

Kritische Faktoren für schnelle Battiereladezeiten von Al- und Li-Ionen-Batterien**

Sanghan Lee und Jaephil Cho*

3D-Elektroden · Aluminiumionenbatterien ·
Batterieladezeit · Lithiumionenbatterien

Elektrochemische Energiespeichersysteme für Anwendungen in der modernen mobilen Elektronik, für Elektrofahrzeuge und für Netzspeichersysteme benötigen hohe gravimetrische Kapazitäten bei geringem Platzbedarf und sollen außerdem möglichst billig in der Herstellung sein. Lithiumionenbatterien (LIBs) erfüllen die Anforderung hoher Energiedichte, ihre Herstellungskosten sind aber immer noch zu hoch für Anwendungen in großtechnischen Batteriesystemen. Verglichen mit LIBs haben multivalente Ionenbatterien wie Al- und Mg-Ionenbatterien das Potenzial, sowohl eine hohe Energiedichte zu liefern als auch kostengünstig zu sein.^[1] Diese Elemente sind deutlich schwerer als Lithium, der Nachteil gleicht sich aber dadurch aus, dass sie Mehr elektronentransfers eingehen können und damit zusätzliche gravimetrische Kapazität bereitstellen. Unter diesem Aspekt wurden multivalente Ionenbatterien als hochleistungsfähige und kostengünstige Speicherelemente für Energietechnologien der nächsten Generation untersucht.

Forscher haben derweil große Anstrengungen unternommen, die Leistungsdichte aktueller Batterietechnologien an die Erfordernisse unserer modernen Gesellschaft anzupassen.^[2] Von multivalenten Ionenbatterien sind zunächst jedoch keine hohen Lade/Entladeraten zu erwarten. Der Grund ist die sehr starke elektrostatische Abstoßung zwischen den hoch geladenen Ionen und den Kationen im Wirtmaterial, einhergehend mit hohen Aktivierungsbarrieren der Ioneneinsertion und -extraktion und sogar der Ionendiffusion im Elektrodenmaterial. Die Folge sind sehr langsame Lade- und Entladevorgänge. Ein kritischer Faktor ist insbesondere die Aufladezeit, die möglichst zu minimieren ist. Die Erzielung schneller Lade- und Entladeraten ist damit eine zentrale Herausforderung sowohl für multivalente Ionenbatterien als auch für LIBs. Wir stellen hier jüngste Ansätze zur Überwindung dieses Problems vor.

Die Anforderungen für eine Energietechnologie der nächsten Generation zeigen sich in einer jüngst erschienenen Arbeit von Dai und Mitarbeitern klar auf.^[3] Die Autoren

verwenden eine Al/Graphit-Zelle bestehend aus einer Al-Folie als Kathode, einer Graphitanode und der ionischen Flüssigkeit (IL) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Elektrolyt. Beim Entladen wird auf der Kathodenseite das metallische Al und gelöstes AlCl_4^- in Al_2Cl_7^- umgewandelt, gleichzeitig deinterkaliert AlCl_4^- aus der Graphitschicht (Abbildung 1a). Die umgekehrte Reaktion findet beim Ladevorgang statt. Die Zelle zeigte eine reversible Kapazität von 65 mAh g^{-1} bezogen auf die Kathodenmasse. Dieser Wert kann mit der ersten Studie einer Al/Graphit-Zelle durch Gifford und Palmisano aus dem Jahr 1988 verglichen werden. Damals wurde eine reversible Kapazität der Al/Graphit-Zelle von 35 mAh g^{-1} mit einem IL-Elektrolyten bestehend aus AlCl_3 und 1,2-Dimethyl-3-propylimidazoliumchlorid im Verhältnis 1.5:1 ermittelt.^[4] Es wurde gefolgert, dass die Graphitelektrode eine reversible Interkalation von Chlor (bzw. von Cl^- -Ionen) eingeht. Dai et al. ermittelten nun aber durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES), dass die interkalierende Spezies aus Al und Cl besteht. Außerdem erhielten sie nach Verbrennung der vollständig geladenen Graphitelektrode bei 850°C an der Luft Al_2O_3 als direkten Beweis für die Interkalation von Al beim Ladevorgang. Sie fanden ferner, dass die Coulomb-Effizienz und Zyklustabilität der Al/Graphit-Zelle sinkt, sobald Elektrolyte mit höherem Wassergehalt verwendet werden. Durch Absenken des Wassergehalts in der Zelle konnte eine sehr stabile Zyklierung mit 200 Zyklen bei 1 C ohne Kapazitätsschwund demonstriert werden (Stromdichte: 66 mA g^{-1}). Die Zelle zeigte außerdem eine deutlich höhere Arbeitsspannung (ca. 2 V) als andere wiederaufladbare Aluminiumbatterien.^[4,5]

