

Ionen und Autos

ODER: WAS DIE MOBILITÄT VON ELEKTROAUTOS MIT DER MOBILITÄT VON LITHIUM-IONEN IN FESTKÖRPERN ZU TUN HAT

Etwa 60 Millionen Autos fahren derzeit auf deutschen Straßen.

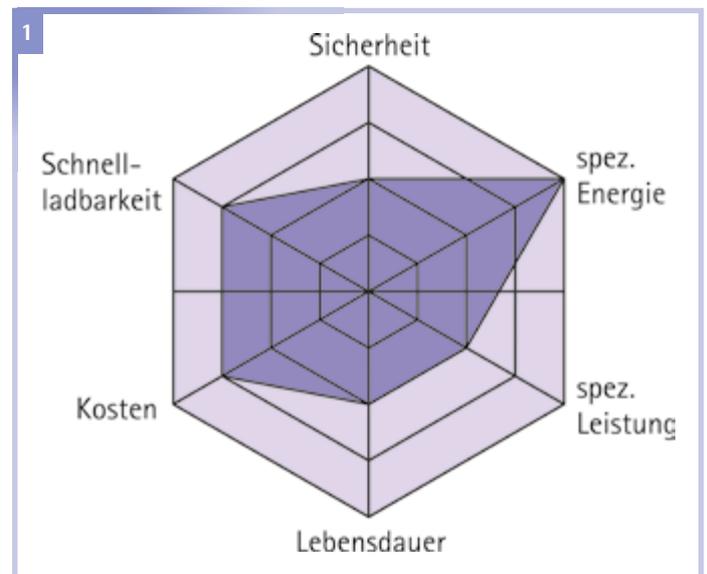
2020 sollen sich darunter eine Million Elektroautos befinden, zehn Jahre später sogar sechs Millionen.

Um dieses Ziel zu erreichen, brauchen Elektrofahrzeuge Batterien, die hohen Anforderungen entsprechen müssen.

Wissenschaftler der DFG-Forschergruppe *molife* der Leibniz Universität Hannover arbeiten an den physikalisch-chemischen Grundlagen zur Entwicklung leistungsfähiger Energiespeicher.

Dem Klima ist es zu wünschen, dass es immer mehr Elektroautos im Straßenverkehr gibt – nur wie kann dieses ehrgeizige Vorhaben der Bundesregierung umgesetzt werden? Um »elektro-mobil« zu sein, bedarf es vor allem eines leistungsfähigen Energiespeichers. Von den bekannten Konzepten versprechen die Lithium-Batterien momentan am meisten. Die Forschergruppe *molife* um Prof. Paul Heitjans vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover beschäftigt sich damit, Prozesse in ionenleitenden Festkörpern zu untersuchen, die auch in Lithium-Batterien eingesetzt werden könnten.

Zunächst sollte jedoch geklärt werden, was »der Anwender« überhaupt erwartet. An die Batterie werden nämlich vielfältige Anforderungen gestellt: Sie soll vor allem leistungsfähig sein – denn wer möchte ein Auto, dem nach 100 Kilometern der sprichwörtliche Saft ausgeht? Moderne Elektrofahrzeuge wie der BMW i3 oder der E-Golf kommen auf eine Reichweite von 160 Kilometer. Für die tägliche Fahrt zur Arbeit ausreichend, aber verreisen lässt sich mit so einem Auto noch nicht. Die Batterie soll also viel Energie bereithalten, darf dabei aber nicht zu schwer werden, da das die Reichweite wieder einschränkt. Selbstverständlich



