



Abschlußbericht: Entwicklung einer hochspeicherfähigen Anode für einen Lithium-Metallphosphatspeicher

Aktenzeichen: 28761-2112
Projektbeginn: 1. September 2010
Projektende: 30. August 2011
Berichtszeitraum: Abschlussbericht
Verfasser: Dr. Detlev Repenning

Inhaltsangabe:

1. Einleitung
2. Problemstellung
2. Experimentelle Beschreibung
3. Ergebnisse
4. Zusammenfassung

1. Entwicklung und Präparation von Pulvern für modifizierte Li-Si-Akkus

1.1. Einleitung

Wiederaufladbare Lithiumbatterien (Synonym: Lithium-Sekundärbatterien) gemäß dem heutigen Stand der Technik verwenden ein festes Reduktionsmittel als Anode und ein festes Oxidationsmittel als Kathode. Sowohl die chemischen bzw. elektrochemischen Prozesse an der Anode als auch an der Kathode sind reversibel. Hiermit ist die Voraussetzung zur Wiederaufladbarkeit gegeben.

Bei der Entladung treten aus der Anode Lithium-Ionen aus und in den Elektrolyt über. Gleichzeitig werden aus der Anode Elektronen in den äußeren elektrischen Verbraucherkreis abgegeben.

Die Kathode besteht üblicherweise aus einem elektrisch leitenden Akzeptor, der die Li⁺ Ionen während des Entladevorgangs reversibel aus dem Elektrolyten aufnimmt und durch Rekombination mit Elektronen aus dem äußeren Leiterkreis elektrisch ladungsneutralisiert.

Beim Entladeprozess fließen also Elektronen aus der Anode in den äußeren Leiterkreis, verrichten dort ggf. Arbeit an einem Verbraucher, beispielsweise einem Elektromotor, und fließen dann in die Kathode zurück, wo sie mit Li^+ Ionen aus dem Elektrolyten elektrisch rekombinieren.

Wiederaufladbare Lithium Ionen-Batterien entsprechend dem Stand der Technik verwenden auf der Anodenseite Kohlenstoff, in dem das Lithium reversibel gebunden ist, sowie eine Lithiumverbindung auf der Kathodenseite (beispielsweise LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 oder Verbindungen auf Basis von Mangan wie z.B. LiMn_2O_4 , wobei das $-\text{Mn}_2\text{O}_4$ eine günstige Spinellstruktur aufweist), die eine reversible Beladung mit Lithium in den Gitterzwischenräumen gestattet. Prinzipiell wird zwischen drei Strukturtypen zur Lithiumeinlagerung auf der Kathodenseite unterschieden, nämlich zwischen den Schichtstrukturen (beispielsweise gehören hierzu LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$,), den Spinellstrukturen (LiMn_2O_4) und den Olivinstrukturen (LiFePO_4 , LiCoPO_4). Letztlich leiten sich von diesen Strukturen weitere verzerrte Strukturen ab wie z.B. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{PO}_4$ oder $\text{LiFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$.

In diesem Falle beschränkt allerdings die geringe Größe des Sauerstoff-Ions das freie, für die Einlagerung von Li^+ Ionen verfügbare Volumen. Dadurch werden die darstellbare Energiedichte der Elektroden und auch die Leitfähigkeit der Struktur für den Li-Ionen-Transport, die vor allem auch für die maximal mögliche Entladegeschwindigkeit maßgeblich ist, signifikant eingeschränkt.

Eine Verbesserung kann durch Ersatz des Sauerstoff-Ions durch ein größeres Schwefel-Ion erzielt werden, wodurch das freie Volumen deutlich vergrößert werden kann. Allerdings sinkt dadurch die Ausgangsspannung der Elementarzelle deutlich.

Eine weitere Verbesserung ergibt sich durch Verwendung von LiFePO_4 als Kathodenmaterial. Durch den Einsatz dieses Materials ergeben sich durch ein weiter vergrößertes verfügbares Volumen für die Einlagerung von Li-Ionen im Zwischengitter weitere Vorteile bezüglich Speicherkapazität und Ionen-transportgeschwindigkeit [EP0904607].

Auf der Anodenseite wird gegenwärtig fast ausschließlich Kohlenstoff als Wirt zur Einlagerung des Lithiums genutzt. Kohlenstoff (Graphit) hat je nach Ausführung eine spezifische Speicherkapazität von 320 bis 360 mAh/g. Allerdings unterliegt der Kohlenstoff im Umfeld des Elektrolyten und besonders der fluoridhaltigen Leitsalzen noch deutlichen Alterungsmechanismen, die zu endlichen- und vielen Anwendungsfällen zu geringen – Lebensdauern der sekundären Batteriezellen führen. Prinzipiell lässt sich dieses Problem lösen durch Einsatz von Anodenmaterialien, die mit der Kathode eine geringere EMK aufbauen. Bevorzugtes Material ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einem Halbzellenpotential unter Standardbedingungen von 1,55V vs. Li^+/Li . Das geringere Halbzellenpotential korreliert mit der Reaktivität des Systems entsprechend $nF\Delta G^0 = \text{EMK}_s$. Hieraus leitet sich dann eine geringere Reaktivität mit den Passivmaterialien der Zellen ab. Vorteil ist, dass selbst bei höheren spezifischen Strombelastungen die Polarisationsspannung immer noch unterhalb bzw. oberhalb der Redoxpotentiale der Elektrolyte und weiteren Passivmaterialien der Zelle liegt. Das begründet auch die hohen Lebenserwartungen und hohen Belastbarkeiten der LTO-Zellen. Der Nachteil besteht in der deutlichen geringeren Speicherdichte. LTO hat eine spezifische Kapazität von ca. 160mAh/g bei einer OCV vs. LFP von ca. 2,0 V. Weitere Nachteile sind die geringe elektronische Leitfähigkeit und die geringe Diffusivität des Lithiumions in den LTO-Strukturen.

