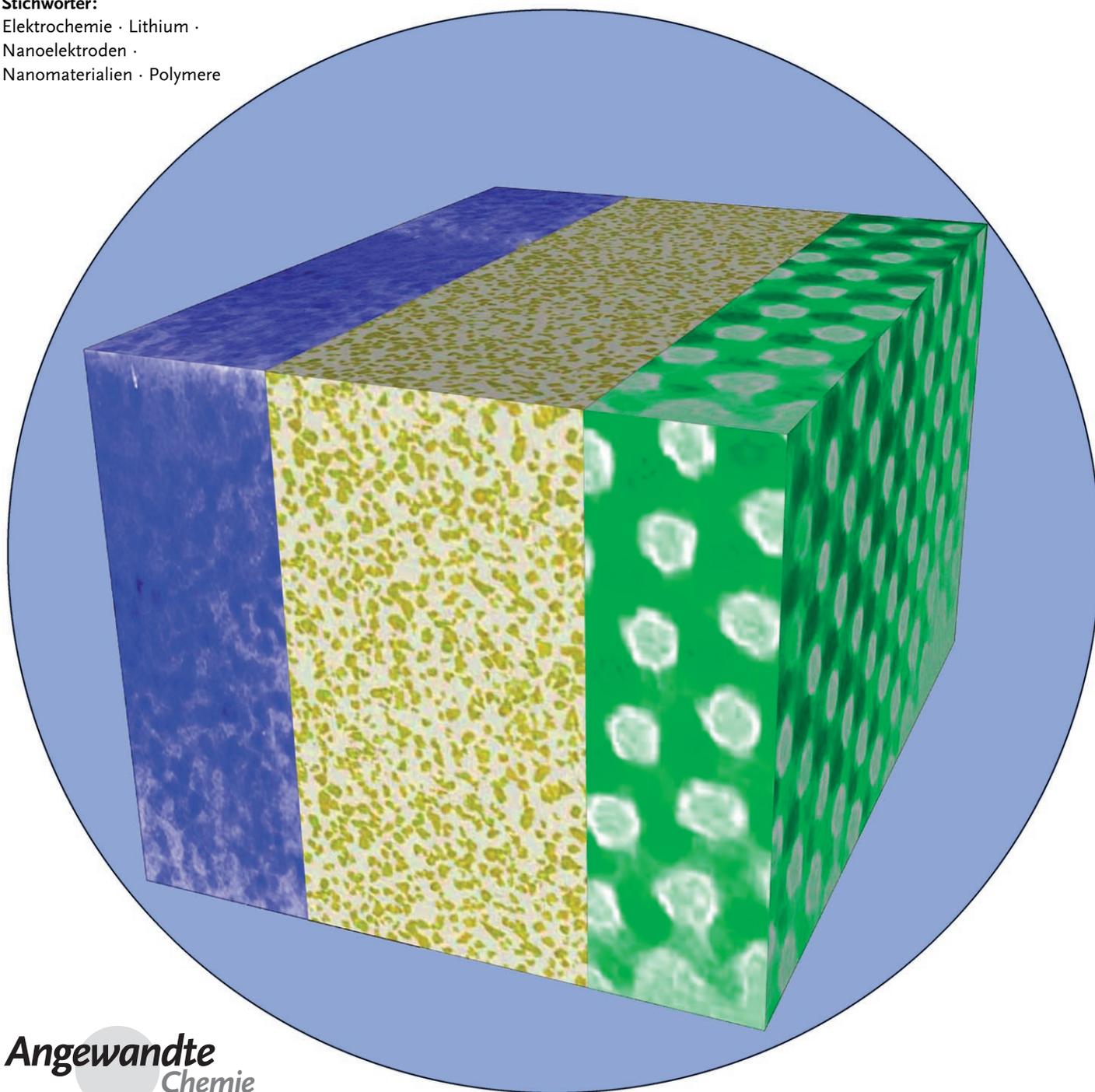


Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien**

Peter G. Bruce, Bruno Scrosati und Jean-Marie Tarascon*

Stichwörter:

Elektrochemie · Lithium ·
Nanoelektroden ·
Nanomaterialien · Polymere



Energiespeicherung ist heute wichtiger denn je. Künftige Generationen von wiederaufladbaren Lithiumbatterien müssen tragbare Elektrogeräte (Mobiltelefone, Laptops etc.) mit Energie versorgen, Elektrizität aus erneuerbaren Energiequellen speichern und neue Hybrid-Automobile mit der nötigen Energie versorgen können. Zur Erhöhung der Energie- und Stromdichte, die für die zukünftigen Herausforderungen bei der Energiespeicherung essenziell ist, muss eine neue (Nano-)Materialchemie entwickelt werden. Wir müssen Wege finden, Nanomaterialien mit neuen Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen als Elektroden und Elektrolyte für Lithiumbatterien zu synthetisieren. In diesem Aufsatz beleuchten wir aktuelle Fortschritte auf dem Gebiet der Nanomaterialien, besonders nanostrukturierter Materialien, für wiederaufladbare Lithiumionenbatterien.

1. Einleitung

Die Speicherung elektrischer Energie wird in diesem Jahrhundert von viel größerer Bedeutung sein als im letzten. Sei es zur Energieversorgung unzähliger mobiler elektronischer Geräte (Mobiltelefone, PDAs, Laptops oder implantierte medizinische Geräte wie künstliche Herzen) oder im Kampf gegen die globale Erwärmung (Fahrzeuge mit elektrischen Hybridantrieben, Speicherung von Wind- oder Sonnenenergie) – der Bedarf, Energie sauber und effizient zu speichern, wird enorm sein. Nanomaterialien spielen dabei eine besondere Rolle.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien haben tragbare elektronische Geräte revolutioniert. Wegen ihrer hohen Energiedichte (sie können bezogen auf Gewicht und Volumen zwei- bis dreimal soviel Energie speichern wie herkömmliche wiederaufladbare Batterien) wurden sie zur dominierenden Energiequelle für Mobiltelefone, Digitalkameras, Laptops usw. Der weltweite Markt für wiederaufladbare Lithiumbatterien wird derzeit auf zehn Milliarden Dollar pro Jahr geschätzt, Tendenz steigend. Wiederaufladbare Lithiumbatterien sind die Technik der Wahl für künftige Hybridantriebe in Fahrzeugen und spielen daher bei der Reduzierung der verkehrsbedingten CO₂-Emissionen eine zentrale Rolle.

Die wiederaufladbare Lithiumbatterie enthält kein Lithiummetall, sondern Lithiumionen und besteht aus einer Graphitelektrode (Anode, negative Elektrode), einem nichtwässrigen flüssigen Elektrolyt und einer Kathode aus schichtförmigem LiCoO₂ (Abbildung 1). Beim Laden werden Li⁺-Ionen aus dem LiCoO₂-Kathodenmaterial entfernt, bewegen sich durch den Elektrolyt und werden schließlich in den Graphitschichten der Anode eingelagert; beim Entladen läuft der umgekehrte Vorgang ab. Die Elektronen fließen dabei natürlich über den externen Stromkreis. Für eine genauere Darstellung verweisen wir auf die Literatur.^[1–3]

Die Elektroden der ersten Generation der Lithiumionenbatterie bestehen aus Pulvern mit Partikelgrößen im Millimeterbereich, und der Elektrolyt ist in den ebenfalls millimetergroßen Poren eines Polypropylenseparator enthalten. Obwohl die Batterie eine hohe Energiedichte auf-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2973
2. Vor- und Nachteile von Nanomaterialien für Lithiumionenbatterien	2974
3. Negative Elektroden	2974
4. Elektrolyte	2980
5. Positive Elektroden	2983
6. 3D-Batterien mit nanostrukturierten Elektroden	2986
7. Superkondensatoren und Brennstoffzellen	2987
8. Zusammenfassung und Ausblick	2987

weist, liefert sie nur eine niedrige Leistung (langsame Ladung/Entladung). Die intrinsische Diffusivität von Li⁺-Ionen im Feststoff (ca. 10⁻⁸ cm²s⁻¹) setzt der Geschwindigkeit von Interkalation und Desinterkalation in das Wirtmaterial

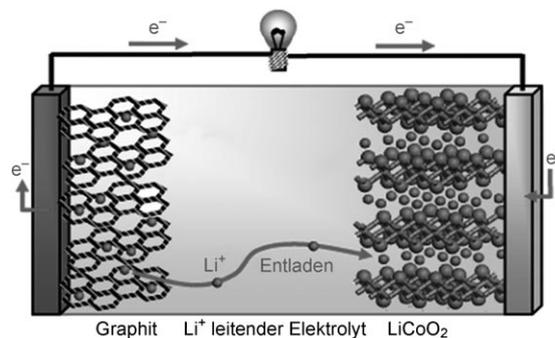


Abbildung 1. Eine Lithiumionenbatterie: negative Elektrode (Graphit) und positive Elektrode (LiCoO₂), getrennt durch einen nichtwässrigen, flüssigen Elektrolyt.

[*] Prof. P. G. Bruce
School of Chemistry
University of St. Andrews
St. Andrews, Fife, KY16 9ST (Großbritannien)
Fax: (+44) 1334-463808
E-Mail: p.g.bruce@st-andrews.ac.uk

Prof. B. Scrosati
Dipartimento di Chimica, Università di Roma
Rom (Italien)

Prof. J.-M. Tarascon
Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides
Université de Picardie
Amiens (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. Aurelie Debart für die Gestaltung des Vortitels.

und damit der Lade-/Entladegeschwindigkeit klare Grenzen, egal welches Wirtmaterial verwendet wird. Eine Erhöhung der Lade-/Entladegeschwindigkeit von Lithiumionenbatterien um mehr als eine Größenordnung ist erforderlich, um den künftigen Anforderungen an Hybridfahrzeuge und saubere Energieversorgung zu begegnen. Nanomaterialien, deren Leistungsvermögen so häufig übertrieben dargestellt wird, können gleichwohl signifikant zur Leistungssteigerung von Lithiumionenbatterien beitragen, da ihre kleinen Abmessungen wesentlich höhere Interkalations-/Desinterkalationsgeschwindigkeiten und damit hohe Leistungen ermöglichen. Dies ist nur eine der Eigenschaften, die durch Verwendung von Nanomaterialien verbessert werden könnten. Nanomaterialien sind aber sicherlich kein Allheilmittel. Die Vor- und Nachteile ihrer Verwendung in Lithiumionenbatterien sind in Abschnitt 2 zusammengefasst, und die folgenden Abschnitte beleuchten die Fortschritte bei der Verwendung von Nanomaterialien (unter Betonung von nanostrukturierten Materialien) als negative Elektroden, Elektrolyte und positive Elektroden in wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien.^[4] Die vorgestellten Beispiele stammen hauptsächlich aus Arbeiten der Autoren.



Peter Bruce ist Chemieprofessor an der University of St. Andrews (Schottland). Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Synthese und Charakterisierung von Materialien (ausgedehnten Netzwerken und Polymeren) mit neuen Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen, besonders Materialien für neue Generationen von Energieumwandlern und Energiespeichern. Er hat zahlreiche Ehrungen und Stipendien erhalten und ist Mitglied der Royal Society.



Bruno Scrosati ist Professor für Elektrochemie an der Universität Rom. Er war Präsident der International Society of Solid State Ionics, der italienischen chemischen Gesellschaft sowie der Electrochemical Society und ist Mitglied der International Society of Electrochemistry. Er trägt den Ehrendokortitel der University of St. Andrews und wurde mit dem XVI. Italgas Prize, Science and Environment, ausgezeichnet. Er ist europäischer Herausgeber des Journal of Power Sources und Kuratoriumsmitglied mehrerer internationaler Zeitschriften.



Jean-Marie Tarascon ist Professor an der Universität der Picardie (Amiens). Er entwickelt Techniken zur Synthese von elektronischen Materialien (Supraleitern, Ferroelektrika, Fluoridgläsern und wiederaufladbaren Batterien) für neuartige elektronische Anwendungen von Feststoffen. Er war maßgeblich an der Entwicklung einer dünnen und flexiblen Kunststoff-Lithiumionenbatterie beteiligt, deren Vermarktung gerade anläuft. Er untersucht neue Konzepte der Lithiumreaktivität und entwirft Elektroden für Lithiumionenbatterien der nächsten Generation. Er ist der Gründer von ALISTORE.

2. Vor- und Nachteile von Nanomaterialien für Lithiumionenbatterien

2.1. Vorteile:

1. Nanomaterialien ermöglichen Elektrodenreaktionen, die nicht mit Materialien möglich sind, die aus mikrometergroßen Teilchen zusammengesetzt sind: z.B. reversible Interkalation von Lithium in mesoporöses β - MnO_2 ohne Zerstörung der Rutilstruktur.^[5]
2. Die kleineren Abmessungen erhöhen die Geschwindigkeit der (Des-)Interkalation von Lithium wegen der kurzen Distanzen für den Transport der Li^+ -Ionen innerhalb der Teilchen beträchtlich. Die charakteristische Zeitkonstante für die Diffusion wird durch $t = L^2/D$ ausgedrückt, wobei L die Diffusionslänge und D die Diffusionskonstante sind. Die Zeit t für die Interkalation nimmt mit dem Quadrat der Partikelgröße ab, wenn man mikrometergroße Partikel gegen nanometergroße Partikel tauscht.^[4]
3. Der Elektronentransport innerhalb der Teilchen wird durch nanometergroße Partikel ebenfalls erhöht, wie bereits für Li^+ -Ionen beschrieben wurde.^[4]
4. Eine große Oberfläche vergrößert die Kontaktfläche für den Elektrolyt und ermöglicht damit einen hohen Fluss von Li^+ -Ionen durch die Grenzfläche.
5. Bei sehr kleinen Teilchen können die chemischen Potentiale der Lithiumionen und Elektronen verändert sein, was zu einer Änderung des Elektrodenpotentials (der Thermodynamik der Reaktion) führt.^[6]
6. Der Zusammensetzungsbereich, in dem feste Lösungen existieren, ist bei Nanopartikeln häufig ausgedehnter, und die Spannung, die mit der Interkalation einhergeht, wird oft besser abgefangen.^[7]

2.2. Nachteile:

1. Die Synthese von Nanopartikeln und das Einstellen ihrer Größe können schwieriger sein.
2. Eine große Kontaktfläche von Elektrolyt und Elektrode könnte zu mehr Nebenreaktionen mit dem Elektrolyt führen und die Aufrechterhaltung von Partikel-Partikel-Kontakten erschweren.
3. Die Dichte des Nanopulvers ist gewöhnlich niedriger als die des entsprechenden Materials aus mikrometergroßen Partikeln. Dies führt bei gleicher Masse zu einer Vergrößerung des Elektrodenvolumens des Materials, sodass die volumetrische Energiedichte kleiner wird.