muss der Energiespeicher auch sicher sein. Gut ein Jahr ist nun vergangen, dass die gesamte Flotte an Boeing 787 für Monate stillgelegt wurde. Kurzschlüsse in den Batteriezellen hatten dazu geführt, dass in mehreren Flugzeugen der Energiespeicher in Flammen aufging. Ein dramatisches Sicherheitsrisiko für die etwa 300 Fluggäste, aber auch in einem viersitzigen Elektroauto darf sich die Batterie keinesfalls entzünden. Und schließlich muss die Technik noch bezahlbar sein, damit das Elektroauto kein Spielzeug für Reiche bleibt, sondern zum alltäglichen Straßenbild gehört. Abbildung 1 zeigt, wie sich die Batterieeigenschaften gegenseitig beeinflussen, was zu Zielkonflikten führt. Dabei

verhält es sich so ähnlich wie mit einer Bettdecke: Zieht man sie weit nach oben, ist der Hals schön warm, aber die Füße frieren. Auf die Energiespeicher übertragen, bedeutet das zum Beispiel: Blei-Akkus liefern kurzzeitig hohe Ströme und lassen sich kostengünstig produzieren, enthalten aber giftige und umweltproblematische Stoffe. Dazu besitzen die Blei-Akkus ein hohes Gewicht, was die Wirtschaftlichkeit wieder herabsetzt. Nickel-Cadmium-Akkus erreichen hohe spezifische Energien und sind sehr sicher, aber auch hier verursachen die Schwermetalle Umweltprobleme. Batterien, die Lithium-Ionen enthalten, begegnen diesen Zielkonflikten derzeit am wirkungsvollsten.

Abbildung 1
»Spinnennetz«: Wechselbeziehung der unterschiedlichen Eigenschaften für eine typische Lithium-Ionen-Batterie

Das sehr leichte Lithium-Ion führt zu hohen Ladungsdichten und ermöglicht so spezifische Energien (gravimetrische Energiedichten) von bis zu 250 Wh/kg (Wattstunden pro Kilogramm) [1], ein Blei-Akku hingegen kommt auf maximal 40 Wh/kg. Außerdem besitzt Lithium ein extrem negatives Redoxpotential, das heißt höchste Bereitschaft, Elektronen abzugeben und damit in die oxidierte Form überzuge-

deren Kristallstruktur die beweglichen Lithium-Ionen zyklisch eingelagert (interkaliert) beziehungsweise ausgelagert werden, kommt der des Elektrolyten, durch den die Lithium-Ionen zwischen Anode und Kathode wandern müssen, große Bedeutung zu. Bei den bisherigen Batterien besteht der Elektrolyt meist aus einer Flüssigkeit mit mehreren Komponenten. Darunter darf jedoch kein Wasser sein,

einen großen Temperaturbereich zu sicherzustellen. Der große Nachteil bei Zellen mit Flüssigelektrolyten besteht jedoch darin, dass Anode und Kathode zusammenwachsen können, beispielsweise wenn die Batterie schlecht verarbeitet wurde. Lithium-Metall bildet nadelförmige Kristalle, die sich in einer fehlerhaften Zelle durch den Flüssigelektrolyten ausbreiten können. Berühren sich Anode und Kathode, kommt es zum Kurzschluss und die Zelle heizt sich unkontrolliert auf – der so genannte »thermal runaway«. Schlimmstenfalls entzündet sich die gesamte Batterie, wie es in der Boeing passierte. Ein Festkörper als Elektrolyt kann diese Gefahr entschärfen – nur müssen zunächst Materialien gefunden werden, die Lithium-Ionen ausreichend schnell leiten. Ein Szenario der Zukunft der Lithium-Batterien setzt zunehmend auf Festelektrolyte (Abbildung 3).

