



Polymere Elektrolyte für Lithium-Batterien

Eingereicht von:
Alexander Mayer

Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Fachrichtung:
Physikalische Chemie

Adresse:
Helmholtz-Institut Ulm, Helmholtzstraße 11, 89081 Ulm

Kontaktdaten:
E-Mail: alexander.mayer@kit.edu
Telefon (Festnetz): 0731 50 34106

Polymere Elektrolyte für Lithium-Batterien

„Um große Dinge zu erreichen, sind zwei Dinge nötig: ein Plan und zu wenig Zeit.“

Leonard Bernstein

Auch wenn dieses Zitat sicherlich für viele Lebenslagen ein passender Begleiter ist, so trifft es doch in ganz besonderem Maße auf die momentan vermutlich drängendste Herausforderung der Menschheit zu - den Klimawandel. Nichts wird unsere Umwelt, unsere Art zu Leben und, in allerletzter Konsequenz, unsere Überlebenschancen als Spezies Mensch auf der Erde in diesem und den kommenden Jahrhunderten mehr prägen, verändern und auf die Probe stellen, als unser Umgang mit dem anthropogenen Klimawandel. Wie sich bei aufmerksamer Beobachtung, z. B. hinsichtlich der zunehmenden Häufigkeit von Extremwetterlagen und auch im Gespräch mit Klimaforschern unschwer erkennen lässt, ist zumindest eine der beiden Voraussetzungen aus dem Zitat bereits jetzt erfüllt - „zu wenig Zeit“. Um also dem Klimawandel dennoch Einhalt zu gebieten und die bereits jetzt unabwendbaren Konsequenzen in einem erträglichen Rahmen zu halten, fehlt der Weltgemeinschaft nur noch ein passender „Plan“. Auch wenn, global gesehen, erste Schritte in die richtige Richtung erkennbar sind, so dürfen wir uns nicht allein auf diese Entwicklung verlassen, sondern müssen uns unserer Verantwortung als Bürger eines wohlhabenden Industrie- und Hochtechnologielandes stellen und mit gutem Beispiel vorangehen.

Erfreulicherweise haben Themen wie Umwelt- und Klimaschutz, Energiewende oder Elektromobilität in der deutschen Gesellschaft inzwischen ihren festen Platz gefunden. Auch wenn bei diesen Fragen sicherlich noch nicht alles wunschgemäß in Bewegung gekommen ist, so ist doch eine gewisse Aufbruchsstimmung in Deutschland und auch Europa insgesamt zu spüren. Dies betrifft freilich insbesondere die Rolle der Forschung in unzähligen Fachbereichen, der hier eine Schlüsselrolle zukommen muss. Gerade die Thematik der Elektromobilität ist auf Grund der besonderen Bedeutung der deutschen Automobilindustrie in letzter Zeit in den Medien überproportional häufig anzutreffen und auch die Forschung hat sich dieser Herausforderung in den vergangenen Jahren mehr und mehr verschrieben. Da die meisten Bauteile eines Elektrofahrzeuges, z. B. der Elektromotor, technologisch gesehen weitestgehend ausgereift sind, stellt vor allem die Batterie eines solchen Fahrzeuges momentan noch den limitierenden Faktor dar. In der Herstellung solcher Batteriezellen sind asiatische Hersteller technologisch aber bereits weit enteilt und ohne massive Investitionen und Forschungsanstrengungen wird Deutschland und wird auch Europa die Teilhabe an diesem zukünftig immer wichtiger werdenden Teil der Wertschöpfungskette versagt bleiben.

Gänzlich neue Batteriearchitekturen oder doch zumindest weitgehende Modifizierungen der heutzutage kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Zellen sind dafür unabdingbare Voraussetzungen. Denn trotz immenser Steigerungen der Energiedichte solcher Batteriezellen in den vergangenen Jahren lässt sich bei genauer Betrachtung nicht leugnen, dass das Optimierungspotential dieser bereits seit drei Jahrzehnten existierenden Technologie vermutlich bald ausgeschöpft sein wird. Zukünftige Batteriesysteme müssen den wachsenden Anforderungen beispielsweise an die Reichweite von Elektrofahrzeugen, aber natürlich auch an tragbare elektronische Geräte und stationäre Speicher (z. B. zur Speicherung von überschüssigem Wind- oder