3. Negative Elektroden

3.1. Nanopartikel

Graphitpulver aus mikrometergroßen Teilchen war viele Jahre das verlässlichste Material für die negativen Elektroden wiederaufladbarer Lithiumbatterien.^[1,2] Bei Verwendung von Graphitnanopartikeln würde die Geschwindigkeit der (Des-)Interkalation von Lithium steigen und so eine Batterie mit höherer Leistung ermöglichen. Lithium wird bei Potentialen von $< 1 \text{ V}$ gegen Li^+/Li in Graphit eingelagert. Bei solch

niedrigen Potentialen wird der Elektrolyt reduziert, begleitet von der Bildung einer passivierenden Schicht (an der Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche) auf der Graphitoberfläche.^[8–10] Eine solche Schicht ist für den Betrieb von Graphitelektroden sogar essenziell, da sie ein Abblättern verhindert. Das Ausmaß der Schichtbildung würde im Fall von Graphitnanopartikeln mit großer Oberfläche zu einem Verbrauch von Überschussladung führen, die damit für die Zelle verloren wäre. Von noch größerer Bedeutung ist die Tatsache, dass das meiste Lithium in Graphit bei Potentialen von < 100 mV gegen Li^+/Li interkaliert wird, sodass sich bei nicht sorgfältiger Kontrolle des Ladeprozesses Lithium auf der Graphitoberfläche abscheiden könnte. Die Abscheidung von hochreaktivem Lithium wäre bereits für mikrometergroße Partikel ein ernstes Problem, könnte sich aber bei nanometergroßen Partikeln sogar katastrophal auswirken und zu einem ernstesten Sicherheitsrisiko führen. Kurz gesagt ist die Erhöhung der Lade-/Entladegeschwindigkeit bei Lithiumbatterien unter Verwendung von Graphit-Nanopartikeln keineswegs unproblematisch.

3.2. Nanoröhren und -drähte

Angesichts der Bedeutung von C_{60} und Kohlenstoff-Nanoröhren ist es angebracht, zunächst die Eignung der letztgenannten als negative Elektroden in Lithiumbatterien anzusprechen. Mehrere Untersuchungen wurden mit diesen Materialien als Elektroden durchgeführt.^[11,12] Zwar ist die Interkalation von Lithium möglich, und Kohlenstoff-Nanoröhren weisen die doppelte Lithiumspeicherkapazität von Graphit auf, es gibt aber ähnliche Probleme in Bezug auf die Bildung von Oberflächenschichten und die allgemeine Sicherheit. Kohlenstoff-Nanoröhren scheinen daher keinen Weg zu besseren Elektroden zu bieten. Gesucht werden Alternativen für Graphit, die kostengünstig und wenig giftig sind sowie einen inhärenten Schutz vor der Ablagerung von Lithium aufweisen; ebenso müssen sie sich in Form von Nanomaterialien herstellen lassen, die hohe (Des-)Interkalationsgeschwindigkeiten für Lithium gewährleisten. Dabei konzentriert sich das Interesse seit neuestem auf Titanoxide. Der Defekt-Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$) ist ein Wirt für Lithium, dessen Zusammensetzung $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ von $0 < x < 3$ variiert (Abbildung 2).^[13,14] Die Interkalation lässt sich bei einem Potential von ca. 1.5 V gegen Li^+/Li durchführen, wodurch die Ablagerung von Lithium verringert wird; damit ist das Material deutlich sicherer als Graphit. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist ungiftig und liefert in Nanopartikelform hohe Geschwindigkeiten für die (Des-)Interkalation von Lithium, da die Diffusionswege in den Nanopartikeln sehr kurz sind.^[13,14] Wegen dieser Vorteile wurden prototypische Lithiumbatterien mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Nanopartikeln anstelle von Graphit hergestellt (Abbildung 3).^[15] Allerdings ist die Lithiumspeicherkapazität mit 150 mA h g^{-1} nur halb so groß wie die von Graphit (300 mA h g^{-1}). Dies führt in Kombination mit der reduzierten Zellspannung (wegen des höheren Potentials der negativen Elektrode; 0–1.5 V) zu einer niedrigeren Energiedichte.

Nanoröhren und Nanodrähte, die aus dem fünften Polymorph von Titandioxid, TiO_2 -(B), bestehen, weisen ebenfalls

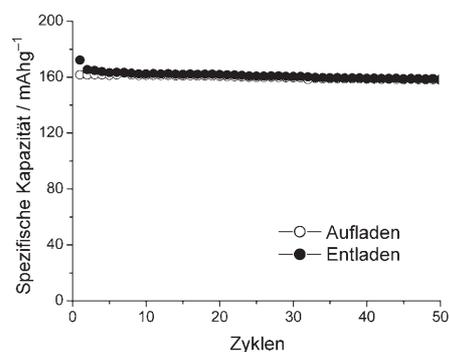


Abbildung 2. Änderung der Ladung (Lithium), die in einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Interkalationselektrode bei der Interkalation/Desinterkalation bei einer Geschwindigkeit von $C/5$ (d. h.: Laden/Entladen der Zellkapazität C binnen 5 h) gespeichert wird.

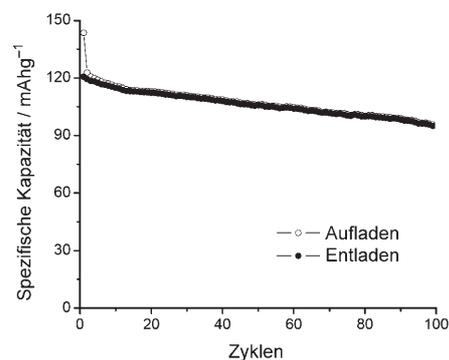


Abbildung 3. Zyklen aus Ladung und Entladung einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{GPE}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Lithiumionen-Polymerbatterie. GPE: LiPF_6 -PC-EC-PVdF-Gelelektrolyt; PC = Propylencarbonat, EC = Ethylencarbonat, PVdF = Poly(vinylidenfluorid). Raumtemperatur. Lade- und Entladegeschwindigkeit: $C/5$.

die Vorteile von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auf (geringe Kosten, geringe Toxizität, hohe Sicherheit und hohes Elektrodenpotential, das die Ablagerung von Lithium verhindert). Mit ihnen kann darüber hinaus die speicherbare Lithiummenge von 150 mA h g^{-1} auf 300 mA h g^{-1} erhöht und mit ähnlichen Geschwindigkeiten wie bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verfügbar gemacht werden.^[16–18]

Die Kristallstruktur von TiO_2 -(B) (Raumgruppe $C2/m$) besteht aus ecken- und kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern, die Perovskit-artige Fenster zwischen den Metallzentren aufweisen, sodass die Interkalation von Li^+ -Ionen einfach ist. Die Kristallstruktur und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von TiO_2 -(B)-Drähten und -Röhren sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Li^+ -Ionen diffundieren im Wesentlichen in Ebenen, die rechtwinklig zur Röhrenachse orientiert sind, sodass eine schnelle (Des-)Interkalation von Li^+ -Ionen dank der kleinen Durchmesser der Drähte (20–40 nm) möglich ist. TiO_2 -(B)-Nanodrähte bieten eine wesentlich höhere Reversibilität der Interkalation ($> 99.9\%$ pro Zyklus nach dem ersten Zyklus) als entsprechende Nanopartikel, sogar dann, wenn die Partikelgröße genauso groß ist wie der Durchmesser der Drähte (Abbildung 5). Die Drähte (typische Länge: 0.1–1 mm) müssen nur an wenigen Stellen

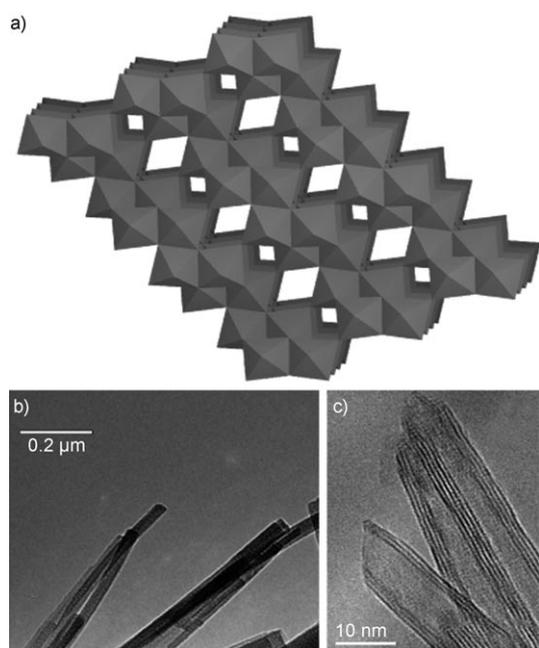


Abbildung 4. a) Kristallstruktur von TiO_2 -(B) sowie TEM-Aufnahmen von b) TiO_2 -(B)-Nanodrähten und c) TiO_2 -(B)-Nanoröhren.

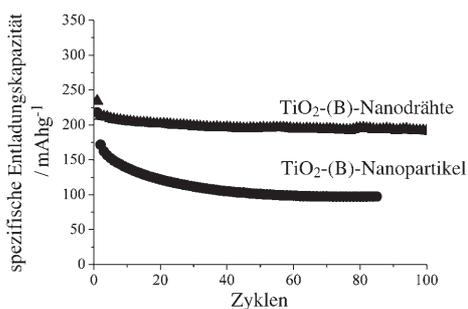


Abbildung 5. In TiO_2 -(B)-Nanodrähten und -Nanopartikeln gespeicherte Ladung (Lithium), bei der (Des-)Interkalation; Geschwindigkeit: 50 mA g^{-1} (ca. C/4). Die Nanopartikel sind so groß wie der Durchmesser der Nanodrähte.

Kontakte eingehen, um den Elektronentransport zu ermöglichen, wogegen die Nanopartikel leicht voneinander getrennt werden, wenn sich die Partikel beim Laden/Entladen ausdehnen/zusammenziehen. Dieser Befund verdeutlicht, wie wichtig es ist, die Abmessungen der nanostrukturierten Materialien steuern zu können, um die Leistungsfähigkeit zu optimieren. Gewünscht ist dabei eine große Länge in einer Richtung (mm), um einen guten Elektronentransport zwischen den Drähten zu ermöglichen, sowie zwei kleine Längen (nm), um die schnelle Ein- und Auslagerung von Li^+ -Ionen sicherzustellen. Das Potential, bei dem die (Des-)Interkalation stattfindet, ist sowohl für das Volumenmaterial als auch für TiO_2 -(B)-Nanopartikel und -Nanodrähte dasselbe, was darauf schließen lässt, dass ein Durchmesser von 20 nm nicht klein genug ist, um die Energetik der Einlagerung von Lithium zu beeinflussen. Allerdings weisen TiO_2 -(B)-Röhren, in denen die Einlagerung bei Wandstärken zwischen 25 und

30 Å abläuft, kleine Abweichungen (5–20 mV) vom Potential der Drähte auf. Wenn TiO_2 -(B)-Nanodrähte in Lithiumionenzellen eingebaut werden, zeigen sie eine ausgezeichnete Leistung (Abbildung 6).^[19] TiO_2 -(B) ist nicht die einzige Nanodrahtelektrode von Interesse; andere Beispiele sind Sn-, Co- und V-Oxide.^[20–22]

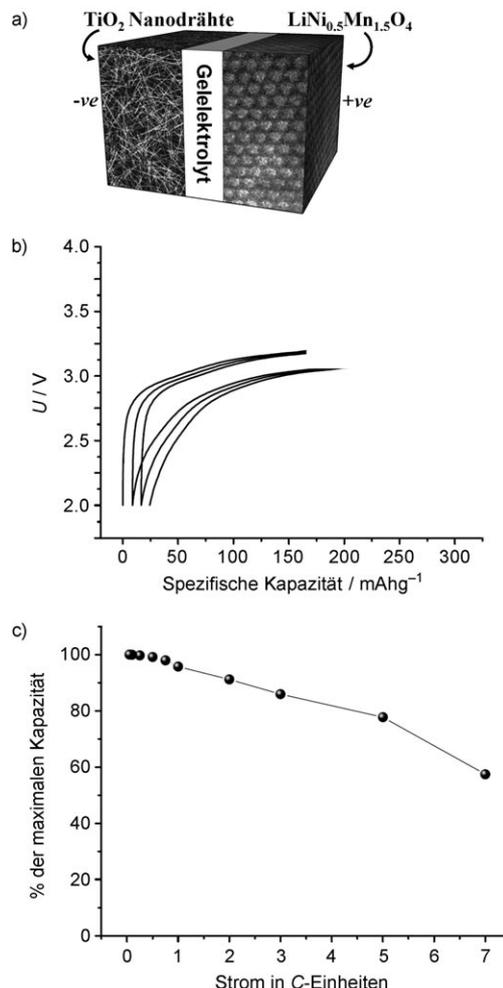


Abbildung 6. a) Lithiumionenbatterie mit TiO_2 -(B)-Nanodrähten als negativer Elektrode und dem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinell als positiver Elektrode. b) Spannungskurven bei Laden/Entladen der Zelle bei einer Geschwindigkeit von C/5. c) Änderung der gespeicherten Ladung (Lithium) in Abhängigkeit von der Lade- und Entladegeschwindigkeit ((Des-)Interkalation) in Prozent der maximalen Kapazität, die bei niedriger Geschwindigkeit für die in (a) gezeigte Zelle erhalten wurde.

3.3. Nanolegierungen

Lithium-Metall-Legierungen, Li_xM_y , sind von großem Interesse als Anodenmaterialien mit hoher Kapazität in Lithiumionenzellen, da sie große Mengen Lithium aufnehmen können. Derartige Legierungen haben spezifische Kapazitäten, die jene der konventionellen Graphitanode übertreffen. Zu diesen Legierungen zählen $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ (993 mA h g^{-1} und $1000 \text{ mA h cm}^{-3}$ gegenüber 372 mA h g^{-1} und 855 mA h cm^{-3} für Graphit) und $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ (4200 mA h g^{-1} und $1750 \text{ mA h cm}^{-3}$).

