Die Energiedichte von Batterien zu steigern, um möglichst viel Energie pro Volumen und Batteriegewicht transportieren zu können, steht im Zentrum der Entwicklungsaufgaben für die Elektromobilität. Die Autorin und die Autoren arbeiten am Center for Nanointegration, CeNIDE innerhalb des NanoEnergieTechnikZentrums, NETZ an der Entwicklung solcher Hochleistungsbatterien und wagen in diesem Artikel einen Blick in die Zukunft.

Steigerung der Energiedichte

Nanomaterialien für Hochleistungs-Batterien

Von Hartmut Wiggers, Christof Schulz und Marion Franke

Elektrizität ist eine ideale Energieform, da sie schnell und gezielt in alle möglichen Nutzformen umgewandelt werden kann. Elektrische Geräte sind daher aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Bei der Nutzung von Elektrizität innerhalb der bestehenden Infrastruktur müssen allerdings Erzeugung und Verbrauch ausgewogen sein und die hierfür notwendige Speicherung im großen Maßstab ist herausfordernd. In elektrischen Netzen geschieht das konventionell durch Kraftwerkskapazitäten, die an den Lastverlauf angepasst werden können. Darüber hinaus existieren Speicherkapazitäten in Form von Pumpspeichern und Druckluftspeichern, mit denen kleinere Variationen im Lastverlauf ausgeglichen werden können. Diese Speicher sind häufig nur mit einer gewissen Verzögerung nutzbar. Bei stark schwankendem Verbrauch oder zeitlich variabler Erzeugung (zum Beispiel Windkraft) ist allerdings eine Pufferung zur schnellen Regelung notwendig und kann beispielsweise über große Batterien erfolgen.

Besonders augenfällig wird der Bedarf an Speicherung elektrischer Energie beim mobilen Einsatz – von der akkugetriebenen Bohrmaschine bis hin zum Automobil. Bereitstellung und Nutzung der elektrischen Energie erfolgen dabei gekoppelt in einem Bauteil. Lange Laufzeiten beziehungsweise große Reichweiten im Fall des Automobils bei kleinem Gewicht des Energiespeichers stehen dabei ganz oben auf der Wunschliste.

Während bei den zuvor genannten stationären Anwendungen Volumen und Masse des Speichers vergleichsweise unbedeutend sind, spielt im mobilen Einsatz die Elektrizitätsspeicherung mit hoher Energiedichte (also möglichst viel Energie pro Batteriemasse, angegeben in Wattstunde pro Kilogramm, Wh/kg) eine große Rolle. Schließlich muss die Batterie mittransportiert werden und zusätzliches Gewicht senkt den Nutzwert des angetriebenen Fahrzeugs, erhöht aber umgekehrt den Energieaufwand beim Beschleunigen. Wegen des stark schwankenden Energiebedarfs eines Fahrzeugs im dynamischen Betrieb wird von der Batterie zudem eine hohe Leistungsdichte (angegeben in W/kg) erwartet. Sie ist für die schnelle Abrufbarkeit der Energie, zum Beispiel beim Beschleunigen nötig. Die Umkehrung, das heißt die schnelle Aufladung mit möglichst geringen (Wärme-)Verlusten, ist gleichermaßen von Interesse, um lange Stillstandszeiten von Fahrzeugen durch die Aufladung zu minimieren.

Bei allen Energiespeichern mit hoher Energiedichte stellen sich

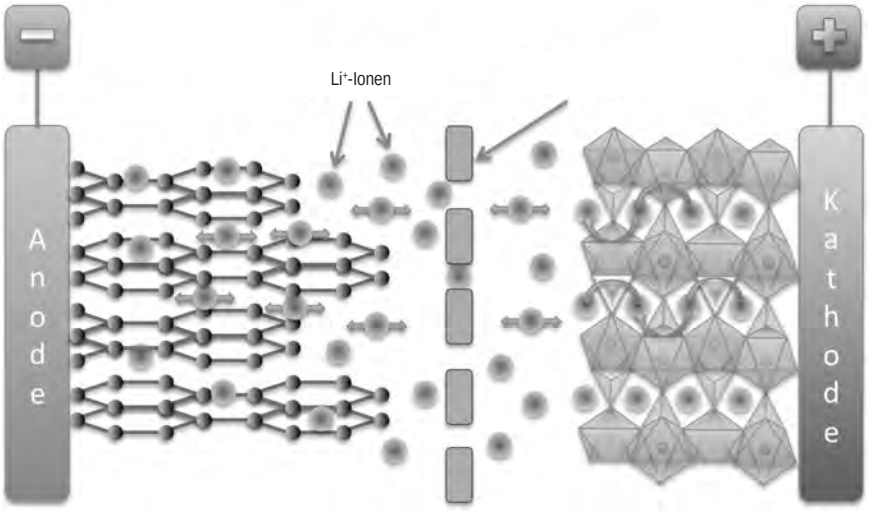
Hartmut Wiggers. Foto: Timo Bobert

darüber hinaus Fragen nach der Betriebssicherheit und der Stabilität bei Unfällen. Schließlich birgt eine hohe Energiedichte auch das Risiko der unerwünschten Freisetzung der Energie. Im Gegensatz zu einem Tank mit Kraftstoff, der mangels Sauerstoff nicht in der Lage ist, den chemisch gespeicherten Energieinhalt unmittelbar freizusetzen, ist in der Batterie notwendigerweise bereits alles „vor Ort". Solche Energiespeicher müssen daher den hohen Sicherheitsanforderungen im Alltagseinsatz Stand halten.

Schließlich sollte insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen die (teure) Batterie eine möglichst lange Lebensdauer haben. Ein weiteres Entwicklungsziel ist daher eine gute Wiederaufladbarkeit bei möglichst geringen Einschränkungen der zuvor diskutierten Eigenschaften und Anforderungen. Gerade in mobilen Anwendungen sind demnach zahlreiche Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen, da Bauteile nicht beliebig groß und schwer werden dürfen ohne einen sicheren Betrieb und eine lange Lebensdauer zu gefährden.

Es ist also offensichtlich, dass die Entwicklung von Batteriematerialien ein äußerst komplexes Feld darstellt aber auch eine interessante „Spielwiese", die noch enormes Verbesserungspotenzial für die Batteriesysteme der Zukunft bietet. Daher widmet sich eine Vielzahl von nationalen wie internationalen Forschungseinrichtungen diesen Fragestellungen, darunter auch das NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) unter Leitung des Center for Nanointegration der Universität Duisburg-Essen (CeNIDE).

Zur Begriffsklärung: Im Deutschen wird traditionell zwischen Batterie und Akkumulator unterschieden. Dabei wird unter Batterie normalerweise ein nicht wiederaufladbarer Speicher verstanden, der Akku erlaubt dagegen das mehrmalige Wiederaufladen. In der englischsprachigen Literatur wird für beides nur der Begriff der Batterie verwendet. Daher setzt sich diese Bezeichnung auch im Deutschen mehr und mehr durch. In diesem Text bezieht sich der Begriff Batterie analog der englischen Nomenklatur (auch) auf die wiederaufladbare Variante.