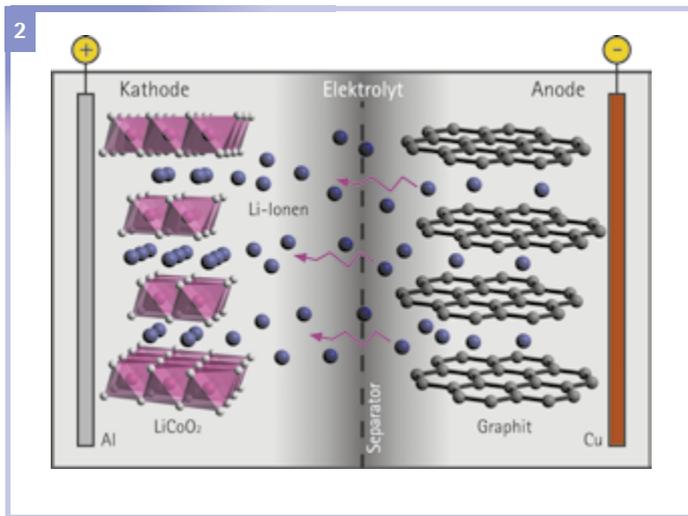


Abbildung 2
Schema eines Lithium-Ionen-Akkus: Während des Entladens (dargestellt) wandern die Lithium-Ionen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode. Gleichzeitig fließen im äußeren Stromkreis (hier nicht eingezeichnet) Elektronen von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode. Nach Konvention ist beim Entladen die negative Elektrode die Anode und die positive Elektrode die Kathode.

Bevor solche Festelektrolyte, aber auch verbesserte Anoden-

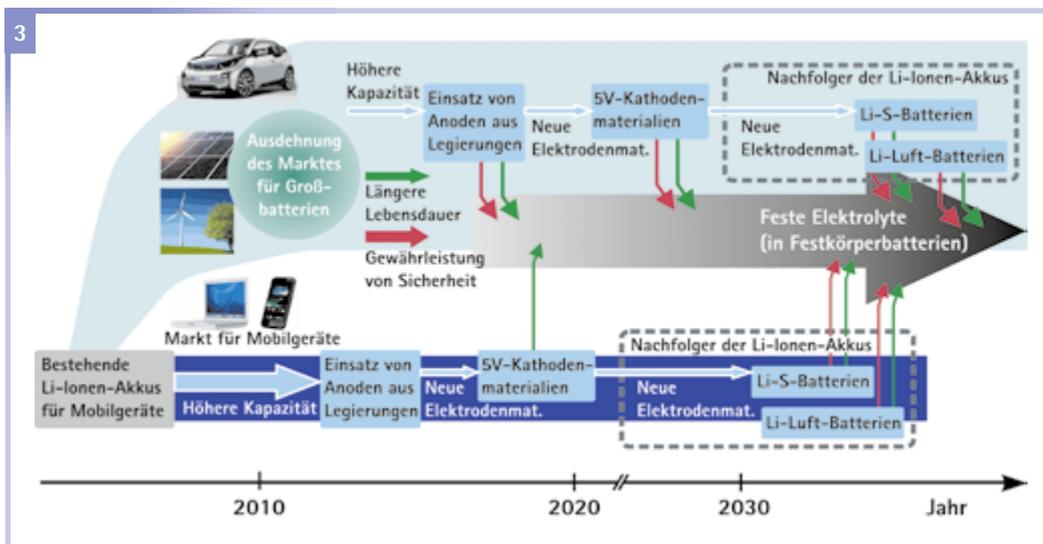


Abbildung 3
Zukunftsszenario für Lithium-Batterien: In den nächsten Jahren sollen vor allem mit Festelektrolyten große Verbesserungen bei Lithium-Batterien erreicht werden.

hen; es ist das unedelste aller Metalle, was Hochvoltzellen erlaubt. Wie eine Lithium-Batterie funktioniert, veranschaulicht Abbildung 2. Neben der Wahl der Elektroden, in

da dies sofort mit dem unedlen Lithium reagieren würde. Mit anwendungsspezifisch abgestimmten Elektrolytmischungen gelingt es, einen hohen Ladungstransport über

und Kathodenmaterialien, in zukünftigen Batteriesystemen eingesetzt werden können, müssen zuerst deren Fähigkeiten zum Lithiumtransport, das heißt die Mobilität der