Die Folge einer derart großen Akkumulation von Lithium ist allerdings eine große Volumenkontraktion und -expansion, die mit der elektrochemischen Legierungsbildung einhergeht. Diese Veränderungen führen schnell zur Zerstörung der Elektrode (Rissbildung und schließlich Pulverisierung), sodass die Lebensdauern sich nur über wenige Zyklen aus Ladung und Entladung erstrecken. An der Lösung dieses Problems wird intensiv gearbeitet. Bei einem der frühesten Ansätze wurde das Volumenmaterial durch nanostrukturierte Legierungen ersetzt.^[23,24] Die Verkleinerung der Metallpartikel auf Nanometergröße führt natürlich nicht zu einer Verringerung der Volumenveränderungen, erleichtert aber die Phasenübergänge, die bei der Legierungsbildung auftreten, und mindert die die Rissbildung innerhalb der Elektrode.^[4]

Verschiedene Verfahren kamen bei der Herstellung nanostrukturierter Metalle, die mit Lithium Legierungen bilden können, zur Anwendung, darunter Sol-Gel-Verfahren, Kugelmöhlen und elektrolytische Abscheidung.^[25–27] Unter diesen ist die elektrolytische Abscheidung die vielseitigste, da sie eine einfache Kontrolle der Elektrodenmorphologie durch Variieren der Synthesebedingungen wie Stromdichte und Abscheidungsdauer ermöglicht.

Abbildung 7 zeigt Zinn, das unter verschiedenen Bedingungen elektrolytisch auf Kupferfolien abgeschieden wurde.^[28] Das elektrochemische Verhalten in Lithiumzellen ist in Abbildung 8 gezeigt.^[28] Durch Wahl einer geeigneten Morphologie kann die Leistung der aus Legierungen bestehenden Elektroden im Vergleich zu derjenigen von konventionellen Volumenmaterialien verbessert werden. Beispielsweise wurden gute Lebensdauern (> 300 Zyklen) bei einer

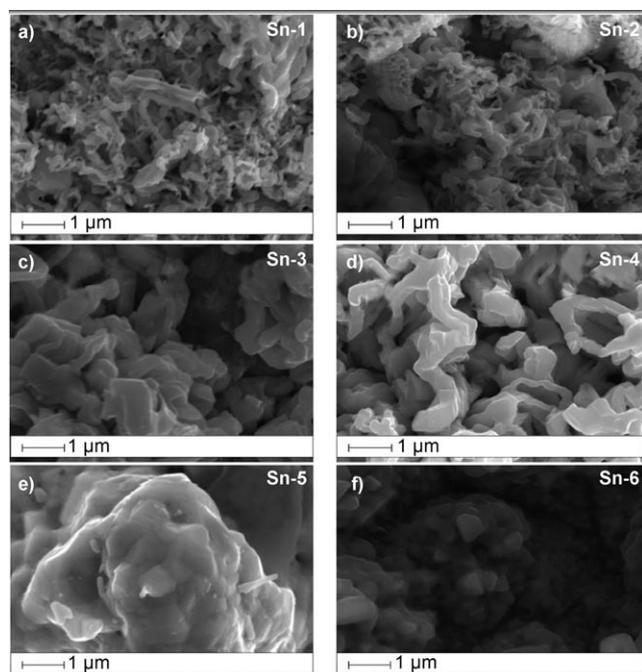


Abbildung 7. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen von Sn-Proben, die unter verschiedenen Bedingungen elektrolytisch abgeschieden wurden. a) 0.5 mA cm⁻²; 60 min; b) 1.0 mA cm⁻²; 30 min; c) 2.0 mA cm⁻²; 15 min; d) 3.0 mA cm⁻²; 10 min; e) 6.0 mA cm⁻²; 5 min; f) 15 mA cm⁻²; 2 min.

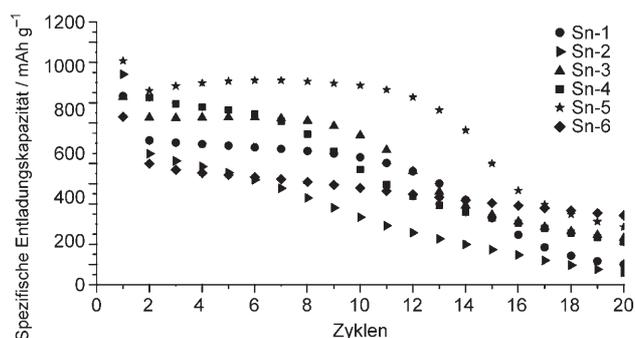


Abbildung 8. Spezifische Entladungskapazität für Lithiumzellenproben Sn-1–Sn-6 (siehe Abbildung 7.) in einem Elektrolyt aus Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1:1) und LiPF₆. Stromdichte beim Laden/Entladen: 1 A cm⁻² g⁻¹, Geschwindigkeit ca. 0.8 C. Raumtemperatur.

Metallelektrode von Sanyo nachgewiesen, die auf Siliciumnanopartikeln beruht. Zwar können Nanolegierungen Lithium besser (des-)interkalieren als die entsprechenden Volumenmaterialien, allerdings überstehen sie nicht die vielen hundert Zyklen, die für eine Anwendung in wiederaufladbaren Batterien durchlaufen werden müssen. Die Volumenänderungen übersteigen 200–300%, und es reicht nicht aus, nur die Partikelgröße zu reduzieren. Für Anwendungen in der Praxis müssen diese Materialien daher weiter verbessert werden.

Ein Ansatz ist das Vergrößern des freien Raumes, der die Volumenveränderungen auffangen kann. Im Rahmen dieser Strategie wurden revolutionäre nanostrukturierte Elektroden hergestellt. Ein frühes Beispiel ist eine Siliciumelektrode, die in Form von Nanosäulen durch Ätzen von Volumenkörpern hergestellt wurde.^[29] Die Nanosäulen sind ausreichend weit voneinander entfernt, dass freier Raum für ihre Expansion während der Lithiumaufnahme zur Verfügung steht. Alternativ kann auch eine intermetallische Phase vom AB-Typ zur Anwendung kommen: Dabei wird in der Lithiumzelle eines der beiden Metalle, z. B. Metall B, verdrängt und so die gewünschte Lithiumlegierung Li_xB erhalten, während das andere Metall als elektrochemisch inaktive Matrix fungiert, die die Volumenveränderungen während der Legierungsbildung „abfedert“. Beispielsweise erwartet man bei der elektrochemischen Reaktion für das intermetallische Ni₃Sn₄ einen ersten, aktivierenden Schritt gemäß Gleichung (1), gefolgt vom eigentlichen, reversiblen elektrochemischen Prozess [Gl. (2), (3)]. Während der erste Schritt irreversibel ist, sind die Folgeschritte reversibel und entsprechen dem stationären Zustand der Elektrode, wobei eine theoretische Kapazität von 993 mA h g⁻¹ auf der Basis des reversiblen elektrochemischen Prozesses berechnet wird.



Vielversprechende Resultate wurden mit intermetallischen Elektroden in Nanopartikelform erzielt.^[30] Noch bes-

sere Lade-/Entladegeschwindigkeiten und Reversibilitäten wurden allerdings unter Verwendung von Nanoarchitekturen erhalten, die etwa durch Templatsynthesen hergestellt worden waren.^[31] Im Wesentlichen beruhen derartige Verfahren auf einem Stromsammelner aus Kupfer mit Nanoarchitektur, der durch Aufwachsen von Kupfernanostäbchen mit Durchmessern von etwa 200 nm auf einer Kupferfolie durch elektrolytische Abscheidung durch eine poröse Aluminiumoxidmembran hergestellt wird, die anschließend aufgelöst wird. Die Synthese wird vervollständigt, indem die Kupfernanostäbchen mit den intermetallischen Ni_3Sn_4 -Partikeln beschichtet werden.^[32a]

In Abbildung 9 ist deutlich zu sehen, dass die Ni_3Sn_4 -Nanopartikel (mit Durchmessern von etwa 50 nm) gleichmäßig und ohne Verwachsungen auf der Oberfläche der Kupfernanostäbchen verteilt sind. In Abbildung 10 ist das Zyklenverhalten dieser Elektrode in einer Lithiumzelle gezeigt: Die Kapazität zur Aufnahme von Lithium bleibt über viele hundert Zyklen bei einem hohen Wert, ohne Anzeichen eines signifikanten Absinkens. Die Untersuchung der Elektrode

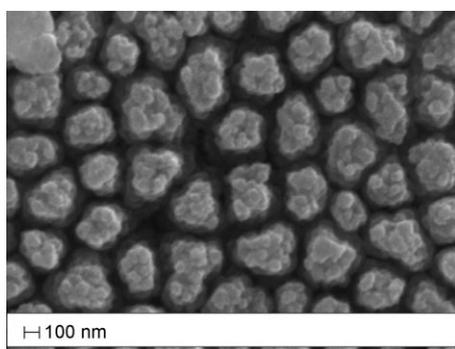


Abbildung 9. SEM-Aufnahme von elektrolytisch auf einem Kupfernanostäbchen-Stromsammelner abgeschiedenem Ni_3Sn_4 .

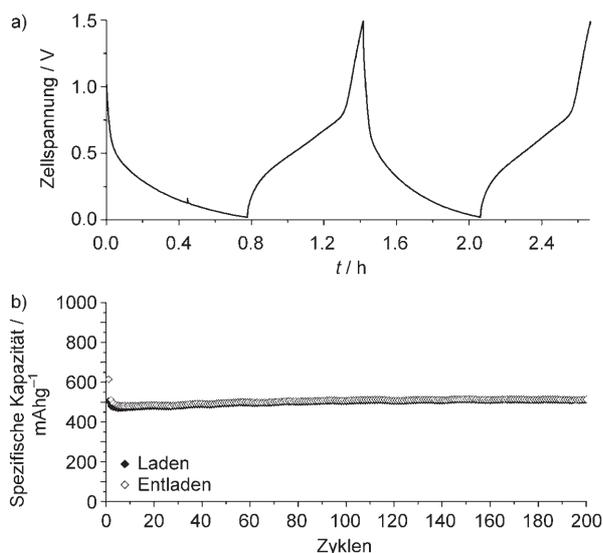


Abbildung 10. a) Spannungsprofile der ersten beiden Zyklen (b) sowie abnehmbare Kapazität beim wiederholten Laden und Entladen von nanostrukturierter Ni_3Sn_4 als Elektrode in einer Lithiumzelle.

ergab keine merkliche Veränderung der Morphologie (Abbildung 11). Die durch das Laden und Entladen bedingten Volumenänderungen werden effizient von dem großen freien Volumen zwischen den Säulen abgefangen, sodass die Kapazität sehr gut erhalten bleibt.

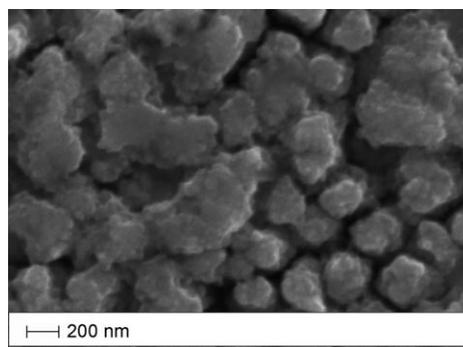


Abbildung 11. SEM-Aufnahme der nanostrukturierten Ni_3Sn_4 -Elektrode nach wiederholtem Laden und Entladen, wie in Abbildung 10 beschrieben. Die Morphologie ist nicht nennenswert verändert (vergleiche Abbildung 9). Wiedergabe aus Lit. [26]

Andere Arbeitsgruppen betonen die Vorteile der Verwendung amorpher nanostrukturierter Legierungen wegen ihrer isotropen Expansion/Kontraktion sowie die wichtige Rolle des Binders in der Kompositelektrode beim Immobilisieren der Partikel und der Erhaltung der Integrität auf der Elektrode. Hier sollen besonders die Arbeiten von Dahn et al. erwähnt werden.^[32b]

Sony führte kürzlich eine neue Lithiumionenbatterie mit dem Handelsnamen Nexelion ein, bei der erstmals in einer kommerziellen Zelle die Graphitelektrode durch eine Legierung ersetzt wurde. Diese Zelle arbeitet über viele hundert Zyklen mit gleichbleibender Kapazität.^[33,34] Die Informationen über die Zusammensetzung sind immer noch spärlich, die Zelle scheint aber aus Sn-, Co- und C-Verbindungen mit kleinen Anteilen Titan zu bestehen, die wohl eine wichtige Rolle spielen.

3.4. Verdrängungsreaktionen

In Abschnitt 3.3 wurde das Konzept der Verdrängung eines Metalls A in einer binären intermetallischen Phase AB durch Reduktion mit Lithium beschrieben, wobei die Endprodukte aus einem Kompositmaterial, das das verdrängte Metall A enthält, sowie der Legierung Li_xB bestehen. Analog könnte man nach intermetallischen Phasen suchen, in denen ein Metall durch Lithium verdrängt wird.^[35] Dieser Ansatz nutzt intermetallische Phasen wie Cu_6Sn_5 , InSb und Cu_2Sb , die eine starke Strukturverwandtschaft mit ihren lithiierten Produkten aufweisen. So haben beispielsweise Li_2CuSn und Li_3Sb Strukturen, die denen von Cu_6Sn_5 bzw. InSb ähneln.^[36] Im Fall von InSb und Cu_2Sb werden beispielsweise bei der Lithiumeinlagerung Indium- bzw. Kupfernanopartikel aus einem invarianten kubisch-flächenzentrierten Sb-Untergitter verdrängt (Abbildung 12).^[37] Das stabile Sb-Untergitter

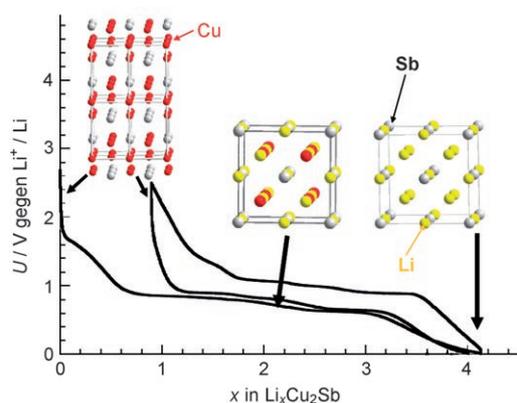


Abbildung 12. Spannungs-Zusammensetzungs-Kurve für das Li/Cu₂Sb-System und zugehörige Strukturveränderung bei wiederholtem Laden und Entladen, wobei sowohl die (Des-)Interkalation von Kupfer als auch die Beibehaltung des Sb-Gitters deutlich werden.

bildet ein Wirtgerüst für die eintretenden und austretenden Metallatome und begrenzt so die Volumenexpansion. Beispielsweise expandiert und kontrahiert das Sb-Teilgitter im ternären System Li_xIn_{1-y}Sb (0 < x < 3, 0 < y < 1) isotrop um nur 4 %, wohingegen die Gesamtexpansion der Elektrode bei 46 % liegt, wenn man das verdrängte Indium mit berücksichtigt. Zum Vergleich: Bei vollständiger Lithiierung von Sn (Li_{4.4}Sn) und Si (Li_{4.4}Si) treten Volumenexpansionen zwischen 200 und 300 % auf. Nachteil dieses eleganten Konzeptes ist allerdings die geringe Lebensdauer im Betrieb. Allerdings wurden kürzlich Cu₂Sb-Elektroden mit Kapazitäten von bis zu 300 mA h g⁻¹ und Lebensdauern von mehr als 300 Zyklen hergestellt, die mit einem leitfähigen Kohlenstofffilm überzogen wurden.^[38]

Cu_{7/3}V₄O₁₁ reagiert mit Lithium elektrochemisch in Form einer reversiblen Kupferverdrängung; bei der Entladung wird abhängig von der Entladungsgeschwindigkeit nano- oder mikrostrukturiertes metallisches Kupfer abgegeben.^[39] Mit einer Reaktionsspannung von 2.7 V ist dieses Material eine positive Elektrode. Nach Untersuchung vielzähliger Kupfermaterialien wurde geschlossen, dass Cu⁺-Mobilität und eine Bandstruktur, in der das Cu^{1+/0}-Redoxpaar nahe bei dem des Wirts liegt, essenziell für Materialien sind, die derartige Verdrängungsreaktionen eingehen.