Die maximale Leistungsabgabe einer Zelle bei einem vorgegebenen Maximalstrom hängt von der OCV und der zu diesem Strom gehörigen Überspannung $U_n(I)$ ab:

$$U_{\max} = U_{\text{OCV}} - U_n(I)$$

Eine leistungsfähige Elektrode verfügt demzufolge über ein hohes OCV und eine hohe elektronische und Ionen-Leitfähigkeit. Um die Überspannung U_n möglichst klein zu halten, müssen die Elektroden außerdem über eine hohe ionische Leitfähigkeit verfügen und einen geringen Übergangswiderstand für den Massentransfer an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche aufweisen. Zur Darstellung hoher Maximalströme ist daher auch eine möglichst große spezifische Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche erforderlich.

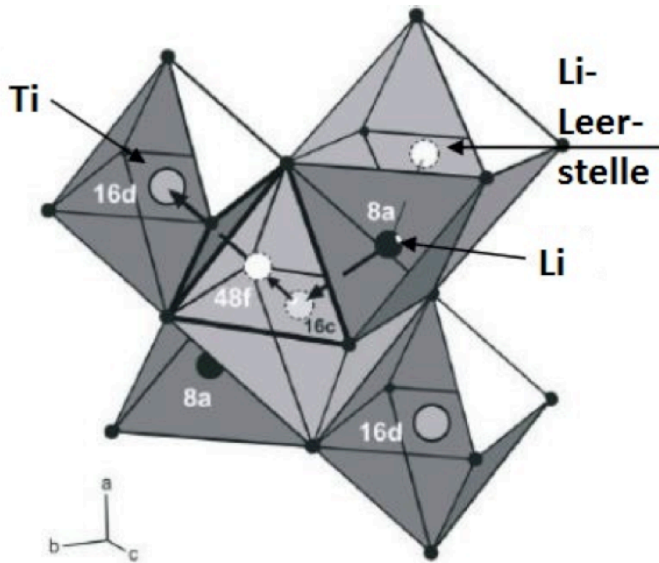
In Bereichen, bei denen am Elektrodenpartikel eine Zweiphasengrenze auftritt, beispielsweise an der Grenze (Fest-) Elektrode / (Flüssig)-Elektrolyt, muss der in der Regel diffusionsgesteuerte Massentransfer über diese Grenzfläche hinweg schnell genug stattfinden können, um den gewünschten Strom zu liefern bzw. aufrechtzuerhalten. Dieser Mechanismus verringert demzufolge mit zunehmender Stromdichte die Lithiumspeicherfähigkeit der Elektrode bezüglich des praktisch nutzbaren Lithiums.

2. Problemstellung

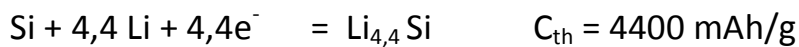
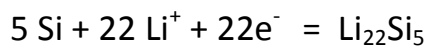
Besonders im Bereich der langzeitstabilen Akkusystemen ist die Entwicklung zu Systemen mit höherer gravimetrischer und volumetrischer Energiedichte ohne Verlust an Leistungsdichte wünschenswert. Prinzipiell können hierzu zwei Wege oder die Kombination aus den beiden Möglichkeiten beschritten werden. Auf der einen Seite kann dieses durch „Erhöhung“ des Zellpotentials (bei der Anode, die Differenzerniedrigung vs Li^+/Li) erfolgen oder durch die Erhöhung der spezifischen Speicherkapazität. Die Erhöhung der EMK bedeutet gleichzeitig auch das Risiko zur Erniedrigung der Zyklenfestigkeit und Lebensdauer des Systems. Mit der Erhöhung der spezifischen Kapazität sind diese Risiken geringer zu bewerten. Allerdings sollte die spezifische Kapazität nicht zu stark von derjenigen der Gegenelektrode abweichen, um bei der Herstellung der Zellen nicht zu stark abweichende Elektrodenschichtdicken berücksichtigen zu müssen. Erfahrungsgemäß wird ein Faktor 2-3 zulässig sein.

Ein weiterer wichtiger Einfluss auf die Stabilität der Zelle stellt das Dilatationsverhalten der Elektroden während der Lade- und Entladevorgänge dar. Beispielsweise liegt die spezifische Volumenänderung von Silizium bei $0,5 \text{ cm}^3/\text{Ah}$ bei einer spezifischen Kapazität von mehr als 2000 mAh/g für $\text{Li}_{22}\text{Si}_6$. Die Volumenänderungen führen zu einer schnellen mechanischen Zerrüttung mit der Folge eines schnellen Kapazitätsabfalls. In der unten dargestellten Graphik sind einige typische Materialien aufgeführt. Obwohl der Kohlenstoff eine höhere spezifische Volumenänderung aufweist, ist er aufgrund der geringeren Beladbarkeit als weniger kritisch zu bewerten.

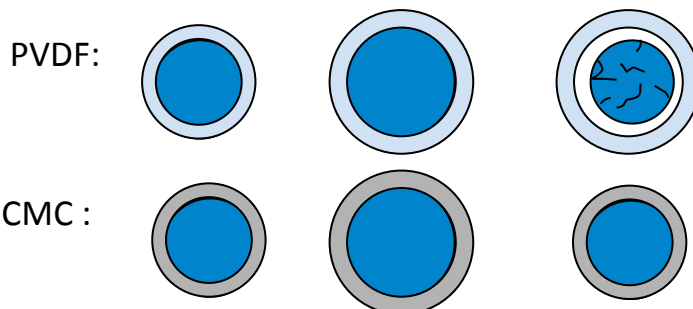
Struktur des Spinells $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit unbesetzten Leerstellen