Solarstrom) unbedingt gewachsen sein. Die Verwendung von metallischem Lithium als Ersatz für das momentan noch weit verbreitete Graphit als Anodenmaterial verspricht durch eine Verzehnfachung der theoretisch erreichbaren Kapazität einen solchen Durchbruch. Erste Versuche in den 1980er Jahren scheiterten allerdings furios, da interne Kurzschlüsse in den Batterien zum sogenannten „thermischen Durchgehen“, also zur Selbsterhitzung bis hin zum Brand oder gar zur Explosion führten. Grund dafür war die Inkompatibilität des verwendeten Lithiummetalls mit organischen Flüssigelektrolyten, die auch heute noch in den Graphit-basierten Batteriezellen standardmäßig verwendet werden.

Um dieser Herausforderung zu begegnen, wird seit geraumer Zeit an Alternativen für flüssige Elektrolyte gearbeitet, die im Allgemeinen unter dem Oberbegriff „Feststoffelektrolyte“ zusammengefasst werden können. Hier erhofft man sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften sowie chemische und elektrochemische Stabilität im Vergleich zu Flüssigelektrolyten eine bessere Kompatibilität mit metallischem Lithium. Unter mehreren verfügbaren Materialklassen (z. B. Oxide oder auch Thiophosphate) stechen hier insbesondere die auf Polymeren basierten Elektrolyte hervor. An diesem Punkt setzt auch die Forschung meiner Doktorarbeit im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes *FestBatt* an.

Das große Interesse an Batteriezellen auf Basis von Lithium-Metall allgemein und speziell unter Verwendung eines polymeren Elektrolyten spiegelt sich beispielhaft in der bereits erfolgten Kommerzialisierung durch den französischen Konzern *Bolloré* wider. Hauptbestandteil eines solchen Elektrolyten im großtechnischen Bereich ist momentan noch das Polymer Poly(ethylenoxid) (PEO). Um das an sich elektrisch und ionisch isolierende Polymer als Elektrolyt verwenden zu können, ist der Zusatz von Lithium-Salzen (wie z. B. Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid, LiTFSI) erforderlich, um die als Ladungsträger benötigten Li^+ -Ionen bereitzustellen. Analog zu einem flüssigen Elektrolyten (z. B. ein Lithium-Salz gelöst in einer Mischung organischer Lösungsmittel) wird also das Lithium-Salz im Polymer „gelöst“ und die so entstandene, feste Mischung als Elektrolyt benutzt. Bei genauerem Hinsehen treten allerdings einige grundlegende Nachteile dieser State-of-the-Art-Technologie hervor. So ist zum einen die elektrochemische Stabilität, bedingt durch die im Polymer enthaltenen Ethergruppen, hinsichtlich hoher Spannungen limitiert auf Werte unter 4 Volt (V) vs. Li^+/Li . Dies begrenzt die Anwendung solcher Polymerelektrolyte auf Kathodenmaterialien mit relativ geringer Energiedichte wie beispielsweise LiFePO_4 und macht insbesondere den zukünftig favorisierten Einsatz von Kathodenmaterialien mit Spannungen deutlich über 4 V vs. Li^+/Li und entsprechend hohen Energiedichten wie NMC_{622} oder NMC_{811} (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid, in dem die Übergangsmetalle im Verhältnis 6:2:2 oder 8:1:1 vorliegen) unmöglich. Zum anderen ist die Leitfähigkeit von Li^+ -Ionen in festen Polymerelektrolyten auf Grund der verminderten Beweglichkeit generell um Größenordnungen geringer als in einem flüssigen Elektrolyten, was sich entsprechend auf die Leistungsfähigkeit einer solchen Zelle auswirkt. Bei PEO-basierten Zellen wird diese Problematik momentan durch erhöhte Temperaturen (60-80 °C) während des Betriebs adressiert. Dadurch liegt das Polymer quasi im geschmolzenen Zustand vor, was die Viskosität des Elektrolyten erheblich verringert und den Li^+ -Ionen einen leichteren Transfer zwischen den Elektroden ermöglicht. Allerdings ist ein solches Heizen der Batterie entsprechend energieintensiv, damit wenig nachhaltig und prinzipiell nur bei bestimmten Anwendungen möglich. Zusätzlich sind die enthaltenen Li^+ -Ionen nur für rund 20 % des gesamten Ladungstransportes

verantwortlich, die restlichen 80 % gehen auf den Transport von Anionen zwischen den Elektroden zurück. Da letztere nicht an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt sind, tragen sie auch nicht zur Leistung der Batterie bei, was den Wirkungsgrad erheblich verringert. Zudem wirkt sich der resultierende Konzentrationsgradient der beiden Ladungsträger nachteilig auf die Lebensdauer der Batteriezelle aus.