Abbildung 4 Leitmotive der DFG-Forscherguppe molife (Mobilität von Lithium-Ionen in Festkörpern)

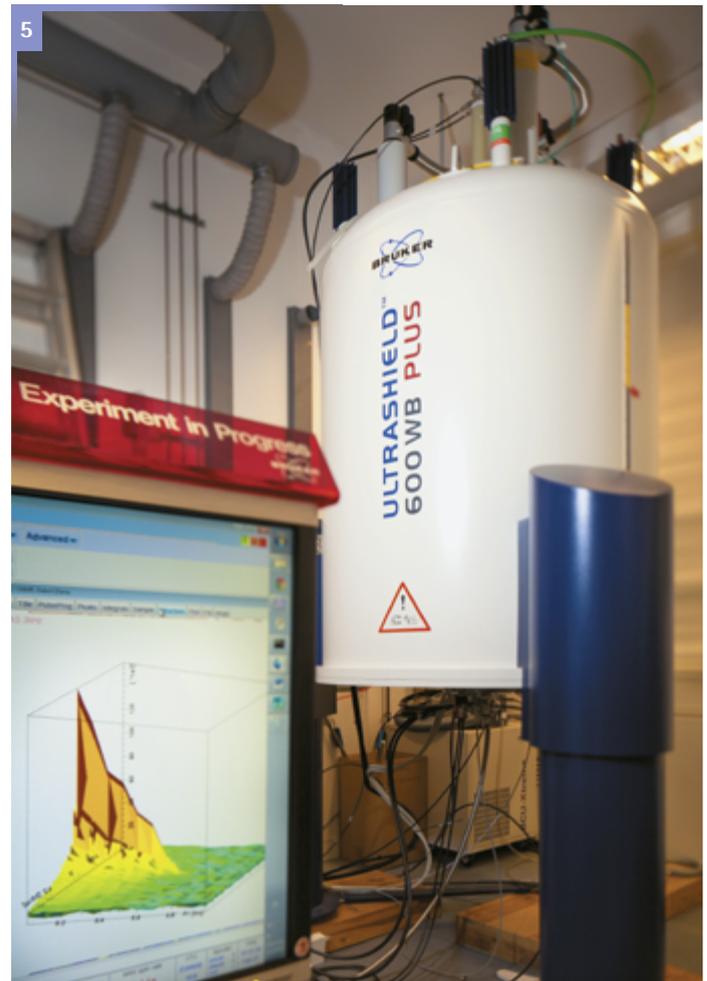
Abbildung 5 Magnet eines Hochleistungs-Festkörper-NMR-Spektrometers im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der LUH

Lithium-Ionen, bekannt sein. Die Mobilität von Lithium, der nach Wasserstoff leichtesten mobilen Spezies in Festkörpern, ist aber auch aus Sicht der physikalisch-chemischen sowie geowissenschaftlichen Grundlagenforschung wichtig und interessant. Entsprechend ist Grundlagenforschung mit Anwendungsbezug das Ziel der DFG-Forscherguppe 1277 molife. Deren inhaltliche und methodische Ausrichtung sowie grundlegende Fragen sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

Auf den ersten Blick ist es vielleicht unverständlich, wie durch einen Festkörper Stoffe transportiert werden sollen, da dies ja nicht der Alltagserfahrung entspricht. Betrachtet man den Festkörper jedoch vom atomaren Standpunkt aus, kann dies leicht erklärt werden. Ein Kristall zum Beispiel besteht aus einer regelmäßigen Anordnung von einzelnen Atomen. In einem realen Material liegen aber immer Defekte vor, so dass an einzelnen Positionen Atome (oder Ionen) fehlen. Ionen neben der Fehlstelle können nun zu dieser Stelle springen und hinterlassen daraufhin eine neue Fehlstelle. Auf diese

Weise können die Ionen durch den gesamten Kristall wandern, man spricht hier von Diffusion [2].

