

Forschung an Lithium-Ionenleitern für Batterien – Atomare Einblicke in die dynamischen Prozesse von Festkörpern mit NMR-Spektroskopie

Research on Lithium-Ion Conductors for Batteries – Atomic-scale insights into the dynamic processes in solids using NMR

Ilie Hanzu, Martin Wilkening

Die Erschließung von neuen, sauberen und zuverlässigen Energiequellen ist nötig, um fossile Brennstoffe zu ersetzen. Dieses Interesse hat die materialwissenschaftliche Forschung im Bereich elektrochemischer Energiespeicherung und -konversion auf ein bisher beispiellos hohes Niveau getrieben. Gegenwärtig sind große Anstrengungen im Gange, die sich insbesondere der Entwicklung neuer ionenleitender Festkörper widmen, die in Batterien, Brennstoffzellen und Superkondensatoren ihre Anwendung finden sollen. Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) kann helfen, diese Aktivitäten maßgeblich voranzutreiben.

Für die Speicherung von Elektrizität z. B. aus Sonnenenergie, Wind- oder Wasserkraft sind nachhaltige Energiespeichersysteme nötig, die u. a. in Elektrofahrzeugen Anwendung finden. Hauptforschungsaktivitäten konzentrieren sich zurzeit auf Lithium(Li)-Ionenbatterien mit ihrer im Vergleich zu herkömmlichen Blei- oder Nickelsystemen nachgewiesenermaßen weitaus höheren Speicherkapazität und Energiedichte.

Festkörper-Li-Ionenbatterien, die keinen flüssigen Elektrolyten mehr nutzen, zeichnen sich durch eine höhere Sicherheit und Stabilität aus. Einen geeigneten hochleitfähigen Festkörperelektrolyten zu finden, ist die zentrale Aufgabe, die es zu lösen gilt, um praktikable Festkörperbatterien zu entwickeln. Ein kristalliner Feststoff, wie z. B. ein Oxid oder ein Sulfid, ist aus positiv und negativ geladenen Atomen, den sogenannten Ionen, aufgebaut. Ionen sind in vielen Fällen sehr mobil, d. h., sie „springen“ in irregulärer Weise im starren Kristallgitter von Platz zu Platz. Dieses Phänomen heißt Selbstdiffusion und steht in enger Beziehung zur Ionenleitfähigkeit.

Die Entdeckung, dass einige Festkörper eine außerordentlich schnelle Kationen- (z. B. Li^+ , Na^+ , Ag^+) oder Anionen- (z. B. F^-)-Leitfähigkeit zeigen, kann als die Geburtsstunde eines

Urgent environmental issues and the increasing necessity for alternative, clean and reliable energy sources able to successfully replace fossil fuels have driven the global-scale interest in the field of energy storage and conversion to unprecedented levels. Currently, significant research efforts are in progress which are dedicated to the development of ionically conducting solids with applications in batteries, fuel cells and supercapacitors. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy helps significantly advance these activities.

Electricity generated by wind, wave, or solar power, for example, requires sustainable energy storage as also do electric vehicles. The main research activities are focused on lithium(Li)-ion batteries which have been proven to show a significantly higher capacity and higher energy density than conventional batteries based on lead or nickel.

Li-ion batteries which are solely composed of solids instead of a liquid electrolyte show improved safety and stability. Finding a suitable solid electrolyte with a sufficiently high ionic conductivity is the pivotal issue which has to be solved to develop practical solid-state batteries. In general, a crystalline compound, such as an oxide or a sulfide, is composed of positively and negatively charged atoms – so-called ions. In many cases, these ions are quite mobile. This means that within the crystal lattice they may hop from site to site in an irregular manner. This phenomenon is called self diffusion and is directly related to ion conduction.

The recognition that some solids could exhibit fast cation (e. g. Li^+ , Na^+ , Ag^+) or anion (e. g. F^-) conduction similar to that found in a liquid can be regarded as the birth of a new research field which is today called solid-state ionics. Considering a very fast solid lithium-ion conductor, the average residence time of an Li^+ ion between two



Ilie Hanzu hat 2010 in Materialchemie an der Université de Provence, Marseille (Frankreich) promoviert. Seine Forschungsthemen sind NMR-Spektroskopie und Transportphänomene in Festkörpern, Elektrochemie von selbstorganisierenden Materialien sowie Nanomaterialien für die Energiespeicherung. Er ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie von Materialien.