3.5. Umwandlungsreaktionen

Prozesse, die auf Interkalation und Desinterkalation beruhen, sind auf eine Kapazität von einem, maximal zwei Lithiumäquivalenten pro Wirt begrenzt und weckten so das Interesse an den Architekturen der in Abschnitt 3.3 beschriebenen negativen Elektroden aus Legierungen. Die Suche nach Verbindungen ohne solche Einschränkungen ergab, dass Lithium mit einer Reihe von Übergangsmetall-oxiden nach einem Prozess reagieren kann, der als Umwandlung bezeichnet wird.

Die einfachen Übergangsmetalloxide mit Steinsalzstruktur (CoO, CuO, NiO, FeO) haben z. B. keine freien Plätze, um Lithium aufzunehmen, und enthalten Metalle (Co, Cu, Ni

bzw. Fe), die keine Li-Legierungen bilden; sie können aber mit Lithium nach der Reaktionsgleichung $MO + 2Li^+ + 2e^- \rightleftharpoons Li_2O + M^0$ reagieren.^[40] Ihre vollständige Reduktion führt zu Kompositmaterialien aus nanometergroßen Metallpartikeln (2–8 nm), die in einer amorphen Li₂O-Matrix dispergiert sind (Abbildung 13). Da die Kompositteilchen nanometergroß sind, sind diese Reaktionen gut reversibel, sodass ausgezeichnete Lithiumkapazitäten erzielt werden (viertel so groß wie diejenigen herkömmlicher Graphitmaterialien); diese Kapazitäten lassen sich über viele hundert Zyklen beibehalten (Abbildung 14).

Die Umwandlungsreaktion ist weit verbreitet; seit ihrer Entdeckung wurden viele weitere Beispiele etwa an Sulfiden, Nitriden, Fluoriden und Phosphiden beschrieben.^[41–47] Je nach Oxidationsstufe des 3d-Metalls werden ein (Cu₂O), zwei (CoO), drei (Fe₂O₃) oder vier (RuO₂) Elektronen pro 3d-Metallzentrum übertragen; dies eröffnet die Möglichkeit, negative Elektroden mit deutlichen Kapazitätsverbesserungen gegenüber den derzeit eingesetzten herzustellen, wobei preisgünstige Elemente wie Mangan oder Eisen verwendet

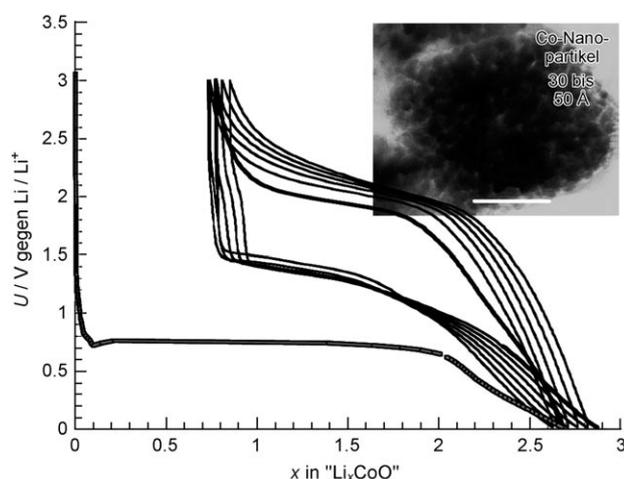


Abbildung 13. Spannungs-Zusammensetzungs-Kurven einer CoO/Li-Zelle. Einschub: TEM-Aufnahme einer CoO-Elektrode, die aus einer vollständig entladenen CoO/Li-Zelle zurückerhalten wurde.

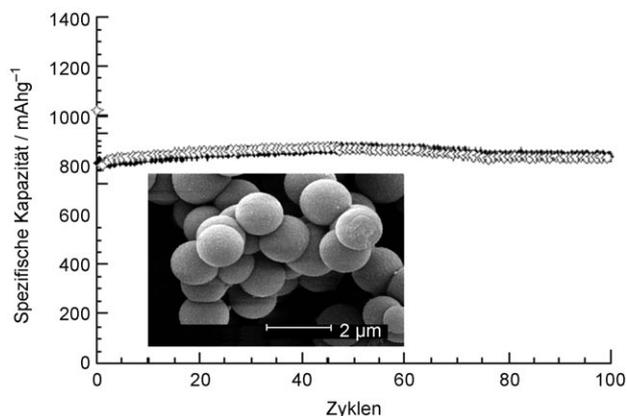


Abbildung 14. Kapazität einer Co₃O₄/Li-Zelle bei wiederholtem Laden und Entladen. Einschub: SEM-Aufnahme, die die kugelförmigen Vorstufenpartikel zeigt.

werden können. Ein weiterer Vorteil derartiger Umwandlungsreaktionen ist, dass die Elektrode im Innern eine Nanostruktur aufweist, die während der ersten elektrochemischen Reduktion generiert wird. Dies hat den Vorteil gegenüber einem Material in Form individueller Nanopartikel, dass keine Bereiche mit niedriger Packungsdichte auftreten. Weiterhin bietet die chemische Vielseitigkeit derartiger Umwandlungsreaktionen die Möglichkeit, das Redoxpotential durch Einstellen der Elektronegativität des Anions zu steuern. Umwandlungsreaktionen sind also gut geeignet, negative (Phosphide, Nitride oder Oxide) und positive (Fluorid) Elektroden zu entwerfen. Für die Fluoride wurde dies kürzlich von Amatucci et al. an Verbindungen wie FeF_3 ^[44] und BiF_3 gezeigt.^[45] Die Autoren demonstrierten, dass diese Fluoride bei Spannungen von 2.5 V reversibel mit drei Äquivalenten Lithium reagieren und so Energiedichten von bis zu 800 mWhg^{-1} erreichen.^[44,45] Leider sind derartige Fluoridphasen frei von Lithium und daher nicht für Lithiumionenzellen geeignet, da deren einzige Lithiumquelle im Material der positiven Elektrode enthalten ist. Allerdings wurden Mischungen aus LiF und Eisen bereits in Lithiumionenzellen verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil von Umwandlungsreaktionen ist ihre niedrige Geschwindigkeit (z.B. die Geschwindigkeit, mit der die Lithiumionen und die Elektronen die Grenzflächen der Nanopartikel erreichen und mit den aktiven Domänen reagieren können). Dies zeigt sich an einem großen ΔE -Wert für Ladung und Entladung und lässt auf eine geringe Energieeffizienz der Elektroden schließen.^[48,49] Diese Polarisierung könnte mit der Energiebarriere zusammenhängen, die überwunden werden muss, um die M-X-Bindungen zu brechen. Diese Barriere hängt stark von der Art des Anions ab und nimmt von $\Delta E \approx 0.9 \text{ V}$ auf ca. 0.4 V ab, wenn man von einem Oxid zu einem Phosphid übergeht (Abbildung 15).^[50] Die geringe Polarisierung und die niedrige Spannung der Phosphide machen Verbindungen wie FeP_2 und NiP_2 als negative Elektroden interessant, besonders NiP_2 , das reversibel mit sechs Elektronen pro Nickelzentrum reagieren

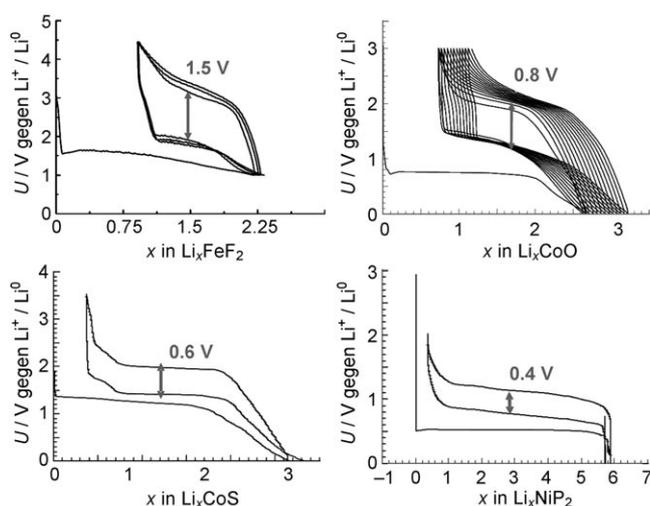


Abbildung 15. Spannungs-Zusammensetzungs-Kurven binärer Phasen für ein Fluorid, ein Oxid, ein Sulfid und ein Phosphid.

kann. Wenn die Stabilität bei Kontakt mit dem Elektrolyt verbessert werden kann, könnte dieses Material eine vielversprechende Alternative zu Graphit werden.

Als festgestellt wurde, dass der Transport von Lithiumionen und/oder Elektronen die Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktionen begrenzt, wurden nanostrukturierte Bauelemente eingeführt, um die Diffusionslängen zu verkleinern. So wurden freitragende Elektroden mit Nanoarchitekturen, z.B. Cr_2O_3 -Schichten, auf Substraten aus rostfreiem Stahl durch eine spezielle thermische Behandlung hergestellt. Ebenso wurden durch Gasphasentransportreaktionen hergestellte NiP_2 -Schichten auf einem kommerziell erhältlichen Nickelschraube aufgebracht, der typischerweise in auf Nickel basierenden Alkalibatterien verwendet wird (Abbildung 16), und Fe_3O_4 wurde elektrochemisch auf einer Kupferanostäbchenlegierung abgeschieden.^[49,51,52] Insgesamt lässt sich unabhängig vom Elektrodendesign feststellen, dass ausgezeichnete Geschwindigkeiten erzielt werden können, obwohl der Unterschied zwischen dem Ladungs- und dem Entladungspotential immer noch hoch ist. Über Umwandlungsreaktionen hergestellte Elektroden können daher zugleich eine hohe Polarisierung und hohe Geschwindigkeiten aufweisen. Dies ist ungewöhnlich und ein Unterschied zu Interkalationselektroden.

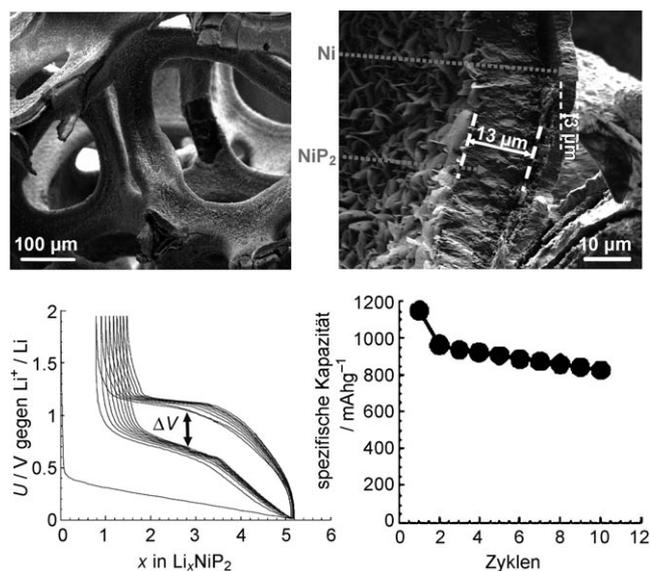


Abbildung 16. Oben: SEM-Aufnahmen von kommerziellm Nickelschraube vor (links) und nach der Reaktion mit Phosphor (rechts). Unten: Spannungsprofil (links) und Kapazität (rechts) der freitragenden NiP_2 -Elektrode.