(1) Prinzip einer Lithium-Ionen-Batterie: Das an der Anode zwischen den Graphit-Schichten eingebaute Lithium (Kreise) wird im Fall der Entladung als Lithium-Ionen (Li^+) unter Abgabe von Elektronen freigesetzt und durch die Membran (Separator) zur Kathode transportiert, so dass außen ein elektrischer Strom abgenommen werden kann.

Die ideale Batterie für mobile Anwendungen

Batterien basieren darauf, dass Strom – also fließende Elektronen – für den Betrieb elektrischer Geräte durch chemische Reaktionen zur Verfügung gestellt wird. Dies geschieht durch so genannte Redox-Reaktionen innerhalb der Batterie. Dabei werden im Fall der Lithium-Ionen-Batterie auf der Anoden-Seite positive geladene Lithium-Ionen (Li^+) freigesetzt und innerhalb der Batterie vom Anoden- zum Kathodenraum transportiert (Abb. 1). Ein direkter Transport von Elektronen innerhalb der Batterie wird durch eine Membran unterbunden. Dieser so genannte Separator erlaubt zwar den Transport der Lithium-Ionen, nicht aber den von Elektronen. Versagt diese Membran, kommt es zum Kurzschluss innerhalb der Batterie.

Durch den Transport der Ionen innerhalb der Batterie baut sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrische Spannung auf, die in einem externen Stromkreis einen Stromfluss verursacht, der seinerseits den gewünschten Effekt (zum Beispiel Antrieb eines Elektromotors) leistet. Batterien sind umso leistungsfähiger, je mehr Elektronen sie pro Zeiteinheit zur Verfügung stellen können (das heißt je höher der Stromfluss) und je höher die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode ist. Während der maximale Stromfluss durch die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse bestimmt wird, korreliert die Anzahl an verfügbaren Elektronen – und damit die gesamte in der Batterie gespeicherte Energie – mit Menge und Speicherdichte der Materialien an Anode und Kathode. Batterien, die pro Volumen und/oder Masse einen hohen Stromfluss liefern können, verfügen über eine hohe Leistungsdichte (Produkt aus Strom und Spannung bezogen auf Volumen beziehungsweise Masse), während solche, die pro Volumen und/oder Masse möglichst viele Elektronen zur Verfügung stellen, eine hohe Energiedichte haben. Beide Größen hängen direkt von der Zellspannung ab. Die Spannungsdifferenz wird durch die chemische Zusammensetzung von Anode und Kathode bestimmt, Materialsysteme mit hohen Werten sind also klar im Vorteil.

Die „ideale Batterie“ für mobile Anwendungen soll vor allem eine maximale Energiedichte aber auch eine hohe Leistungsdichte haben. Ein hoher maximaler Stromfluss erlaubt neben einer hohen Leistungsentnahme auch schnelle Lade- und Entladevorgänge. Die daraus resultierenden Ströme können aber – wegen des Widerstandes beim Transport der Elektronen und Ionen in der Zelle – zu einer Erwärmung und damit zu Verlusten in der Batterie führen. Ein möglichst geringer Innenwiderstand ist daher ebenfalls von Nutzen. Gleichzeitig soll aber die chemisch gespeicherte Energie ausschließlich zum Betrieb eines elektrischen Verbrauchers freigesetzt werden können, eine Selbstentladung der Batterie durch internen Ionen- und Elektronentransport oder gar eine schnelle Freisetzung der chemisch gespeicherten Energie – die zu einer Explosion der Batterie führen könnte – müssen vermieden werden. Schließlich müssen Batterien preisgünstiger werden, damit der großflächige Einsatz für „E-Mobility“ wirtschaftlich attraktiv wird.

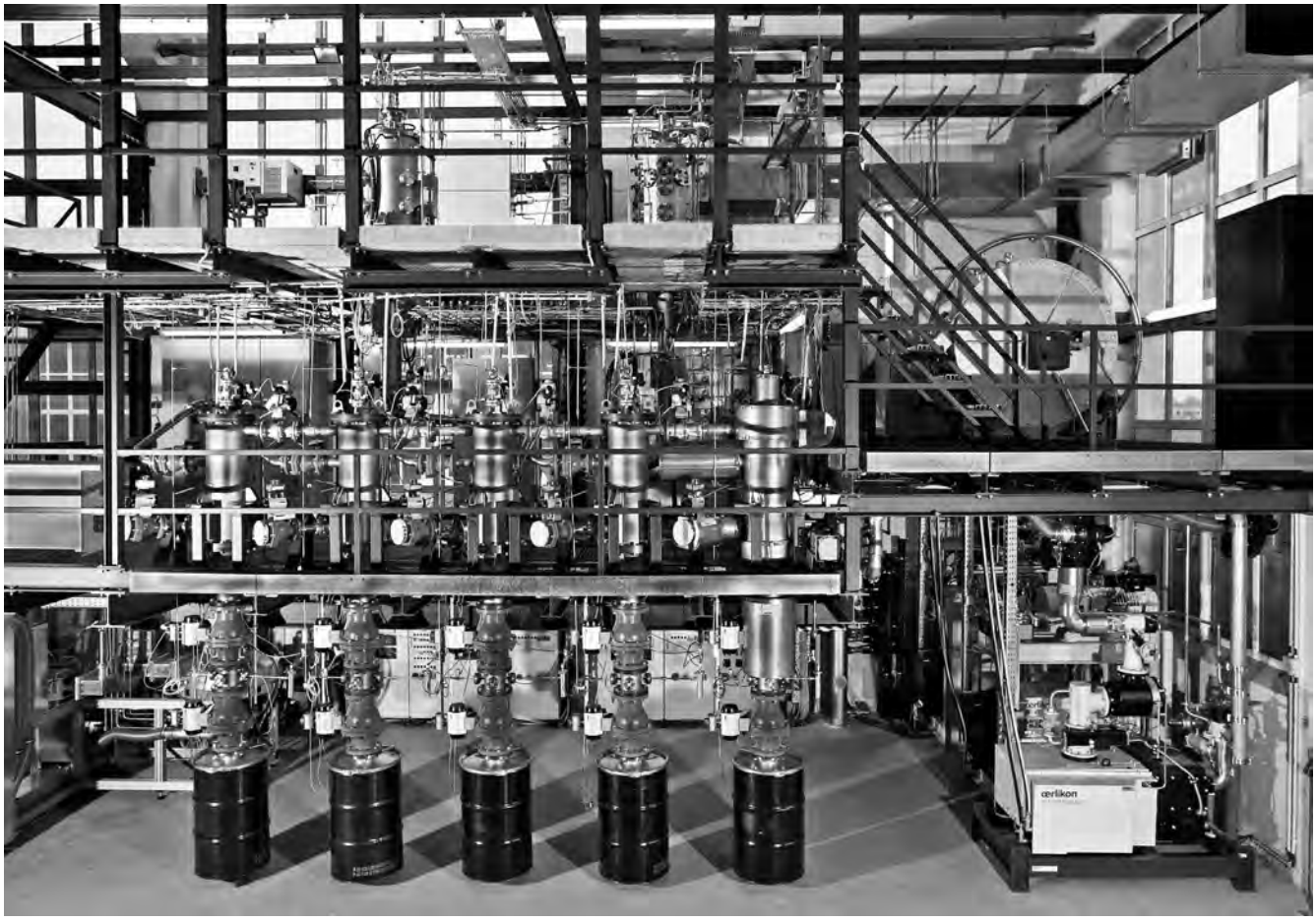
Diese lange Liste an Anforderungen macht deutlich, dass es die „ideale Batterie“ nicht gibt. Es müssen Kompromisslösungen gefunden beziehungsweise systematisch die geeigneten Materialien und Materialkombinationen gesucht werden, die es erlauben, dem Ideal möglichst nahe zu kommen.