Ilie Hanzu received his doctoral degree in materials chemistry in 2010 from Université de Provence, Marseille (France). His research topics include NMR spectroscopy and transport phenomena in solids, electrochemistry of self-assembled materials as well as nanomaterials for energy applications. He is currently a post-doctoral fellow at the Institute for Chemistry and Technology of Materials.



Martin Wilkening ist Universitätsprofessor an der TU Graz (Institut für Chemische Technologie von Materialien). Schwerpunkte seiner Arbeit sind impedanz- und NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Dynamik von Lithium- und Fluor-Ionen in Festkörpern für moderne Energiespeichersysteme. Während seiner wissenschaftlichen Tätigkeit ist er mit mehreren Preisen ausgezeichnet worden, wie z. B. dem Starck-Promotionspreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker und dem ADUC-Jahrespreis 2009 für Habilitanden der GDCh.

Martin Wilkening is professor at Graz University of Technology (Institute for Chemistry and Technology of Materials). His research focuses on impedance and NMR spectroscopy to study dynamic properties of both lithium and fluorine ions in solids which are useful for modern energy storage systems. Over the course of his career he has been awarded several honors such as the "Starck-Promotionspreis" of the German Chemical Society and the "ADUC-Jahrespreis 2009 für Habilitanden".

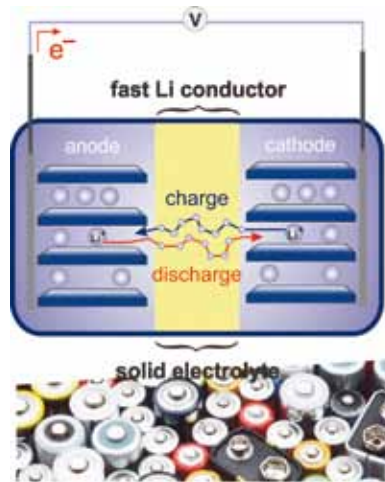
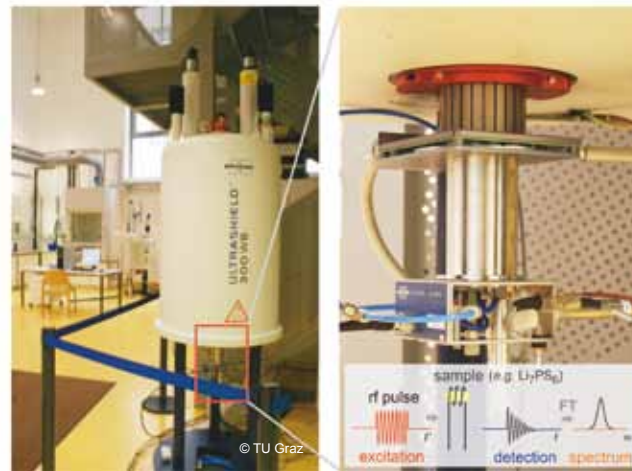


Abb. 1/ Fig. 1



Forschungsgebietes angesehen werden, das heute als „solid-state ionics“ bekannt ist. In einem schnellen Ionenleiter liegt die mittlere Verweilzeit eines Li-Ions zwischen zwei Sprüngen im Bereich von wenigen Nanosekunden. Die entsprechende Sprungrate liegt bei 10^9 Sprüngen pro Sekunde. Trotz dieser enormen Anzahl von Sprungprozessen beträgt das zugehörige mittlere Verschiebungsquadrat nur wenige Millimeter pro Jahr. Die gesamte Li-Ionenbatterietechnologie, mit ihrer Markteinführung in den 90er-Jahren, gründet auf dem Einsatz von Ionenleitern und nutzt somit die schnellen Platzwechselprozesse von Li-Ionen in kristallinen und amorphen Festkörpern. Während des (Ent-)Ladens einer Batterie wandern die Ionen durch den Elektrolyten zwischen den Elektroden (Abb. 1). Die Elektrodenmaterialien müssen eine gute elektronische (e^-) und ionische Leitfähigkeit zeigen. Gewöhnlicherweise werden schichtstrukturierte Interkalationsverbindungen wie z. B. Graphit (Li_xC) und Übergangsmetall-(Me)oxide (Li_yMeO_2) als Li^+ -Wirtsmaterialien genutzt. Mit der Erforschung neuer Materialien sind auch komplementäre Methoden zu entwickeln, um Li-Transporteigenschaften präzise zu erfassen. Zu diesem Zweck wird an der TU Graz kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance – NMR – spectroscopy) eingesetzt, um Li-Sprünge auf atomarer Skala zu verfolgen. Neben einem 300-MHz-Gerät (Abb. 1) besteht mit dem kürzlich installierten und optimal ausgestatteten 500-MHz-Spektrometer nun Zugang zu einem großen Li-NMR-Methodenrepertoire.

