

Themen:

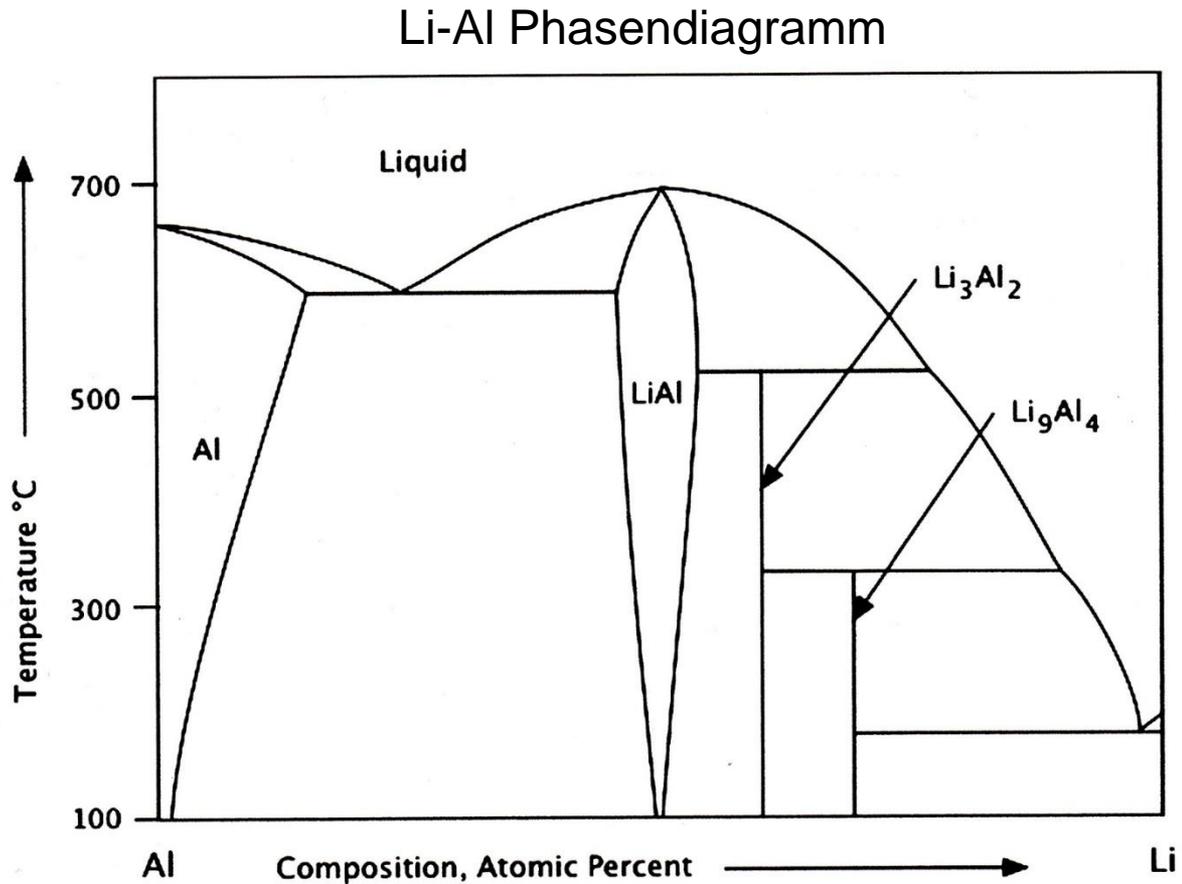
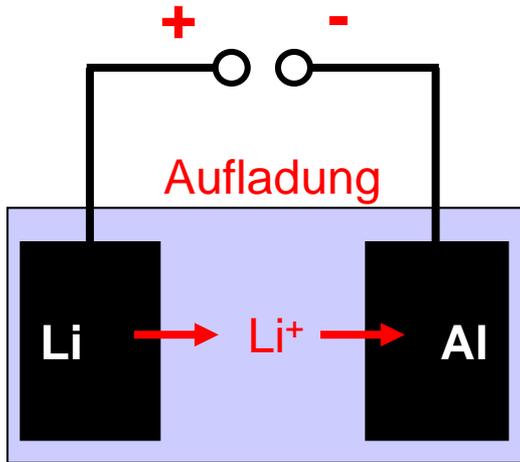
- 6.1 Reaktionstypen
 - 6.1.1 Bildungsreaktionen
 - 6.1.2 Austauschreaktionen
 - 6.1.3 Einlagerungsreaktionen
- 6.2 Entladekurven
- 6.3 Pb-Akkumulator
- 6.4 Li-Ionen-Akkumulator
 - 6.4.1 Minus Pol
 - 6.4.2 Plus Pol
 - 6.4.3 Surface-Electrolyte-Interphase (SEI)
 - 6.4.4 Technischer Aufbau
 - 6.4.5 Weiterentwicklungen
- 6.5 Neue Hochleistungsbatterien
 - 6.5.1 Li-Luft Akkumulator
 - 6.5.2 Li-Schwefel Akkumulator
 - 6.5.3 Li-freie Akkumulatoren
 - 6.5.4 Halogenid-Akkumulatoren

6 / 2 Reaktionstypen

Bildungsreaktionen

Bildung von Phase AB aus atomaren/ionischen Komponenten: $A + B \rightleftharpoons AB$

Bs. LiAl Batterien



Austauschreaktionen

Spezies A ersetzt B in binärer Phase: $A + BX \rightleftharpoons AX + B$

Bs. $Li + Cu_2O \rightleftharpoons Li_2O + Cu$

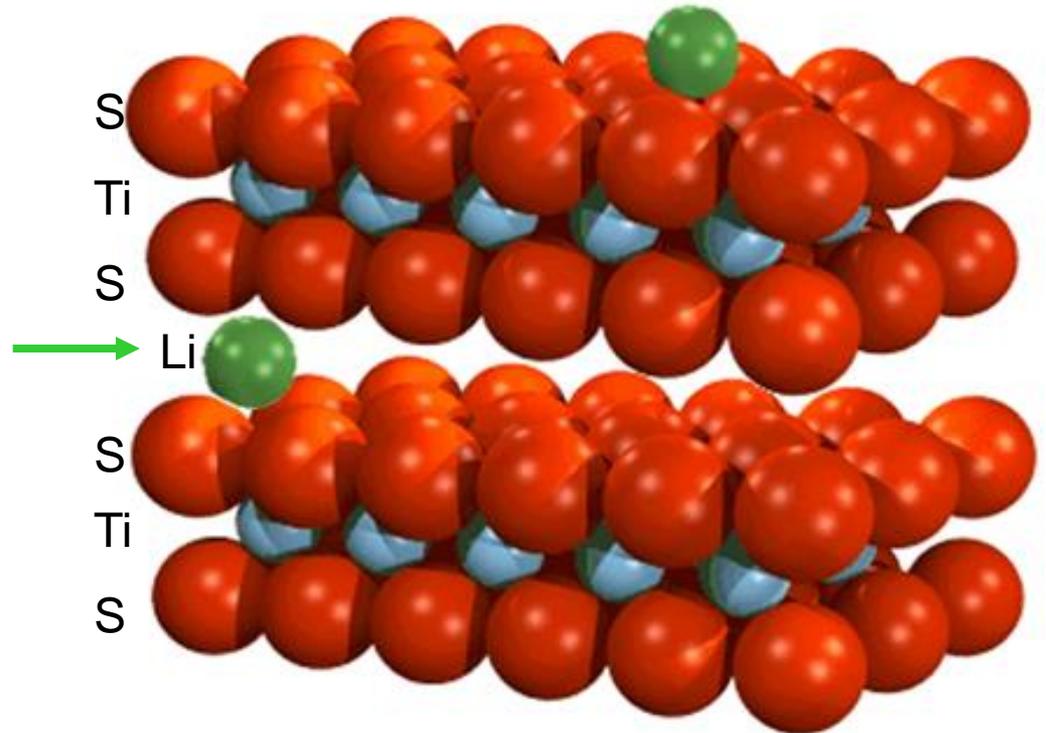
Einlagerungsreaktionen (Interkalationsreaktionen)

Gastspezies A besetzt Zwischengitterplätze in Wirtsspezies: $xA + BX \rightleftharpoons A_xBX$