4. Elektrolyte

4.1. Flüssigkeiten

Es mag zunächst überraschend sein, dass Nanomaterialien die Eigenschaften von konventionellen flüssigen Elektrolyten verbessern könnten, wie sie in wiederaufladbaren Lithiumbatterien verwendet werden – mittlerweile gibt es dafür aber gute Belege. Die Zugabe von z.B. Al_2O_3 , SiO_2 und ZrO_2 als

Pulver und besonders in Nanopartikelform zu nichtwässrigen Elektrolyten kann die Leitfähigkeit um den Faktor sechs anwachsen lassen (Abbildung 17).^[53] Die anisotropen Kräfte an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Elektrolyt und

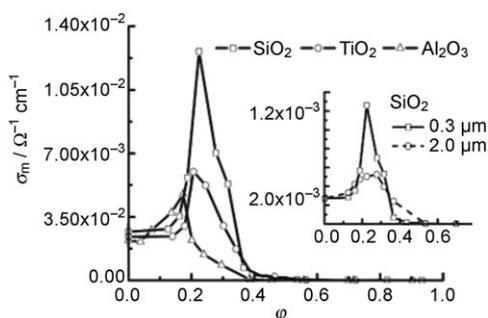


Abbildung 17. Variation der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Volumenfraktion (ϕ) verschiedener Oxide (Partikelgröße: $2r \approx 0.3 \mu\text{m}$) mit verschiedenem Säure-Base-Charakter der Oberfläche bei Raumtemperatur. Bei allen Oxiden besteht das Leitfähigkeitsverhalten aus etwa drei Regionen: a) kolloidale Region ($0 < \phi < 0.2$) mit geringen Verstärkungen, b) „Treibsand“ ($0.2 < \phi < 0.5$), der Bereich mit den höchsten Leitfähigkeiten und c) „trockener Sand“, bei dem das Kompositmaterial geringere Leitfähigkeiten als die nichtwässrige Lösung aufweist (0.1 M LiClO_4 in MeOH). Einschub: Einfluss der SiO_2 -Partikelgrößen (Größe: $2r \approx 0.3 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$) auf die Leitfähigkeit des Kompositmaterials. Wiedergabe aus Lit. [53]

den Feststoffteilchen unterscheiden sich von den isotropen Kräften in der Volumenphase der beiden Medien. Raumladungs- und Dipoleffekte werden an der Grenzfläche auftreten, sodass Änderungen in der Zusammensetzung zwischen freien Ionen und Ionenpaaren und damit auch in der Leitfähigkeit auftreten werden. Allgemein werden derartige Einflüsse von spezifischen Adsorptionsvorgängen (Chemisorption), beispielsweise der Anionen auf der Partikeloberfläche, verstärkt werden, sodass auch die Ionenpaardissoziation verstärkt wird. Die Mobilität entlang der Oberfläche kann ebenfalls erhöht werden. Je größer das Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist (je kleiner also die Teilchen sind), umso größer ist der Einfluss pro Masseneinheit Pulver. Ist eine ausreichende Menge des Pulvers vorhanden, um eine Durchsickerung von einer Oberfläche zur anderen zu gewährleisten, kann verstärkte lokale Leitfähigkeit zu einer verbesserten langreichweitigen Leitfähigkeit durch den Elektrolyt führen. Wegen der nötigen Menge an Pulver und dessen mechanischer Eigenschaften wurden diese Materialien Feuchtsande (soggy sands) genannt.

4.2. Amorphe Polymerelektrolyte

Fortschritte bei Lithiumbatterien beruhen auf dem Ersatz konventioneller flüssiger Elektrolyte durch einen hochentwickelten Feststoffpolymer-Elektrolyt.^[54,55] Um dieses Ziel zu erreichen, wurden vielzählige lithiumleitende Polymere hergestellt und charakterisiert.^[56] Das größte Interesse haben aber zweifellos Feststoffpolymer-Elektrolyte auf Poly(ethy-

lenoxid)(PEO)-Basis erregt.^[57] Diese Elektrolyte, die durch Kombination von PEO und einem Lithiumsalz (LiX) hergestellt werden, werden häufig als echte Feststoffpolymer-Elektrolyte (SPEs) bezeichnet, da sie keine als Weichmacher fungierenden Lösungsmittel enthalten und ihre Polymerketten zugleich als strukturgebende und als solvatisierende Baueinheiten dienen.^[58,59]

Auf PEO basierende SPEs sind kostengünstig, chemisch stabil und sicher. Sie haben allerdings auch Nachteile: Ihre Leitfähigkeit ist nur bei $> 70^\circ\text{C}$ hoch, und dies begrenzt den Anwendungsbereich für entsprechende Polymerbatterien. Weiterhin ist die Leitfähigkeit im Wesentlichen eine Folge der Bewegung des Anions (die Überföhrungszahlen für Lithium sind im Allgemeinen gering und liegen im Bereich zwischen 0.2 und 0.4), und dies könnte zu einer Konzentrationspolarisierung führen, die die Leistung der Batterie begrenzt.

Es wurden daher viele Versuche unternommen, um diese Nachteile zu überwinden. Ein interessanter Ansatz, der zu einer deutlichen Verbesserung der Transporteigenschaften von SPEs auf PEO-Basis führt, beruht auf der Dispersion von Keramiknanopartikeln als Füllmaterialien, darunter TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 , innerhalb der Polymermatrix.^[60] Es gibt offensichtliche Analogien zur Verwendung von Nanopartikeln in flüssigen Elektrolyten (amorphe Polymere sind viskose Flüssigkeiten), aber auch bedeutende Unterschiede. Diese neuen SPE-Elektrolyte werden als Nanokompositpolymer-Elektrolyte (NCPEs) bezeichnet. Es wurde demonstriert, dass es eine der Aufgaben des Füllmaterials ist, als fester Weichmacher für das PEO zu wirken, indem die Kettenkristallisation durch Tempern des amorphen Zustands bei 70°C inhibiert wird.^[61,62] Dies führt zur Stabilisierung der amorphen Phase bei niedrigeren Temperaturen und damit zu einer Verbreiterung des praktisch nutzbaren Temperaturbereichs, in dem der Elektrolyt leitfähig ist. Weiterhin führt das Keramikfüllmaterial zu einer Erhöhung der Überföhrungszahlen der Lithiumionen, was einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der Keramik und sowohl den Anionen des Salzes als auch den Segmenten der PEO-Ketten zugeschrieben wird.^[4,63]

Mit einigen Ausnahmen wurden diese Befunde von anderen Arbeitsgruppen bestätigt. Der Verstärkungsgrad hängt von der Art des Keramikfüllmaterials und besonders von der Art seiner Oberflächenzustände ab. Dies ließ sich unter Verwendung eines Sulfat-unterstützten supersauren Zirconiumoxid-Keramikfüllmaterials (S-ZrO_2) zeigen.^[64] Das behandelte Zirconiumoxid hat eine Säurestärke, die jene von H_2SO_4 um mehr als 100% übersteigt. Dies wird auf die koordinativ ungesättigten Zr^{4+} -Ionen zurückgeführt, die eine hohe Elektronenaffinität aufweisen, die von der Nähe der elektronenziehenden SO_4 -Gruppen noch verstärkt wird.^[65,66] Dies führt an der Oxidoberfläche zu einer hohen Dichte an Säurezentren sowohl vom Lewis- als auch vom Brönsted-Typ.

Wegen ihrer hohen Acidität erwies sich diese S-ZrO_2 -Keramik als ideal für einen Test des Modells. Tatsächlich führte das Dispergieren der Keramik im klassischen Polymerelektrolyt PEO- LiBF_4 zu einem NCPE mit einzigartigen Transporteigenschaften. Die Überföhrungszahl T_{Li^+} , die nach der klassischen Methode von Bruce und Vincent bestimmt wurde, belief sich auf $T_{\text{Li}^+} = 0.81 \pm 0.05$ und entsprach damit

einer nahezu hundertprozentigen Steigerung gegenüber dem Wert für den keramikfreien Elektrolyt (0.42 ± 0.05).^[67,68]

Die Entwicklung von solvensfreien Polymerelektrolyten, die nur Kationen leiten, gilt als entscheidend für den Fortschritt bei Lithiumbatterien. Entsprechende Versuche richteten sich im Wesentlichen auf die Immobilisierung des Anions in der Polymerstruktur, bisher allerdings mit bescheidenem Erfolg, da dieser Ansatz im Allgemeinen die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyts herabsetzt.^[69] Der Nanokompositmaterial-Ansatz scheint effizienter zu sein, da die Dispersion eines geeigneten Keramikfüllmaterials die Überführungszahl der Lithiumionen erhöht, ohne dass die Elektrolytleitfähigkeit stark abnimmt. Dies ist in Abbildung 18

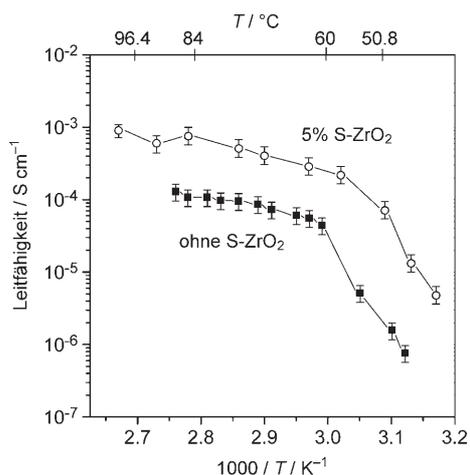


Abbildung 18. Arrhenius-Auftragungen der Leitfähigkeit eines Elektrolyts mit S-ZrO₂-Zusatz sowie eines S-ZrO₂-freien Elektrolyts, die beide aus der gleichen PEO₈LiBF₄-Kombination bestehen. Wiedergabe aus Lit. [62].

gezeigt, in der die Arrhenius-Auftragungen für einen Elektrolyt mit S-ZrO₂-Füllmaterial und demselben Elektrolyt ohne Füllmaterial verglichen werden.^[68] Die Leitfähigkeit des mit S-ZrO₂ gefüllten Elektrolyts ist eindeutig höher als die des ungefüllten, und zwar über den gesamten Temperaturbereich.

Die verbesserte Leistung einer Lithiumionenbatterie, die aus einem Polymerelektrolyt besteht, der Nanofüllmaterial enthält, ist in Abbildung 19 gezeigt.^[70] Es werden Zellen verglichen, die den PEO₂₀LiClO₄-Elektrolyt mit und ohne S-ZrO₂ enthalten. Die Batterie mit dem optimierten NCPE zeigt eine höhere Kapazität, einen geringeren Kapazitätsabfall beim Wiederaufladen und besonders eine stabilere Lade-/Entladeeffizienz. Dies ist ein klarer Beleg für einen anderen Vorteil von NCPEs, nämlich eine weniger reaktive Li/Elektrolyt-Grenzfläche.^[70]

4.3. Kristalline Polymerelektrolyte

Salze wie LiXF₆ (X = P, As, Sb) bilden in festen Polymeren wie Poly(ethylenoxid) [(CH₂CH₂O)_n] kristalline Komplexe, die die Ionenleitfähigkeit unterstützen können.^[71] Dies

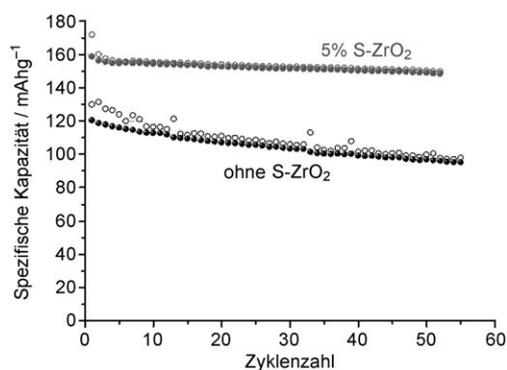


Abbildung 19. Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl für folgende Batterien: Li/P(EO)₂₀LiClO₄ + 5% S-ZrO₂/LiFePO₄ (obere Kurve) und Li/P(EO)₂₀LiClO₄/LiFePO₄ (untere Kurve). Temperatur: 90 °C, Geschwindigkeit: C/7. Die Kapazitätswerte beziehen sich auf die Kathode. Wiedergabe aus Lit. [64].

steht im Gegensatz zur 25 Jahre alten Vorstellung, dass kristalline Polymerelektrolyte Isolatoren seien und Ionenleitung nur im amorphen Zustand oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g auftreten könne.^[56,72] Diese Vorstellung war die Basis für die Ergebnisse, die in Abschnitt 4.2 präsentiert wurden. Der kristalline Komplex aus sechs Ethersauerstoffatomen pro Lithium – Poly(ethylenoxid)₆:LiXF₆ (X = P, As, Sb) – weist eine Kristallstruktur auf, in der die Poly(ethylenoxid)-Ketten Tunnel bilden, in denen die Li⁺-Ionen wandern können (Abbildung 20).^[73,74] Die Verwendung kurzer Poly(ethylenoxid)-Ketten im Nanometerbereich ist essenziell, um eine Verknäuelung der Ketten zu vermeiden, die bei längeren Ketten auftreten und die Kristallisation verhindern würde. Weiterhin haben variierende Kettenlängen bei nanometergroßen Ketten einen bedeutenden Einfluss auf die Leitfähigkeit: Verkürzt man etwa die durchschnittlichen Kettenlängen von 44 Ethylenoxid-Einheiten (die molare Masse beträgt ca. 2000, die durchschnittliche Kettenlänge ca.

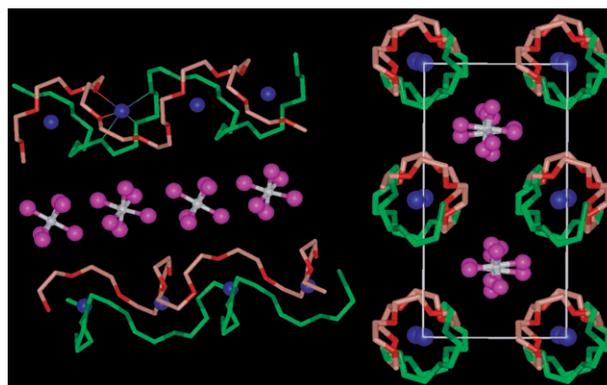


Abbildung 20. Struktur von PEO₆:LiAsF₆. Rechts: Blick entlang der Struktur entlang der Kettenachse mit Sicht auf die Reihen aus Lithiumionen senkrecht zum Papier. Links: Ansicht der Struktur zur Verdeutlichung der relativen Positionen der Ketten sowie deren Konformationen (Wasserstoffatome nicht gezeigt). Blau Li, weiß As, violett F, hellgrün/rosa C (in der ersten/zweiten Kette), dunkelgrün/rot O (in der ersten/zweiten Kette). Die dünnen Linien verdeutlichen die Koordination des Li⁺-Ions.

90 Å) auf 22 Ethylenoxid-Einheiten (molare Masse 1000, durchschnittliche Kettenlänge 45 Å), so steigt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um drei Größenordnungen (Abbildung 21).^[73] Es ist nicht nur wichtig, die durchschnittliche

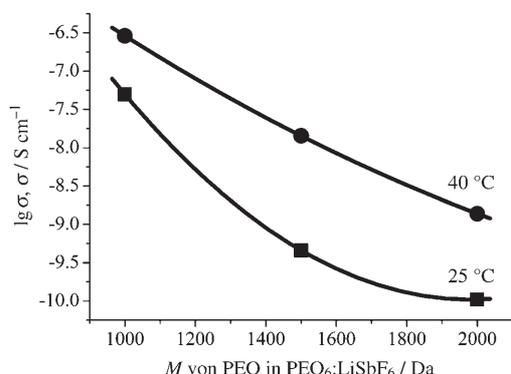


Abbildung 21. Leitfähigkeitsisothermen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht von PEO in PEO₆:LiSbF₆.