Bei der Verwendung von Interkalationskathoden für multivalente Ionenbatterien gibt es eine entscheidende Herausforderung, nämlich die Realisierung einer schnellen Ioneneinsertion und -extraktion in/aus dem Wirtmaterial beim Aufladen bzw. Entladen. Das Problem ist, dass hohe ionische Ladungen oder ein großer Ionenradius (wie bei komplexen Ionen) langsame Insertions- und Extraktionskinetiken verursachen. Dai et al. untersuchten darum flexiblen graphitischen Schaum als Kathodenmaterial und Stromsammler (Abbildung 1b). Bemerkenswerterweise zeigte eine Zelle basierend auf diesem graphitischen Schaum sehr gute Lade/Entladeraten und Zyklustabilität. Kein Anzeichen von Kapazitätsschwund wurde nach 7500 Zyklen bei einer ultrahohen

[*] Dr. S. Lee, Prof. Dr. J. Cho
Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)
School of Energy and Chemical Engineering
Ulsan, 689-798 (Korea)
E-Mail: jpcho@unist.ac.kr

[**] Diese Arbeit wurde durch das IT R&D Program des MOTIE/KEIT (10046309) und das BK21 Plus Program unterstützt.

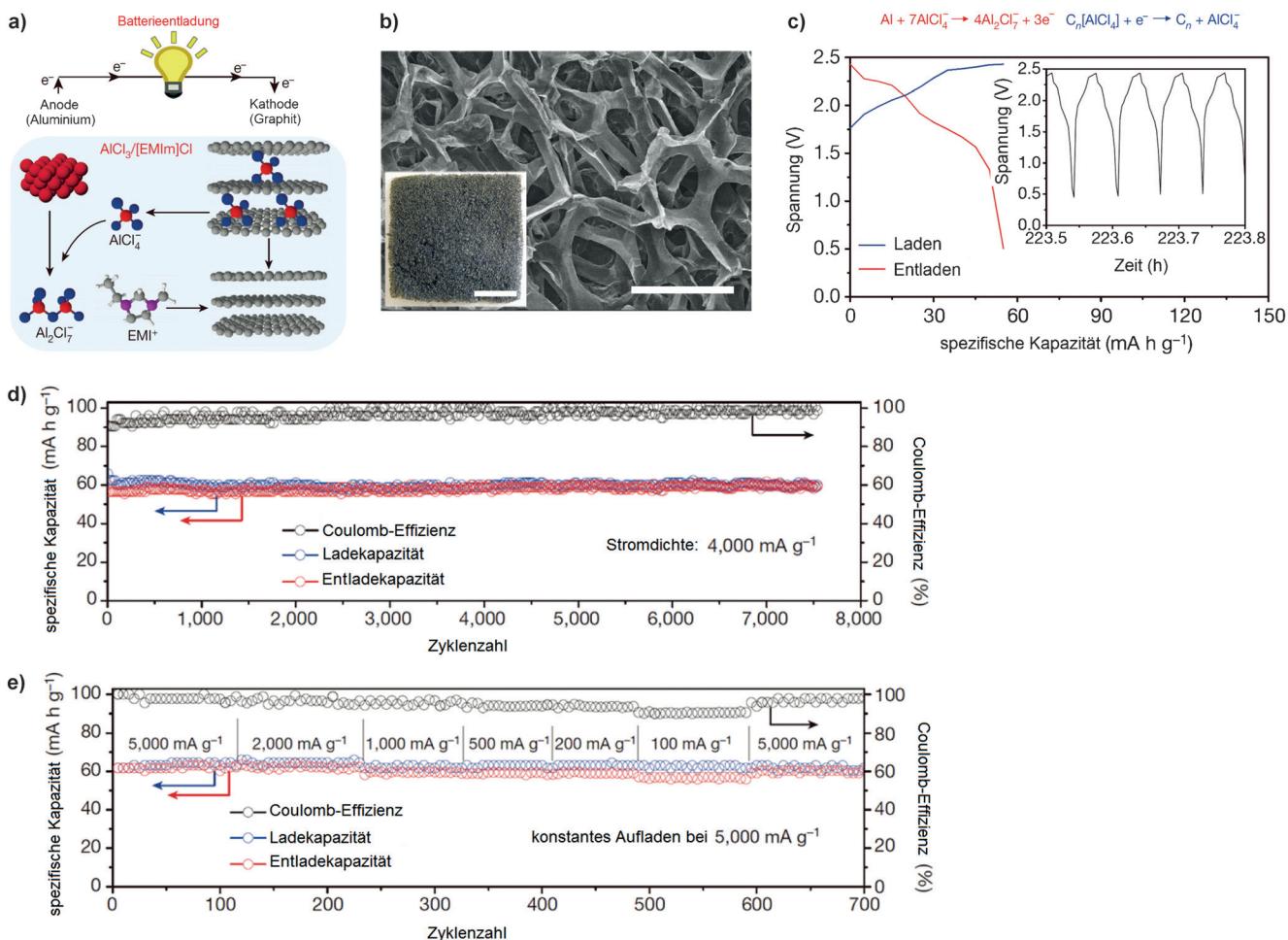


Abbildung 1. Wiederaufladbare Al/Graphit-Zelle. a) Prinzip des Entladevorgangs in einer Al/Graphit-Zelle und vorgeschlagener Reaktionsmechanismus. b) Rasterelektronenmikrograph von graphitischem Schaum mit offener Gerüststruktur. c) Galvanostatische Lade- und Entladekurven der Al/Graphitschaum-Zelle bei 4000 mA g^{-1} Stromdichte. d) Langzeitstabilität und e) Zyklizierbarkeitstest der Al/Graphitschaum-Zelle. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [3].