Bs. $x Li + TiS_2 \rightleftharpoons Li_xTiS_2$

$$0 \leq x \leq 1$$

Li Einwanderung in Van-der-Waals
Gap („Gallery“)



Alkali Diffusion / Interkalation auf TiSe₂

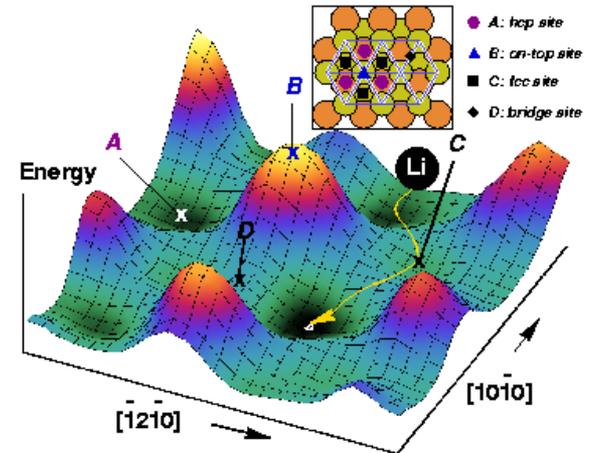
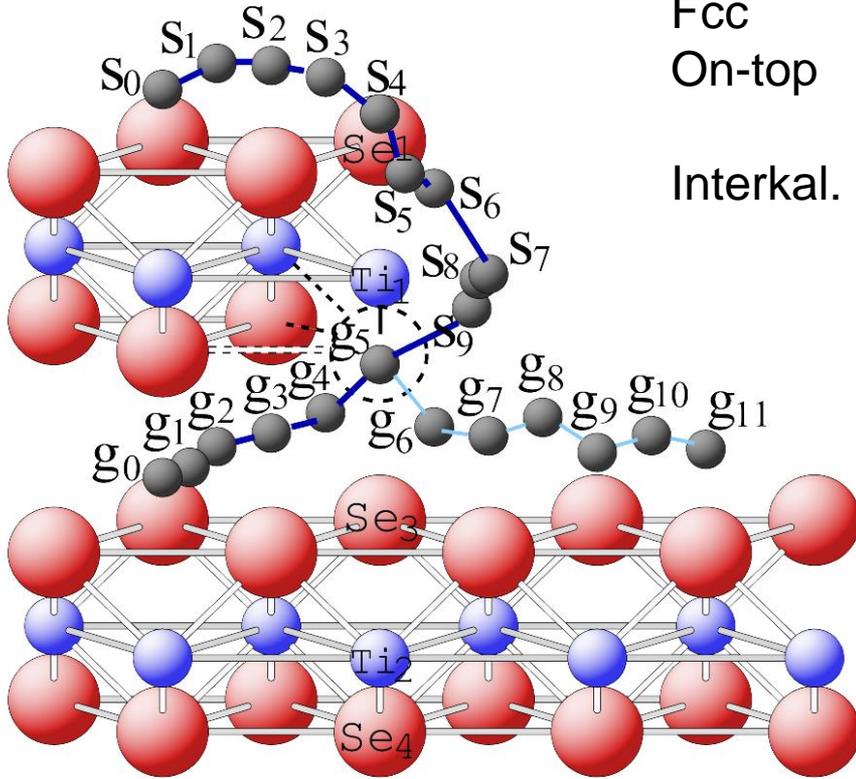
Li / TiSe₂:

Bridge 0.026 eV

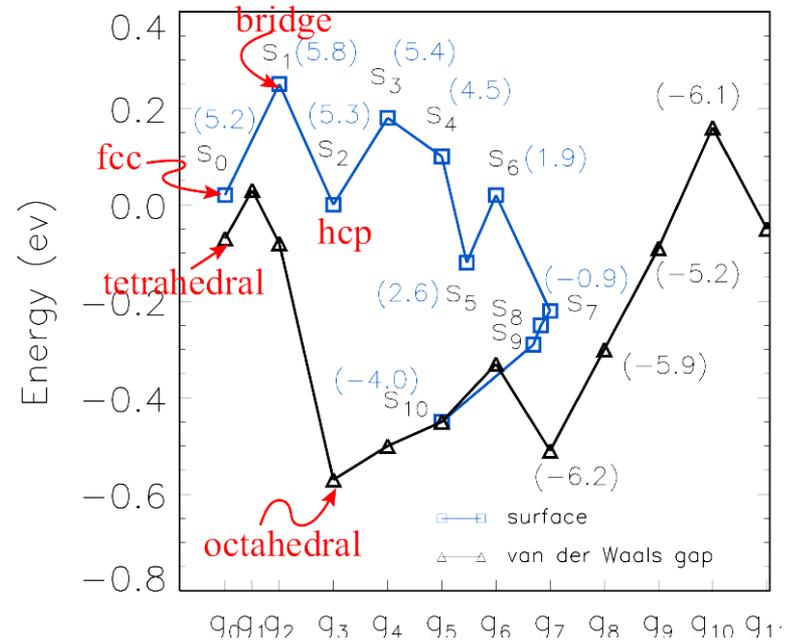
Fcc 0.04 eV

On-top 1.05 eV

Interkal. 3.81 eV

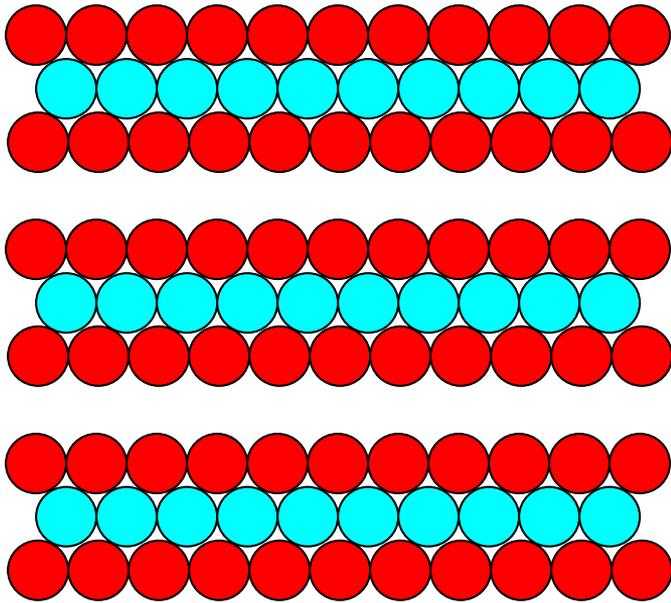


Total Energy at TiSe₂ [10-10] step

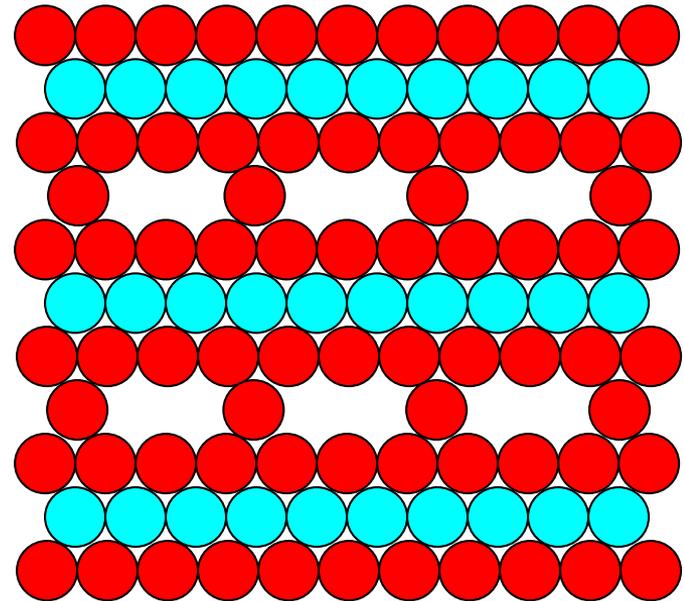


Typische Gittergeometrien der Wirtsgitter für Interkalation

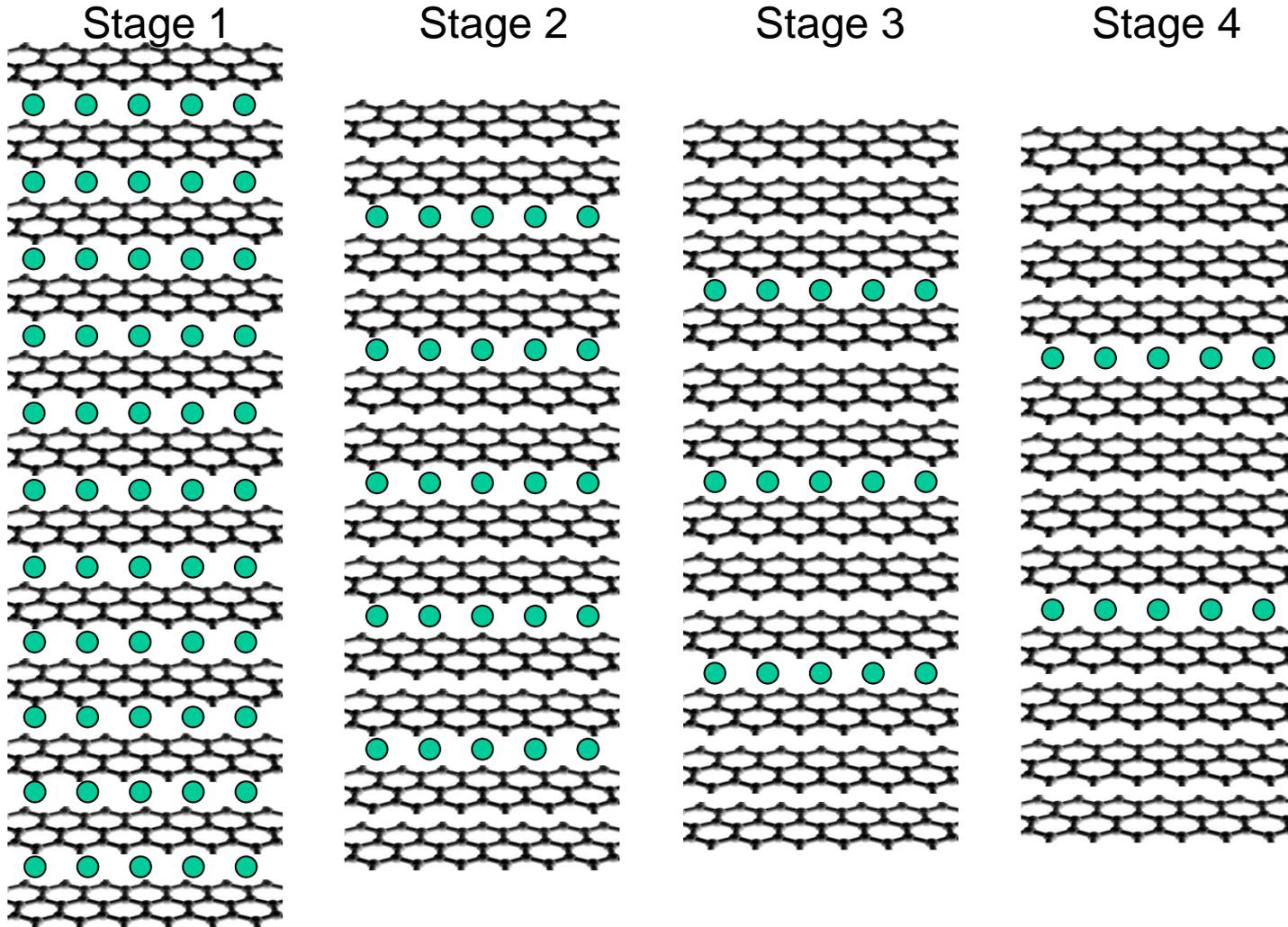
Schichten



Tunnel



Einlagerung erfolgt häufig in Stufen („staging“)

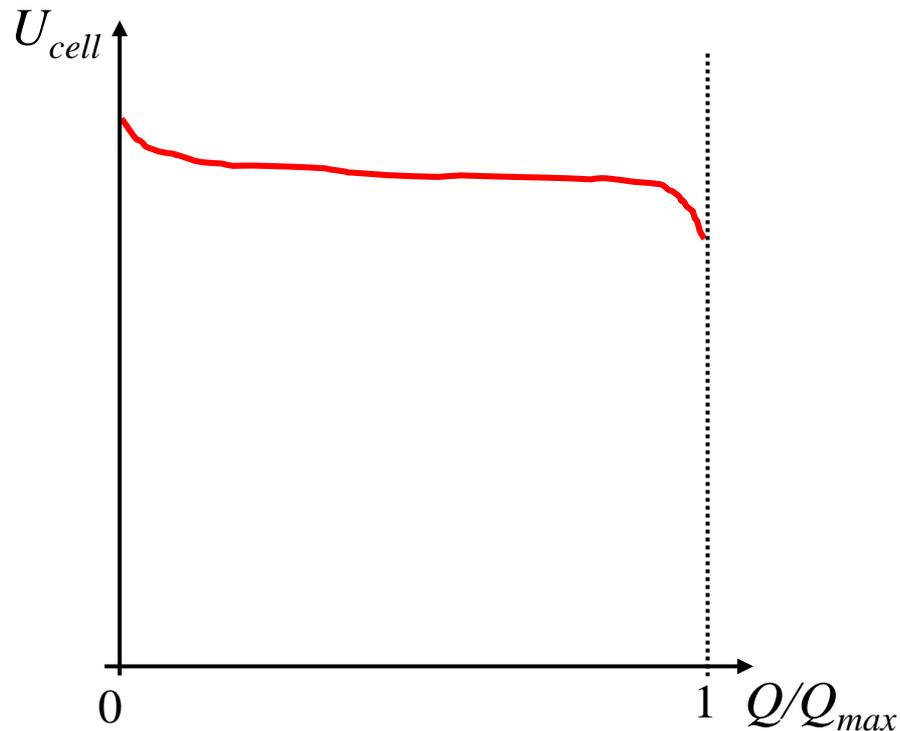


6 / 8 Entladekurven

Charakterisierung von Batteriereaktionen über Entladekurven $U_{cell}(Q)$ mit konstantem Strom I , vornehmlich nahe Gleichgewicht ($I \approx 0$)

I) Potential nahezu unabhängig von Q

Bs.: Auflösung von Li Metall



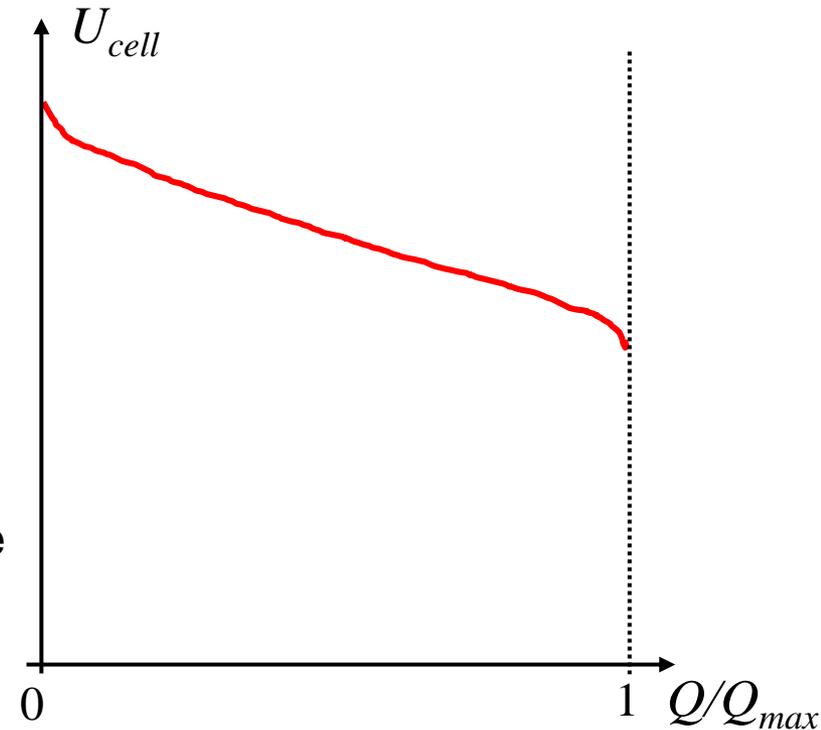
II) Potential ändert sich kontinuierlich mit Q

Mögliche Gründe:

- a) Stoff ist in Elektrode gleichmäßig gelöst mit Konzentration $c_A(\text{Elektrode}) \rightarrow$

$$U_0 = U_{00} + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{c_A(\text{Elektrolyt})}{c_A(\text{Elektrode})}$$

