

## SIMULATION NEUARTIGER SEPARATOR-MATERIALIEN FÜR LITHIUM-IONEN-BATTERIEN

Von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit einer Li-Ionen-Batterie ist der Separator, welcher einen elektrischen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode verhindert, aber den Austausch von Li-Ionen zwischen den Elektroden mit möglichst geringem Widerstand erlaubt. Batterien hoher Leistungs- und Energiedichten, wie sie in der Elektromobilität benötigt werden, erfordern die Entwicklung neuer Separatoren geringen Eigengewichts und hoher mechanischer und chemischer Stabilität.

Vielversprechende und innovative Separatormaterialien mit diesen Eigenschaften sind die sogenannten Chalcogenido-Metallate, die poröse Kristalle mit gerichteten Kanälen bilden, durch welche die Ionenleitung erfolgen kann. Im Rahmen des BMBF-Projekts KoLiWIn (Konzeptstudien für neuartige Lithium-Ionen-Zellen auf der Basis von Werkstoff-Innovationen) wurde der Kalium-Ionenleiter  $K_x[MnGe_4Se_{10}]$ ,  $x = 1 \dots 4$  (Abbildung 1) als Modell für Alkali-Ionen leitende Chalcogenido-Metallate mit Hilfe quantenchemischer Simulationsmethoden näher untersucht. Insbesondere interessierte dabei die Aufdeckung des für den Ionentransport verantwortlichen Mechanismus.

### Bindungsenergien

Das  $MnGe_4Se_{10}$ -Gerüst erlaubt die Aufnahme von  $x = 1 \dots 4$  Kaliumatomen pro Einheitszelle. Experimentell wurde  $K_x[MnGe_4Se_{10}]$  von den Partnern an der Uni Marburg im Gleichgewicht mit einer wässrigen Lösung synthetisiert und dabei ein Kaliumgehalt von  $x = 2$  gefunden.

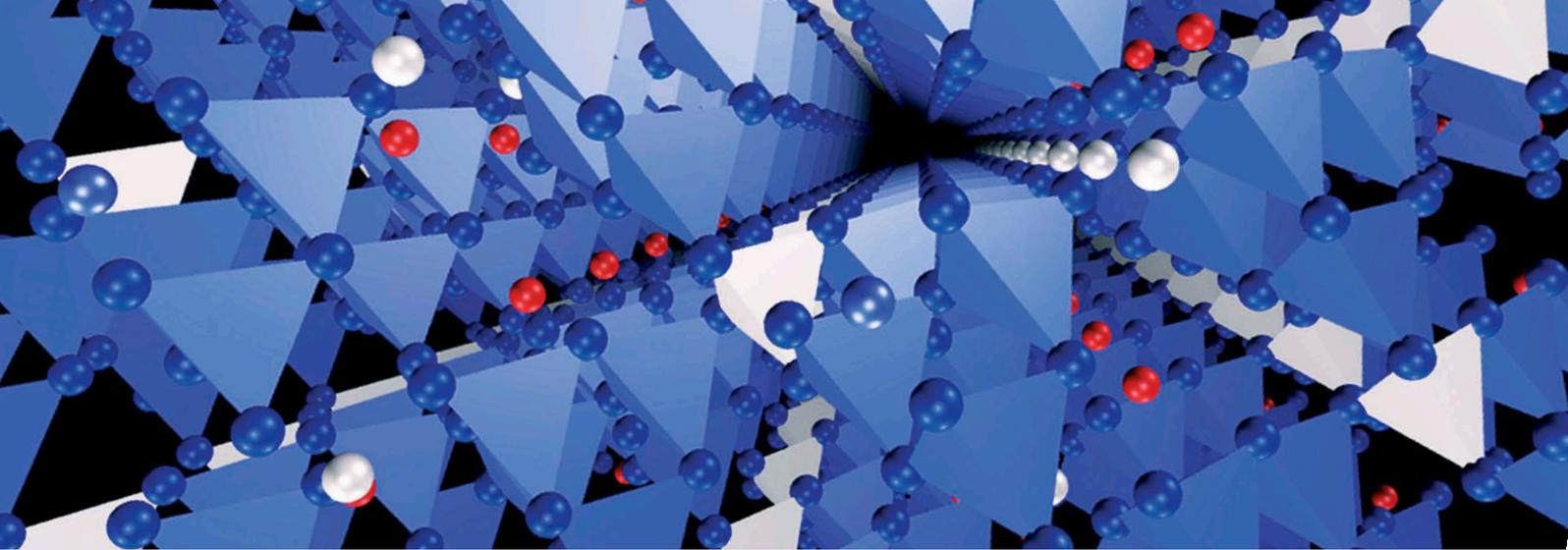
Durch quantenchemische Rechnungen konnte eine sich mit zunehmendem Kaliumgehalt  $x$  verringernde Bindungsstärke der K-Ionen nachgewiesen werden. Insbesondere fällt für  $x > 2$

die Bindungsenergie unter die Hydratationsenthalpie von K-Ionen, so dass die experimentelle Stöchiometrie  $K_2[MnGe_4Se_{10}]$  bestätigt werden konnte.