Um verschiedene Materialien vergleichen zu können, muss die Beweglichkeit der Ionen in den Festkörpern bestimmt werden. Diese kann je nach System hoch (mehrere Milliarden Sprünge pro Sekunde) oder niedrig (wenige Sprünge pro Minute) sein, der physikalische Prozess dahinter ist jedoch der gleiche. Für den Einsatz in Batterien sind Materialien notwendig, die einen schnellen Ionen-transport ermöglichen, um die Batterie schnell zu be- oder entladen. Um jedoch die genauen physikalischen Vorgänge zu verstehen, sind Untersuchungen an langsamen Prozessen gleichermaßen wichtig. Auch finden Materialien Anwendung, zum Beispiel in der Halbleiterindustrie, bei denen Lithium-Mobilität nicht erwünscht ist. Für die unterschiedlichen Untersuchungsfälle werden Modellsysteme für



schnelle Prozesse (zum Beispiel Lithiumsilicid $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [3]) und langsame Prozesse (zum Beispiel Lithiumtitanat Li_2TiO_3 [4] oder Lithiumniobat LiNbO_3 [5]) untersucht.

Als experimentelle Methode bietet sich neben anderen (siehe Abbildung 4) besonders die NMR an. Die Abkürzung steht für Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz oder Kernspinresonanz). Dies ist das wohl vielseitigste spektroskopische Untersuchungsverfahren. Es beruht darauf, dass Atomkerne sich wie elementare Kreisel mit Drehimpuls (engl. Spin) und elementare magnetische Kompassnadeln verhalten können. Diese Atomkerne dienen dann als Sonden (»innere Spione«) zur Untersuchung von Materie, die man dazu in ein starkes Magnetfeld (Abbildung 5)

Für die Messung hoher bis mittlerer Li-Sprungraten (circa 10^9 bis circa 10^4 Sprünge pro Sekunde) eignen sich Verfahren der NMR-Spin-Gitter-Relaxation [2, 6]. Als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet man die Rückkehr der Spins von einem Nichtgleichgewichtszustand, der durch Einstrahlung von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern erzeugt wurde, ins energetische Gleichgewicht mit der Umgebung (»Gitter«). Die Annäherung an den relaxierten Zustand erfolgt mit einer charakteristischen Zeitkonstanten, der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Diese wird bestimmt durch die fluktuierenden inneren Felder, die durch die hüpfenden Atome mit ihren Kernspins im Festkörper lokal erzeugt werden. Für eine detaillierte Untersuchung der Sprungprozesse muss T_1 bei

sich hier quasi um ein Kernresonanzphänomen mit inneren Wechselfeldern.

Derartige charakteristische Relaxationspeaks sind auf dem Zeitschriften-Cover in Abbildung 6. zu sehen. Es handelt sich um das erwähnte Modellsystem Lithiumsilicid $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [3], das gleichzeitig für zukünftige Anwendungen als Alternative zu den gängigen Graphit-Anoden (Abbildung 3) interessant ist. Die Messkurven, die an das Profil eines Kamels erinnern, spiegeln drei verschiedene Diffusionsprozesse wider. Sie werden mit steigender Temperatur (von rechts nach links in Abbildung 6) nacheinander aktiviert, da sie jeweils höhere Energien zum Starten benötigen. Die genaue Analyse der Daten, die sich auf Messungen bei unterschiedlichen Magnet-

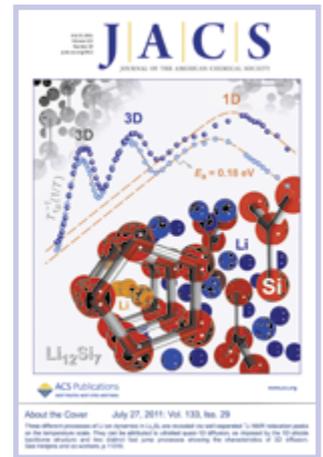


Abbildung 6 NMR-Relaxometrie [3]