Stromdichte von 4000 mA g^{-1} beobachtet (Abbildung 1d) (4000 mA g^{-1} entsprechen ungefähr 60 C , und jeder Zyklus dauerte nur etwa 2 min; $1 \text{ C} \approx 65 \text{ mAh}$). Die exzellenten Lade/Entladeraten der Zelle wurden hauptsächlich mit der dreidimensionalen Konfiguration der Graphitschaumelektrode erklärt. Das Erzielen einer derartig hohen Lade/Entladerate einfach durch Ersetzen der Graphitelektrode gegen Graphitschaum offenbart also einen wichtigen Befund: Die Kinetiken der Ioneninsertion und -extraktion in Aluminiumbatterien können erheblich schneller sein als zu erwarten wäre.

Im Bereich der LIBs studierten Dokko und Mitarbeiter mittels Mikroelektrodentechniken die elektrochemische Aktivität einzelner LiCoO_2 -Partikel, die als kommerzielles Kathodenmaterial erhältlich sind.^[6] Die gemessene Entladekapazität eines $8 \mu\text{m}$ großen LiCoO_2 -Partikels betrug 0.157 nAh bei 1 nA Stromlast im Potentialbereich $3\text{--}4.2 \text{ V}$ (Abbildung 2a). Bei 20 nA Stromlast (entsprechend 127 C) waren noch 90 % der ursprünglichen Kapazität zu verzeichnen. Abbildung 2b zeigt die berechneten Relaxationszeiten (Random-Walk-Theorie) für die Li-Ionen-Diffusion in repräsentativen Festkörperkathoden (mit Ionendiffusivitäten

von $10^{-8}\text{--}10^{-14}$) als Funktion der Partikelgröße. Die Relaxationszeit des $8 \mu\text{m}$ messenden LiCoO_2 , das einen zweidimensionalen Diffusionspfad aufweist, beträgt ungefähr 16 s ; dieser Wert ist den experimentellen Daten sehr ähnlich. Eine Entladung bei 127 C tritt über eine Zeitspanne von 28 s auf.