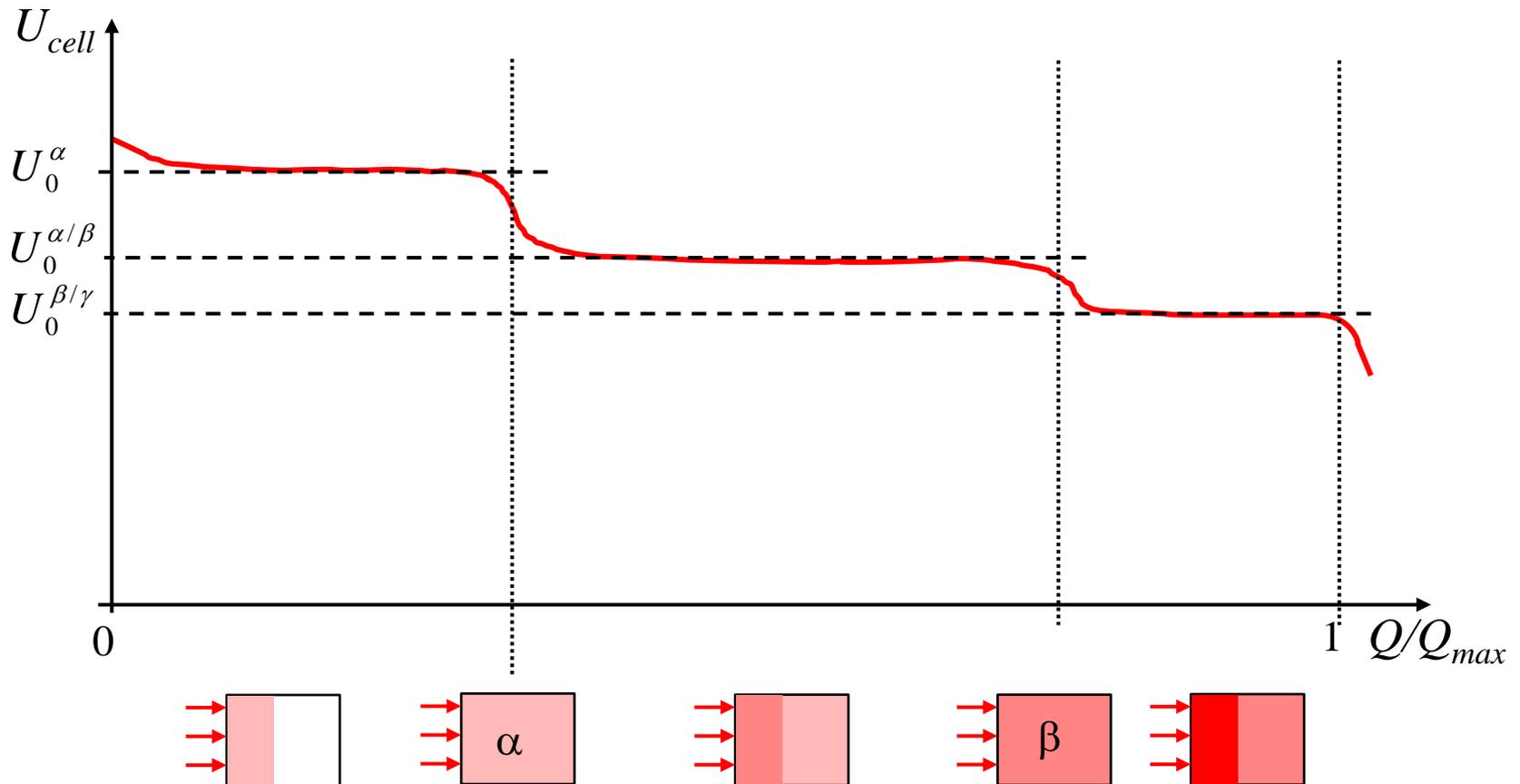
- b) Aktive Masse teilweise verbraucht \rightarrow lokaler Anstieg von j wegen kleinerer Fläche \rightarrow höhere Überspannung erforderlich
- c) Am Anfang Umwandlung nahe Oberfläche der Elektrode, später mehr im Inneren \rightarrow Stofftransport in Elektrode schwieriger



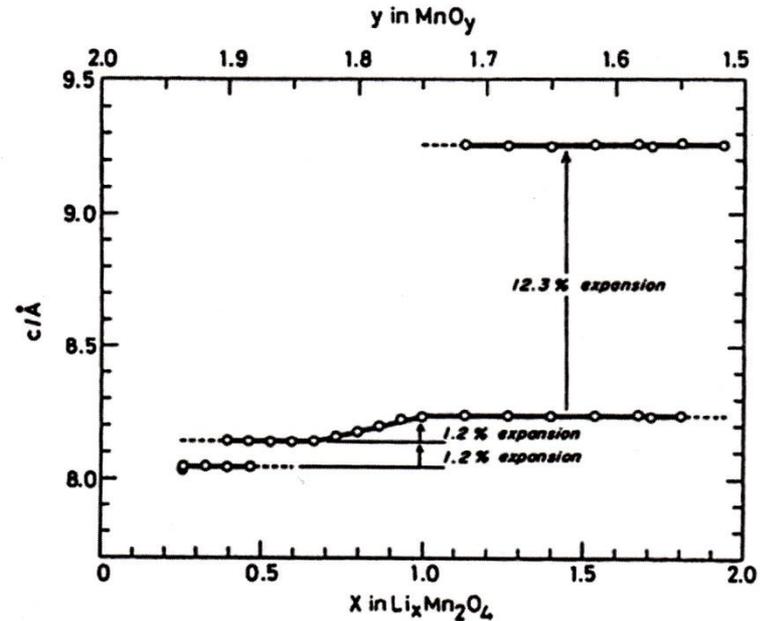
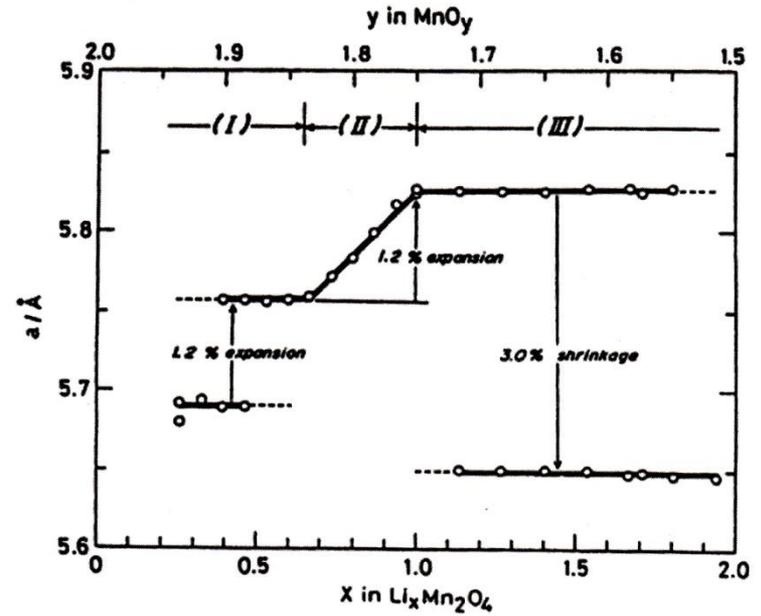
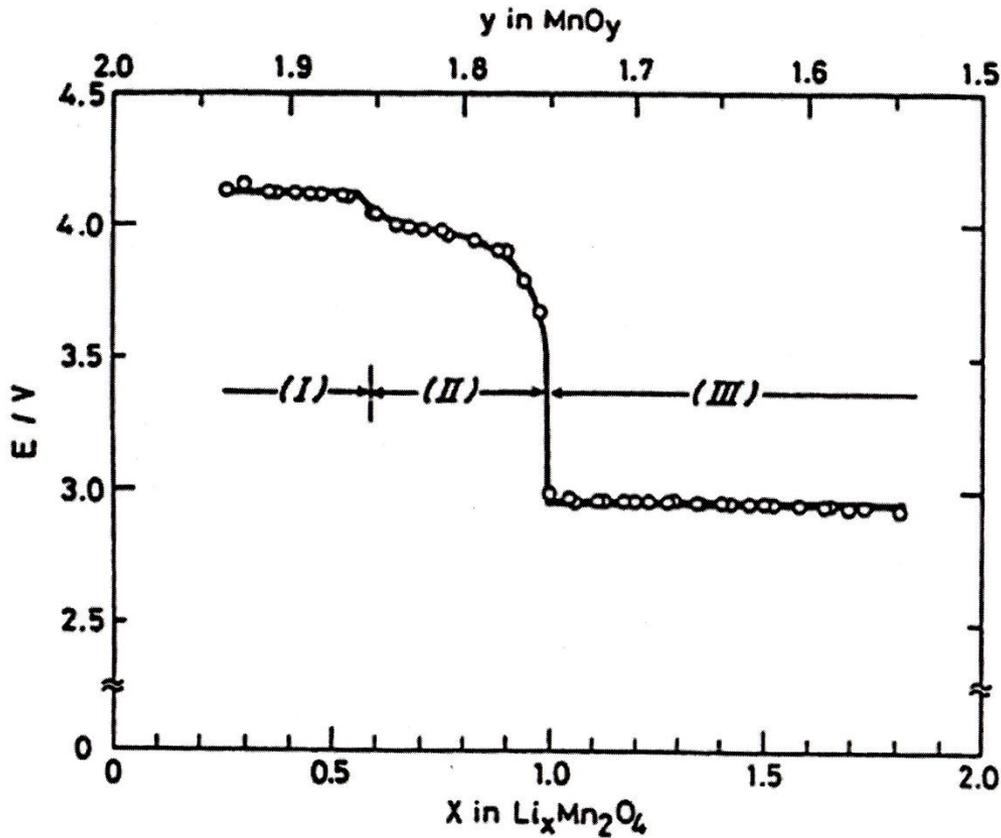
III) Potential ändert sich stufenweise bei bestimmten Werten von Q