Kettenlänge innerhalb des Nanometerbereichs zu kontrollieren, sondern auch deren Dispersität. Polydisperse Kettenlängen werden gewöhnlich durch Kettenverlängerungsreaktionen erhalten, die zur Synthese des Polymers verwendet werden; diese führen zu höheren Leitfähigkeiten als entsprechende monodisperse Materialien (Abbildung 22).^[74] Die

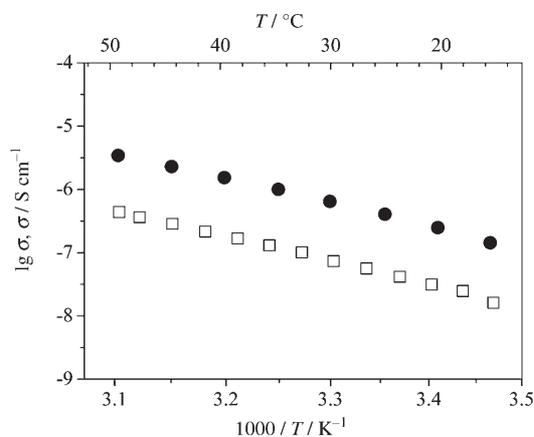


Abbildung 22. Ionenleitfähigkeit von kristallinen PEO₆:LiPF₆-Komplexen, die mit mono- (□) und polydispersem PEO (●) hergestellt wurden.

durchschnittliche Kettenlänge ist viel kleiner als die Kristallgröße (2000–2500 Å), weshalb es viele Kettenenden in jedem Kristallit gibt, die eine natürliche Defektquelle sind. (Zum Beispiel wird wegen unvollständiger Koordination durch die äußeren Sauerstoffatome an den Kettenenden das Fehlen von Li⁺-Ionen begünstigt.) Kürzere Ketten und Polydispersität resultieren in einer höheren Defektkonzentration.^[74]

5. Positive Elektroden

5.1. Nanopartikel

Die meisten Lithium-Einlagerungsverbindungen, die als positive Elektroden für wiederaufladbare Lithiumbatterien geeignet sind, wurden mit den Methoden der Nanopartikel-synthese wie Mahlen, Synthese aus Lösung oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Die Geschwindigkeit der (Des-)Interkalation von Lithium ist für Verbindungen wie LiCoO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂, Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂ und Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ wegen der kleineren Diffusionslängen und der größeren Elektrolyt/Elektroden-Kontaktfläche höher als bei mikrometergroßen Partikeln; dennoch sind die Materialien ausreichend oxidierend, um die Zersetzung des Elektrolyts und die Bildung einer signifikanten Feststoff-Elektrolyt-Grenzschicht auf den Oberflächen der Partikel zu fördern, wodurch sich das Ausmaß der Ladungsspeicherung verringert.^[75,76] Selbst, wenn sich derartige Instabilitäten mithilfe von stabileren Elektrolyten überwinden ließen, bliebe analog zu den Anodenmaterialien noch das Problem bestehen, einen guten Kontakt zwischen den Nanopartikeln aufrechtzuerhalten, wenn sie sich bei der Interkalation und Desinterkalation ausdehnen bzw. zusammenziehen.

LiFePO₄ in Nanopartikelform^[77] ist kostengünstig und bietet eine vielversprechende Kathode mit hoher thermischer und chemischer Stabilität sowie niedrigerer Spannung (3,4 V gegen Li⁺/Li) gegenüber den anderen positiven Elektroden; damit ist es weniger reaktiv gegen den Elektrolyt, was die elektrochemische Stabilität erhöht. Der Interkalationsmechanismus besteht aus einer Zwei-Phasen-Reaktion von FePO₄ mit LiFePO₄. Bei der Verdrängung von Lithium aus einem LiFePO₄-Teilchen bildet sich eine Hülle aus FePO₄ direkt unter der Partikeloberfläche, und während des Verdrängungsvorgangs wandert die Phasengrenze zwischen dieser Hülle und dem LiFePO₄-Kern durch das Teilchen (Abbildung 23).^[78] Anders als bei Elektroden aus festen Lösungen bleibt das Potential unverändert (3,4 V), eine Folge der konstanten chemischen Potentialdifferenz. Jede Phase ist hoch stöchiometrisch, mit sehr begrenzter Gemischvalenz und somit elektrisch schlecht leitfähig. Die (Des-)Interkalation von mikroskaligen Pulvern ist langsam und von geringem Ausmaß. Allerdings wird die Lade-/Entladegeschwindigkeit durch Verkleinern der Partikelgröße auf die Nanoskala soweit verbessert, dass eine Anwendung in der Praxis möglich

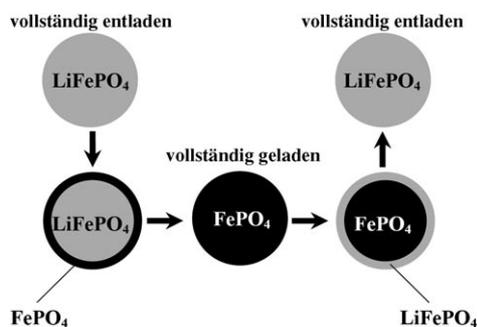


Abbildung 23. Prozesse beim Laden/Entladen von LiFePO₄.

wird.^[79,80] In einigen Fällen werden die Nanopartikel mit einer leitfähigen Hülle bedeckt, z.B. mit Kohlenstoff mit einem hohen Anteil an sp^2 -Verknüpfungen, sodass ein guter Elektronentransport zwischen den Partikeln gewährleistet ist.^[81a] Neuere Studien zeigen, dass $LiFePO_4$ -Nanopartikel einen breiteren nichtstöchiometrischen Bereich (feste Lösung) aufweisen als mikrometergroße Partikel; dies könnte teilweise für die höhere Geschwindigkeit der Interkalation von Lithium verantwortlich sein.^[81b]

5.2. Nanostrukturierte positive Elektroden

Mit dem Ziel, die Probleme von Nanopartikelelektroden (z.B. schlechter Partikelkontakt, reaktive Oberflächen) zu vermeiden, die Vorteile nanoskaliger Materialien aber beizubehalten, richtete sich das Interesse auf nanostrukturierte positive Elektroden.

5.2.1. Nanodomänenstrukturen

Ausgehend von $LiMnO_2$ (α - $NaFeO_2$ -Struktur), einem Wirtmaterial mit Schichtstruktur, induziert das Entfernen von 50% des Lithiums eine Umwandlung zur Spinellstruktur, wobei 25% der Manganionen von den Übergangmetallschichten zu Oktaederstellen der benachbarten Alkalimetallschichten verschoben werden, während Lithium zu Tetraederstellen in den Alkalimetallschichten verschoben wird.^[82] Die Mangan- und Lithiumionen können das kubisch dicht gepackte O^{2-} -Untergitter auf zwei Weisen besetzen (Li auf 8a und Mn auf 16d oder Li auf 8b und Mn auf 16c, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$), die beide der Spinellstruktur entsprechen; dies führt zur Keimbildung sowie zum Wachstum von Spinellnanodomänen in den mikrometergroßen Partikeln (Abbildung 24).^[82–84]

Der $LiMn_2O_4$ -Spinell ist ein Wirtmaterial für Lithium, dessen Zusammensetzung $Li_xMn_2O_4$ im Bereich $0 < x < 2$ variieren kann. Für $0 < x < 1$ ist die Struktur kubisch. Für $1 <$

$x < 2$ übersteigt die Besetzung der Mn^{3+} -Ionen (high spin $3d^4$) den Wert von 50%, der zur Induzierung einer kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung nötig ist, wodurch die Gesamtsymmetrie von kubisch auf tetragonal verringert wird.^[85] Als Folge davon wechselt das System während der Interkalation und Desinterkalation von Lithium im Zusammensetzungsbereich $0 < x < 2$ zwischen kubischen und tetragonalen Strukturen hin und her. Im Fall von $LiMn_2O_4$ ohne Nanodomänenstruktur führen die Keimbildung und das Wachstum der Jahn-Teller-verzerrten Phase dabei zu einer schlechten Reversibilität (Abbildung 25 a).^[86] Allerdings können bei

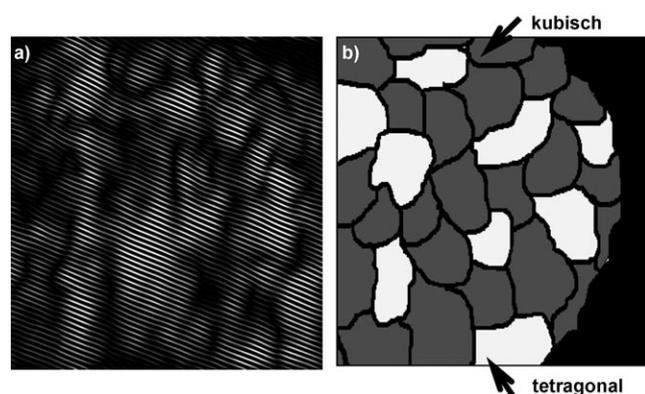


Abbildung 24. a) TEM-Aufnahme des nanostrukturierten $LiMn_2O_4$ -Spinells, der beim wiederholten Laden und Entladen von schichtförmigem $LiMnO_2$ erhalten wurde. Das Fourier-gefilterte Bild zeigt deutlich die Nanodomänenstruktur mit den Abmessungen 50–70 Å. b) Nanodomänenstruktur des $LiMn_2O_4$ -Spinells, der aus schichtförmigem $LiMnO_2$ erhalten wurde. Zu sehen sind die kubischen und tetragonalen Nanodomänen.

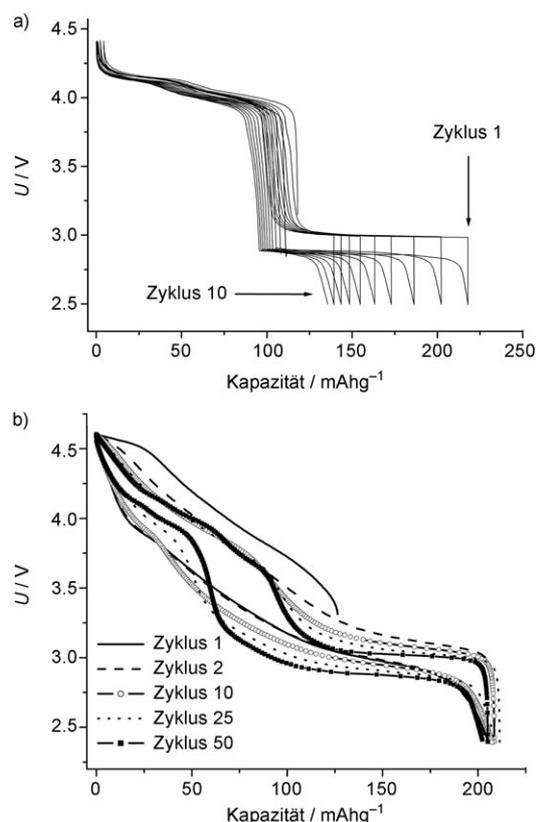


Abbildung 25. Veränderung der Potentials mit dem Ladungszustand (Lithiumgehalt) bei wiederholtem Laden und Entladen von a) $Li_{1,07}Mn_{1,93}O_4$ -Spinell, hergestellt durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion, und b) nanostrukturiertem $Li_xMn_2O_4$ -Spinell, der in situ aus schichtförmigem $LiMnO_2$ gebildet wurde. Geschwindigkeit: 25 mAg^{-1} (ca. C/8).

Vorliegen einer Nanodomänenstruktur ganze Domänen bei der (Des-)Interkalation von Lithium spontan zwischen der kubischen und der tetragonalen Struktur wechseln, wobei die 13-prozentige anisotrope Änderung der Gitterparameter durch ein Nachgeben an den Domänengrenzen abgefangen wird (Abbildung 24).^[82,87,88] Auf diese Weise wird die Kapazität gegenüber derjenigen von normalem Spinellmaterial beim Durchlaufen der Zyklen wesentlich besser aufrechterhalten (Abbildung 25 b). Im Anschluss wurde gezeigt, dass durch Mahlen von gewöhnlichem $LiMn_2O_4$ eine ähnliche Nanodomänenstruktur in den Partikeln erzeugt werden kann, die ähnliche positive Auswirkungen hat.^[89]

5.2.2. Nanoröhren und Nanodröhte

Ähnlich wie Anoden können auch nanostrukturierte positive Elektroden hergestellt werden; besonders hervorzuheben sind Nanodröhte oder Nanoröhren. Beispielsweise wurden V_2O_5 -Nanoröhren und Nanodröhte anderer Wirte für die Interkalation von Lithium, darunter $LiCoO_2$ und $Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_2$, hergestellt und als Wirtmaterial für Lithium verwendet.^[90–92] In vielen Fällen ist die Leistung besonders mit Blick auf die Lade-/Entladegeschwindigkeit besser als bei den Volumenmaterialien.

5.2.3. Geordnete mesoporöse Materialien

Ein Ansatz für die Herstellung neuartiger positiver Elektrodenmaterialien, die Lithium schneller (des)interkalieren und damit höhere Leistungen liefern als die derzeit verwendeten Materialien, ist die Verwendung geordneter mesoporöser Feststoffe. Derartige Materialien sind aus mikrometergroßen Partikeln aufgebaut, die Poren mit Durchmessern zwischen 2 und 50 nm enthalten.^[93] Diese Poren sind von gleicher Größe und so angeordnet, dass auch die Wandstärken zwischen ihnen gleich sind (typischerweise 2–8 nm). Weil die Partikel mikrometergroß sind, können sie unter Verwendung derselben Drucktechniken zu Kathoden gefertigt werden, mit denen derzeit $LiCoO_2$ -Pulver für wiederaufladbare Lithiumbatterien hergestellt werden. Weiterhin werden sie eine ähnliche Packung wie konventionelle Pulver aufweisen, und deshalb wird der elektrische Kontakt zwischen den Partikeln ähnlich sein. Allerdings können die Poren mit Elektrolyt geflutet werden, sodass eine große Oberfläche für den Kontakt mit der Elektrode zur Verfügung steht und so ein hoher Lithiumfluss durch die Grenzfläche möglich ist. Auch stellt die überall identische Porengröße und die Gleichmäßigkeit der Porenanordnung (geordnete Porosität) eine gleichmäßige Verteilung des mit der Elektrodenoberfläche in Kontakt stehenden Elektrolyts sicher. Die dünnen Wände, die überall dieselben Abmessungen aufweisen, gewährleisten kurze Diffusionswege für Lithiumionen bei der (Des-)Interkalation und damit hohe Transportgeschwindigkeiten im gesamten Material.