Neben dieser herkömmlichen Kombination eines Polymers mit einem Lithium-haltigen Leitsalz existiert jedoch auch noch das Konzept des Einzelionenleiters (engl. „single-ion conductor“), das gerade hinsichtlich der oben geschilderten Herausforderungen entsprechende Vorteile bietet und auch Grundlage meiner Doktorarbeit ist. Dabei beschäftige ich mich intensiv mit der Synthese sowie der chemischen, mechanischen und elektrochemischen Charakterisierung der in **Abb. 1** gezeigten Molekularstruktur eines Multiblock-Copolymers. Größter Unterschied zu den bereits diskutierten Polymer-Leitsalz-Mischungen ist dabei die Idee, das Lithium-Leitsalz nicht mehr als eigene Komponente dem Polymer zuzumischen, sondern während des Syntheseprozesses an einer existierenden Polymerkette zu verankern, was zumeist in Form einer Seitenkette geschieht (siehe auch **Abb. 1**, roter Teil des Moleküls).

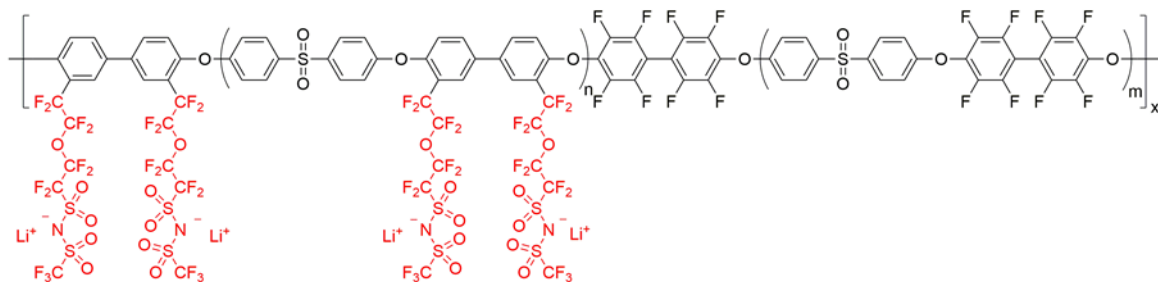


Abb. 1: Chemische Struktur des verwendeten Multiblock-Copolymers. Dabei ist in Schwarz die Kette bzw. das Rückgrat des Polymers dargestellt, in Rot die als Seitenkette fixierte anionische Funktion mit dem Li^+ als Gegenion.

Da die anionische Funktion nun durch eine chemische Bindung am Polymer fixiert ist, kann der Ladungstransport im Elektrolyten nur noch durch die elektrochemisch aktiven Li^+ -Ionen stattfinden, was den Wirkungsgrad substantiell steigert (auf quasi 1) und eine nachteilige umgekehrte Polarisierung der Zelle unmöglich macht. Das Fenster der elektrochemischen Stabilität konnte durch geeignete Kombination der verschiedenen Monomere deutlich gesteigert werden ($> 4.5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), sodass der Verwendung von Kathodenmaterialien mit hohen Spannungen nichts im Wege steht. Die Kompatibilität mit NMC_{811} als aktuell vermutlich anspruchsvollstem Vertreter dieser Klasse konnte bereits eindrucksvoll bewiesen werden. Auch hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit lassen sich erfreuliche Erfolge vermelden. Zwar führt auch bei diesem Polymerelektrolyt ein Erhöhen der Temperatur durch bessere Beweglichkeit der Polymerketten zueinander (und damit auch der Li^+ -Ionen) zu gesteigerten ionischen Leitfähigkeiten, allerdings werden bereits bei nur leicht erhöhter Temperatur ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) Leitfähigkeitswerte von über $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ erreicht, was als Voraussetzung für die erfolgreiche kommerzielle Verwendung eines Polymerelektrolyten gesehen wird.