Die intrinsischen Lade/Entladevorgänge von kommerziell erhältlichen Kathodenmaterialien für LIBs sind beträchtlich schneller als es für moderne Batterieanwendungen gefordert ist. Allerdings erreichen gegenwärtige LIBs, die aus einer Lithiummetalloxidkathode, einem kohlenstoffartigen Material als Anode und flüssigem Carbonatelektrolyt bestehen, nicht diese Lade/Entladeraten. Der Grund ist die schlechte elektronische Leitfähigkeit der aktiven Materialien und deren Elektrodenarchitektur. Die elektronischen Leitfähigkeiten von LIB-Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 , $\text{Li}_{\text{Ni}_{1-x-y}}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 und LiFePO_4 liegen zwischen 10^{-4} und $10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$. Eine LIB-Kathode besteht z.B. aus einem pulverförmigen aktiven Material, einem leitfähigen Stoff und einem polymeren Bindemittel auf einem Aluminiumstromsammler. Um eine hohe Energiedichte zu erreichen, ist eine höhere Stoffbeladung auf dem Stromsammler

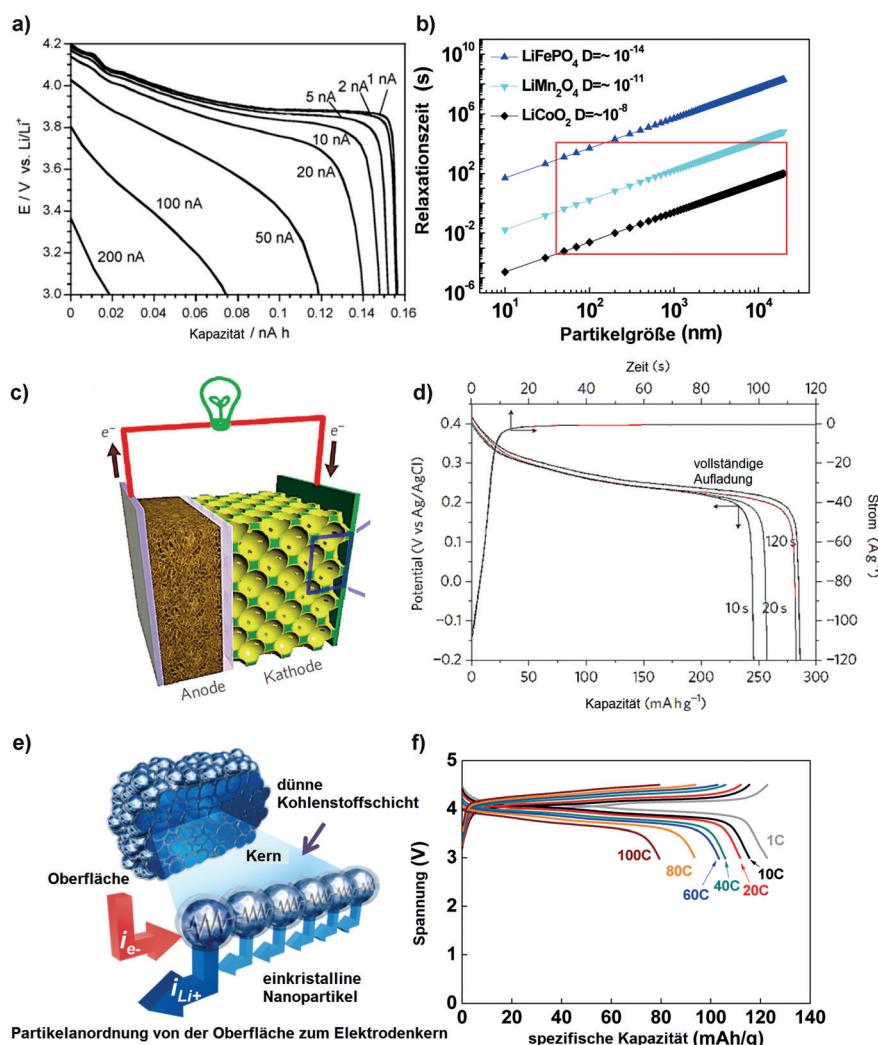


Abbildung 2. a) Entladekurven für ein einzelnes LiCoO₂-Partikel (8 μm Durchmesser), gemessen bei unterschiedlichen Strömen. Vor jeder Entladung wurde das LiCoO₂-Partikel auf 4.2 V bei einem niedrigen Strom von 1 nA geladen. b) Berechnete Relaxationszeit für Ionendiffusionen in LIB-Kathoden als Funktion der Partikelgröße; $\tau = r^2/2D$, $r^2/4D$ und $r^2/6D$ für 1D-, 2D- bzw. 3D-Diffusion, wobei r die Partikelgröße und D der Diffusionskoeffizient ist. c) Aufbau einer Batterie mit bikontinuierlicher Kathode. d) Aufladekurve einer Batterie mit bikontinuierlicher Kathode bei konstantem Potential (0.45 V gegen Ag/AgCl) und Entladekurven (6 C) nach Aufladen bei konstantem Potential über die angegebene Zeitdauer. Die mit „vollständige Aufladung“ bezeichnete Kurve wurde galvanostatisch bei 1 C aufgeladen. e) Querschnitt und Stromfluss in einem Nanopartikelcluster. Ein LiMn₂O₄-Einkristall wird mit einer dünnen Kohlenstoffschicht überzogen, die einen elektrischen Stromkreis im Nanopartikelcluster herstellt. f) Schnelle Lade/Entladevorgänge (die gleichen Lade- und Entladeraten wurden angewendet): Spannungsprofile als Funktion der Zyklenzahl mit steigender C-Rate von 1 bis 100 C. Die Zyklen wurden pro C-Rate 20-mal wiederholt und nur die ersten Zyklen wurden aufgezeichnet. Abdruck von Teilen der Abbildung mit Genehmigung aus Lit. [6–8].

nötig, gleichbedeutend einer dickeren Elektrode. Dies führt jedoch zu einer Ungleichmäßigkeit der elektrochemischen Reaktion in Abhängigkeit von der Entfernung zum Stromsampler. Darüber hinaus tritt diese Ungleichmäßigkeit auch in den aktiven Kathodenpartikeln auf, d.h., die Reaktion schwankt mit dem Abstand von der Partikeloberfläche in Richtung Partikelkern. Man beachte, dass kommerzielle Kathodenmaterialien wie LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ und LiMn₂O₄ aus dicht aggregierten submikrometergroßen Partikeln bestehen.