Ein enormes Potenzial zur Steigerung der anodischen Energiedichteerhöhung bietet Silizium als Einlagerungselement. Dabei stellen sich allerdings beide oben diskutierten Nachteile ein: ein vergleichsweise hohes Einzelzellenpotential (30mV zu Li^+/Li) und die sehr hohen Volumenänderungen im Be-/Entladezyklus. Zur Lösung des letztgenannten Problems werden in der Literatur zahlreiche Ansätze beschrieben, wie die Herstellung von Core-shell composites mit Kohlenstoff (T.Zhang), die Nutzung sog. Strain-graded Nanoscoops (R. Krishnan et al), die Herstellung zweiphasiger Systems mit SiCN. Der wohl interessanteste Ansatz zur Stabilisierung des Siliziums resultiert aus der Verwendung von Polyzuckern wie CMC, Alginate, u.w. Die Polyzucker wirken dabei wie eine elastische Hülle um das Siliziumkorn und können es bei den Lade/Entladevorgängen ohne Rissbildung zusammenhalten



Mechanismus mit Bindemittel



Das **PVDF** kann den Volumenänderungen des Siliziums nicht folgen während

die **Carboxymethylcellulose** sich elastisch um das Si-Korn legt und es so stabilisiert.

Alle beschriebenen Verfahren bergen den grundsätzlichen Nachteil, dass sie versuchen die hohe Speicherdichte auf dem hohen Spannungsniveau zu halten und damit an den komplexen mehrkernigen Silizium-Einlagerungsmechanismen festhalten. Bedenkt man, dass der Massenanteil der aktiven Kohlenstoffelektrode in einer 50Ah Zelle nur zwischen 12 und 14 wt% liegt, würde man bei einer Vervierfachung der Anodenkapazitätsdichte nur ca. 5 wt% an der gesamten gravimetrischen Dichte gewinnen. Deswegen erscheint es viel sinnvoller besonders im Bereich der langzeitstabilen LTO-Zellen einen Weg zur höheren anodischen Speicherdichte zu finden. Bei einer LTO/Elektrolyt/LFP- Zelle liegt der Massenanteil der Anode bei ca. 30-35% relativ zur Gesamtmasse der Zelle. Gelingt es die spezifische Kapazität der Anode etwa zu verdoppeln, ließe sich die gravimetrische Energiedichte um ca. 15% steigern, bei einer Erhöhung des Spannungsniveaus von ca. 2V auf 2,5V resultiert ein weiterer Gewinn von 20%. Mit diesem Konzept ließe sich aus chemisch thermodynamischen Gründen eine Zelle mit hoher Stabilität herstellen ohne bei den Passivmaterialien auf die bislang bewährten Stoffe verzichten zu müssen.

Entsprechend wurde der Entwicklungsansatz zur Auswahl der Stoffe gewählt. Hierzu wurde in Kombination mit Silizium eine Kombinationsmatrix angelegt, in der die Stoffauswahl mehrere Kriterien zu erfüllen hat

- Bevorzugt oxidische Systeme, die ein stabiles Spannungsfenster bieten
- Dotierung dieser Systeme sowohl auf den regulären Kationen- und Anionengitterplätzen, mit dem Ziel die ionische und elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen
- Herstellung von heterogenen und homogenen Mischphasen mit Silizium und unter Umständen zur Bildung von Siliziden.

Die Mischungsmatrix ist zusätzlich von der Synthese und Temperaturführungsmatrix überlagert. Hieraus ergab sich zunächst ein sehr aufwändiges experimentelles Programm. Das Programm wurde zunächst als Screening- Programm angelegt. Die synthetisierten Pulver wurden als slurry mit Kohlenstoff (6-8 Gew%; SuperP) und PVDF (4-6 Gew%; Solvay 5130) aufbereitet und in Swatchlock- Zellen mit einer Elektrodenfläche von 1,2 cm² vermessen.

3. Experimentelle Beschreibung

Zur Herstellung der Pulver wurden festkörperchemische Verfahren bevorzugt. Hierzu wurden die Pulver im gewünschten Mengenverhältnis gemischt, mit der Kugelmühle mechano-chemisch „vorgeprägt“ und dann in einem Temperaturprogramm thermisch zur weiteren Reaktion gebracht. Zur Reaktionskontrolle wurden DSC/TG- Messungen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Pulver wurde stichprobenweise mit SNMS bestimmt; Die SNMS- Untersuchung erlaubt zusätzlich die indirekte Bestimmung des Wassergehaltes und die Überprüfung der quantitativen Zusammensetzung. Mittels IR-Spektroskopie wurde die chemische Konstitution an der Oberfläche bestimmt. Zur Strukturbestimmung standen für einige Proben die Röntgendiffraktometrie (CAU, Kiel) zur Verfügung, die Auskunft über die Phasenbestandteile und Verunreinigungen geben kann. Morphologie und Korngrößenverteilung sowie deren Agglomerate konnten im REM bei Vergrößerungen bis zum 15.000 fachen dargestellt werden.

Durchführung der Kapazitäts- und Zykientests

Zur Herstellung der Elektroden wurden standardmäßig zunächst Pasten aus dem aktiven Material mit Kohlenstoff, PVDF und NMP als Lösungsmittel angefertigt. Hierzu wurde das aktive Pulver in einer Kugelmühle mit dem Kohlenstoff im Massenanteil von 2-6 Gew% beschichtet. Das Gemisch wurde mit in NMP gelöstem PVDF aufgenommen. Die Beschichtung erfolgte mittels eines Rakels. Nach Trocknung der Schichten zwischen 12 und 24h bei 110-120⁰ C im Vakuum (p= 0,1Pa) wurde die Schicht auf 40-60% der ursprünglichen Dicke verdichtet. Der Einbau der Elektroden und des Separators (Celgard 2325) mit der anschließenden Elektrolytbefüllung (EMC:DMC:EC:VC und 1 LiPF₆) erfolgte in einer mit Argon (99,9) gespülten Glovebox.

