

THz-Absorptionsänderung nach dem Start der Reaktion (Mikrosekunden bis Millisekunden).

Neue Experimente in Kooperation mit dem Weizmann-Institut, Rehovot, Israel, zeigen eine zeitliche Korrelation zwischen der schnellen Enzym-Wassernetzwerkdyamik und dem Beginn der Hydrolyse bei enzymatischen Reaktionen. Die experimentellen Ergebnisse legen es nahe, die Rolle des Wasser bei biologischen Prozessen neu zu definieren: Wasser ist nicht nur passives Lösungsmittel, sondern aktiver Mitspieler im Spiel des Lebens. Die THz-Spektroskopie hat hier ein neues Fenster geöffnet, diese Wasserdynamik zu beobachten.

Literatur:

- 1) M. Heyden, J. Sun, S. Funkner et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2010, 107, 12068–12073.
- 2) P. Ball, *Chem. Phys. Chem.* 2008, 9, 2677.
- 3) S. Ebbinghaus, S. J. Kim, M. Heyden, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2007, 104, 20749–20752.
- 4) B. Born, S. J. Kim, S. Ebbinghaus, M. Gruebele, M. Havenith, *Faraday Discuss.* 2009, 141, 161–73, 175–207.
- 5) S. Ebbinghaus, S. J. Kim, M. Heyden et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (8), 2374–5.
- 6) M. Heyden, M. Havenith, *Methods* 2010, 52, 74–84.
- 7) M. Heyden, M. Havenith, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, 2011.
- 8) S. Ebbinghaus, K. Meister, B. Born, A. L. De Vries, M. Gruebele, M. Havenith, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12210.
- 9) S. J. Kim, B. Born, M. Havenith, M. Gruebele, *Angew. Chem.* 2008, 47 (34), 6586–6589.

Martina Havenith-Newen, Jahrgang 1963, studierte zwischen den Jahren 1981 und 1987 in Bonn Physik und bis zum Vordiplom Mathematik. Dort promovierte sie im Jahr 1990 nach Forschungsaufenthalten in Berkeley, CA/USA und Nimwegen, Niederlande. Anschließend war sie wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für angewandte Physik der Universität Bonn, bevor sie 1998 nach Bochum berufen wurde. Zu ihren Arbeitsschwerpunkten gehören die hochauflösende Spektroskopie mit modernen Lasermethoden, Chemie an Grenzflächen, Terahertz-Untersuchungen an Biomolekülen und Proteinen zur Untersuchung von Solvatationsdynamik sowie Infrarot- und Nahfeld-Mikroskopie.



Lithiumionen-Batterien für Autos

◆ Begleitet von starker Medienpräsenz ist momentan die Markteinführung der ersten Großserien-Elektrofahrzeuge im Gange. Um diese etablieren zu können, sind allerdings noch Fortschritte in der Energiespeichertechnik erforderlich. Kunden fordern von Elektroautos eine höhere Reichweite, kürzere Dauer der Batterieaufladung, höhere Sicherheit und geringere Kosten als bei den verfügbaren Systemen.

Im Zentrum der Entwicklung steht die Lithiumionen-Batterie, da sie eine höhere Energiedichte aufweist als andere Batterien. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich dabei sowohl mit der Verbesserung der Zellchemie als auch mit dem Design der Materialparameter. Die einzelnen Zellkomponenten müssen dabei entsprechend aufeinander abgestimmt werden.

Graphit: noch immer aktuell

◆ In den meisten aktuellen Lithiumionen-Batterien ist Graphit nach wie vor das Material der Wahl für die Anode (negative Elektrode). Betrachtet man allein das Material, ist Graphit ausreichend schnell, speziell für hohe Entladeraten. Kinetische Untersuchungen an einzelnen Partikeln zeigten, dass bei einer Entladung in 3,6 s über 85 Prozent der spezifischen Ladung entnommen werden können.¹⁾ Ein einzelner kugelförmiger Graphitpartikel (meso-carbon microbead, MCMB) wurde dazu mit einer nickelbeschichteten Mikroelektrode kontaktiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Li⁺-Ionen innerhalb der Partikel wird erst bei noch höheren Strömen relevant, davor bestimmt der Ladungstransfer die Geschwindigkeit.