hops is in the order of only a few nanoseconds. This gives a corresponding jump rate as high as 10^9 jumps per second. In spite of what seems an almost incredible number of hops per second, the mean displacement of the charge carrier via self diffusion is just a few mm per year.

The entire lithium-ion battery technology, introduced on the market in the early 1990s, is based on the use of fast lithium-ion conductors and therefore on Li hopping processes in crystalline and amorphous solids. During charging and discharging a battery, the Li ions migrate across the electrolyte located between the anode and the cathode (see Figure 1). Importantly, the electrode materials should exhibit both a good electronic (e^-) as well as ionic conductivity. Usually, so-called layer-structured intercalation compounds such as graphite (Li_xC) and transition metal (Me) oxides (Li_yMeO_2) are used to serve as powerful host materials. In parallel with the research for new materials, battery research also requires the development of complementary techniques to accurately determine and quantify ionic transport properties. These are indispensable to understand the general rules Li ion self diffusion processes obey.

For this purpose, at the Graz University of Technology solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy is used to trace Li^+ hopping at an atomic scale. In combination with a 300 MHz spectrometer (Figure 1), the recently installed optimally equipped 500 MHz NMR spectrometer opens access to a broad range of experimental techniques.

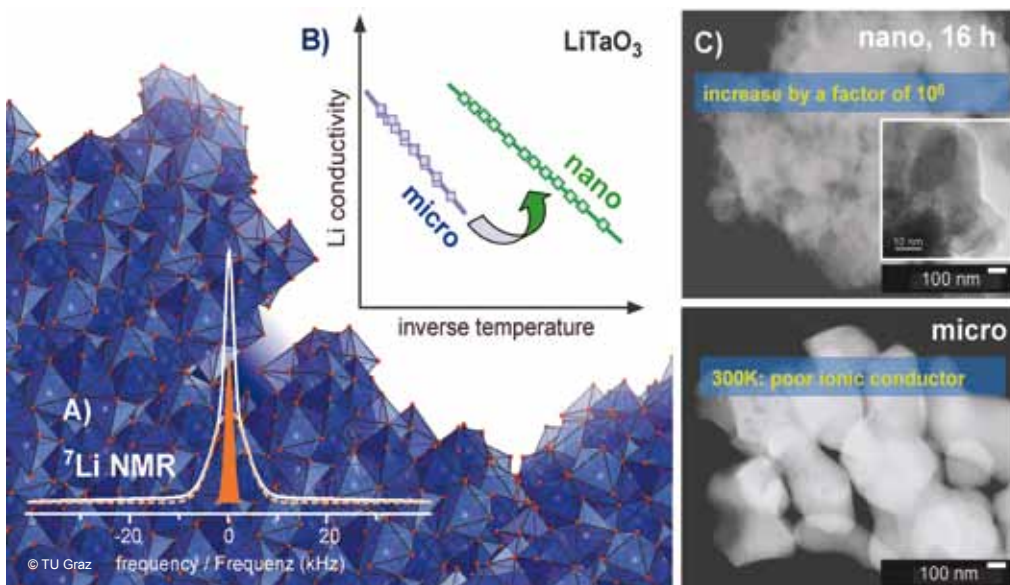


Abb. 2/ Fig. 2

Vereinfacht dargestellt tritt während eines NMR-Experimentes der Li-Kernspin in Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld und den internen, lokalen Feldern in der direkten Nachbarschaft des Kerns. Die Spin-Wechselwirkungen sind entweder von magnetisch dipolarer oder elektrisch quadrupolarer Natur. Mithilfe der NMR-Spektroskopie können die Feldfluktuationen erfasst werden, die auftreten, wenn ein Li-Ion zwischen den Kristallgitterplätzen hin und her springt. Somit bietet die NMR-Spektroskopie die Möglichkeit, Li-Selbstdiffusionskoeffizienten aus atomarer Sicht zu ermitteln¹. Werden die Ergebnisse mit der Mikrostruktur der Probe korreliert, dann zeigt sich in vielen Fällen, dass strukturell ungeordnete Festkörper oder solche mit nm-großen Kristalliten eine ungewöhnlich hohe Li-Diffusivität aufweisen. Beispielsweise kann die Li-Dynamik im eigentlich schlechten Ionenleiter LiTaO₃ um mehr als den Faktor 1.000.000 erhöht werden, wenn die Probe für einige Stunden in einer Hochenergiekugelmühle zerkleinert und strukturell geschädigt wird (Abb. 2, Ref.²). Angesichts dieser Möglichkeiten zur Verbesserung der Ionenleitfähigkeit ist es nicht verwunderlich, dass nanostrukturierte Materialien, die *per se* kurze Diffusionslängen bieten, unentwegt weiterentwickelt und zunehmend in neuen Li-Speichersystemen eingesetzt werden. ■