Geordnete mesoporöse Feststoffe, die auf Siliciumdioxid und anderen Feststoffen aus Hauptgruppenelementen basieren, sind wohl bekannt. Untersuchungen mesoporöser Übergangsmetalloxide sind seltener, unter anderem, weil ihre Herstellung schwieriger ist. Da das gesamte Lithium einer Lithiumionenzelle aus der Kathode stammt, müssen geordnete mesoporöse Kathoden aus lithiumhaltigen Übergangsmetallverbindungen bestehen, was eine noch anspruchsvollere Synthesaufgabe ist. Kürzlich wurde das erste Beispiel eines geordneten Lithiumübergangsmetalloxids beschrieben, und zwar das Niedertemperaturpolymorph von $LiCoO_2$. Es hat deutlich bessere Kathodeneigenschaften als das gleiche Material in Nanopartikelform. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des resultierenden mesoporösen $LT-LiCoO_2$ (LT = low temperature) sind in Abbildung 26 gezeigt.^[91] Die Poren sind in drei Dimensionen geordnet und haben Durchmesser von 40 Å sowie Wandstärken von 70 Å. Als Templat fungiert ein mesoporöses Siliciumoxid mit einer

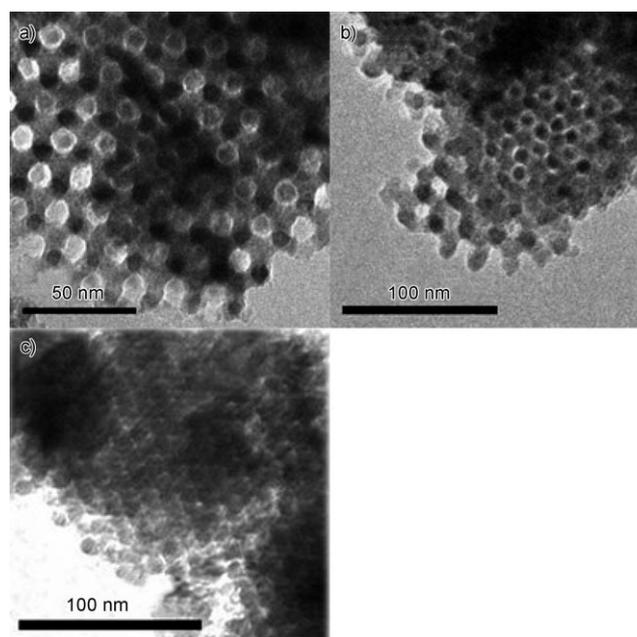


Abbildung 26. TEM-Aufnahmen von a) mesoporösem Co_3O_4 nach der Synthese, b) mesoporösem $LT-LiCoO_2$ und c) mesoporösem $LT-LiCoO_2$ nach 200 Zyklen.

dreidimensionalen Porenstruktur, z. B. KIT-6. Ein Cobaltreagens wird in Wasser gelöst, und damit werden die Poren des mesoporösen Siliciumoxids imprägniert. Beim Aufheizen bildet sich Co_3O_4 in den Poren. Nach dem Auflösen des Siliciumoxidtemplats verbleibt eine mesoporöse Co_3O_4 -Struktur, die in einer Festkörperreaktion mit $LiOH$ zu $LT-LiCoO_2$ umgesetzt wird (Abbildung 26).^[91a] Von Bedeutung ist, dass die geordnete mesoporöse Struktur bestehen bleibt, während das Co_3O_4 zu $LT-LiCoO_2$ umgesetzt wird (Abbildung 26). Ein Vergleich der Leistung während der Lade- und Entladezyklen einer Elektrode aus mesoporösem $LT-LiCoO_2$ und Nanopartikelpulver desselben Materials mit einer ähnlichen Oberfläche (70 bzw. $40\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) findet sich in Abbildung 27. Den dort gezeigten Befunden zufolge zeigt das geordnete mesoporöse Material einen geringeren Kapazitätsabfall bei fortschreitender Zyklenzahl. Gründe dafür sind der bessere Partikelkontakt der mikrometergroßen Partikel, eine bessere

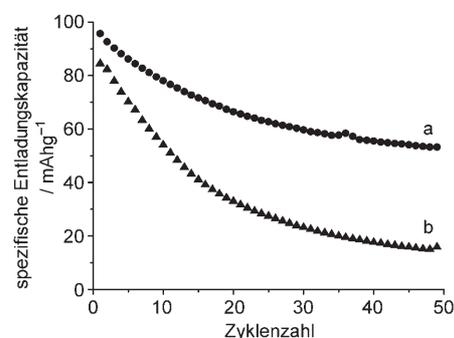


Abbildung 27. Ladungsspeicherung (Lithium) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von a) mesoporösem $LT-LiCoO_2$ und b) $LT-LiCoO_2$ -Nanopartikeln.

Zugänglichkeit für den Elektrolyt über die geordnete Porenstruktur sowie die kleinen Diffusionslängen von Lithiumionen und Elektronen in den Wänden. Es könnte auch sein, dass die Oberfläche der Poren eine geringere Reaktivität als die Außenoberfläche der LT-LiCoO_2 -Nanopartikel aufweist, die in Kontakt mit demselben Elektrolyt steht. LT-LiCoO_2 ist selbst keine außergewöhnliche positive Elektrode, aber sie demonstriert die möglichen Vorteile positiver Elektroden aus geordneten mesoporösen Materialien. Jüngst erst gelang Bruce et al. die Synthese von mesoporösem LiMn_2O_4 .^[91b] Als Volumenmaterial weist LiMn_2O_4 die höchste Lade-/Entladegeschwindigkeit aller positiven Elektroden auf, und die Lade-/Entladegeschwindigkeit der mesoporösen Form ist sogar noch höher; die mesoporöse Form zeigt dabei eine höhere Kapazität zur Ladungsspeicherung bei hoher Geschwindigkeit als das Volumenmaterial. sei es bei wiederholter Auf- und Entladung über 4 V oder (3 + 4) V-Plateaus (Abbildung 28). Wir werden sicher in der Zukunft geordnete mesoporöse Formen noch effizienterer Interkalationselektroden sehen.

Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt zwar auf der Bildung nanostrukturierter Pulver, allerdings sollen bedeutende Arbeiten zum Aufwachsen nanostrukturierter Materialien direkt auf Elektrodensubstraten nicht unerwähnt bleiben. Beispielsweise brachte man Verbindungen wie NiOOH unter Verwendung flüssigkristalliner Elektrolyte als strukturdirigierender Medien für das elektrochemische Wachstum auf einem Elektrodensubstrat auf.^[94,95] Ähnliche

Ansätze können zum Aufwachsen anderer Materialien verwendet werden.

5.2.4. Fehlgeordnete poröse positive Elektroden

Es wurde eine Reihe von Materialien mit großer innerer Oberfläche und Poren von unterschiedlicher Form und Größe hergestellt. Die Synthese beginnt gewöhnlich mit einer Lösungsphase; es folgen Kondensation, Oxidieren oder Reduzieren der Übergangsmetallzentren unter Bildung ausgedehnter Netzwerke, aus denen das Wasser entfernt werden kann, sodass Aero- oder Xerogele entstehen. Die Aerogele sind wegen ihrer großen Oberfläche von besonderem Interesse. Derartige Materialien zeigen eine höhere Lade-/Entladegeschwindigkeit als die dichten mikrometergroßen Pulver, und die Reaktivität ihrer inneren Oberflächen kann von derjenigen der entsprechenden Nanopartikel abweichen. Da in den Aerogelen häufig etwas Wasser verbleibt, betrachten manche Autoren dies als Nachteil für ihre Verwendung in nichtwässrigen Lithiumionenbatterien. Zu den untersuchten Materialien zählen V_2O_5 , MnO_2 und Li_xMnO_2 .^[96-98] Ein Vorteil dieser Materialien ist, dass ihre Herstellung in manchen Fällen einfacher als die der stärker geordneten mesoporösen Materialien sein kann.

Makroporöse Feststoffe zählen zwar nicht zu den Nanomaterialien, sollen hier jedoch kurz erwähnt werden. Latexkugeln mit monodispersen Durchmessern von etwa 400–500 nm bilden Anordnungen, deren Zwischenraum mit einer gelösten Vorstufe imprägniert werden kann, die anschließend in ein Lithiumübergangsmetalloxid überführt werden kann. Dies wurde am Beispiel von LiCoO_2 und LiNiO_2 demonstriert.^[99,100] Nach dem Heizen zwecks Entfernung der Latexkugeln verbleiben Poren mit Durchmessern von etwa 500 nm. Diese Materialien sind für den Elektrolyt leicht zugänglich, beeinträchtigen allerdings auch die Menge an aktivem Material pro Volumeneinheit, und damit die volumetrische Energiedichte, noch stärker als mesoporöse Materialien.

6. 3D-Batterien mit nanostrukturierten Elektroden

Konventionelle wiederaufladbare Lithiumbatterien bestehen aus Elektroden, die ausreichend porös zwischen den Partikeln sind, um den Zugang des Elektrolyts zu gewährleisten, sodass eine dreidimensionale Grenzschicht entsteht. Das 3D-Konzept kann auf die ganze Zelle erweitert werden. So wie Architekten in Städten Gebäude in die dritte Dimension ausdehnen, um die Dichte zu erhöhen, können auch Materialelektrochemiker die volumetrische Energiedichte steigern.^[101]

Ein anderes Beispiel, bei dem 3D-Konfigurationen nützlich sein können, sind Mikrobatterien, besonders weil die Mikroelektronik ständig mehr Strom auf immer kleineren Chips benötigt. Die heutigen Feststofflithiumbatterien oder Lithiumionen-Dünnschichtbatterien mit ihrer flachen, zweidimensionalen Konfiguration reichen für die Anforderungen eines modernen mikroelektromechanischen Systems (MEMS) nicht mehr aus. Derzeitige 2D-Mikrobatterien können eine Maximalkapazität von 10 μAh , eine Maximal-

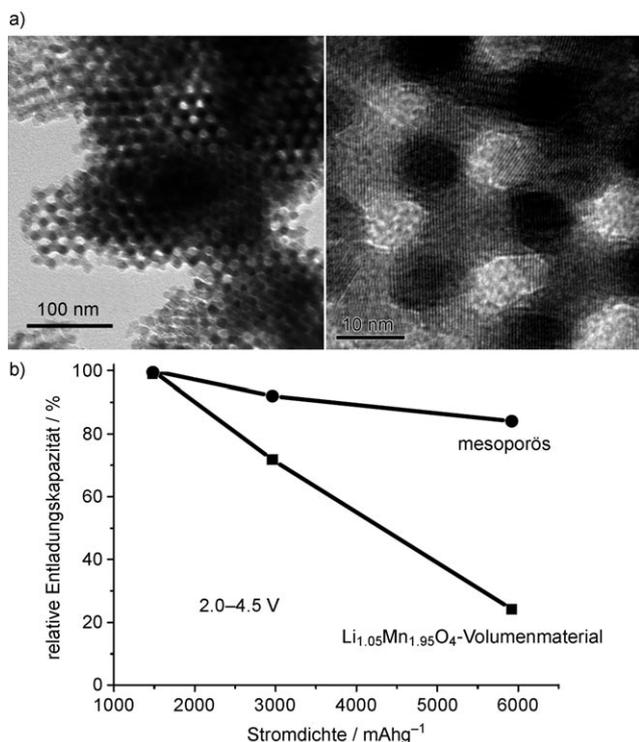


Abbildung 28. a) TEM-Aufnahme von mesoporösem LiMn_2O_4 bei unterschiedlicher Vergrößerung; b) Vergleich der Kapazität in Abhängigkeit von der Stromdichte zwischen dem besten Lithiummanganoxidspinnell als Volumenmaterial und in mesoporöser Form; Auf- und Entladung über (3 + 4) V-Plateaus.

energie von $3.6 \mu\text{Wh}$ und Maximalströme von $180 \mu\text{Wmm}^{-2}$ liefern.^[102] Das Bedürfnis nach besserer Leistung auf weniger Raum liefert die Motivation für die Untersuchung des 3D-Mikrobatteriekonzepts. Rechnungen zufolge sollte die Leistung wenigstens um den Faktor vier im Vergleich mit 2D-Mikrobatterien steigen.^[103,104]

Es werden vielzählige 3D-Architekturen in Betracht gezogen.^[105] Einige basieren auf der Abscheidung von Elektroden/Elektrolyten um zwei sich gegenseitig durchdringende Anordnungen von Kohlenstoffstäbchen.^[103] Andere beruhen auf der einfachen Verwendung vertikaler „Säulen“, die mit einem Substrat verbunden sind, in dem die Schichtbatteriestruktur um die Säulen herum gebildet wird.^[106] Die Herstellung derartiger dreidimensionaler Strukturen beruht gegenwärtig auf der Verwendung von kostspieligen Mikro- und Photolithographietechniken oder Elektroabscheidungsverfahren in Kombination mit Schleuderbeschichtung/Infiltrierung, da die Herstellung dreier aufeinander folgender Schichten durch Elektroabscheidung wegen der isolierend wirkenden Elektrolytkomponente nicht praktikabel ist. Um einige dieser technischen Hindernisse aus dem Weg zu räumen, entwickelten Peled und Mitarbeiter kürzlich ein neues Aufbaukonzept auf der Basis eines porösen Siliciumsubstrates. Sie beschrieben die erste arbeitsfähige 3D-Dünnschichtmikrobatterie.^[107,108] Die Batterie wird innerhalb der Mikroporen des Substrats über mehrere Schritte aufgebaut:

- 1) Stromlose Abscheidung eines Nickel-Stromabnehmers.
- 2) Elektrochemische Abscheidung der Kathode.
- 3) Zugabe des Polymerelektrolyts über wiederholte Schleuderbeschichtung und Vakuumziehen.
- 4) Auffüllen der verbliebenen Löcher durch Infiltrierung mit Graphit.

Diese Struktur ergab eine große Kapazitätzunahme verglichen mit den derzeit besten Dünnschichtmikrobatterien mit derselben Grundfläche (5 gegenüber $0.25 \text{ mA h cm}^{-2}$) sowie ausgezeichnete Lebensdauer und Lade-/Entladegeschwindigkeiten. Eine innovative alternative Herstellungsmethode für 3D-Batterien, die auf einem heterogenen Kolloid beruht, wurde ebenfalls beschrieben.^[109] Derart günstige Eigenschaften 3D-nanostrukturierter Elektroden im Vergleich mit planaren Strukturen in Bezug auf Kapazität und Strom wurden bereits in Abschnitt 3.5 für die Umwandlungsreaktion mit Fe_3O_4 als galvanischem Überzug auf Cu-Nanostäbchen beschrieben (Abbildung 29).^[49,110]

Zwar liegen die Vorteile von 3D-Batterien auf der Hand, allerdings ist die Entwicklung einfacher, kostengünstiger Aufbauprozesse schwierig. Ein vielversprechender Ansatz besteht im Aufbau der Batterie auf einer Schwamm Elektrode. Dieser Ansatz wird derzeit von mehreren Gruppen verfolgt.