Im Bereich mobiler Anwendungen haben sich wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien durchgesetzt. Sie erfüllen viele der genannten Anforderungen. So ist die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode mit ungefähr 3,5 V mehr als doppelt so hoch wie die der klassischen Alkali-Mangan-Batterie mit 1,5 V. Ganz entscheidend mit Blick auf eine hohe Energiedichte sind aber auch das Gewicht der einzelnen Batterie-Komponenten wie Anode, Kathode, Elektrolyt und Gehäuse. Auch hier punktet die Lithium-Ionen-Batterie. Mit dem Lithium-Ion (chemisches Symbol für Lithium: Li) wird das nach Wasserstoff und Helium drittleichteste Element zum internen Transport der Ladung eingesetzt – besser geht es nicht. Die Optimierungsbemühungen zur Verbesserung der Energiedichte von Batterien konzentrieren sich daher besonders auf die Verbesserung von Anode und Kathode bezüglich der Massebezogenen Speicherkapazität sowie auf die Erhöhung der Spannungsdifferenz. Eine Steigerung um „nur“ ein Volt brächte eine Erhöhung der Energiedichte um mehr als 20 Prozent, wobei diese Spannungssteigerung nur durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Kathode erzielt werden kann.

Auf Seiten der Anode ist vor allem die volumenbezogene Erhöhung der Speicherkapazität für Lithium das am intensivsten untersuchte Forschungsgebiet. Metallisches, reines Lithium, das eigentlich ideal wäre, kann aus Gründen der Sicherheit und Stabilität nicht eingesetzt werden. Man weicht daher auf Graphit aus, der Lithium-Atome zahlreich und gefahrlos einlagern (interkalieren) kann. Dabei „passt“ genau ein Atom Lithium auf sechs Atome Kohlenstoff des Graphit-Gitters. Bezogen auf die Masse sinkt damit die Speicherkapazität im Vergleich zu reinen Lithium um einen Faktor 10, was sich damit negativ auf die Speicherdichte auswirkt. Als Ersatz für Graphit sind daher andere Materialien wie Zinn und Silizium in der Diskussion, da sie sehr viel mehr Lithium interkalieren können als Graphit (4,4 Atome Lithium auf ein Atom Zinn (Sn) beziehungsweise Silizium (Si)). Allerdings wird aufgrund des höheren Atomgewichts ein Teil dieses Vorteils wieder zunichte gemacht. Bei Betrachtung der massebezogenen Speicherdichte bleibt aber dennoch ein Netto-Vorteil (im Vergleich zum Graphit ein Faktor 11 beim Si und ein Faktor 3 bei Sn) der, wie wir weiter unten sehen werden, nur durch Einsatz der Nanotechnologie nutzbar gemacht werden kann. Der größte Vorteil liegt darin, dass – bezogen auf das Volumen – die Speicherdichte sogar höher ist als beim reinen Lithium, weil die Lithium-Atome im Silizium und im Zinn dichter gepackt werden als im reinen Element selbst.

Auch auf der Kathodenseite ist die Massenbilanz nicht ideal. Hier müssen Li^+-Ionen eingelagert werden. Die Kathode selbst besteht meist aus schweren Metalloxiden wie Nickel-, Mangan- und Cobaltoxid, die – bezogen auf die Masse der Kathode – nur vergleichsweise wenig Li^+-Ionen aufnehmen können.

Bei der Entwicklung der heutigen Lithium-Ionen Batterien hat die Optimierung dieser Speichermaterialien für Lithium-Atome und -Ionen einen großen Stellenwert. Theoretisch ließe sich eine bezüglich der Speicherdichte optimale Lithium-Batterie aus nur wenigen Materialien aufbauen: metallischem Lithium auf der Anoden- und Lithiumoxid auf der Kathodenseite. Eine solche Lithium-Luft-Batterie hätte den großen Vorteil, dass im geladenen Zustand ein wesentlicher Reaktionspartner, der Sauerstoff, nicht mittransportiert werden müsste, da er erst nach und nach aus der Luft aufgenommen wird. Solche Metall-Luft Konzepte sind seit langem in Zink-Luft Batterien realisiert, wie sie jährlich zu Hunderten von Millionen in Hörgeräten eingesetzt werden. Entscheidender Nachteil: Sie sind bisher nicht wiederaufladbar. Dieses wird auch noch lange eine der wesentlichen Herausforderungen für Metall-Luft-Batterien sein. Auch die Tatsache, dass die Aufnahme des Reaktionspartners Sauerstoff aus der Luft ein verhältnismäßig langsamer Vorgang ist (verbunden mit geringen Leistungsdichten) und – einmal angelaufen – nur schwer anzuhalten ist, schränkt die Anwendungsfelder bisher ein. Bis hier erhebliche Fortschritte absehbar sind, werden vor allem die Verbesserungen an Anode, Kathode und Elektrolyt die Energie- und Leistungsdichte heutiger Lithium-Ionen-Batterien erhöhen.