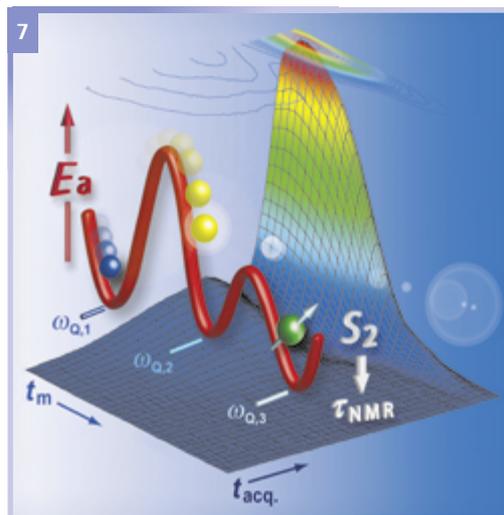
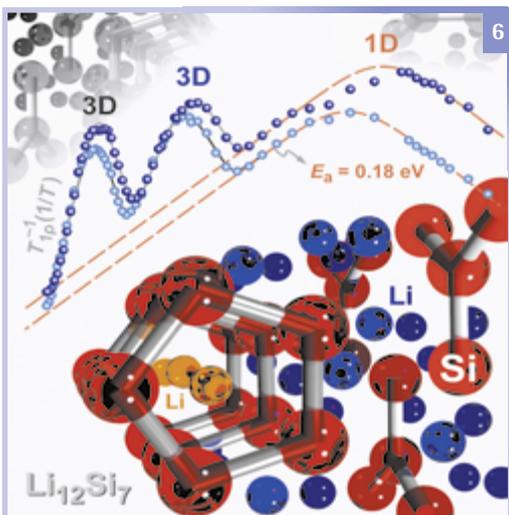


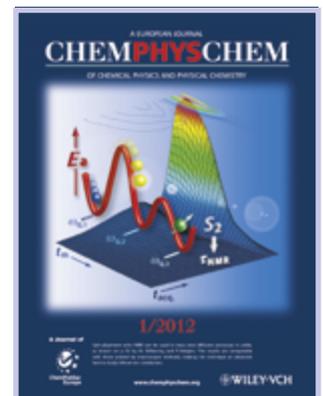
Abbildung 7 SAE-NMR Messung [7]

bringt. In der Medizin wird dieses Prinzip bei der Kernspintomographie angewandt. In der Festkörperchemie und Materialforschung kann man die NMR-Spektroskopie dazu benutzen, Struktur und Bewegungsprozesse (Dynamik) auf atomarer Ebene aufzuklären. Glücklicherweise sind die Atomkerne von Lithium sehr gut für die zahlreichen Varianten der NMR-Spektroskopie geeignet.

unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldstärken gemessen werden. Die diffusionsbedingte Relaxationsrate $1/T_1$ durchläuft bei Veränderung der Temperatur ein Maximum, das dann erreicht wird, wenn die mittlere Sprungrate der Atome (und damit die Fluktuationsrate der inneren Felder) gleich der Kreisfrequenz der Spins in dem vorgegebenen äußeren Magnetfeld wird. Es handelt

sich um einen extrem schnellen eindimensionalen (1D) und zwei langsamere dreidimensionale (3D) Diffusionsprozesse handelt.

Bei Proben mit sehr langsamem Ionentransport muss eine abgewandelte NMR-Methode eingesetzt werden. Diese nennt sich Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE-NMR) [7] (Abbildung 7).





Prof. Dr. Paul Heitjans

Jahrgang 1946, ist seit 1987 Professor für Physikalische Chemie im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover. Er ist Sprecher der DFG-Forschergruppe *molife* und des Leibniz Forschungszentrums ZFM – Zentrum für Festkörperchemie und Neue Materialien. Kontakt: heitjans@pci.uni-hannover.de.