Dabei gilt es zu bedenken, dass hierbei tatsächlich ausschließlich die Leitfähigkeit der Li^+ -Ionen bestimmt wird. **Abb. 2a** zeigt die zugehörige Leitfähigkeitskurve des Polymerelektrolyten beginnend bei Raumtemperatur bis maximal 90 °C und anschließender Rückkehr zur Raumtemperatur. Da die molekulare Struktur auf Grund der vielen aromatischen Bestandteile als relativ starr einzuschätzen ist, was die Beweglichkeit der Li^+ -Ionen erheblich einschränkt, wird mit dem Zusatz von molekularen Transportern (z. B. Ethylencarbonat oder Propylencarbonat) diese Beweglichkeit durch die Koordination der Li^+ -Ionen mittels der Transporter-Moleküle gesteigert.

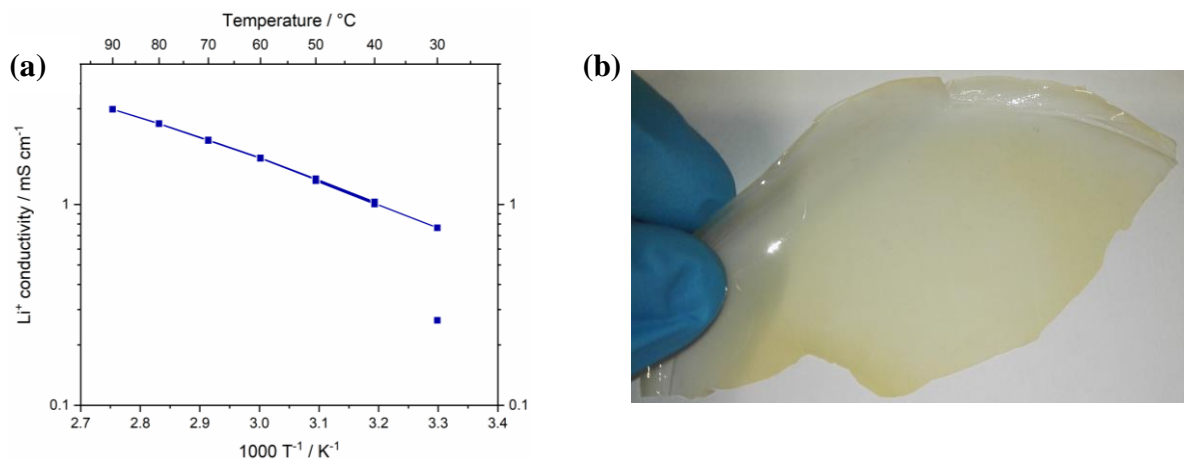


Abb. 2: (a) Ionische Leitfähigkeit des untersuchten Polymerelektrolyten in Abhängigkeit von der Temperatur: die Punkte der Heiz- bzw. Kühlkurve liegen bis zum Unterschreiten des Schmelzpunktes von Ethylencarbonat (~ 36 °C) übereinander. (b) Dünne Polymermembran zur Verwendung als Feststoffelektrolyt, hier noch im „trockenen“ Zustand ohne molekulare Transporter.

Eine hierin bisher noch nicht thematisierte Herausforderung moderner Batterietechnik stellen die teilweise erheblichen Sicherheitsrisiken momentan verwendeter Lithium-Ionen-Batterien dar. Insbesondere die Entflammbarkeit der verwendeten organischen Flüssigelektrolyte führen im Zusammenhang mit brennenden Elektroautos und explodierenden Laptop- oder Smartphone-Akkus immer wieder zu negativen Schlagzeilen. Der relativ hohe Fluorierungsgehalt des Polymers aus meiner Arbeit trägt jedoch dazu bei, dass diese Gefahr durch die selbstlöschenden Eigenschaften des Polymers deutlich vermindert wird. Ebenso müssen keine potentiell giftigen Lithium-Leitsalze mehr zugesetzt werden, die bei einem Austritt der Flüssigkeit aus der Batterie in die Umwelt gelangen können. Und nicht zuletzt ist nun durch das Vorliegen des Polymers als Feststoff ein Auslaufen der Batterie bei Leckage, beispielsweise verursacht durch einen Verkehrsunfall, ausgeschlossen.