Für die elektrochemischen Messungen stand ein Potentiostat Voltalab zur Verfügung. Die Zellen wurden zunächst mit Strömen $i < 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ formiert und dann mit Lade/Entlade von $i=C/2$ bis $1C$ zur Kapazitätsbestimmung zyklisiert. Vielfach wurde nur ein Zyklus gefahren um die prinzipielle Eignung der aktiven Stoffe zu ermitteln. Als Gegenelektrode (=Kathode) wurden im Hause präparierte LFP-Elektroden eingesetzt. Die Schichtdicken dieser Elektroden lagen bei 50 bis 60 μm mit einer eingestellten Dichte von $2,2\text{g}/\text{cm}^3$.

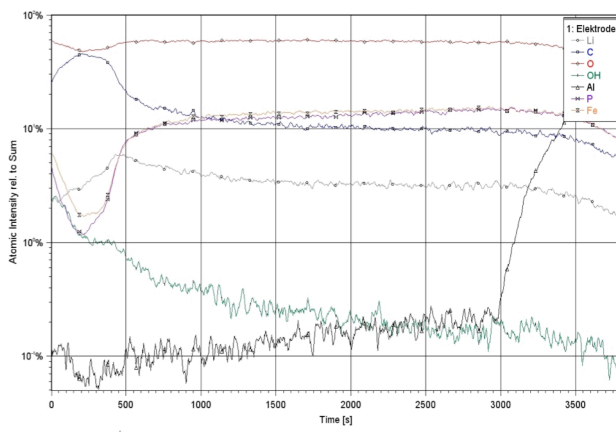
Ergebnisse

Im gesamten Entwicklungszeitraum wurden so mehr als 140 unterschiedlicher Stoffpräparationen durchgeführt und für die engere Auswahl „gescreent“. Hierbei wurden die Systeme Ti-Si-O, Ti-Si-C und Ti-Si-C-N eingestellt. Im Anhang 1 ist eine typische screening Tabelle hierzu gezeigt. Spalte 1 gibt die Art der Pulverbehandlung wieder, Spalte 2 die Zusammensetzung, Spalte 3 die Kapazität und das zugehörige Spannungsniveau, Spalte 4 stellt die ermittelten Durchgangswiderstände aus 4-Pol TPV-Messungen dar, Spalte 5 die Proben Nummer, in den folgenden Spalten sind der Flächendurchmesser der Probe, die Mengenbelegungen, die slurry Ansätze und allgemeine Bemerkungen dargestellt. In dieser Tabelle sind vorwiegend und beispielhaft Präparationen aus dem System Ti-Si-O aufgeführt.

SNMS- Analysen

Zur chemischen Analyse der präparierten Pulver wurde die im Hause vorhandene SNMS- Analyse (Leybold INA3) eingesetzt. Die Analysemethode wurde besonders mit Blick auf die Erfassung von Reaktionsprodukten aus dem Elektrolyten mit Wasser, Lithiumsalzen u.a.m. eingestellt. In dem unten

gezeigten Bild ist vergleichend eine 3000-fach zyklisierte LFP Elektrode gezeigt. Erstmals in der wissenschaftlichen Lite-

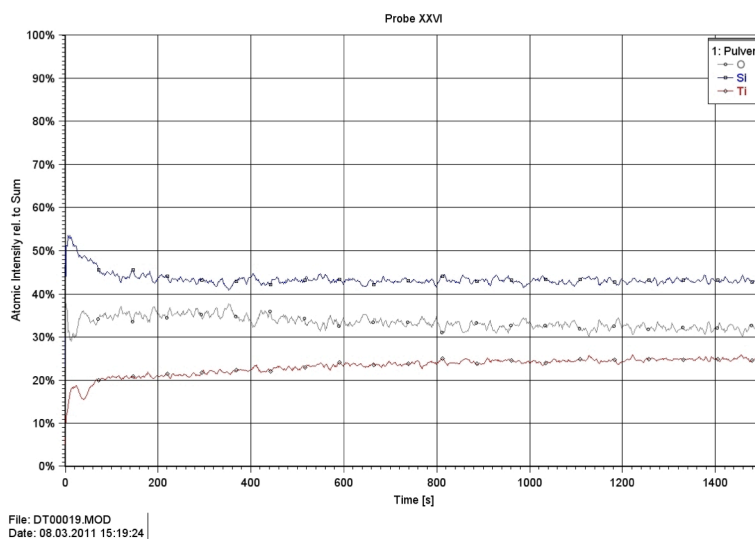


Die links stehende Analyse zeigt insbesondere wie mit der Zyklisierung sich zur Oberfläche hin die Konzentration an OH- Spezies erhöht und im äußeren Randbereich auch der Gehalt an Lithium ansteigt. Kongruent hierzu steht der Anstieg von Kohlenstoff. Letztlich lassen sich die Ergebnisse in die Richtung interpretieren, dass sich im Kontakt zum Separator ein 3 μm Film aus Lithium- „Alkylaten“ (Carbonate, Alkoholate etc) ausbildet.

ratur ist es gelungen, das Alterungsverhalten der Elektroden im Tiefenprofil präzise aufzulösen:

Die Ergebnisse sind für die Entwicklung zur Anode mit hoher Speicherdichte von Bedeutung, um in der Entwicklung ein probates Mittel zur Verfügung zu haben, den Lade- und Entlade-Mechanismus sowie das gesamte Reaktionsverhalten während des Betriebes gut zu verstehen.