(2) Syntheseanlagen am Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) zur Herstellung von Nanomaterialien und Nanokompositen über Gasphasenprozesse.
Foto: IUTA

Viele Forschergruppen verfolgen Ansätze zur Mikro- und Nano-Strukturierung der Elektroden von Batterien, um bisher ungenutztes Potenzial verfügbar zu machen. Ein wesentliches Ziel ist die Nutzung von äußerst homogen miteinander vermischten Stoffen, so genannten Kompositmaterialien, sowohl an der Anode als auch an der Kathode. Diese bestehen aus einem häufig nur schlecht leitfähigen aber elektrochemisch aktiven Material (wie Nickel- oder Cobaltoxid) und einem gut leitfähigen aber elektrochemisch weitestgehend inaktiven Material (wie Kohlenstoff). Werden lediglich die reinen elektrochemisch aktiven Komponenten verwendet, so lassen sich nur äußerst geringe Schichtdicken von Anode und Kathode realisieren. Erst eine innige mechanische und elektrische Verbindung von Aktivkomponente und elektrischem Leiter ist geeignet, den eigentlichen elektrisch aktiven Werkstoff in Form von einigen hundert Mikrometer dicken Schichten reversibel zu nutzen und somit die notwendige Anzahl an Lade- und Endladezyklen zu gewährleisten. Darüber hinaus wird die Leistungsdichte von Batterien ganz maßgeblich von der innerhalb der Batterie zur Verfügung stehenden reaktiven Oberfläche bestimmt. Auch hier bietet die Nanostrukturierung auf Grund der enormen Zunahme des Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses enorme Vorteile.

Batteriematerialien sind somit ein Paradebeispiel für die Potenziale, die die Nanotechnologie im Bereich der Energietechnik in sich birgt. Die Verbindung von Nanowissenschaften und Energietechnik beruht auf einem fundamentalen Zusammenhang: Energieumsetzung findet in vielen technisch relevanten Prozessen an Grenz- und Oberflächen statt und lässt sich daher in hohem Maß von Strukturen auf der Nanometerskala beeinflussen. In der Vergangenheit wurden zahlreiche innovative und aussichtsreiche Konzepte im Bereich der Speicherung von Energie, der Katalyse und der Interaktion von Materie mit Licht nachgewiesen. Bisher bleibt deren wirtschaftliche Verwertung aber weit hinter den Erwartungen zurück. Grund dafür ist eine eklatante Technologielücke im Bereich der Herstellung und Verarbeitung hochspezifischer Nanomaterialien in ausreichenden Mengen. Folglich können verfahrenstechnische Schritte bis hin zum Produkt nicht erprobt und entwickelt werden und die Eignung für den Einsatz in der Serienanwendung bleibt unbekannt. Das Risiko der Umsetzung in technische Produkte ist demzufolge noch unkalkulierbar.

Das NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) des Center for Nanointegration der Universität Duisburg-Essen (CeNIDE) stellt sich dieser Aufgabe. Es schafft die erforderliche interdisziplinäre Technologieplattform, um maßgeschneiderte Materialien für energietechnische Anwendungen bereitzustellen und diese in skalierbaren verfahrenstechnischen Prozessen zu nutzen. Das Konzept von NETZ basiert auf der langjährigen Erfahrung der beteiligten CeNIDE Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, Nanomaterialien aus der Gasphase zu synthetisieren, zu charakterisieren und ihre spezifischen Eigenschaften gezielt einzustellen. In den letzten Jahren wurde in Duisburg ein einzigartiges Anlagencluster zur Nanopartikelsynthese im Technikumsmaßstab realisiert (Abb. 2). Auf Basis der erzeugten Materialien ergibt sich im vorwettbewerblichen Bereich nun erstmals die Möglichkeit, Prozessschritte für die Anbindung der Nanomaterialien an die „makroskopische Welt" zu entwickeln, zu optimieren und bereit zu stellen. Die Arbeiten von NETZ im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Batteriematerialien werden im Folgenden erläutert.

Stand der Technik

Wiederaufladbare Batteriesysteme mit höheren Kapazitäten, wie sie für den Bereich der Elektro-Mobilität erforderlich sind, werden seit Jahrzehnten in nennenswerten Stückzahlen vor allem dort eingesetzt, wo es keine Alternative zur elektrischen Energiespeicherung gibt, beispielsweise für die elektrischen Verbraucher in Kraftfahrzeugen, Notstromsystemen, Gabelstaplern und Rollstühlen. Dieser Bereich wird seit Jahrzehnten im Wesentlichen von Blei-Säure-Batterien dominiert. Sie sind äußerst zuverlässig, robust und kostengünstig, für den mobilen Bereich allerdings nur eingeschränkt geeignet. Das am meisten verkaufte Hybrid-Fahrzeug, der Toyota Prius, wird beispielsweise aufgrund der höheren Energie- und Leistungsdichte nicht mit den schweren Blei-Säure-Batterien sondern mit Nickel-Metall-Hydrid-(NiMH)-Batterien betrieben. Sie haben auch deutliche Vorteile im Vergleich zu den leistungsschwächeren und inzwischen vom Markt genommenen Nickel-Cadmium-(NiCd)-Batterien. Mit maximal 80 Wh/kg (Wattstunden pro Kilogramm) verfügen sie etwa über die gleiche Energiedichte wie nichtwiederaufladbare alkalische Batterien. Wie die Blei-Säure-Batterien kann man inzwischen auch bei den Nickel-Metallhydrid-Batterien von einer ausgereiften Technik sprechen, die jedoch bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit nur noch wenig Verbesserungspotenzial birgt. In allen der drei bisher genannten Batteriesysteme ist allerdings eine mehr oder weniger starke Selbstentladung zu beobachten, die durch chemische Reaktionen in der Batterie selbst hervorgerufen werden. Dieser Effekt ist bei den Lithium-basierten Batterien nahezu nicht vorhanden.

Lithium-Ionen-Batterien gehen bezüglich ihrer Energie- und Leistungsdichte deutlich noch über das hinaus, was heutige NiMH-Batterien leisten können und ihr Potenzial ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Aktuelle, kommerziell verfügbare Batterien verfügen über Speicherdichten von 135 Wh/kg, was sich mit NiMH-Batterien nach heutigem Wissen nicht erreichen lassen wird. Sony hat mit einer Lithium-Ionen-Batterie auf Basis eines Kohlenstoff/Zinn/Cobalt-Kompositmaterials für die Anode gezeigt, dass eine weitere Steigerung der Speicherdichte um 20 Prozent realisierbar ist. Aber selbst diese höhere Speicherdichte wird nicht ausreichen, reine Elektrofahrzeuge mit einer Reichweite von einigen hundert Kilometern bei tolerierbaren Batteriegrößen anzutreiben.

Möglichkeiten der Nanotechnologie

Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien – wie auch viele andere Batteriesysteme – arbeiten wie bereits oben gezeigt nach dem Prinzip, dass beim Laden und Entladen Ionen beziehungsweise Atome an der Anode und an der Kathode einbeziehungsweise ausgelagert werden. Diese Vorgänge erzeugen – trotz der Tatsache, dass Lithium-Ionen sehr klein sind – bei vollständiger Ladung oder Entladung mechanische Spannungen in den Strukturen der Elektrodenmaterialien, die mit der Zeit zu einer fortschreitenden Zerstörung und somit zu einer abnehmenden Speicherkapazität führt. Durch die Verwendung nanostrukturierter Elektrodenmaterialien gelingt es, diese Spannungen deutlich zu reduzieren, da Nanokristallite auf Grund ihrer Kleinheit sehr viel schadenstoleranter sind als Mikrokristalle, bei denen die mechanischen Spannungen nur durch Zerstörung, das heißt Brüche innerhalb der Kristalle und Amorphisierung (das ist die schrittweise Zerstörung des geordneten Kristallgitters) abgebaut werden können. Ziel muss es daher sein, nanostrukturierte Elektrodenmaterialien so zu entwickeln, dass sie auch beim langfristigen Einsatz optimale Leistung bieten.

