrode auf Aluminiumfolie	22
3.3	Skizze der Testzelle	24
3.4	Stempel oben	25
3.5	Stempel unten	25
3.6	Glaszelle	26
3.7	Die gedrehten Messingstempel	26

Literaturverzeichnis

- [1] MINAKSHI, Manickam: *The book of battery material and its lithium insertion mechanism: Basics, concepts and mechanism*. VDM Verlag DR. Muller, 2008