Charakteristisches Verhalten von Multiphasenreaktionen:

- Potentialssprünge bei Übergang auf neue Reaktion mit anderem Nernstpotential
- Plateaus dazwischen → 2 Phasen-Koexistenz



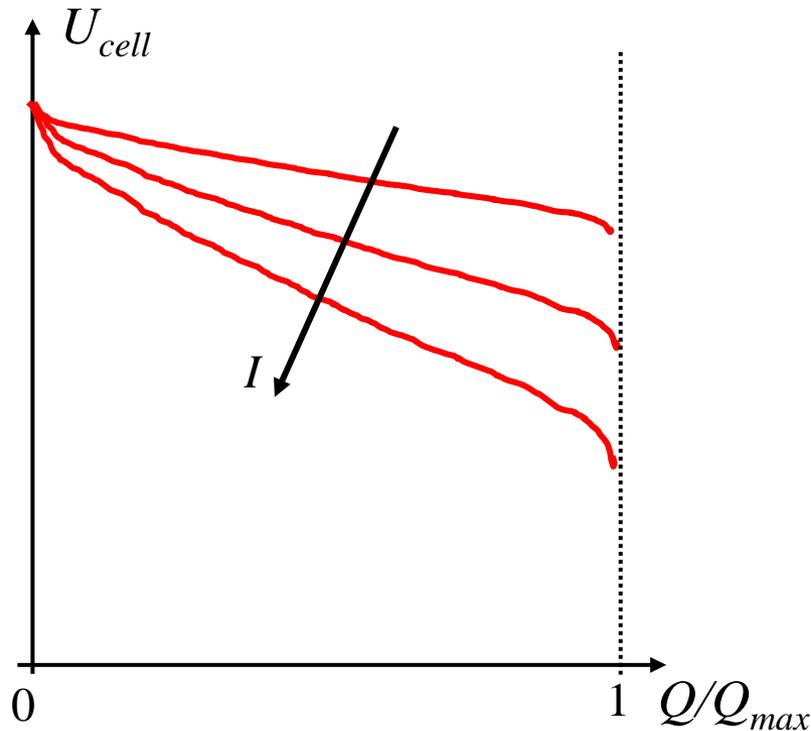
Bs.: Ladekurve und Gitterparameter
von $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$



6 / 12 Entladekurven

Reale Entladekurven sind vom Strom abhängig aufgrund:

- Überspannungen
- Elektrolytwiderstand



Gesamtladekurve von Batterien setzt sich aus Beiträgen beider Elektroden zusammen

6 / 13 Bleiakкумулятор

- Ältestes Akkumulatorsystem (seit 1859)
- Technologisch immer noch relevant
- Kapazität gering (→ stationäre Anwendungen)
- Gute Effizienz
- Hohe Zyklenzahl
- Höchste Zellenspannung für Batterie mit wässrigem Elektrolyten
- Geringe Selbstentladung obwohl thermodynamisch eigentlich instabil (Wasserstoff- und Sauerstoffreaktion auf Pb haben sehr langsame Kinetik)

Elektrodenreaktionen:

⊕ „Kathode“



⊖ „Anode“

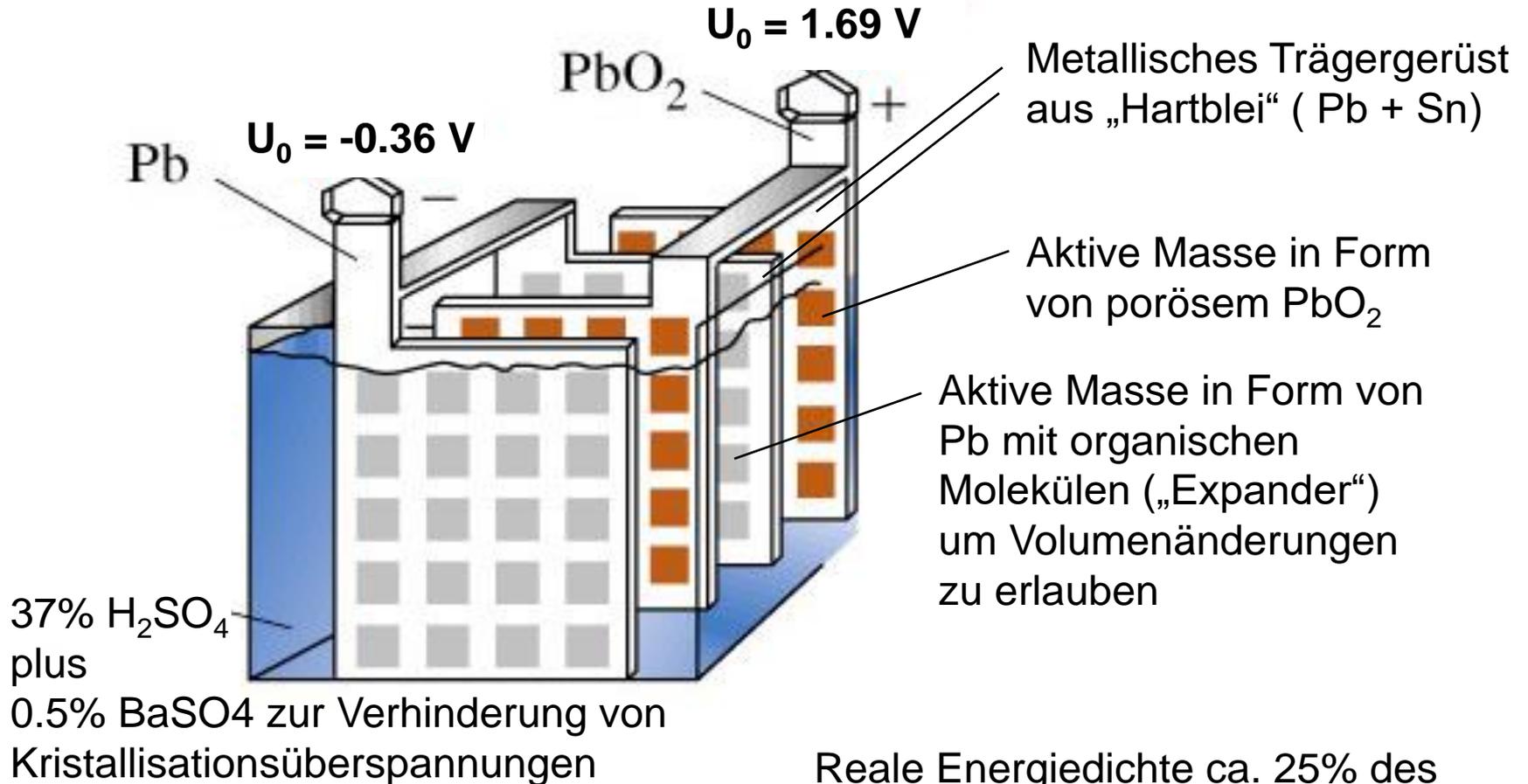


Probleme:

- Stromliefernde Reaktionen langsam → große Oberfläche notwendig, sonst hohe Überspannungen
- Pb Sulfat mechanisch instabil → Gefahr des Verlusts von aktiver Masse

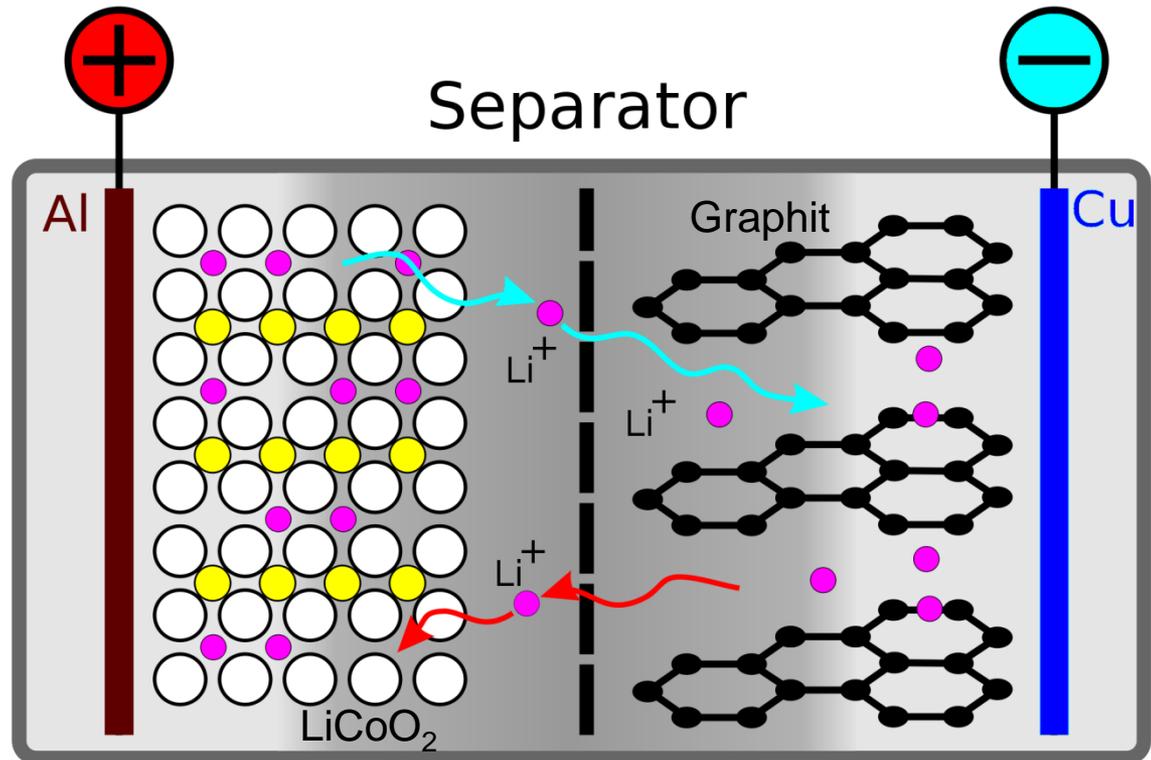
Technische Realisierung

Typisch 6 Einzelzellen mit je 2 V Spannung in Serie (12 V Akku)



Reale Energiedichte ca. 25% des
theoretischen Werts von 176 Wh/kg

Konventionell (Sony):
 Zusammengebaut aus
 Graphit, LiCoO_2 und
 Papiermembran getränkt
 mit organischem
 Elektrolyt, anschließend
 geladen
 $U_0 \approx 4,2 \text{ V}$



Legende

- Kohlenstoff (Graphit)
- Metall (Cobalt)
- Lithium
- Sauerstoff

■ nicht-wässrige
 Elektrolytlösung

- Ladevorgang
- ← Entladevorgang

Primäres Problem:

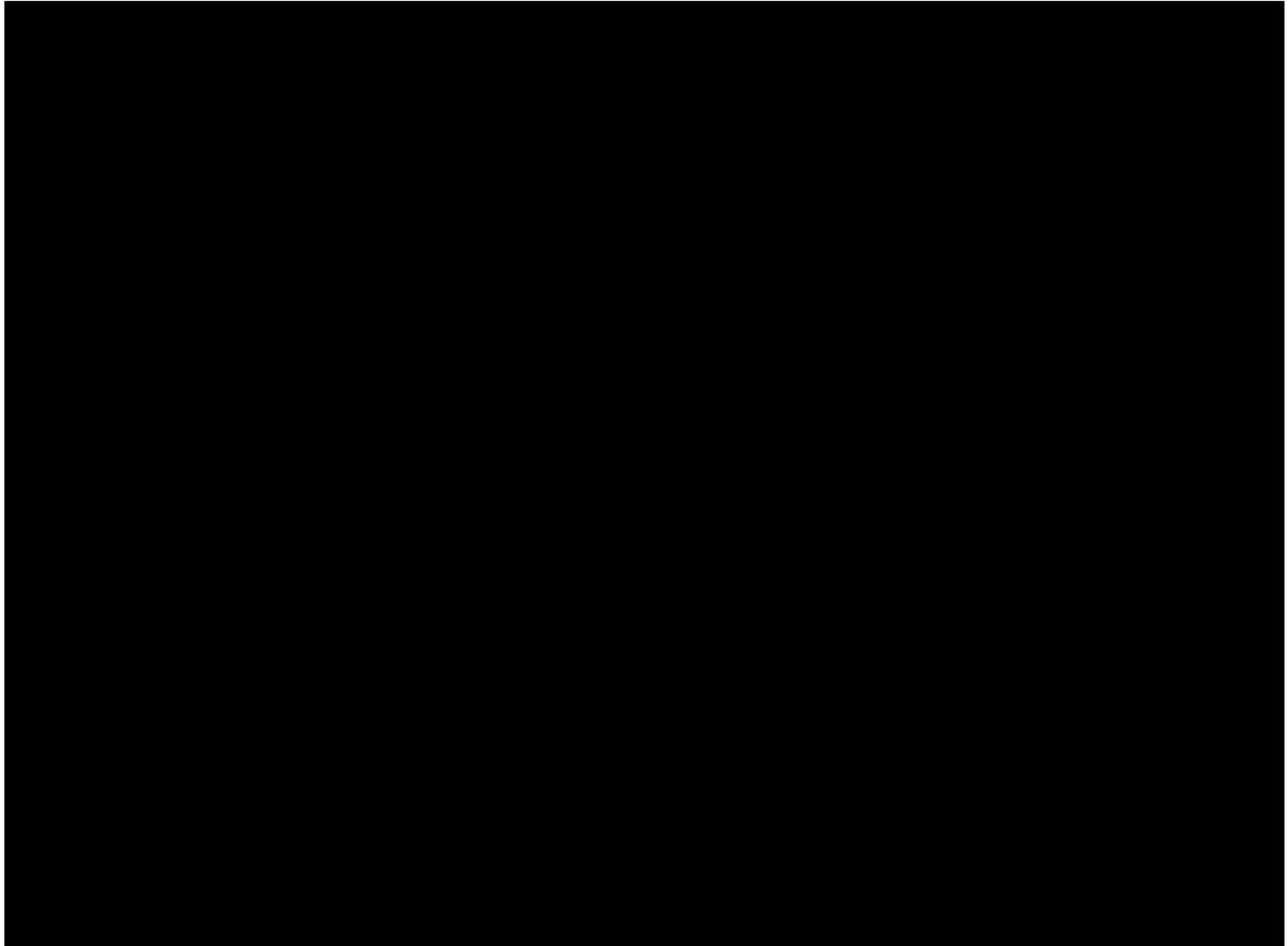
Organische Elektrolyte sind bei hoher Li^+ Konzentration nicht stabil, außerdem hohe Spannung zwischen Elektroden (\rightarrow Anode stark reduzierend, Kathode stark oxidierend)

\rightarrow (exotherme) Zersetzung an Elektrodenoberfläche

Kann mit Anzahl Lade-/Entladezyklen zunehmen (\rightarrow Aufrauhung) und zu explosionsartiger Reaktion („run away“) führen

Glücklicherweise bilden sich an Elektrodenoberflächen passivierende Schichten, die als „solid electrolyte interface (SEI)“ bezeichnet werden und günstige Eigenschaften besitzen (s.u.).