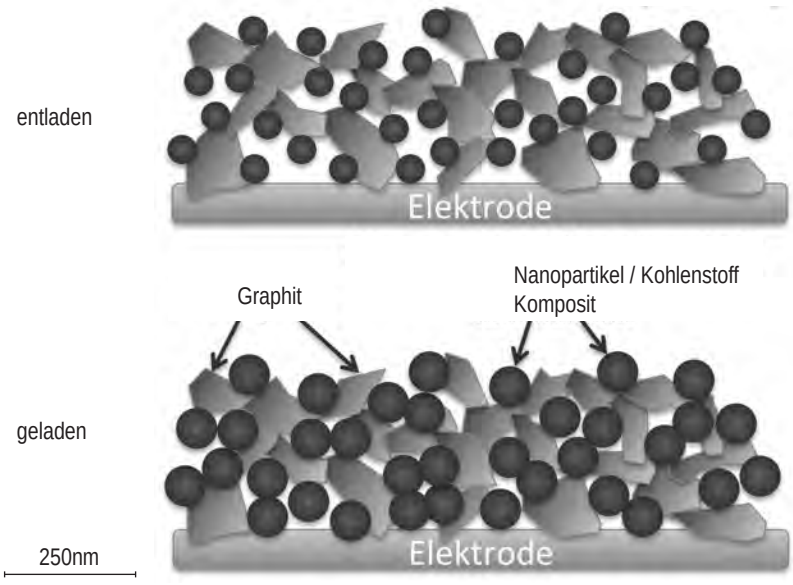
Für Hochstrombatterien, das heißt Batterien mit hoher Leistungsdichte für Spitzenleistungen und Schnellladefähigkeit, ist es darüber hinaus zwingend erforderlich, dass es eine große Austauschfläche zwischen dem Stromableiter, dem für den Ionentransport erforderlichen Elektrolyten und dem funktionalen Elektrodenmaterial gibt. Diese lässt sich nur durch eine dreidimensionale Strukturierung der Elektroden erreichen. Dabei spielen die Strukturgrößen des funktionalen Elektrodenmaterials eine ganz wesentliche Rolle: Je kleiner sie werden, desto größer ist die zur Verfügung stehende Oberfläche und desto mehr Transport elektrochemisch aktiver Spezies ist pro Zeit und Batterievolumen möglich.

Somit ergibt sich aus diesen beiden Zielvorgaben das Anforderungsprofil an zukünftige, in ihrer Leistungsfähigkeit und Energie-

dichte verbesserte Elektrodenmaterialien: In einem mit den Metall-Elektroden verbundenen und elektrisch leitfähigen, dreidimensionalen Netzwerk müssen die aktiven Elektrodenkomponenten mechanisch und elektrisch eingebunden werden. Das sowohl aus elektrochemischen Stabilitäts- als auch aus Kostengründen präferierte Material für ein elektrisch durchkontaktiertes (perkolierendes) Netzwerk für die gute elektrische Anbindung der Aktivkomponenten ist Kohlenstoff in Form von Graphit oder Ruß. Geeignete Kompositmaterialien bestehen daher aus einer nanostrukturierten Mischung des aktiven Materials und einer hochleitfähigen Kohlenstoff-Matrix.

Bezüglich einer geeigneten Nanostrukturierung werden viele Synthesewege verfolgt, die auf Mahlprozessen einer Mischung von zwei oder mehr Feststoffen beruhen. Wenn allerdings eine besonders homogene Verteilung der Materialien auf der Nanometer-Skala erreicht werden soll, sind andere Verfahren häufig besser geeignet.

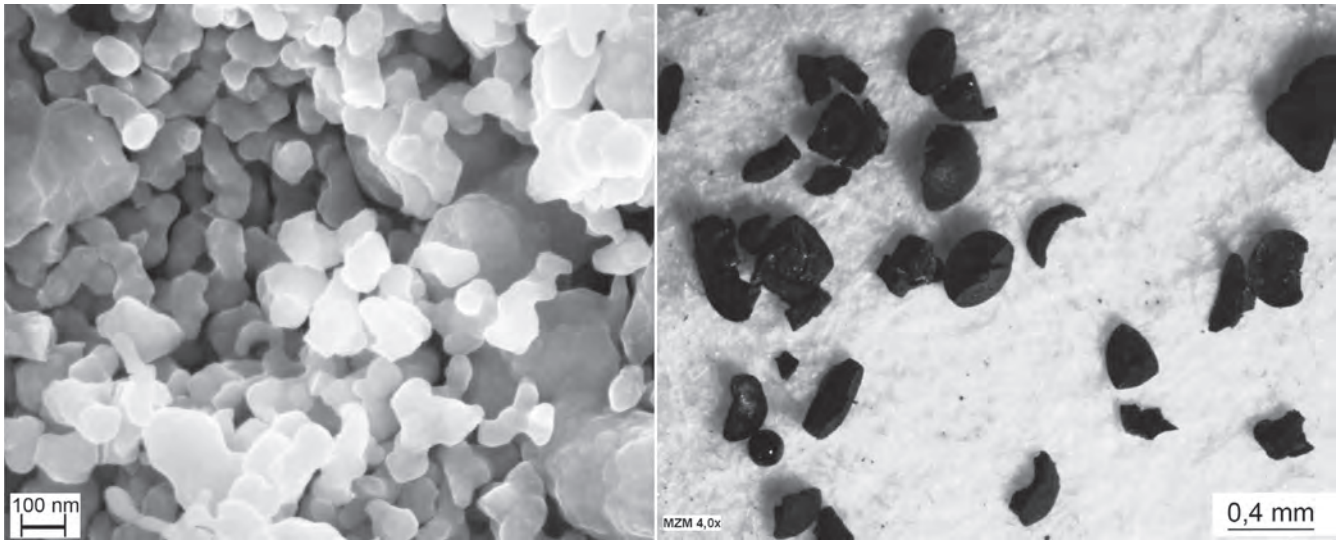
Das Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) verfolgt dabei den innovativen Ansatz, Nanomaterialien und Nano-Komposite in Gasphasenprozessen zu synthetisieren. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, bereits über die Zusammensetzung der Gasmischungen darüber zu entscheiden, wie das fertige Kompositmaterial beschaffen sein soll. So lässt sich über die Konzentration und Anteile von Vorläufersubstanzen nicht nur die chemische Zusammensetzung des Produktes sondern darüber hinaus auch seine Morphologie maßschneidern. Die wesentlichen Methoden für die Gasphasensynthese bilden dabei Heißwand-, Plasma- und Flammenreaktoren. Während die beiden erstgenannten vor allem für die Herstellung von nichtoxidischen Materialien geeignet sind, ist der Flammenreaktor ein seit Jahrzehnten etabliertes Verfahren zur Synthese mikro- und nanoskaliger Metalloxide. Die Strömungsreaktoren bieten nicht nur die Möglichkeit, hochreine Materialien zu erzeugen, sie ermöglichen auch das Hochskalieren von Syntheseapparaten zur erheblichen Steigerung der produzierten Materialmengen. Während spezifische Nanomaterialien in den meisten Labors nur in geringen Mengen verfügbar sind, ist es in Duisburg gelungen, auf Basis eines detaillierten Verständnisses der Bildungsbedingungen Anlagen im Pilotmaßstab zu konstruieren, die nun in Kooperation mit dem Institut für Energie und Umwelttechnik, IUTA, betrieben werden. Darüber hinaus werden innerhalb des NETZ Projektes die Materialien weiter verarbeitet und verfahrenstechnische Lösungen zum Einarbeiten in organische Matrizen erstellt. Die resultierenden anorganisch-organischen Hybridmaterialien werden dann für den Einsatz in Batterien vorbereitet.