Mit einer Zweikammerzelle haben Persson et al. die Li⁺-Transportkinetik in Graphit (hochorientierter pyrolytischer Graphit, HOPG) in die Diffusion parallel zu den Graphenschichten, also in der Interkalationsebene, und durch die Schichten hin-

durch (was nur an Kristallitgrenzen und Defekten möglich ist) aufgeteilt.²⁾ Die Mobilität der Lithiumionen ist demnach innerhalb der Schichten um sechs Größenordnungen höher. Daraus ergeben sich Rückschlüsse für das Design von Graphitmaterialien mit optimierter Hochstromfähigkeit. Im Gegensatz zur Entladung verträgt Graphit nur deutlich geringere Ladeströme, ansonsten scheidet sich metallisches Lithium auf der Elektrodenoberfläche ab. Dies bringt ein Sicherheitsrisiko mit sich, da Lithiumendriten durch den Separator zu Kathode wachsen und einen Kurzschluss auslösen können.

Reale Elektroden haben im Gegensatz zu den einzelnen Partikeln, die für die Kinetikmessungen herangezogen wurden, eine weit höhere Aktivmassebeladung und sind porös, was die Fähigkeit zum schnellen Laden und Entladen vermindert. Der Schritt von der reinen Materialebene zu einer anwendbaren Elektrode in einer Batterie mit vernünftiger Energiedichte ist generell eine der großen Herausforderungen.

Anoden mit höherer Energiedichte

◆ Auf der Suche nach neuen Anodenmaterialien mit höherer Energiedichte als Graphit stehen Silicium und Zinn im Fokus. Speziell Si hat eine mehr als zehnfach höhere spezifische Ladung als Graphit, allerdings ist es aufgrund starker Volumenänderung bei der Aufnahme von Li nicht zyklenstabil. Dies ist ein K.-o.-Kriterium für elektromobile Anwendungen. Dementsprechend wird versucht, dieses Problem in den Griff zu bekommen, etwa indem Si in eine Matrix (meist Kohlenstoff) eingebunden wird, oder durch Nanostrukturierung, um die Volumenausdehnung abzufangen.

Mit Lithographie und anschließendem elektro- und nasschemischen Ätzen wurden aus einem Si-Wafer Nanodrahtarrays hergestellt, die bis zum Abbruch des Experiments nach etwa 65 Zyklen stabil blieben.³⁾ Die massive Siliciumunter-

lage wurde dabei durch eine dünne Cu-Schicht, die gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit erhöht, vor Lithiierung geschützt. Auch wenn keine Angaben zur spezifischen Ladung dieser Elektrode vorliegen, könnte dieses Verfahren für Si-Anoden wirtschaftlich reizvoll sein.

Titanat (TiO_2 , Anatas) ist ein weiteres potenzielles Anodenmaterial, das höhere Sicherheit und bessere Lade- und Entladefähigkeit als Graphit aufweist. Häufig wird das Titanat in Form von Nanopartikeln eingesetzt. Einen anderen Ansatz wählten Ren et al., die aus Anatas mesoporöse Mikropartikel mit hierarchischer Porenstruktur darstellten (Abbildung 1).⁴⁾ Dazu brachten sie TiO_2 auf ein Siliciumgerüst auf, das danach mit heißer Natronlauge entfernt wurde. Die so hergestellten Partikel haben gegenüber Nanostrukturen den Vorteil, dass sie sich besser zur Elektrode verarbeiten lassen, ihre Porosität besser kontrollierbar ist und weniger Leitfähigkeitszusätze erforderlich sind. Speziell bei höheren Lade- und Entladeraten sowie bei der spezifischen Ladungsdichte zeigte sich die mesoporöse Struktur den Nanopartikeln überlegen.

Neue Kathodenmaterialien

◆ Als Material für die Kathode (positive Elektrode) dienen typischerweise Übergangsmetalloxide. Die Forschung konzentriert sich dabei darauf, das standardmäßig eingesetzte LiCoO_2 durch billigere und weniger giftige Materialien mit besseren elektrochemischen Eigenschaften (höhere spezifische Ladung, höheres Potenzial, höhere Stabilität) zu ersetzen. Im Fokus sind dabei der teilweise Ersatz des Cobalts in LiCoO_2 durch Ni und Mn sowie der Einsatz von Spinellen, zum Beispiel LiMn_2O_4 , und Olivinen wie LiFePO_4 .

