

Elektrochemische Charakterisierung von Graphitelektroden in Lithium-Ionen Batterien

In einem Projekt innerhalb des Chinesisch-Deutschen Netzwerks zur Elektromobilität wurden an der TUM Untersuchungen zur Einlagerung verschiedener Metallionen (Lithium, Natrium, Magnesium) in interessante Batteriematerialien für positive und negative Elektroden durchgeführt. Dabei musste eine Kombination verschiedenster Messverfahren angewandt werden, um möglichst detaillierte Informationen zu erhalten. Da typische Messungen an Batterieelektroden zwischen Tagen und Wochen dauern können, wurden vier Gamry Interface 100 Potentiostaten (siehe Abb. 1) mit Messrechner und Kontrollsoftware angeschafft. Die Messmethoden wurden exemplarisch an dem Standardmaterial für die negative Elektrode in Li-Ionen-Batterien erprobt, nämlich Graphit. Graphit ist ein häufiges, natürlich vorkommendes Material, welches Anfang der 1990-er als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien entdeckt wurde und schlussendlich zu deren Kommerzialisierung führte.

Die Funktionsweise einer Graphitelektrode in Lithium-Ionen Batterien beruht auf einer Interkalations-Chemie, bei der Lithium-Ionen reversibel

in das Graphitgitter zwischen den einzelnen Graphenlagen ein- und ausgelagert werden, wobei sie elektrische Ladung von einer Elektrode zur anderen transportieren, was als elektrischer Strom nutzbar gemacht werden kann.

Für die Anwendung als Elektrode in einer Batterie wird eine Tinte als Mischung aus Graphit mit 10 % Bindematerial (Polyvinylidenfluorid) und einem Lösungsmittel (N-Methyl-2-pyrrolidon) auf eine Cu-Folie homogen aufgetragen. Nach mehreren Arbeitsschritten erhält man eine fertige Elektrode, die sich in Batterien einbauen und mit Hilfe verschiedener elektrochemischer Verfahren charakterisieren lässt. Dazu kann man diese in verschiedenen Zelltypen integrieren. In den hier gezeigten Kurven wurden sogenannte Swagelokzellen in Dreielektrodenanordnung verwendet. Dabei wurde die Graphitelektrode als Arbeitselektrode, und reine Li-Elektroden als Gegen- und Bezugselektrode verwendet. Die Zelle ist mit einem kleinen Volumen eines organischen, weitgehend wasserfreien Elektrolyten gefüllt, und luftdicht verschraubt. Dann können mit einem geeigneten Potentiostaten Messungen zur Charakterisierung und Erforschung des elektrochemischen Verhaltens des Batteriematerials an der Arbeitselektrode durchgeführt werden. Dies sind z.B. zyklische Voltammogramme bei langsamen Scanraten und Lade- und Entladekurven. Bei letzteren werden bei konstantem Strom Li-Ionen ausgelagert oder wieder eingelagert. Solche Kurven zeigen mehrere Plateaus, bei denen eine Phasenumwandlung des Graphitgitters

aufgrund der Lithium-Ionen Einlagerung / Auslagerung stattfindet. Bei der Einlagerung der Li-Ionen sinkt das elektrische Potential ab (wird negativer), während die Auslagerung der Ionen mit einer Potentialzunahme verknüpft ist. Die sogenannte Kapazität ist ein Maß für die Menge an elektrischer Ladung, die ein Material speichern kann, und wird auf die Masse des aktiven Materials bezogen, mit der Einheit mAh/g. Dass das theoretische Limit, welches bei 372 mAh g^{-1} liegt, fast erreicht wird, unterstreicht, warum Graphit immer noch das meistverbreitete negative Elektrodenmaterial in Li-Ionenbatterien ist.

Einen tieferen Einblick in die Interkalations-Prozesse erhält man mit anderen elektrochemischen Verfahren, wie beispielsweise Stromeinschaltmessungen, wobei die potentiostatische Titration (kurz PITT von der englischen Bezeichnung „potentiostatic intermittent titration technique“) eine aufschlussreiche Methode darstellt. Hierfür wird an die untersuchte Elektrode, also dem Graphit, ein bestimmtes Potential angelegt und das resultierende Abklingverhalten des Stroms über die Zeit aufgezeichnet. Anschließend wird das Elektrodenpotential um einen kleinen Sprung in der Größenordnung weniger Milli-Volt variiert und die Stromantwort erneut gemessen. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis ein bestimmter Potentialbereich vollständig durchlaufen ist. Abb. 1 zeigt eine PITT-Messung einer Graphitanode in einem 1 M LiPF_6 in EC/DMC Elektrolyt, wobei der Potentialbereich von 0.3 V bis 0.01 V und wieder zurück analysiert wurde. Die Potentialsprünge waren jeweils 3 mV und die Strommessdauer betrug 5 Stunden pro Potentialsprung, was zu einer gesamten Messdauer von ca. 3 Monaten führte.



Abb. 1: Gamry Interface 1000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA.