2011 beschrieben Braun und Mitarbeiter eine bikontinuierliche 3D-Kompositelektrode, die in nur 2 min aufgeladen werden konnte. Die Struktur beinhaltet effiziente und schnelle Leitungspfade für den Ionen- und Elektronentrans-

port sowie sehr kurze Festkörperdiffusionslängen (Abbildung 2c,d).^[7] In ähnlicher Weise berichteten wir über die Anwendung von Kohlenstoff-ummantelten einkristallinen LiMn₂O₄-Nanopartikelclustern als Kathodenmaterial für LIBs. Diese Cluster wurden zum Aufbau dreidimensionaler Elektronen- und Ionenleitungspfade in dicht gepackten Sekundärpartikeln verwendet (Abbildung 2e).^[8] Das Material konnte in 24 bzw. 50 s bei 100 bzw. 60 C konstanter Laderate auf 60% bzw. 84% der Kapazität 1 C geladen werden. Das Material hat eine gravimetrische Energiedichte von 300 Wh kg⁻¹ an aktivem Material (kg_{am}) und liefert eine Leistung von 45 kW kg_{am}⁻¹ sowie eine volumetrische Energie von 440 Wh pro Liter Elektrode (L_e) entsprechend einer Leistung von 68 kW L_e⁻¹.

Zusammengefasst stellt die Realisierung schneller Aufladeraten bei gleichbleibend hoher Energiedichte eine vorrangige technische Herausforderung im Bereich wiederaufladbarer Batterien für Anwendungen in der mobilen Elektronik und für Elektrofahrzeuge dar. Ein vielversprechender Ansatz in diese Richtung sind Elektrodenarchitekturen mit schnellen dreidimensionalen Elektronen- und Ionenleitungs-pfaden sowie die gezielte Justierung der Morphologie des aktiven Elektrodenmaterials.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9452–9455
Angew. Chem. **2015**, *127*, 9585–9588

[1] a) M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Science* **2013**, *341*, 1502–1505; b) M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K. A. Persson, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 964–974.

- [2] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [3] M. C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D. Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B. J. Hwang, H. Dai, *Nature* **2015**, *517*, 553.
- [4] P. R. Gifford, J. B. Palmisano, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 650–654.
- [5] a) N. S. Hudak, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5203–5215; b) N. Jayaprakash, S. K. Das, L. A. Archer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12610–12612.
- [6] K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 783–785.
- [7] H. Zhang, X. Yu, P. V. Braun, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 277–281.
- [8] S. Lee, Y. Cho, H. K. Song, K. T. Lee, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8748–8752; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8878–8882.

Eingegangen am 17. Mai 2015
Online veröffentlicht am 16. Juli 2015