(3) Anode einer Lithium-Ionen-Batterie mit einem porösen, nanoskaligen Silizium/Kohlenstoff Kompositmaterial (oben: entladender Zustand, unten: geladener Zustand mit eingelagertem Lithium und entsprechender Volumenvergrößerung).

Anoden

In Lithium-Ionen-Batterien dient die Anode beim Ladevorgang zur Aufnahme des elementaren Lithiums, wobei dieses von der Anode ein Elektron aufnimmt. Stand der Technik sind Graphit-Elektroden, die das Lithium interkalieren (das heißt Lithium wird in die Lücken des Kristallgitters von Graphit eingebaut). Dabei werden für die Speicherung eines Li-Atoms sechs Kohlenstoff-Atome benötigt und die daraus resultierende Speicherkapazität beträgt 370 mAh (Milliamperestunden) pro Gramm Kohlenstoff. Es gibt jedoch eine ganze Reihe vielversprechender Materialien mit deutlich höheren Speicherkapazitäten. Vor allem die Elemente Silizium, Germanium und Zinn können sehr viel mehr Lithium interkalieren als Graphit, nämlich 4,4 Li-Atome pro Atom. Setzt man dies ins Verhältnis zum Gewicht des speichernden Materials, so ergibt sich für das leichteste der Elemente, Silizium, eine Speicherkapazität von 4200 mAh pro Gramm – also etwa zehnmal mehr als im Falle des Kohlenstoffs. Während jedoch beim Graphit durch die Einlagerung von Lithium nur eine geringe Volumenänderung von etwa neun Prozent beobachtet wird, beträgt diese beim Silizium mehr als 300 Prozent. Die Amorphisierung des Siliziums durch mechanische Zerstörung des Materials ist daher unvermeidlich. Dies



(4) Nanokristallines Silizium-Pulver (links) und daraus hergestelltes Si/C Kompositmaterial mit ungefähr 40 Prozent Silizium (rechts).

führt bei grobkörnigem, mikrokristallinem Material zum Verlust der elektrischen Leitfähigkeit und somit innerhalb weniger Lade- und Entladezyklen zum Zusammenbruch der Speicherkapazität. Trotz alledem wird dem Einsatz von Silizium in Lithium-Ionen-Batterien das größte Potenzial vorhergesagt, da es neben dem Vorteil der hohen Speicherfähigkeit nahezu unbegrenzt verfügbar und ungiftig ist. Auch die Kosten sind im Vergleich zu nahezu jedem Alternativ-Material deutlich geringer.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass nanopartikuläres Silizium in Lithium-Ionen-Batterien deutlich stabiler ist als vergleichbares Bulk-Silizium, weil Nanoskaligkeit, Porosität und kurze Transportwege für das Lithium dazu führen, dass die elektrische Anbindung an ein leitfähiges Matrixmaterial sehr viel besser gewährleistet werden kann. Trotzdem ist auch die Qualität von reinem Nano-Silizium nicht ausreichend, um mehrere hundert oder tausend Lade- und Entladezyklen unbeschadet zu überstehen. Eines der größten Probleme ist dabei die dauerhafte elektrische Anbindung des Nano-Siliziums an die leitfähige Matrix. Eine homogene und elektrisch perkolierende Matrix aus einem stabilen Material wie Kohlenstoff sollte daher geeignet sein, die Langzeitstabilität deutlich zu verbessern. Diesem Ansatz folgend werden in NETZ Kompositmaterialien erforscht, die die oben skizzierten Eigenschaften vereinen sollen – gute elektrische Leitfähigkeit, hohe Speicherdichte und Langzeitstabilität (Abb. 3).