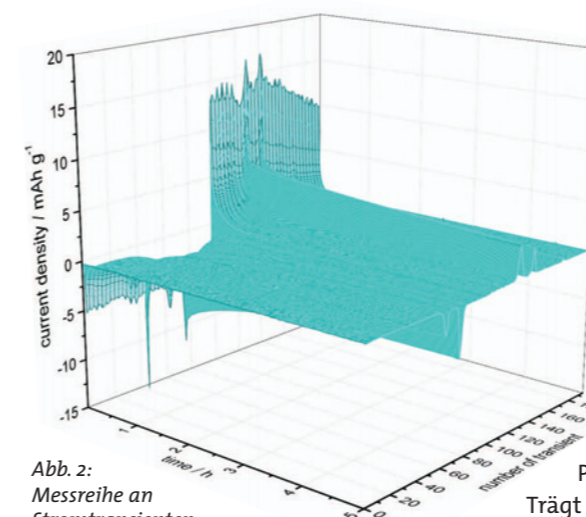


Abb. 2: Messreihe an Stromtransienten, welche an einer Graphit-Elektrode in 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1) mit einem Gamry® Interface 100 gemessen wurden, wobei das Elektrodenpotential schrittweise um 3 mV zwischen 0.3 V und 0.01 V und zurück variiert wurde und für jeweils 5 Stunden gehalten wurde.

In Abb. 2 sind fast 200 solcher Transienten abgebildet, welche in Serie geplottet sind, wobei sowohl der vorderste als auch der hinterste Transient bei 0.3 V gemessen wurden. An der Stelle, bei der das Vorzeichen des Stroms der Transienten wechselt, befindet sich auch der Kehrpunkt der Messung, also 0.01 V . Wie man erkennt, fällt der Strom potentialabhängig unterschiedlich stark ab. Bei manchen Potentialen klingt der Strom nach kurzer Zeit ab, wohingegen er bei anderen Spannungen selbst nach 5 Stunden noch nicht abgeklungen ist. In diesen Bereichen finden Interkalations-Prozesse statt, welche ihr Gleichgewicht selbst nach mehreren Stunden noch nicht erreicht haben. Trägt man die in den einzelnen Transienten geflossene Ladung, normiert auf die Größe des Potentialsprungs (da man in Bereichen, in denen wenig elektrochemische Aktivität herrscht, die Potentialsprungweite auch erhöhen kann), gegen das Potential auf, erhält man ein Diagramm (Abb. 2

(a)), aus dem die potentialabhängigen Phasenumwandlungen für Li-Ein- (negative Peaks) und -Auslagerung (positive Peaks) klar ersichtlich sind. Aus den PITT-Transienten, wovon einer exemplarisch in Abb. 2 (b) dargestellt ist, lassen sich auch weitere Rückschlüsse auf Diffusionsprozesse und die Kinetik von Phasenübergängen schließen.

Trägt man z.B. die Stromkurve in geeigneter Form als $I t^{1/2}$ gegen eine logarithmische Zeitskala auf, so erhält man eine Kurve wie in Abb. 2 (c). Daraus berechnet man einen Diffusionskoeffizienten D_0 von $8.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei einem Elektrodenpotential von 0.216 V , was etwas größer als Literaturwerte ist. Allerdings gilt es zu bedenken, dass das Graphitgitter bei diesem Potential noch vollkommen unbesetzt ist und sich die Lithium-Ionen noch ungehemmt in den Gra-

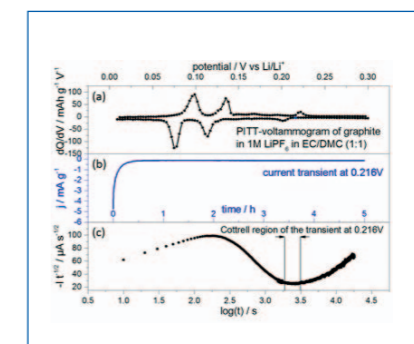


Abb. 3: Integriert man die Ladung der einzelnen Transienten in Abb. 1 und trägt sie gegen das Elektrodenpotential auf, so erhält man das PITT-Voltammogramm in (a). Aus diesem lassen sich einfach die Phasenumwandlungen darstellen. (b) zeigt exemplarisch einen Stromtransienten, der hier bei 0.216 V gemessen wurde und (c) aus dem sich in einer entsprechenden Auftragung der Cottrell-diffusionsbestimmte Bereich ablesen lässt, welcher wiederum zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten hilfreich ist.

phenlagen bewegen können. Die Diffusionskoeffizienten sind somit selbst konzentrationsabhängig. Diese Technik erlaubt es somit, im Detail die Kinetik und Thermodynamik von Elektrodenmaterialien für Batterien zu erforschen.

L. Seidl, O. Schneider, Technische Universität München, Electrochemical Research Group, Schleißheimerstr. 90a, 85748 Garching, www.ecrg.tum.de

Danksagung

Wir bedanken uns für die Projektförderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ 16N11930), durch die diese Arbeiten und die Anschaffung der Potentiostaten ermöglicht wurden.

Literatur

M. D. Levi, D. Aurbach, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 4641-4647.
M. D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 3201-3209.