Speziell LiFePO_4 gilt als sehr viel versprechendes Material, allerdings ist die zu geringe Leitfähigkeit zu verbessern, etwa durch Nanostrukturierung, Kohlenstoffbeschichtung oder Dotierung mit Fremdatomen. Ersatz des PO_4^{3-} -Anions durch $\text{SO}_4^{2-}\text{F}^-$ erhöht die Leitfähigkeit

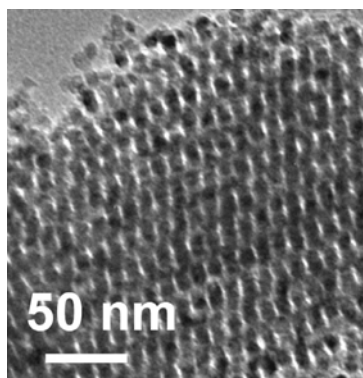


Abb. 1. Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme von mesoporösem Anatas mit geordneter 3D-Porenstruktur.⁴⁾

drastisch auch ohne die genannten Maßnahmen.⁵⁾ Die Schwierigkeit, dass diese Fluorosulfate weder in wässrigen Medien noch durch Festphasenreaktion bei hohen Temperaturen darstellbar sind, wurde durch ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedien bei der Synthese überwunden. Die etwas geringere spezifische Ladung von LiFeSO_4F gegenüber LiFePO_4 machen eine um 150 mV höhere Zellspannung und die bessere Leitfähigkeit wett.

Eine sehr schnelle und effiziente Methode, LiFePO_4 mit Mikrowellensynthese darzustellen, haben Bilecka et al. beschrieben.⁶⁾ Das Material haben die Arbeitsgruppen dabei in flüssiger Phase bei 180 °C in Benzylalkohol innerhalb von 3 min synthetisiert. Die erhaltenen etwa mikrometergroßen Plättchen weisen in sich noch Nanostrukturen (Abbildung 2) auf und sind bei einer 2-C-Rate zwischen 2,0 und 4,5 V gegen Li-Metall hoch zyklenstabil mit einer spezifischen Ladung von etwa 150 Ah·kg⁻¹.

Der Elektrolyt muss nachziehen

◆ Entwicklung und Einsatz von Kathodenmaterialien mit höherem Potenzial gegen Lithium als die bisherigen erfordern aus Sicherheitsgründen stabilere Elektrolyte als die bisher verwendeten organischen Carbonate. Polymerelektrolyte und anorganische Festkörperionenleiter sind Kandidaten dafür, allerdings reicht ihre ionische Leitfähigkeit erst bei höheren Temperaturen aus. Poly-

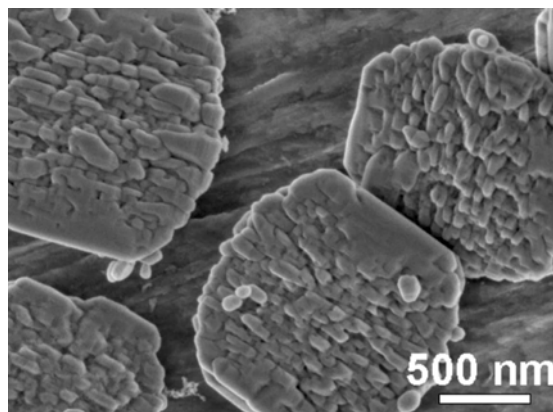


Abb. 2. REM-Bild von LiFePO_4 -Partikeln, hergestellt durch Mikrowellensynthese.⁶⁾

mere, basierend auf Poly(vinylidenfluorid) und Hexafluorpropylen (PVDF-HFP), getränkt mit nichtentflammbarer ionischer Flüssigkeit sowie mit eingeschlossenen Keramikpartikeln, zum Beispiel BaTiO_3 ,⁷⁾ zeigen gute Leitfähigkeit und Stabilität. Dies gilt auch für die Temperaturen, die bei automobilen Anwendungen auftreten (etwa -30 bis +60 °C). Noch bessere mechanische Stabilität zeigen keramische Ionenleiter. Die schnelle Lithiumionenleitung der Perowskite aus $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$ und von granatartigen Strukturen, insbesondere von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,⁸⁾ ist hier viel versprechend (siehe auch S. 249 ff.).