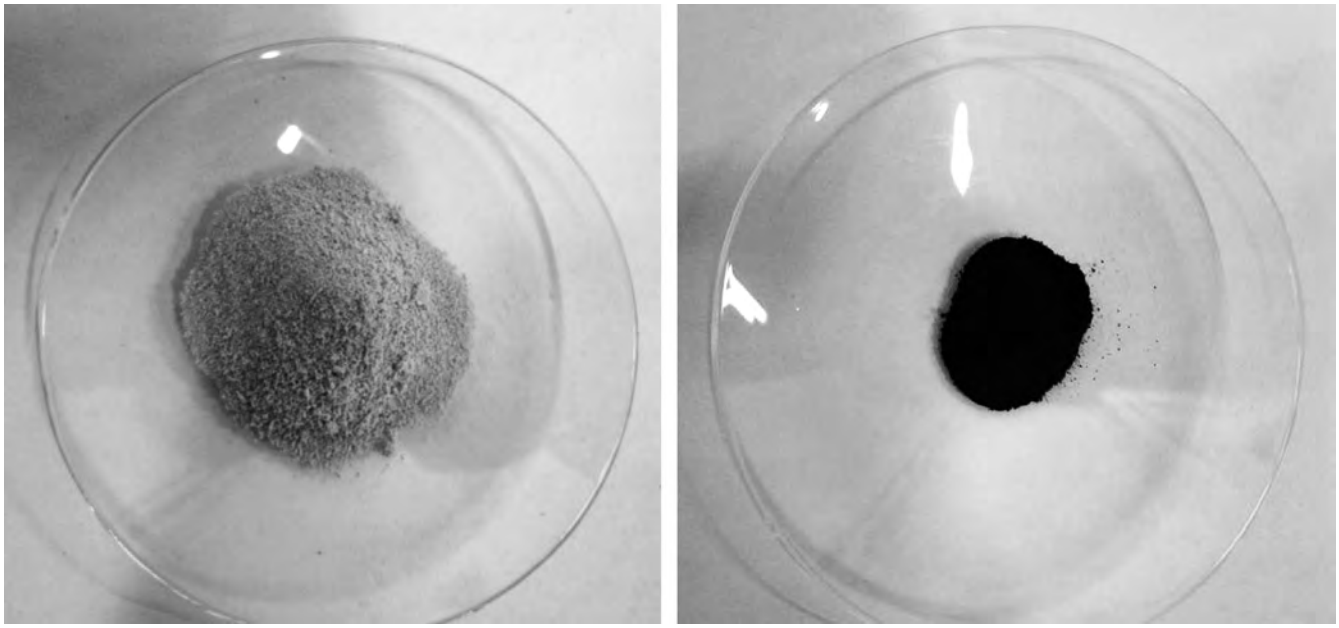
Am IVG besteht eine jahrelange Expertise in der Synthese von sowohl sphärischen, einkristallinen Silizium-Partikeln mit Durchmessern von einigen wenigen bis zu einigen zehn Nanometern als auch von polykristallinen Silizium-Aggregaten mit einigen hundert Nanometern Strukturgröße. Alle Materialien sind nanokristallin und daher grundsätzlich für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien gut geeignet. Die Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoff/Silizium Komposit-Materialien wird im Rahmen von NETZ über Einschritt- und Zweischritt-Verfahren untersucht. Das Einschritt-Verfahren erzeugt dabei bereits in der Gasphase ein Komposit-Material aus Silizium und Kohlenstoff, indem neben dem gasförmigen Monosilan als Ausgangsstoff ein ebenfalls gasförmiger Kohlenwasserstoff zugemischt wird, der im Verlauf der Synthese zu Kohlenstoff pyrolysiert (verkokt) wird. Dabei entsteht ein äußerst homogenes Gemisch aus nanokristallinem Silizium und amorphem Kohlenstoff mit guter elektrischer Leitfähigkeit.

Das Zweischritt-Verfahren trennt die Herstellung des nanoskaligen Siliziums von der des Kompositmaterials. Um auch in diesem Fall eine äußerst homogene Mischung zu erhalten wird nano-Silizium an der Oberfläche so funktionalisiert, dass es sich besonders gut in Styrol dispergieren lässt und dabei so weit deagglomeriert wird, dass sich eine homogene Mischung von Silizium in Styrol erzeugen lässt. Durch anschließende Polymerisation und Pyrolyse des Polystyrols lässt sich eine Kohlenstoff-Matrix mit eingebetteten Silizium-Nanopartikeln erzeugen (Abb. 4).

Kathoden

In den meisten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien besteht die Kathode aus einem redox-aktiven Metalloxid. Dabei werden vor allem die Oxide von Nickel, Cobalt und Mangan eingesetzt, sowohl einzeln als auch in verschiedenen Mischungen. Da die elektrische Leitfähigkeit von Metalloxiden gering ist, wird Kohlenstoff zur Leitfähigkeitsverbesserung eingesetzt, um den Innenwiderstand und somit die Verluste innerhalb der Batterie zu reduzieren. Mit Blick auf Hochstromanwendungen werden auch hier wie im Fall der Anodenmaterialien homogenere Mischungen von Aktivkomponente

Christof Schulz. Foto: Timo Bobert



(5) Links: Eisenphosphat mit kleiner Partikelgröße, hergestellt über Flammensynthese; rechts: daraus hergestelltes Kohlenstoff/$LiFePO_4$ Kompositmaterial.

und Kohlenstoff auf der Nanoskala erforderlich sein.

Die Flammensynthese als kontinuierlicher Herstellungsprozess ist dabei prädestiniert, kostengünstige Materialien mit kleiner Partikelgröße und großer Oberfläche herzustellen. Vor allem der zukünftig vermehrt zu erwartende Einsatz von Phosphaten der Elemente Eisen, Mangan, Cobalt und Nickel kann von der Gasphasensynthese sowohl bezüglich der Einstellbarkeit von Partikelgröße und Morphologie als auch bezüglich der Einstellung der chemischen Zusammensetzung profitieren. Eisen- und Manganphosphat sind dabei vor allem bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit von hohem Interesse, während die drei letzteren geeignet sind, die Spannung der Li-Ionen-Batterie von aktuell etwa 3,5 V um mehr als ein Volt zu erhöhen. In NETZ wird daher untersucht, inwieweit sich auch kohlenstoffhaltige Lithium-Metall-Phosphate durch Ein- oder Zweischritt-Synthesen in hoher Qualität herstellen lassen.

So sind Zweischritt-Synthesen bereits erfolgreich für das System Kohlenstoff/$LiFePO_4$ gezeigt worden. Dabei wird über die Flammensynthese zunächst Eisenphosphat mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche hergestellt (etwa 150 m^2/g, das entspricht einer mittleren Partikelgröße von 15 nm), welches anschließend mit einer zuckerhaltigen Lithium-Lösung imprägniert und in einer Festkörper-Reaktion zum Kohlenstoff/$LiFePO_4$ Kompositmaterial pyrolysiert wird (Abb. 5).

Einschritt-Synthesen können über die Synthese der Phosphate in rußenden Flammen erfolgen. Neben der direkten Herstellung eines Ruß/Phosphat-Komposits wird daneben auch die Möglichkeit eröffnet, die chemische Zusammensetzung des Produktes so einzustellen, dass bereits während der Gasphasensynthese die jeweils reduzierte Form des Metall-Atoms erhalten wird und somit direkt das Lithium-Metall-Phosphat produziert werden kann. In den letzten Jahren sind am Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) gerade mit Blick auf die Synthese von reduzierten, unterstöchiometrischen Metalloxiden viele grundlegende Untersuchungen durchgeführt worden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden jetzt genutzt, um die Direktsynthese von Kohlenstoff/Phosphat Kompositmaterialien zu entwickeln.

Ausblick

Noch befinden sich Anoden auf Basis von Silizium in der Entwicklungsphase und vor allem die Frage der Langzeitstabilität ist noch nicht abschließend gelöst. Alternative Materialien wie Magnesium- oder Calcium-Silizide zeigen bisher keine besseren Gebrauchseigenschaften bei deutlich geringerer Speicherfähigkeit. Trotzdem wird an Anodenmaterialien mit deutlich erhöhter Speicherfähigkeit kein Weg vorbeiführen. Mit Blick auf Kosten und Verfügbarkeit werden die heute noch vielfach eingesetzten Kathodenmaterialien auf Basis von Nickel und Cobalt voraussichtlich nicht in großen Stückzahlen den Markt beherrschen können, auch wenn sie hervorragende Langzeitstabilität zeigen. Die Zukunft wird in einer geschickten Kombination aus Lithium-Metall-Oxiden und Lithium-Metall-Phosphaten liegen, die gemeinsam mit einem wahrscheinlich Kohlenstoff-basierten Leitfähigkeitsverbesserer zu nanostrukturierten Kompositmaterialien verarbeitet werden. Insbesondere höhere Spannungen (über 4 V) sind ein äußerst attraktives Forschungsgebiet, vor allem bezüglich der Ent-

Marion Franke. Foto: Timo Bobert

wicklung elektrochemisch stabiler Elektrolytmaterialien.

