

KERAMISCHE ELEKTROLYTE FÜR LITHIUM- UND NATRIUM-FESTKÖRPERBATTERIEN

Dr. Mareike Wolter, Dr. Mihails Kusnezoff, Dr. Roland Weidl, Dr. Arno Görne

Motivation

Festkörperbatterien (FKB) gelten als vielversprechende nächste Generation von Batterien für Automobil-, Industrie- und stationäre Anwendungen. Die Hauptvorteile dieser Technologie sind eine verbesserte Sicherheit durch die Vermeidung von brennbaren und schädlichen Flüssigelektrolyten und eine erhöhte Energiedichte durch den Einsatz von metallischen Lithium- oder Natriumanoden. Derzeit werden sehr unterschiedliche Materialklassen von Festelektrolyten für den Einsatz in Festkörperbatterien untersucht und beschrieben. Polymerelektrolyte haben den Vorteil einer hohen mechanischen Flexibilität und Kompatibilität mit herkömmlichen Herstellungsverfahren. Allerdings sind deren thermische Stabilität und Leitfähigkeit begrenzt. Im Gegensatz dazu haben keramische Materialien viele vorteilhafte Eigenschaften, die die Grundlage für neue Batteriekonzepte bilden.

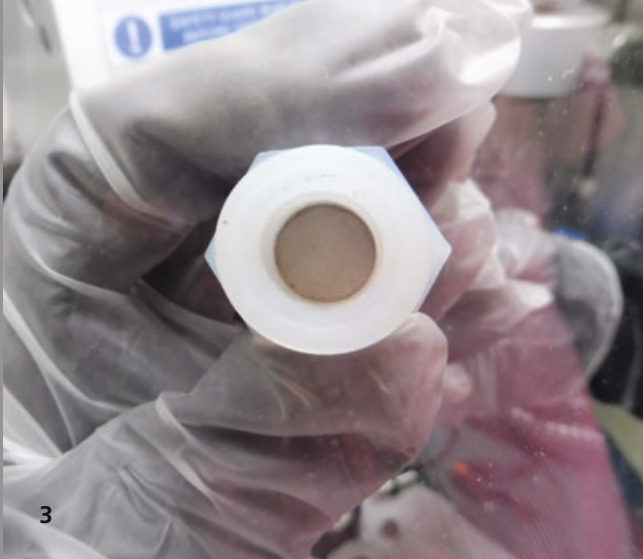
Wiederaufladbare Raumtemperatur-Lithium-FKB

Für Raumtemperatur-Lithiumbatterien stehen keramische Elektrolyte auf Basis von Oxid- und Phosphatwerkstoffen (LLZO, LATP) mit hoher elektrochemischer und chemischer Stabilität und Ionenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} S/cm im Fokus der IKTS-Forschungsaktivitäten. Keramik ist spröde, was ihre Handhabung und Lebensdauer einschränkt. Eine besondere Herausforderung dieser Materialklasse ist die für die Verdichtung erforderliche hohe Sinter-temperatur sowie die chemische Wechselwirkung der einzelnen Komponenten einer Verbundelektrode (aktives Material, ionisch leitfähige und elektronisch leitfähige Phase)

beim Co-Firing. Um diese Herausforderung zu lösen, wurden verschiedene Ansätze zur Reduzierung der Sinter-temperatur von Festelektrolyten in Betracht gezogen. So werden am IKTS für NASICON-basierte Strukturen wie LATP [$\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$] Strategien entwickelt, um unter Verwendung neuartiger Sinter-additive die Sinter-temperaturen von 1100 °C auf unterhalb von 800 °C zu reduzieren. Allerdings treten während des Co-Firing chemische Wechselwirkungen mit den Aktivmaterialien auf, die vermieden werden müssen. Diese sind zwischen NMC [$\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$] und LATP bereits bei weniger als 800 °C beobachtbar. Aus diesem Grund sind weitergehende Entwicklungsansätze notwendig. Darüber hinaus werden Sulfidelektrolyte mit einer außergewöhnlich hohen Ionenleitfähigkeit, aber begrenzter elektrochemischer und chemischer Stabilität für die Entwicklung elektrochemischer Zellen eingesetzt. Aktuelle Forschungsarbeiten am Fraunhofer IKTS zielen auf die Optimierung von Grenzschichten, um diese Einschränkungen zu überwinden. Sulfide können auch mit keramischen Formgebungstechnologien wie dem Foliengießen verarbeitet werden und benötigen dabei keinen Sinterschritt. Hierfür werden beispielsweise Prozesse zur Beschichtung von Aktivmaterialien untersucht.