Grundlage der Entwicklung ist besonders die Synthese Titanat-reicher Silicide und der entsprechenden Titan-Kohlenstoffsysteme. Die unten gezeigte SNMS – Analyse zeigt beispielhaft solch eine Elektrode im Tiefenprofil. Mit dem Konzept wird das Ziel verfolgt, das Titanat als Speicher mit niedriger Lithium-Aktivität (= geringe Reaktivität) in Kombination mit Silicium zur Sicherung der Langzeitstabilität zu nutzen. Grundsätzlich werden mit der Synthese heterogene feste Lösungen aus Siliciden und Oxiden sowie deren Zwischenphasen eingestellt. Die Ausbildung der einzelnen Phasen hängt insbesondere von dem Synthese-Temperaturprogramm und der mechano-chemischen Vorbehandlung ab. In diesem Sinne wurden TiO_2 -Si konzentrationsabhängige Synthesen und Untersuchungen durchgeführt. Hierbei ist der Potentialverlauf als Funktion der TiO_2 - Si Zusammensetzung in der heterogenen Mischung von besonderem Interesse. Sowohl die Synthesen als auch die Untersuchungen gestalten sich wegen der hohen Variabilität als sehr aufwändig und erfordern gut überlegte Auswahlkriterien zur weiteren Vermessung. Das unten abgebildete Tiefenprofil einer Elektrode aus dem Ti-O-Si steht beispielhaft für die anderen Synthesen und Elektroden.



Tiefenprofil des siliziumreichen ternären Systems

Überblick zu den synthetisierten Elektroden

Tabelle 1 (Anhang 1) gibt beispielhaft einen Überblick über die synthetisierten Stoffe, ihrer Synthesetemperaturen, ihrer jeweiligen spezifischen Kapazitäten und sie führt die Widerstände der Proben auf.

Exemplarisch stellen die unten im Bild dargestellten DSC die Reaktionskurven der fertig präparierten Proben aus der Graphik 2 dar. Leider liegen zu den Proben keine Röntgen-Diffraktometrie Messungen vor, um das reaktionsverhalten und die entstehenden Phasen exakt zuordnen zu können. Weiterhin sind in der Tabelle Anmerkungen zur Elektrodenherstellung und besonderer experimenteller Einflüsse aufgeführt.

Von besonderem Interesse sind hierbei natürlich die gemessenen Kapazitäten, die je nach Mischungseinstellung und Synthesebedingungen zwischen 90mAh/g und 1018mAh/g liegen. Weiterhin lässt sich aus den Lade-/Entladespannungsniveau ableiten in welcher chemischer Konstitution die Mischphasen vorliegen, beispielsweise ob sie zweiphasig sind und aus einer reinen LTO- Phase und siliziumhaltigen Phase bestehen oder sich weitere Mischphasen eingestellt haben. Im ersten Fall sind die Lade- und Entladekurven durch zwei Spannungsplateaus bei ca. 1,9 – 2 V und ca. 3,2-3,4V geprägt ähnlich wie einem LTO/C- Anodensystem. Im Falle einer einphasigen Elektrode ist ein stetiger Spannungsanstieg/-abfall entlang des Ladezustandes zu erwarten. Die unten dargestellte Tabelle fasst die 10 vielsprechenden Proben zusammen.

Proben-nummer	Lade-/Entladekapazität 1. Zyklus/5. Zyklus (mAh/g)	Spannungsverlauf (mV)
1.1	402/405	3520
1.2	985/982	3730
1.3	415/402	3300-1200
2.1	876/865	3510-3232
2.2	1089/1088	3520
2.3	1043/1004	3700-3500
3.1	925/928	3500/1900
3.2	1018/976	3500-3220
3.3	294/300	3500/1900

Ausgewählte spezifische Kapazitäten der Systeme Ti-Si-C; Ti-Si-C-N und Ti-Si-O

Das System Ti-Si-C

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zur Synthese prinzipiell zwei Verfahren gegenübergestellt, und zwar

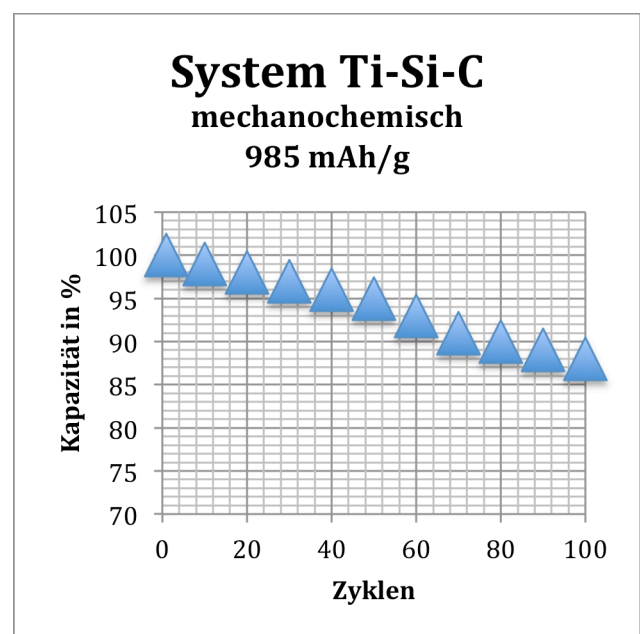
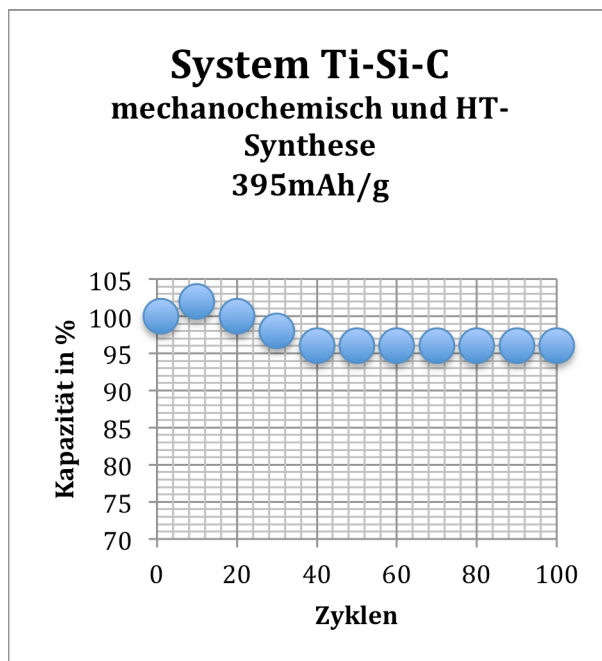
- Mechanochemische Synthese mittels Hochenergiemahlen und
- Mechanochemisches Hochenergiemahlen wie oben und anschließend Hochtemperatursynthese