7. Superkondensatoren und Brennstoffzellen

Die Vorteile von Nanomaterialien sind nicht auf Lithiumbatterien beschränkt, sondern lassen sich auch für andere elektrochemische Bauteile wie Superkondensatoren und Brennstoffzellen nutzen. Superkondensatoren und Batterien weisen eine ähnliche Konfiguration auf, in der die zwei

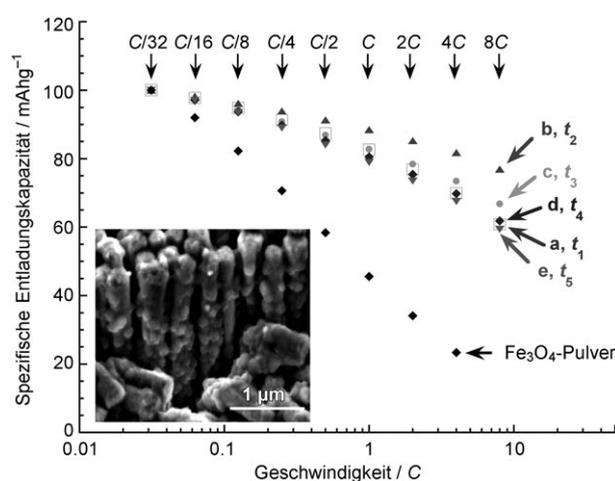


Abbildung 29. Spezifische Entladungskapazität in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für 3D-nanostrukturierte Fe_3O_4 -Elektroden und zweidimensionale, planare Fe_3O_4 -Elektroden, die die gleiche Grundfläche aufweisen. Mit a–e beschriftete Elektroden wurden erhalten, indem die Abscheidendauer fortschreitend von 120 s (a) bis 300 s (e) verlängert wurde. Einschub: SEM-Aufnahme der Elektrode mit den Kupfernanostäbchen, die als Träger für Kristalle der elektrolytisch abgeschiedenen Fe_3O_4 -Phase fungieren.

Elektroden durch einen Elektrolyt getrennt sind; allerdings sind die Superkondensatoren für hohe Ströme und lange Lebensdauern ausgelegt. Ein neuer Trend ist die Entwicklung nanostrukturierter Kohlenstoffelektroden mit großer Oberfläche zur Verbesserung der Kapazität und der Stromabgabe. Dazu zählen Aerogele, nanoporöser Kohlenstoff und Kohlenstoffnanoröhren. Es wurden bereits signifikante Leistungsverbesserungen erzielt, allerdings muss die optimale Balance zwischen Oberfläche (zur Gewährleistung der hohen Kapazität) und Porengrößenverteilung (für einen schnellen Zugang zum Elektrolyt) noch gefunden werden.

Die Entwicklung von Brennstoffzellen profitiert maßgeblich von der Nanotechnologie. Die Verwendung von Kohlenstoffträgern mit großer Oberfläche hilft, eine feine Dispersion des Metallkatalysators zu erzielen, der in Form von Nanopartikeln vorliegt. Beispiele für Kohlenstoffträger sind Kohlenstoffnanofasern, Kohlenstoffaerogele oder mesoporöser Kohlenstoff. Folgt man diesem Ansatz, lässt sich der Platingehalt signifikant auf $< 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ reduzieren, ohne dass die Zelleistung und -lebensdauer sinkt, was an Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) demonstriert wurde. Diese Art von Brennstoffzellen wird derzeit als die vielversprechendste für wasserstoffgetriebene emissionsarme Fahrzeuge angesehen. Für eine detailliertere Beschreibung von Superkondensatoren und Brennstoffzellen, auch unter Verwendung von Nanomaterialien, verweisen wir auf die Literatur.^[4,111]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Aufsatz macht deutlich, dass Nanomaterialien entscheidend für die künftige Forschung an wiederaufladbaren Lithiumbatterien sind. So sind Nanomaterialien (in Form

von Nanopartikeln) ein wesentlicher Teil der neuesten wiederaufladbaren Lithiumbatterie (z. B. Nano-LiFePO₄-Kathoden und Sn-C-Anoden). Um mehr Energie in der Anode speichern zu können, werden neuartige Nanolegierungen (Abschnitt 3.3), Verdrängungsreaktionen (Abschnitt 3.4) oder Umwandlungsreaktionen (Abschnitt 3.5) nötig sein. Dieser Aufsatz hebt auch die großen Vorteile nanostrukturierter Materialien gegenüber einfachen Nanopartikeln hervor; beispielsweise werden die überlegenen Eigenschaften von TiO₂-Nanodrähten und mesoporösem LiCoO₂ in den Abschnitten 3.2 bzw. 5.2.3 beschrieben. Künftige Generationen von wiederaufladbaren Lithiumbatterien, die sich durch höhere Energien und Leistungen auszeichnen, werden entscheidend von der Verwendung nanostrukturierter Materialien für Elektroden und Elektrolyte abhängen (z. B. heterogenes Dotieren von amorphen Polymeren, siehe Abschnitt 4.2). Eine Weiterentwicklung auf dem Gebiet der wiederaufladbaren Lithiumbatterien ist die Bildung von Zellen mit dreidimensionaler Nanostruktur, in denen säulenartige Anoden und Kathoden ineinander verwoben sind. Derartige neue Architekturen, die in höheren Energiedichten resultieren können, werden die Forschung künftiger Jahre mitbestimmen.

Wir danken Dr. Allan Paterson für seine Hilfe bei der Erstellung einiger der Abbildungen

Eingegangen am 8. Juni 2007

Online veröffentlicht am 12. März 2008

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen.

- [1] *Advances in Lithium-ion Batteries* (Hrsg.: W. van Schalkwijk, B. Scrosati), Kluwer Academic/Plenum, New York, **2002**.
- [2] *Lithium Batteries Science and Technology* (Hrsg.: G.-A. Nazri, G. Pistoia), Kluwer Academic/Plenum, Boston, **2004**.
- [3] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [4] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- [5] F. Jiao, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 657.
- [6] P. Balaya, A. J. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, J. Maier, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 171.
- [7] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A134.
- [8] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 40.
- [9] R. Fong, V. von Schen, J. R. Aohn, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2009.
- [10] R. Hanno, Y. Kawamdo, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3397.
- [11] R. S. Morris, B. G. Dixon, T. Gennett, R. Raffaele, M. J. Heben, *J. Power Sources* **2004**, *138*, 277.
- [12] Z. Zhou, J. J. Zhao, X. P. Gao, Z. F. Chen, J. Yan, P. V. Schiever, M. Morinaga, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 992.
- [13] E. Ferg, R. J. Gummow, A. Dekock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L147.
- [14] A. N. Jansen, A. J. Kahalan, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers, M. M. Thackeray, *J. Power Sources* **1999**, *81*, 902.
- [15] P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, J. Garche, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2138.
- [16] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2286.
- [17] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 862.
- [18] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Chem. Commun.* **2005**, 2454.
- [19] G. Armstrong, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. Reale, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2597.
- [20] M.-S. Park, G.-X. Wang, Y.-M. Kang, D. Wexler, S.-X. Dou, H.-K. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 750.
- [21] C. K. Chan, H. L. Peng, R. D. Twisten, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 490.
- [22] K. T. Nam, D.-W. Kim, P. J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y.-M. Chiang, A. M. Belcher, *Science* **2006**, *312*, 885.
- [23] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 31.
- [24] R. A. Huggins in *Lithium Batteries* (Hrsg.: G.-A. Nazri, G. Pistoia), Kluwer Academic, Boston, **2004**, S. 270.
- [25] H. Mukaibo, T. Osaka, P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, M. Wachtler, *J. Power Sources* **2004**, *132*, 225.
- [26] I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, *J. Power Sources* **2005**, *143*, 227.
- [27] H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A218.
- [28] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1336.
- [29] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, J. Serra Moreno, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A75.
- [30] A. Timons, J. Li, J. Dahn, IMLB 2006, Biarritz, Frankreich, 18.–23. Juni 2006, Abstract 229.
- [31] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Pizot, P. Simon, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 567.
- [32] a) J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1632; b) A. Timmons, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A444.
- [33] K. Nakajima, Batteries 2006, 6.–8. Juni, Paris, Frankreich.
- [34] H. Inoue, IMLB 2006, Biarritz, Frankreich, 18.–23. Juni 2006, Abstract 228.
- [35] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 307.
- [36] a) M. M. Thackeray, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 81; b) L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas, M. M. Thackeray, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 317.
- [37] J. Thomas, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 201.
- [38] N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, *Improved iron-based cathode material*, ECS Fall meeting, Hawaii, Abstract 127, **1999**.
- [39] M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 755.
- [40] P. Pizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496.
- [41] P. Pizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J.-M. Tarascon, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **2000**, *3*, 681.
- [42] N. Pereira, L. Dupont, J. M. Tarascon, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1273.
- [43] H. Li, G. Richter, J. Maier, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 736.
- [44] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1209.
- [45] B. Bervas, F. Badway, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A179.
- [46] D. C. C. Silva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat, L. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A162.
- [47] V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung, L. Nazar, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 516.
- [48] P. Pizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Ionics* **2000**, *6*, 321.
- [49] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Pizot, P. Simon, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 567.

- [50] J.-M. Tarascon, S. Grugeon, S. Laruelle, D. Larcher, P. Poizot in *Lithium Batteries—Science and Technology* (Hrsg.: G. A. Nazri, G. Pistoia), Kluwer Academic Publishers, Boston, **2003**, Kap. 7.
- [51] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, F. Chevallier, L. Gireaud, P. L. Taberna, P. Simon, B. Yrieix, E. Vidal, S. Lascaud, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5041.
- [52] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M. L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6327.
- [53] J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 811.
- [54] F. Grey, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [55] Wie Lit. [1].
- [56] B. Scrosati, *Chem. Rec.* **2005**, *5*(5), 286.
- [57] C. A. Vincent, B. Scrosati, *Bull. Mater. Res. Soc.* **2000**, *25*, 28.
- [58] F. Grey, M. Armand in *Handbook of Battery Materials* (Hrsg.: J. O. Besenhard), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 499.
- [59] *Handbook of Battery Materials* (Hrsg.: J. O. Besenhard), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [60] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* **1998**, *394*, 456.
- [61] F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10632.
- [62] F. Croce, B. Scrosati, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *984*, 194.
- [63] G. B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, L. Ronci, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1481.
- [64] F. Croce, L. Settimi, B. Scrosati, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 364.
- [65] R. J. Gillespie, *Acc. Chim. Res.* **1968**, *1*, 202.
- [66] V. Bolis, G. Magnaccia, G. Cerrato, C. Morterra, *Langmuir* **1997**, *13*, 888.
- [67] P. G. Bruce, J. Evans, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1988**, *28*, 918.
- [68] F. Croce, L. Settimi, B. Scrosati, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 364.
- [69] J. B. Kerr in *Lithium Batteries, Science and Technology* (Hrsg.: G. A. Nazri, G. Pistoia), Kluwer Academic, Dordrecht, **2003**, S. 602.
- [70] F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 685.
- [71] Z. Gadjourova, Y. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 148.
- [72] A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature* **2005**, *433*, 50.
- [73] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4619.
- [74] E. Stanton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Faraday Discuss.* **2007**, *134*, 143.
- [75] H. K. Liu, G. X. Wang, Z. P. Guo, J. Z. Wang, K. Konstantinov, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 1.
- [76] S. H. Ye, J. Y. Lv, W. P. Gao, F. Wu, D. Y. Song, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 162.
- [77] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609.
- [78] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A110.
- [79] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A170.
- [80] C. Delacort, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A352.
- [81] a) N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* **2001**, *97*, 503; b) N. Meethong, H. Y. S. Huang, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A134.
- [82] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, R. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 193.
- [83] A. D. Robertson, A. R. Armstrong, A. J. Fowkes, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 113.
- [84] A. R. Armstrong, A. J. Paterson, A. D. Robertson, P. G. Bruce, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 710.
- [85] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 461.
- [86] A. D. Robertson, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2380.
- [87] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, R. Gitzendanner, C. S. Johnson, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2404.
- [88] H. F. Wang, Y. I. Jang, Y.-M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 490.
- [89] S. H. Kang, J. B. Goodenough, L. K. Rabenberg, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1758.
- [90] S. Nordlinder, L. Nyholm, T. Gustafsson, K. Edstrom, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 495.
- [91] a) F. Jiao, K. M. Shaju, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6550; b) F. Jiao, P. G. Bruce, eingereicht.
- [92] Y. K. Zhou, H. L. Li, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 681.
- [93] J. D. Epping, B. F. Chonelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 81.
- [94] K. H. Reiman, K. M. Brace, T. J. Gordon-Smith, I. Nandhakumar, G. S. Attard, J. R. Owen, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 517.
- [95] P. A. Nelson, J. R. Owen, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1313.
- [96] B. B. Owens, S. Passerini, W. H. Smyrl, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 215.
- [97] J. Kim, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *5*, 207.
- [98] P. E. Tang, J. S. Sakamoto, E. Baudrin, B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 67.
- [99] H. W. Yan, S. Sokolov, J. C. Lytle, A. Stein, F. Zhang, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1102.
- [100] G. A. Armstrong, P. G. Bruce, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [101] J. Lee, J. Kim, *J. Microelectromech. Syst.* **2000**, *9*, 71.
- [102] G. Nagasubramanian, D. H. Doughty, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 395.
- [103] R. W. Hart, H. S. White, B. Dunn, D. R. Rolison, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 120.
- [104] C. L. Wang, L. Taherabadi, G. Y. Jia, M. Madou, Y. T. Yeh, B. Dunn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A435–A438.
- [105] B. Dunn, *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 4463.
- [106] A. Singh, J. Jarayan, M. Madou, S. Akhbar, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E78.
- [107] M. Nathan, D. Haronian, E. Peled, US Patent No. 6,197,450, **2004**.
- [108] M. Nathan, D. Golodnisky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, E. Peled, *J. MELLS* **2005**, *14*, 879.
- [109] Y. K. Cho, R. Wartena, S. M. Tobias, Y.-M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 379.
- [110] P. L. Taberna, P. Simon, J. M. Tarascon, French Patent No. 0,504,960, **2006**.
- [111] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *J. Power Sources* **2007**, *167*, 235.