Dennoch sind die ionischen Leitfähigkeiten der Festelektrolyten noch deutlich schlechter als die der Flüssigelektrolyten, was für schnelles Laden und Entladen von Nachteil ist.

Die nächste Generation

◆ Um die Energiedichte von Lithiumionen-Batterien generell zu erhöhen, wird versucht, die Interkalationselektroden, die auf den Austausch eines Elektrons pro Formeleinheit beschränkt sind, durch neue Konzepte mit höherer Lithiumaufnahme Kapazität zu ersetzen. Neben den erwähnten Legierungselektroden mit Si und Sn stehen vor allem Lithium-Schwefel und Lithium-Luft(Sauerstoff)-Batterien im Mittelpunkt der Forschung. Ursache dafür ist ihre hohe theoretische Energiedichte bezogen auf die Aktivmaterialien: bei Schwefel ~2500 Wh·kg⁻¹,

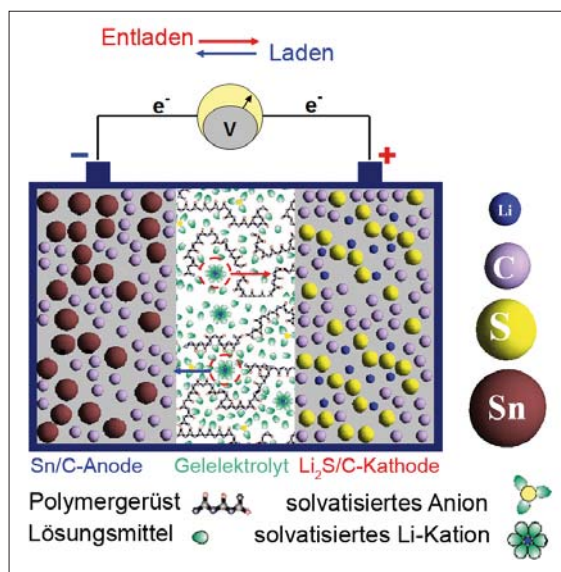


Abb. 3. Schema einer Sn/C-Li₂S/C-Batterie mit PEO-basiertem Gelpolymer-elektrolyten.¹⁰⁾

bei Sauerstoff $\sim 12\,000\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ im geladenen, $\sim 3\,700\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ im entladenen Zustand, basierend auf Li₂O. Allerdings sind diese Systeme aufgrund ihrer geringen Zyklenstabilität von der praktischen Anwendbarkeit in elektromobilen Anwendungen noch weit entfernt.

Ein vielversprechendes Resultat einer Lithium-Schwefel-Zelle mit hoher Zyklenstabilität (über 80 Prozent Kapazitätserhaltung nach 500 Zyklen) publizierten Zhang et al.⁹⁾ Der Schwefel wurde dabei in die Mikroporen von Kohlenstoffpartikeln eingeschmolzen, wobei ein Gewichtsanteil von 42 Prozent nicht überschritten wurde, so dass die Poren mit einer Monolage an Schwefel ausgekleidet waren. Die beim Entladen entstehenden löslichen Polysulfide (deren Diffusion in den Elektrolyten und dann zur Anode ein Hauptgrund für Kapazitätsverlust ist) blieben in den Poren zurück. Dadurch wurde die Kapazität erhalten und der Einsatz von carbonathaltigem Elektrolyt ermöglicht. Aufgrund der dünnen Schicht und der hohen Dispersion des Schwefels in der Kohlenstoffmatrix wurde auch eine ausreichende Leitfähigkeit für höhere Stromdichten erreicht.

Den Bau einer Li-Metall-freien Schwefelzelle beschrieben Hassoun und Scrosati, wobei die Zelle im entladenen Zustand aus einer

Li₂S/C-Kathode und einer Sn/C-Anode zusammengefügt wurde (Abbildung 3).¹⁰⁾ Der Poly(ethylenoxid)-basierte Gelelektrolyt wirkt als Barriere für die löslichen Polysulfide. Zusätzlich wurde deren Löslichkeit durch Sättigung des Elektrolyten mit Li₂S zurückgedrängt, wodurch sich die Zelle mit einer hohen Effizienz über viele Zyklen laden und entladen ließ.