Wiederaufladbare Raumtemperatur-Natrium-FKB

Aktuelle Trends deuten auf zukünftige Vorteile von Nieder-temperatur-Natrium-basierten Batterien hin, die bisher im Schatten der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien standen. Auf Basis ungiftiger Rohstoffe mit sehr hoher Verfügbarkeit wurden bereits Aktivmaterialien entwickelt, die mit der Lithium-chemie vergleichbare Energiedichten aufweisen. Die Ionenleit-



3



4

fähigkeit anorganischer Festelektrolyte auf Natriumbasis ist wenigstens vergleichbar mit der für Materialien für Lithium-FKBs, aber ihre Verarbeitbarkeit mit weiteren Komponenten der Festkörperbatterie ist deutlich einfacher. Der Einsatz von metallischem Natrium als Anode kann auch hier die Energiedichte erhöhen. Eine am Fraunhofer IKTS entwickelte Glas-keramik im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ weist eine gute Verarbeitbarkeit mit keramischen Formgebungstechnologien und eine hohe Ionenleitfähigkeit von 5 mS/cm bei 25 °C auf. Tests mit Natriumanoden an Elektrolytmembranen haben niedrige Polarisationswiderstände gezeigt. Die Verwendung dieses Materials für die Entwicklung von Batteriekomponenten von Festelektrolyten und kathodischen Verbundelektroden stellt den nächsten Schritt bei der Realisierung von Natrium-basierten Systemen für Festkörperbatterien dar.

Hochtemperatur-Natrium-FKB

Während die bisher genannten Batterietypen ihre Anwendung im Bereich E-Mobility finden, werden Natrium-Nickelchlorid (oder ZEBRA)-Batterien kommerziell als stationäre Speicher eingesetzt. Sie sind kostengünstig, da nur Nickel und Steinsalz als Aktivmaterialien eingesetzt werden. Darüber hinaus weisen sie eine ähnliche Energiedichte auf wie Lithium-Ionen-Batterien (125 Wh/kg) und arbeiten typischerweise bei 300 °C. Das Fraunhofer IKTS ist in der Entwicklung der gesamten Kette der Batterietechnologie tätig: Von Komponenten wie Festelektrolyten und Kathodenmaterialien über Batteriezellen in verschiedenen Ausführungen (röhrenförmig, flach) bis hin zu Batteriemodulen mit integriertem Temperaturmanagement. Das Material beta-Aluminiumoxid hat eine der höchsten Ionenleitfähigkeiten von Festelektrolyten (~300 mS/cm bei 300 °C und ~5 mS/cm bei Raumtemperatur). Grundsätzlich kann es auch in sekundären Natrium-Festkörperbatterien bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Beta-Aluminiumoxid wird klassischerweise in röhrenförmigen Natrium-Nickel-Chlorid-Batterien eingesetzt und durch isostatisches Pressen hergestellt. Das Fraunhofer IKTS etablierte insbesondere Techniken

zur einfachen Formgebung von beta-Aluminiumoxid, wie z. B. Tape casting, Extrusion, einachsiges Pressen und Schlickerguss.

Fazit

Festkörperbatterien bilden einen wesentlichen Beitrag zur zukünftigen Entwicklung einer nachhaltigen Energiewirtschaft. Keramische Materialien und Technologien stehen daher im Mittelpunkt umfangreicher Batterie-Forschungsarbeiten am Fraunhofer IKTS, da sie zur Lösung wichtiger technologischer Herausforderungen beitragen können.

- 1 LLZO-Pellet – hergestellt aus am Fraunhofer IKTS synthetisiertem Pulver.
- 2 Gepresste und gegossene LATP-Festelektrolyte.
- 3 Elektrolyt-Separator aus Sulfid in einer Zellhausung vom Swagelok-Typ.
- 4 100 Ah Natrium-Nickelchlorid-Zelle – entwickelt am Fraunhofer IKTS.