Simply speaking, in an NMR experiment the Li nuclear spin interacts with both the external magnetic field applied and the local, internal fields in the direct neighborhood of the nucleus. The various interactions can be of magnetic dipolar or electric quadrupolar nature. NMR spectroscopy is sensitive to the fluctuations of the interactions which occur when the ion is jumping from site to site in the crystal lattice. Thus, Li dynamic parameters such as diffusion coefficients can be directly accessed by NMR from an atomic scale point of view¹. By correlating the NMR results with the microstructure of the sample, it often turned out that materials showing a high degree of structural disorder or being characterized by nm-sized crystallites show an unexpected high Li self diffusivity. As an illustration, Li dynamics of the actually poor ion conductor LiTaO₃ can be increased by more than a factor of 1,000,000 when the sample is treated for several hours in a high-energy ball mill that reduces the crystallite size (Figure 2, Ref.²). Therefore, given these improvement possibilities, it is not surprising that nanostructured materials, which *per se* offer short diffusion lengths, are continuously being developed and increasingly used in new lithium-ion storage systems. ■

Abb. 1: Links: Schematische (vereinfachte) Darstellung einer Festkörper-Lithium-Ionen-Batterie; Mitte: 300-MHz-NMR-Magnet an der TU Graz; rechts: Hochtemperatur-NMR-Probenkopf und Illustration eines NMR-Experiments.
Abb. 2: A) ⁷Li-NMR-Spektrum von nanokristallinem LiTaO₃; die schmale NMR-Komponente (orange) repräsentiert schnelle Li-Ionen, die für den Leitfähigkeitsanstieg (siehe B) verantwortlich sind; C) TEM-Bilder der Probe vor und nach dem Kugelmahlen.

Fig. 1: Left: Sketch of an all-solid-state lithium-ion battery; middle: 300 MHz NMR magnet at the Graz University of Technology; right: high-temperature NMR probe used to study Li ion conductors. The simplified scheme illustrates an NMR experiment.
Fig. 2: A) ⁷Li NMR spectrum of nanocrystalline LiTaO₃; the NMR component with the small line width (orange) represents the fast Li ions responsible for the enhancement of ionic conductivity (B); C) TEM micrographs of the sample before and after high-energy ball milling.

Literatur/References

¹ Li self-diffusion in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ as probed directly by diffusion-induced ⁷Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, Phys. Rev. B. 83 (2011) 094302.
² Tuning the Li diffusivity of poor ionic conductors by mechanical treatment: High Li conductivity of strongly defective LiTaO₃ nanoparticles. M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 9291.