Die Lithium-Luft-Batterie ist dadurch attraktiv, dass das Kathodenmaterial Sauerstoff nicht in der Batterie gespeichert wird, sondern der Umgebung entnommen werden kann (dafür sind jedoch Vorrichtungen nötig, die Wasserdampf und CO₂ aus der Luft abtrennen). Lithium reagiert dabei mit dem Sauerstoff an katalytischen Zentren in einer porösen Matrix. Allerdings sind die Produkte aus der Entladung, Li₂O₂ und Li₂O, in nichtwässrigen Elektrolyten unlöslich, sie verstopfen damit schnell die Poren und blockieren die katalytischen Zentren. Wässrige Elektrolyte führen dagegen schnell zur Korrosion der Lithiumanode. Eine Lösung des Problems könnte sein, mehrere Schichten aus Festkörperelektrolyten zu verwenden.¹¹⁾

Weiterhin kann die Kathodenstruktur und die Verteilung der Katalysatorpartikel optimiert werden. So wird anhand von Modellen eine hierarchische Porenstruktur vorgeschlagen, bestehend aus einem nicht-katalytisch aktivem Porensystem für den Sauerstofftransport und einem Porensystem mit Katalysatorbelegung für die Li-O-Reaktion.¹²⁾

Eine interessante Kombination der Li-S- und Li-O-Chemie ist die Lithium-Schwefel-Sauerstoff-Zelle.¹³⁾

Wolfgang Märkle, Jahrgang 1974, studierte Chemie an der Universität Tübingen und promovierte 2004 bei Bernd Speiser. Nach einem Postdoktorat am Forschungszentrum Jülich ist er seit 2007 als Wissenschaftler und seit 2010 als Projektleiter „Elektroden und Zellen“ in der Sektion von Petr Novák am Paul-Scherrer-Institut in Villigen (Schweiz) tätig. Seine Forschungsschwerpunkte sind Kohlenstoffe für Lithiumionen-Batterien. wolfgang.maerke@psi.ch



Dabei dient eine Kohlenstoff-Schwefel-Kompositmatrix als Sauerstoff-Reaktionskathode. Das Potenzial dieses Systems liegt in der schnelleren Entladefähigkeit gegenüber einer reinen Li-O₂-Zelle, da bei hohen Stromdichten die Li-S-Reaktion dominiert und so den Nachteil der relativ langsamen Sauerstoffdiffusion ausgleicht. Ausbalancieren der Lithium-Schwefel und Lithium-Sauerstoffreaktion, indem die C-S-Kompositkathode entsprechend gestaltet wird, ergibt eine optimale Leistung der Zelle.

Lithium-Luft- und die Lithium-Schwefel-Batterien befinden sich im Anfangsstadium ihrer Entwicklung, und es sind noch große Hürden zu überwinden, um sie für elektromobile Anwendungen attraktiv zu machen. Kurzfristig versprechen der Einsatz von Legierungsanoden und Hochvoltkathoden mit entsprechender Anpassung des Elektrolyten Batterien mit höherer Energiedichte. Zyklenstabilität und Sicherheit müssen allerdings noch deutlich verbessert werden.

Literatur

- 1) K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 8646–8650.
- 2) K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 1176–1180.
- 3) H. Föll, H. Hartz, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, O. Riemenschneider, *Phys. Status Solidi RRL* 2010, 4, 4–6.
- 4) Y. Ren, L. J. Hardwick, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2624–2628.
- 5) N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont et al., *Nat. Mater.* 2010, 9, 68–74.
- 6) I. Bilecka, A. Hintennach, I. Djerdj, P. Novák, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 5125–5128.
- 7) P. Raghavan, X. H. Zhao, J. Manuel et al., *Electrochim. Acta* 2010, 55, 1347–1354.
- 8) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem.* 2007, 119, 7925–7928.
- 9) B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1531–1537.
- 10) J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem.* 2010, 122, 2421–2424.
- 11) B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A50–A54.
- 12) R. E. Williford, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* 2009, 194, 1164–1170.
- 13) S. S. Zhang, D. Foster, J. Read, *J. Power Sources* 2010, 195, 3684–3688.