Thermisches Durchgehen eines Li-Ionen Akkus



<http://youtu.be/pizFsY0yjss>

Metallisches Lithium als Anode (- Pol)

Optimal hinsichtlich Energiedichte und Nernstpotential

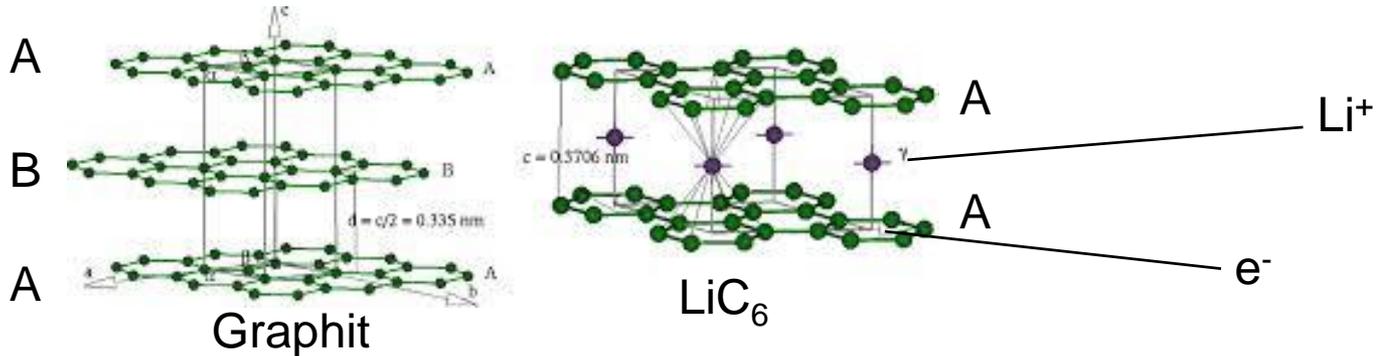
Probleme:

- Dendritisches Wachstum (\rightarrow geringe Massendichte, mechanisch instabil, kann Kurzschlüsse verursachen)
- Wachstum von Filamenten, die Kontakt zur Elektrode verlieren können (\rightarrow Kapazitätsverluste)



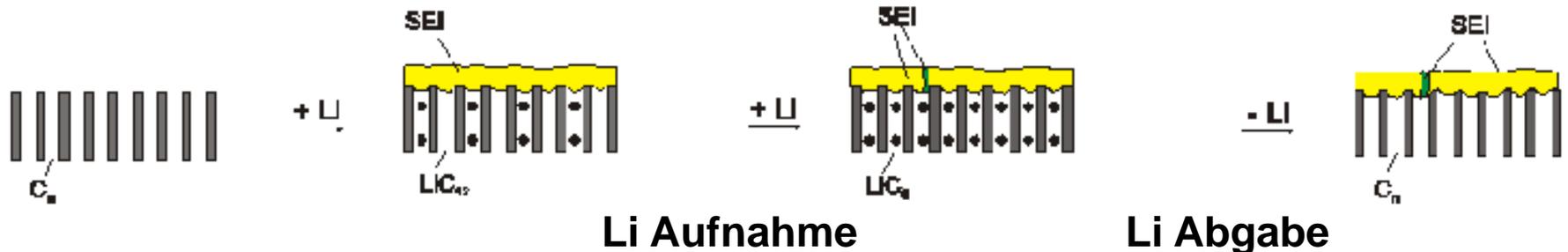
Graphitelektroden als Anode (- Pol)

Verwendet in allen heutigen kommerziellen Li-Ionen Akkus
 Interkalation zwischen hexagonale Graphitschichten bis hin zu LiC_6



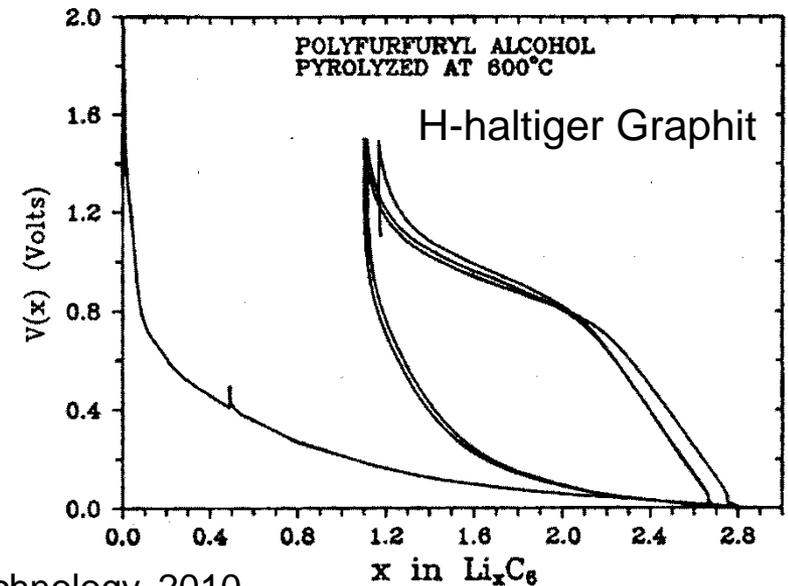
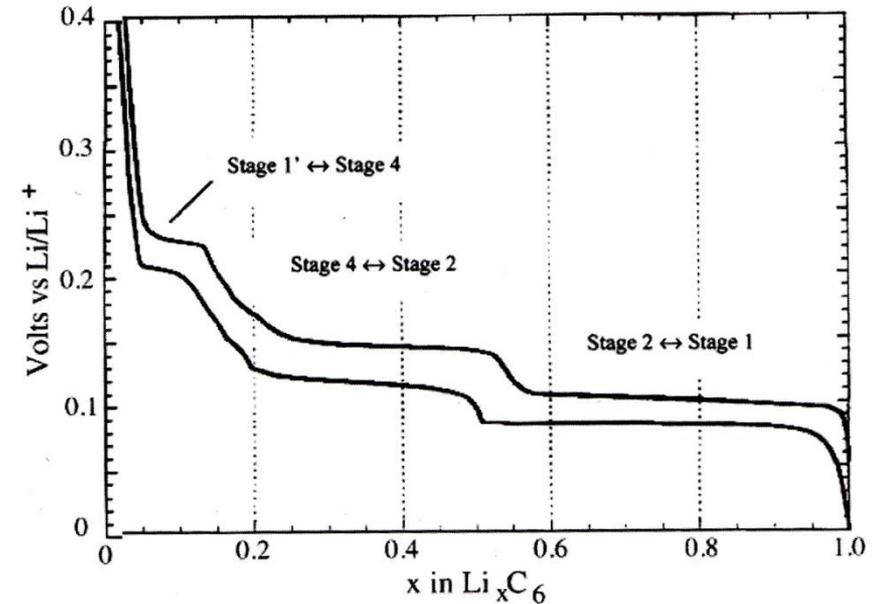
Maximale Kapazität: 372 Ah/kg (theoretisch), 300 ...350 Ah/Kg (real)

Wenig Probleme mit Änderungen in Mikrostruktur und Aufräuhung



Ladekurve für Li Interkalation/
Deinterkalation in Graphit:

- U_0 nahe Li/Li^+
- Plateaus aufgrund „staging“
- Hysterese zwischen Entladung und Ladung (\rightarrow mech. Energie)
- Großer Kapazitätsverlust bei erstem Ladevorgang wegen irreversibler Li Aufnahme in Graphit.
- Anfängliche Verluste und Hysterese hängen anscheinend von Gehalt an gebundenem Wasserstoff in Elektrode ab