Dr. Elena Witt

Jahrgang 1985, ist seit 2013 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover und der DFG-Forschergruppe *molife*. Kontakt: witt@pci.uni-hannover.de.



Dr. Christian Schröder

Jahrgang 1984, ist seit 2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Funktion des Geschäftsführers des Leibniz Forschungszentrum ZFM – Zentrum für Festkörperchemie und Neue Materialien. Kontakt: christian.schroeder@zfm.uni-hannover.de.

Damit können Sprungraten von bis zu wenigen Sprüngen pro Minute detektiert werden. Der so genannte Spin-Alignment-Zustand ist ein anderer Nichtgleichgewichtszustand der Kernspins, der durch Einstrahlung von Hochfrequenzfeldern erzeugt werden kann. Sprünge von Lithium-Ionen zwischen elektrisch nicht äquivalenten Plätzen erzeugen einen Abfall der SAE-Amplitude (S_2 in Abbildung 7). Dieser liefert direkt die Zeit (τ_{NMR}) zwischen diesen Sprüngen. Durch dessen Analyse wird ein Einblick in die Dynamik und Geometrie der Diffusionspfade gewonnen, das heißt in die atomare Energielandschaft (E_a). Mit einem Zusammenschluss der oben beschriebenen mikroskopischen sowie mit weiteren makroskopischen Methoden (zum Beispiel Leitfähigkeits-/Impedanzspektroskopie, Neutronenreflektometrie, vergleiche Abbildung 4) erhält man ein umfassendes Bild der untersuchten Festkörper. Diese besitzen in vielen Fällen neben ihrem Modellcharakter erstaunlicherweise auch Anwendungspotenzial als Funktionsmaterialien. Wei-

tere Forschungen dazu unter Beteiligung der LUH laufen im Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Forschung an Ionen-Diffusionsprozessen noch einige spannende und neue Erkenntnisse zu erwarten sind. In der weiteren Perspektive ist es zudem vorstellbar, dass hier gewonnene Erkenntnisse sowie die entwickelten Methoden auf andere Festkörperelektrolyte zu übertragen. Beispielsweise wird neben dem Kation Li^+ in einem weiteren DFG-Förderprogramm (SPP 1415) auch die Mobilität des leichtesten Anions, F^- , untersucht, das ebenfalls Grundlagen- und Anwendungsaspekte vereint [8].

Literatur

1. R. Korthauer (Hrsg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer, Berlin 2013.
2. P. Heitjans, J. Kärger (Eds.): Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models, Springer, Berlin 2005.
3. A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans:

- 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 ^7Li NMR Relaxometry, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (2011) 11018 (Cover Article).
4. B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker, P. Heitjans: Extremely Slow Li Dynamics in Monoclinic Metatitanate Li_2TiO_3 – Probing Macroscopic Jump Diffusion via ^7Li NMR Stimulated Echoes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11974.
5. E. Hüger, J. Rahn, J. Stahn, T. Geue, P. Heitjans, H. Schmidt: Lithium Diffusion in Congruent LiNbO_3 Single Crystals at Low Temperatures Probed by Neutron Reflectometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 3670.
6. A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.-D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans: NMR Relaxometry as a Versatile Tool to Study Li Ion Dynamics in Potential Battery Materials, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 42 (2012) 2.
7. M. Wilkening, P. Heitjans: From Micro to Macro: Access to Long-Range Li Diffusion Parameters in Solids via Microscopic ^6Li Spin-Alignment Echo NMR, *Chem PhysChem* 13 (2012) 53 (Cover Article).
8. A. Düvel, J. Bednarcik, V. Šepelák, P. Heitjans: Mechano-synthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ – From the Fluorite to the Tysonite Structure, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7117 (Cover Article).