### Transportmechanismus

Die entscheidende Größe für die Ionenleitfähigkeit in Festkörpern ist die Energiebarriere, die ein Ion überwinden muss um seinen Gitterplatz zu wechseln. Die Berechnung der Energiebarriere für ein K-Ion beim Durchlaufen eines Kanals des  $MnGe_4Se_{10}$ -Gerüsts erfolgte durch eine Kombination aus quantenchemischen Rechnungen und der Nudged-Elastic-Band-Methode. Die sich aus der Rechnung ergebende Energiebarriere erwies sich als deutlich kleiner als jene, die in experimentellen Ionenleitfähigkeitsmessungen gefunden wurde. Folglich kann der Ionentransport nicht allein von den Eigenschaften eines isolierten K-Ions in einer  $MnGe_4Se_{10}$ -Grundstruktur abhängen. Vielmehr muss der Besetzungszustand einer  $MnGe_4Se_{10}$ -Einheitszelle mit K-Ionen berücksichtigt werden. Wie bereits erwähnt, teilen sich im Gleichgewichtszustand durchschnittlich 2-K-Ionen einen Gitterplatz. In dieser Situation reduziert sich bei einem Ionentransfer die Besetzungszahl einer Einheitszelle auf 1, während der benachbarte Gitterplatz nun 3-K-Ionen enthält (Abbildung 2).

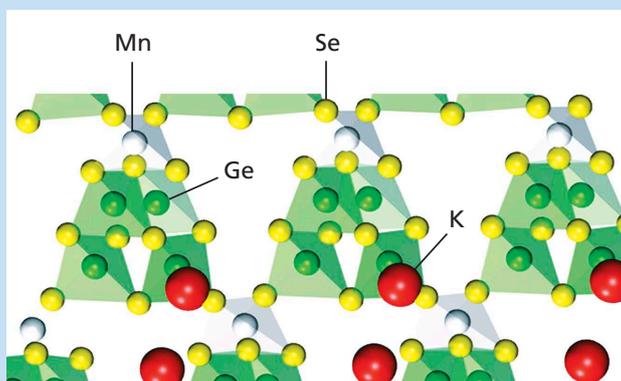
Wie aus den Berechnungen der Bindungsenergien jedoch bereits bekannt ist, stellt die Besetzung zweier Gitterplätze mit 1- und 3-K-Ionen eine energetisch ungünstigere Konfiguration dar als die Besetzung mit jeweils 2-K-Ionen. Berücksichtigt man zusätzlich die eben beschriebene Energetik der Besetzungsverteilung, so erhält man schließlich für die Energiebarriere eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment.



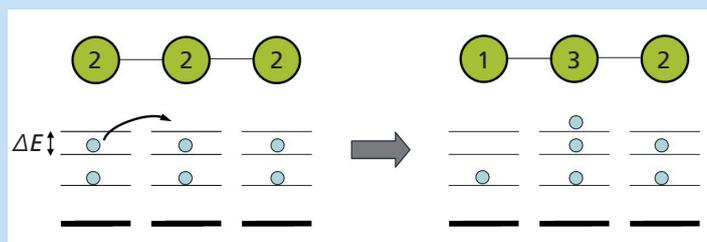
Simulierte Kristallstruktur von  $K[MnGe_4Se_{10}]$ .

Die Korrelation des Ionentransports mit den Besetzungen der einzelnen Gitterplätze führt also zu einer Erhöhung der Energiebarrieren und damit zu einer kleineren Ionenleitfähigkeit. Die Aufklärung des Transportmechanismus für die untersuchte Modellstruktur ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg hin zu Separatoren mit hoher Ionenleitfähigkeit, die auf Chalcogenido-Metallaten basieren. Für die Entwicklung zukünftiger Lithium-Ionen-Batterien ergeben sich hierdurch interessante Perspektiven im Hinblick auf erhöhte Leistungs- und Energiedichten.

Dr. Leonhard Mayrhofer, Dr. Lars Pastewka



1 Das Chalcogenido-Metallat  $K_x[MnGe_4Se_{10}]$  besteht aus einem kristallinen  $[MnGe_4Se_{10}]$ -Grundgerüst mit großporigen Kanälen, durch die Ionentransport erfolgen kann.



2 Schematische Darstellung eines Diffusionsprozesses zwischen zwei Gitterplätzen. Die zugehörige Änderung der Besetzungszahlen erfordert die Aufwendung der Energie  $\Delta E$ .