Da dieses Polymerelektrolytsystem jedoch noch sehr jung ist, gibt es selbstverständlich auch noch Verbesserungspotential. So ist z. B. die Synthese chemisch gesehen relativ anspruchsvoll, insbesondere im Vergleich mit dem bloßen Mischen eines Lithium-Leitsalzes mit einem kommerziell erhältlichen Polymer, und erstreckt sich über mehrere Stufen. Die Ausgangsstoffe bzw. Monomere der Synthese sind zwar alle

kommerziell erhältlich, aber teilweise noch deutlich teurer als industriell bereits etablierte Precursor-Substanzen. Insofern fokussiert sich ein substantieller Teil meiner Forschung momentan auf die Optimierung und Vereinfachung der Synthese, wobei ich gleichzeitig anstrebe, die Reaktionen der Synthese in einen größeren Maßstab zu überführen. Als Vorbereitung auf eine industrielle Produktion werden hier 100 g pro Synthese angepeilt, ein Hochskalieren auf etwa 50 g für die ersten drei Schritte und auf 10 g für den finalen Schritt der Synthese ist bereits gelungen. Gleichzeitig arbeite ich intensiv an der Herstellung möglichst dünner Membranen des Polymers zusammen mit dem molekularen Transporter (siehe **Abb. 2b**), die dann zwischen den beiden Elektroden der Batteriezelle als Elektrolyt und gleichzeitig auch als Separator fungieren. Die Realisierung sehr dünner Membranen bietet eine Reihe elementarer Vorteile: (i) es wird generell Material eingespart, woraus eine entsprechende Kostenreduktion resultiert; (ii) die gravimetrische und volumetrische Energiedichte der Zelle wird gesteigert; (iii) die Transportwege für die Li^+ -Ionen werden kürzer, was wiederum zu einer verbesserten Leistungsdichte und Schnellladefähigkeit führt. Einen ersten wichtigen Zwischenschritt auf diesem Weg konnte ich gerade erreichen: die Darstellung von Polymermembranen mit einer Dicke von weniger als 10 μm .

Ein weiterer Punkt, der für eine industrielle Produktion des Polymerelektrolyten in größeren Mengen unerlässlich ist, ist die Berücksichtigung von Entsorgungs- und Recyclingaspekten. Hierfür gilt es vor allem den aktuell relativ hohen Fluoranteil zu reduzieren, da dieser die Entsorgung erschwert, idealerweise ohne dabei Einbußen bei der Performance zu verursachen. Diese Problematik betrifft allerdings auch die meisten der heutzutage kommerziell verwendeten Lithium-Leitsalze wie LiTFSI und LiPF₆ und wird in der näheren Zukunft durch die Vorstellung von Polymeren mit deutlich vermindertem Fluor-Gehalt aus meiner Forschungsarbeit adressiert werden. Neben der Optimierung des Polymers an sich bietet hierfür gerade die Arbeit an den Transporter-Molekülen eine geeignete Stellschraube, um einen tragfähigen Kompromiss zwischen Performance, Sicherheit, Skalierung und Recycling zu finden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass sich für dieses Multiblock-Copolymer eine attraktive Verwendung als Feststoff-Elektrolyt im industriellen Maßstab und in kommerziellen Batterien abzeichnet. Besonders positiv hervorzuheben ist das bisher einzigartige Verhalten gegenüber zukünftigen Kathodenmaterialien wie NMC₈₁₁ mit einer hervorragenden Langzeitstabilität der bereits realisierten Li|NMC₈₁₁-Batteriezellen. Auch die vorliegenden sicherheitstechnischen Kenngrößen, wie beispielsweise eine schwerere Entflammbarkeit oder eine auslaufsichere Batterie, sind von größter Wichtigkeit, um die Potentiale elektrochemischer Energiespeicher bei gleichzeitig hoher Akzeptanz der Bevölkerung in Zukunft voll ausschöpfen zu können, insbesondere im Hinblick auf die prominente Thematik der Elektromobilität. Insofern trage ich mich mit der Hoffnung, mit meiner Forschung ein kleines Mosaiksteinchen zum großen „Plan“ beitragen zu können, der hoffentlich auch unseren Nachfahren eine bewohnbare Erde erhält und ein lebenswertes Leben schenkt.