Während aktuell noch mit Hochdruck an der Verbesserung von Flüssig-Elektrolyt-basierten Lithium-Ionen-Batterien gearbeitet wird, steht die nächste Technologie schon in den Startlöchern: Lithium-Ionen-Batterien mit Festelektrolyten. Diese neue Technik lässt erwarten, dass die Anforderungen an das Temperaturmanagement deutlich weniger anspruchsvoll sind als dies bei den gegenwärtigen Systemen der Fall ist, während die Energiedichte weiter zunehmen wird. Die gute Nachricht für NETZ, das NanoEnergieTechnikZentrum: Auch diese neuen Batterie-Typen werden auf nanostrukturierten Materialien basieren.

Summary

Electricity is a mainstay of today's energy supply and is gaining in importance as it can be easily channeled into several ways of utilization. Electrical energy storage can buffer fluctuating energy supply and use. It is clear that energy storage is also of vital importance for mobile applications from laptops to electric vehicles and an enormous demand for batteries with high storage capacity and power density is predicted. Nanostructuring of materials and the synthesis of nanocomposites are powerful ways to meet the requirements of future storage devices for electrical energy.
The Nano Energy Technology Center (NETZ) under the direction of the Center for Nanointegration (CeNIDE) located at the University Duisburg-Essen addresses the challenging task to improve the properties of today's batteries with a focus on lithium-ion batteries. New nanocomposites and nanostructured materials are being developed, synthesized and tested in electrochemical half-cells and batteries with respect to improving storage capacity and long-term stability. Research at NETZ also covers questions concerning the availability of (raw) materials and sustainability. Examples of materials under development, where the raw materials are abundant and non-toxic, are new silicon/carbon nanocomposites for a multifold increase of the anode capacity and highly nanostructured lithium-iron phosphate for batteries with high power density.
The research and development activities in Duisburg are not only of academic interest; the apparatus required for the synthesis of new materials has been scaled up to pilot-plant scale at the Institute of Energy and Environmental Technology (IUTA), which provides the background to support industrial partners with sufficient materials for testing of processing routes and the integration of nanomaterials into innovative products.

Danksagung

Die Autorin und die Autoren möchten die hervorragenden Forschungsarbeiten von Malin Kummer und NoorAshrina Hamid hervorheben, deren Ergebnisse in diesem Artikel genannt werden. Diese Arbeiten wären nicht möglich ohne großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB445: „Nanopartikel aus der Gasphase") sowie das Land NRW im Rahmen des Ziel-2-Projektes „NanoEnergieTechnikZentrum".

Die Autorin und die Autoren

Hartmut Wiggers studierte von 1983 bis 1989 Chemie an der WWU Münster und der TH Darmstadt mit den Schwerpunkten Festkörperchemie und Elektrochemie. Von 1990 bis 1998 war er wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen. 1993 promovierte Wiggers mit dem Thema „Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von mit Silber-Clustern belegten Antimonaten mittels Impedanzspektroskopie". 1998 wechselte er an die Universität Duisburg und baute den Bereich Nanopartikelsynthese am Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) auf; seit 2001 ist er Leiter der Abteilung Nanopartikelsynthese mit etwa zwölf wissenschaftlichen Mitarbeitern. Hartmut Wiggers war maßgeblich verantwortlich für die Einrichtung und den Aufbau des Bereichs Nano-Energie & Nanopartikelsyntese am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) in Duisburg und ist seit 2009 wissenschaftlicher Berater am IUTA.

Christof Schulz studierte von 1988 bis 1994 Chemie in Karlsruhe, war von 1994 bis 1997 wissenschaftlicher Assistent im Physikalisch-Chemischen Institut (PCI) an der Universität Heidelberg und promovierte 1997 mit dem Thema „Entwicklung und Anwendung eines laserinduzierten Fluoreszenzverfahrens zur quantitativen Bestimmung momentaner Stickoxidverteilungen in Verbrennungsmotoren". Von 1997 bis 2004 leitete er die Abteilung „Laserdiagnostik in Verbrennungsprozessen" am PCI und habilitierte 2002. Währenddessen war Christof Schulz in Form zahlreicher Forschungsaufenthalte von 2000 bis 2002 Visiting Scholar und von 2002 bis 2004 Consulting Associate Professor an der Stanford University. Seit Juli 2004 ist er Leiter des Lehrstuhls am Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen mit etwa 45 wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern. Christof Schulz war von 1991 bis 1994 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes, erhielt 1999 den Freudenberg-Preis der Heidelberger Akademie der Wissenschaften und den 1. Preis des BMW Scientific Award. Er ist Mitglied der Editorial Boards der Zeitschriften Progress in Energy and Combustion Science, Combustion and Flame und Proceedings of the Combustion Institute. Ab 2007 war er stellvertretender Sprecher des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE), 2010 hat er die Position des Sprechers übernommen. Seit 2008 ist er im wissenschaftlichen Direktorium des IUTA und seit 2009 wissenschaftlicher Direktor des NanoEnergieTechnikZentrums (NETZ). Seit 2007 ist er im Vorstand der deutschen Sektion des Combustion Institute. 2008 wurde er ins Fachkollegium „Energieverfahrenstechnik" der DFG gewählt.

Marion E. Franke studierte von 1989 bis 1997 Chemie in Essen. Sie war von 1997 bis 2000 wissenschaftliche Assistentin am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen und von 2000 bis 2002 wissenschaftliche Assistentin am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen. 2002 promovierte Marion Franke mit dem Thema „Impedanzspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zur Wirt/Gast-Wechselwirkung in H-Form Zeolithen". Sie koordinierte von 2002 bis 2005 den RWTH-NanoClub an der RWTH Aachen. Von 2005 bis 2008 war Marion Franke Projektleiterin des MaTEC.net Duisburg, einem Unternehmernetzwerk im Bereich Metallische Werkstoffe bei der Gesellschaft für Wirtschaftsförderung Duisburg mbH. Seit 2006 ist sie Geschäftsführerin von CeNIDE (Center for Nanointegration Duisburg-Essen). Darüber hinaus war Marion Franke zwischen 2004 und 2009 als freie Autorin tätig; beispielsweise für die finanzpark AG, Bad Nauheim („hessen-nanotech NEWS") und den Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim („news from the micro-nano world" in der Fachzeitschrift SMALL).

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub universitäts bibliothek

Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.17185/duepublico/73868
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20210205-105454-8

Alle Rechte vorbehalten.