Mittels Hochenergiemahlen ohne folgende Hochtemperatursynthese wurden in einer Zusammensetzung TiC:Si = 1:1 reversible Lade/Entladekapazitäten von 985 mAhg⁻¹ realisiert. Der Kapazitätsabfall lag bei 11% bis zum 100. Zyklus. Hierbei verringert offensichtlich das elektrochemisch nicht wirksame TiC das „Zerbröseln“ des Silizium. Der Zerfall des Siliziums entsteht infolge ständiger Rissbildung

während der Lade- und Entladevorgänge. Die Coulombeffizienz liegt nach ca. 10 Zyklen bei nahezu 100%. In der unten gezeigten Graphik sind Zyklenstabilität im System TiC-Si//LFP dargestellt. Die Nominalspannung in der Zelle vs. LFP-Kathode beträgt 3,75V bei 1C Entladungsstrom.

Wird nach dem Hochenergiemahlen die Mischung bei 700 Grad für ca. 30 min unter Vakuum $p = 1\text{Pa}$ (Ar) zur Reaktion gebracht, ergibt sich – wie nicht anders zu erwarten- ein neues Bild: Die spezifische Kapazität sinkt auf 395 mAh/g ab. Der Kapazitätsabfall während des Zyklierens beträgt jedoch weniger als 3% bis zum 100. Zyklus. In beiden Fällen wurden die atomaren Verhältnisse Ti-Si mit 1:1 eingestellt. Der Kohlenstoffanteil im Ausgangsmaterial TiC_x lag bei exakt 1.

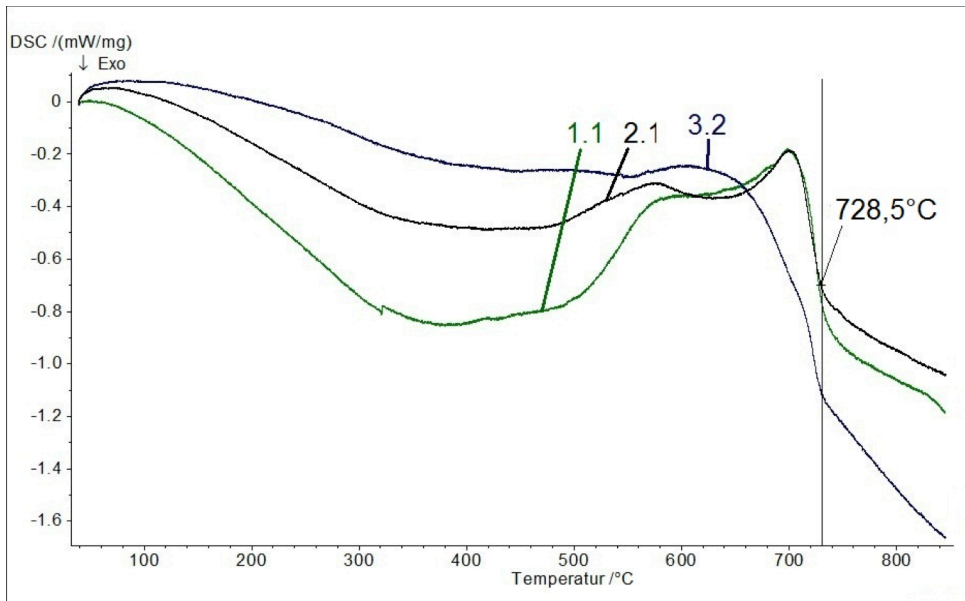
Die Coulombeffektivität liegt in beiden Fällen nach dem 100. Zyklus bei 100%.



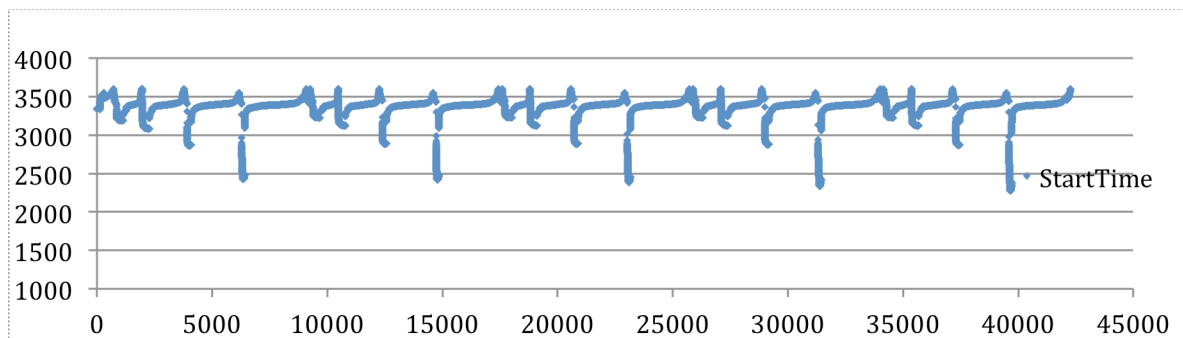
Das System Ti-Si-N-C

Als Ausgangssubstanz diente $\text{TiN}_{0,5}\text{C}_{0,5}$. Die Partikelgrößen lagen bei 40-60nm und die des Si bei 50nm. Die beiden Ausgangsstoffe wurden intensiv in der Kugelmühle gemischt und bei 700° und 800° Grad nachbehandelt. Je nach Mischungsverhältnis und Temperaturbehandlung lagen die Kapazitäten zwischen 410 und 1018 mAh/g. Die höchsten Stabilitäten wurden mit den Proben gefunden, die bei 700° Grad unter Vakuum „nachreagiert“ wurden. Proben, die bei 800° Grad behandelt wurden, weisen deutlich geringere Kapazität auf.

Es ist davon auszugehen, dass das Silizium zumindest teilweise zu einer möglichen ternäre Verbindung des Typus $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{CN}$ mit dem TiCN reagiert hat, der elektrochemisch inaktiv zu sein scheint. Die Nominalspannung lag vs. LFP bei 3,3V was auf eine ausschließliche Einlagerung des Lithiums in Silizium hinweist. Mit der Probe wurden nach der standardmäßigen Formierung und Erstzyklisierung Belastungstests bis zu $i=6\text{C}$ durchgeführt.



Differentialthermoanalyse von Pulvergemischen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Mischzeiten in der Kugelmühle. Kurve 3.2 spiegelt eine Intensivmischung von 60min wider, während die anderen beiden Kurven bei 30min bzw. 15min lagen. Die endothermen Peaks bei ca. 700^oC deuten darauf hin, dass die Edukte noch nachlaufend reagieren während bei der Kurve 3.2 die Reaktion bei 650^o abgeschlossen ist. Für die Messungen wurden Proben des „Misch- und Reaktionstypus“ 3.2 eingesetzt.

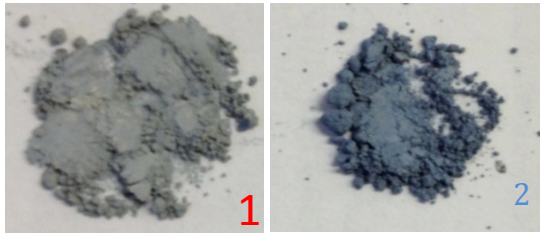


In der Abbildung ist ein Belastungstest einer Minizelle mit einer Anode aus dem System Ti-Si-N-C des oben beschriebenen Typus 3.2 wiedergegeben. Die Belastungen wurden nacheinander mit $i=1C$, $2C$, $3C$ und $6C$ ausgeführt. Die spezifische Kapazität der Anode liegt bei 410mAh/g.

Die Zyklenstabilität dieser Zelle lag bei einem Kapazitätsverlust bei 100 Zyklen. Die Coulombeffektivität entsprach auch hier nahezu 100%.

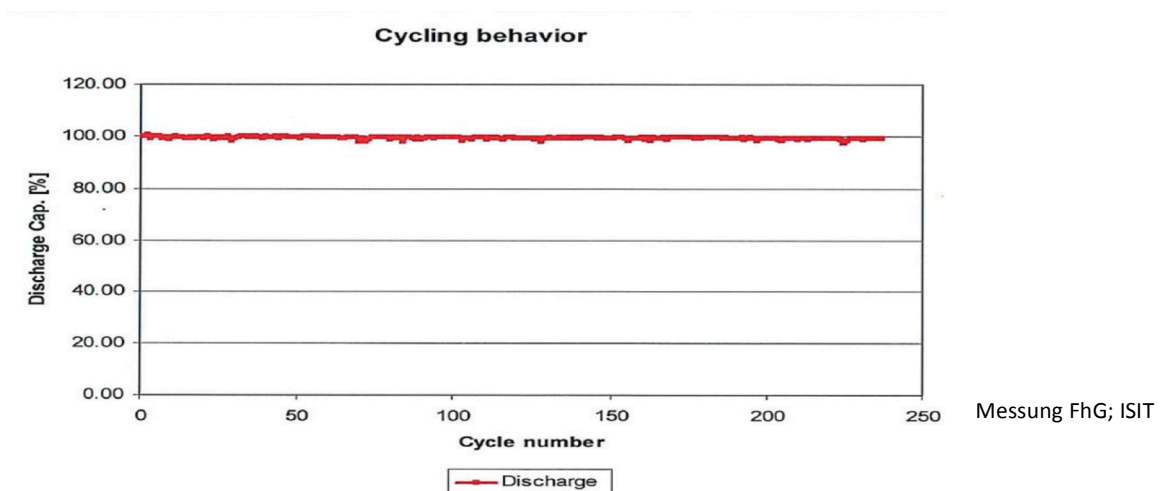
Ti-Si-O

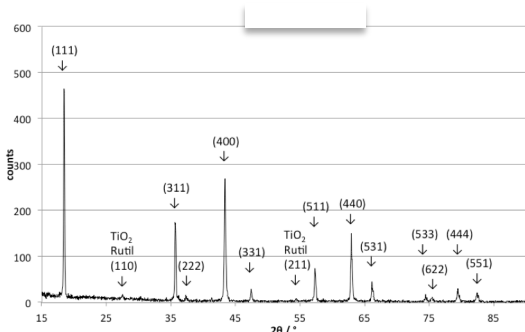
Grundlage und Ausgangssubstanz zur Erforschung des Systems ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Lithiumtitanate zeichnen sich als Anode durch die hohe Sicherheit, Langzeitstabilität, thermische Stabilität und Belastbarkeit aus. Der Nachteil liegt in der vergleichsweise niedrigen spezifischen Energiedichte und in der Neigung des Systems zur Gasung durch Elektrolytzersetzung. Wie im Bericht (Repenning, DBU 2011)



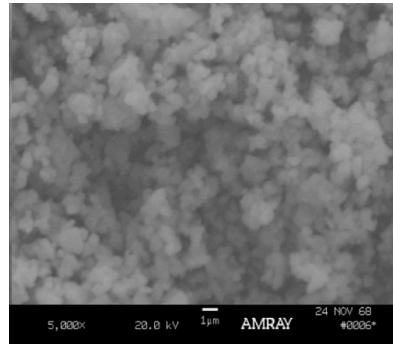
Unterschiedlich plasmabehandelte Pulver

dargestellt lassen sich durch plasmaphysikalische Verfahren die Oberflächen von Feststoffsystemen in ihrer chemischen Konstitution gezielt einstellen und damit die Reaktivität mit dem umgebenden Medium. Im Vorfeld zu den experimentellen Einstellungen mit Silizium wurde LTO einer entsprechenden Behandlung im Vakuum bei Drücken $p < 1 \text{ Pa}$ mit induktiv bzw. DC eingekoppelten Plasmen unterzogen. In den unteren Bildern sind die so erzeugten Pulver gezeigt sowie die flächenspezifischen Widerstände in Abhängigkeit des Ladezustandes dargestellt. Mit den Pulvern wurden weitergehende vergleichende Versuche im Rahmen eines anderen Projektes am Fraunhofer Institut, ISIT in Itzehoe durchgeführt. Als herausragendes Ergebnis ist hervorzuheben, dass es mit dem Pulver weltweit erstmalig gelungen ist, gasungsfreie LTO- Zellen aufzubauen wie die unten abgebildeten LTO- Pouchzellen demonstrieren.

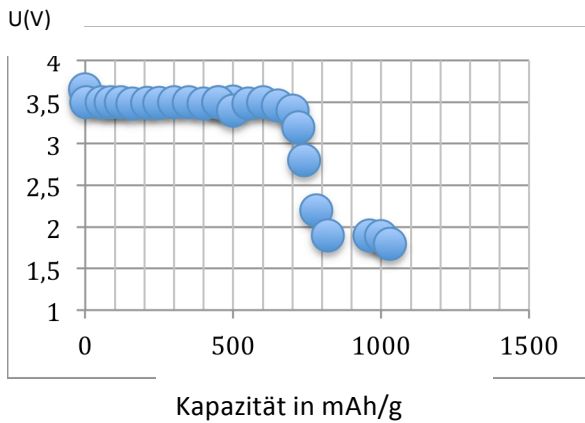




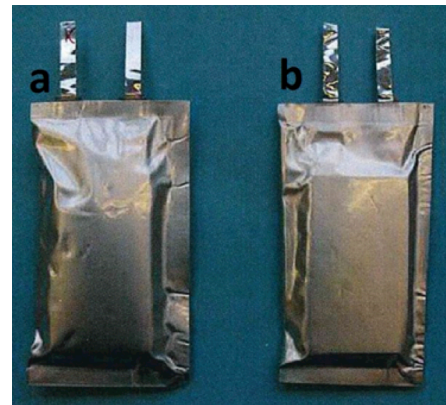
XRD der plasmabehandelten Probe mit ausgeprägtem 111- Reflex



REM- Bild des hergestellten Pulvers



Oberes Spannungsniveau: Entladung des heterogen gelösten Si in LTO; unteres Niveau; Entladung LTO



Vergleich zweier Pouchzellen: links bester Marktstandard nach 23 Zyklen und rechts Zelle mit omt-Pulver nach ca. 230 Zyklen
Zusammenbau und Messung: FHG; ISIT Itzehoe

Die Pulver wurden in unterschiedlichen Mengenverhältnissen hochenergetisch mit Silizium gemischt und bei 600°C unter Argon für 30 min getempert. Exemplarisch ist die Entladekurve für die Mischungsverhältnisse $\text{Si}:\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 1:2$ bei $i=C/5$ dargestellt. Trotz des niedrigen Anteils an Si werden mit den Proben hohe Kapazitäten zwischen 750mAh und 850 mAh bei 3,5V gemessen während LTO nur mit 75mAh zur Kapazität beiträgt. Eine typische Entladungskurve ist oben im Bild dargestellt. Das Ergebnis ist insofern überraschend, als trotz der Wärmebehandlung der Proben die beiden Entladenniveaus des Siliziums und des LTO deutlich voneinander getrennt sind. Das weist darauf hin, dass zwischen dem LTO und dem Silizium keine Reaktion stattgefunden hat.

Zusammenfassung und Ausblick: Im Rahmen des geförderten Projektes wurde über ein Probencreening-Programm ein Weg zu neuen Verbindungsklassen unter Einbindung von Silizium aufgezeichnet und wie durch die Mischung quasiternärer Systeme mit Ti-Si-O; Ti-Si-C und Ti-Si-N neue Stoffklassen herstellbar sind, deren spezifischen Energiedichten für eine sekundäre Batterie mehr als versechsfach werden kann im Vergleich zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Es wurden mit allen Systemen sehr vielversprechende Ergebnisse mit spezifischen Kapazitäten über 1000 mAh/g gefunden. Erste Stabilitätsuntersuchungen mit den Laborzellen zeigen, dass die Verbindungen bis 100 Zyklen vergleichsweise stabil sind.

Als überragend muss herausgestellt werden, dass als „Nebenprodukt“ gasungsfreies und hochstabiles LTO synthetisiert wurde. Die guten Ergebnisse sind durch unabhängige Messungen beim ISIT-Fraunhofer Institut bestätigt. Das ist weltweit einzigartig und wird einen großen Einfluß auf die langzeitstabilen Speicher auch für heiße Regionen haben.

Gelingt es zusätzlich mit den Silizium-modifizierten Stoffgruppen und deren hohen Kapazitäten ähnliche Langzeitstabilitäten zu erzielen, wäre hiermit der Weg eröffnet zu hochenergiedichten Zellen und vor allen Dingen zu stabilen Anodensystemen ohne Platingrisiken.