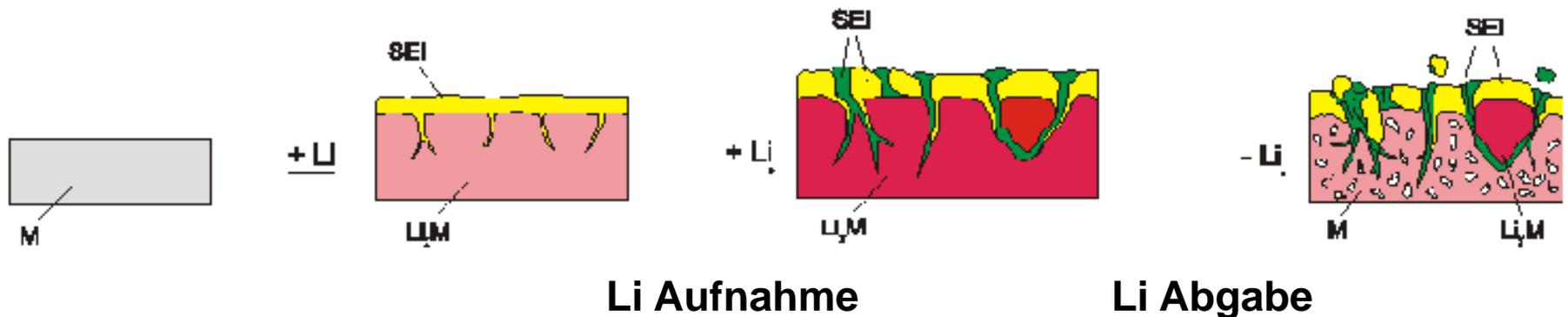
Aktuelle Entwicklung: Li-Legierungen als Anode

Wichtigste Systeme: Li-Al, Li-Si, Li-Sn

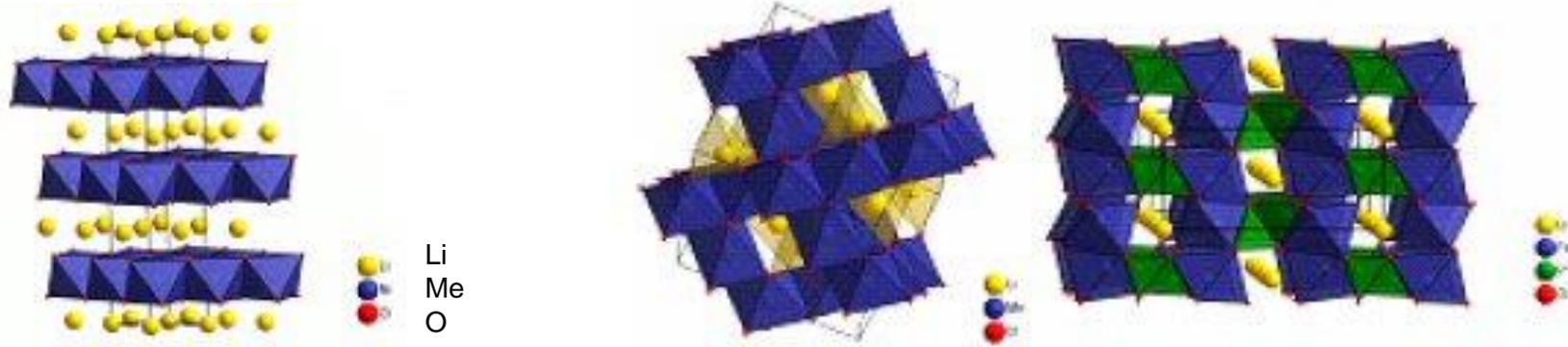
Verwendung bisher in Hochtemperatur-Primärbatterien (s. Li-Al System)

Besonders aktuell Li-Si:

- Einlagerung bis hin zu $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (theoretische Kapazität ca. $\frac{1}{2}$ Li) → große Volumenänderungen
- Höhere Reversibilität durch Verwendung von Si Nanodrähten / nanoporösem Si



Kathodenmaterialien



Schichtstruktur

Spinell

Olivin

Kobalt, LiCoO_2
 ($0.5 e_0 / \text{LiCoO}_2$,
 dabei $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$)

U_N 3,6 V
 150-160 Ah/kg

Belastbar bis 1°C
 Überladeempfindlich
 Hohe Energiedichte
 Einsatz in portablen
 Geräten

Nickel/Kobalt/Mangan
 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$
 $\text{LiNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$

U_N 3,4-3,7 V
 160-190 Ah/kg

Hohe Kapazität und
 hohe Leistung
 Überladeempfindlich
 Geringe thermische
 Stabilität im geladenen
 Zustand
 Einsatz in Power Tools

Mangan
 LiMn_2O_4

U_N 3,8 V
 110-120 Ah/kg

Hohe Leistung und
 schnelle Ladung
 Geringere
 Energiedichte
 Höhere Stabilität
 Einsatz in Power Tools

Eisen
 LiFePO_4

U_N 3,6 V
 140-160 Ah/kg

Neues Material
 Hohe Leistung, höhere
 Ladeleistung
 Hohe Sicherheit
 Gute Lebensdauer
 Einsatz in Power Tools

Solid Electrolyte Interface (SEI)

• Schutzfunktion

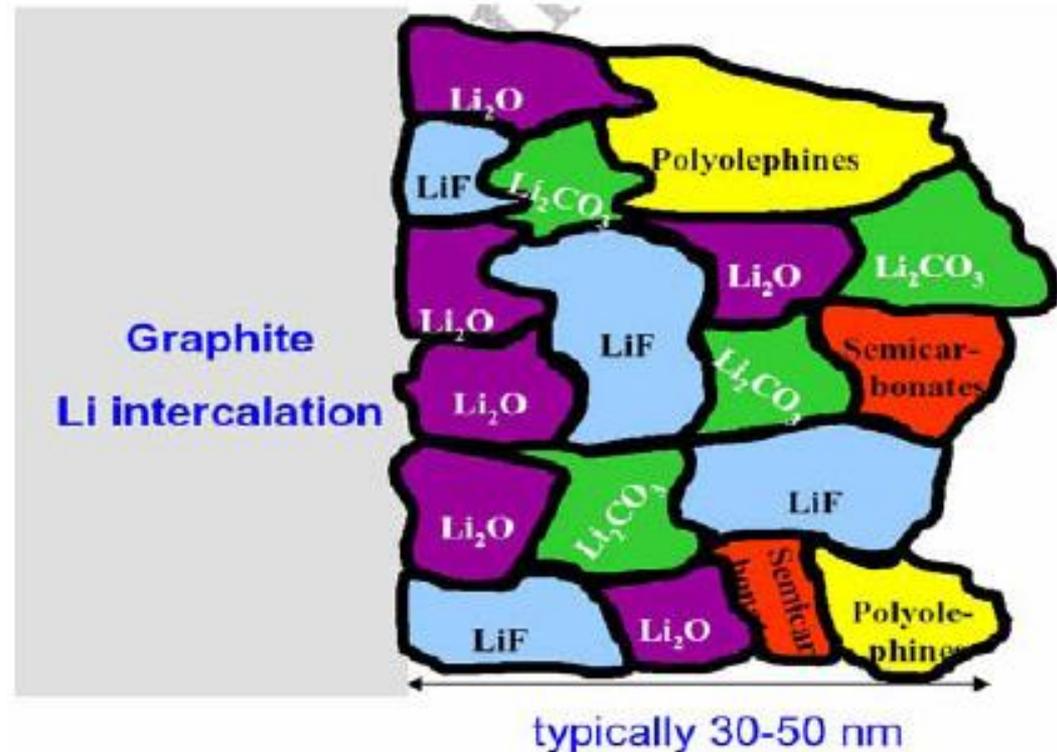
- Schutz des Elektrolyts vor Zersetzung
- Schutz der Elektrode vor Elektrolyteinlagerung

• Eigenschaften (für Li SEI)

- dünn (wenige 10 nm)
- hohe Durchlässigkeit für Li^+
- geringe elektr. Leitfähigkeit

• Bildung verursacht Verluste

- in gespeicherter Energie
- in Elektrodenmaterial
- in Li Transport



Elektrolyte

Nichtwässrige aprotische Elektrolyte (auch unter 0° C flüssig), bestehen aus:
aprotisches Lösungsmittel, Li Ionen, große Kationen (z.B. ClO_4^-)

- Hohe Dichte und Viskosität
 - Kleine Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
(→ Ion-Ion Wechselwirkung)
- } → begrenzte Leitfähigkeit

Üblicherweise Mischelektrolyte verwendet:

niederviskose Komponente / Komponente mit hoher Dielektrizitätskonstante

→ Leitfähigkeit $\approx 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Alterung der Elektrolyte (typ. 500 ... 1000 Zyklen)

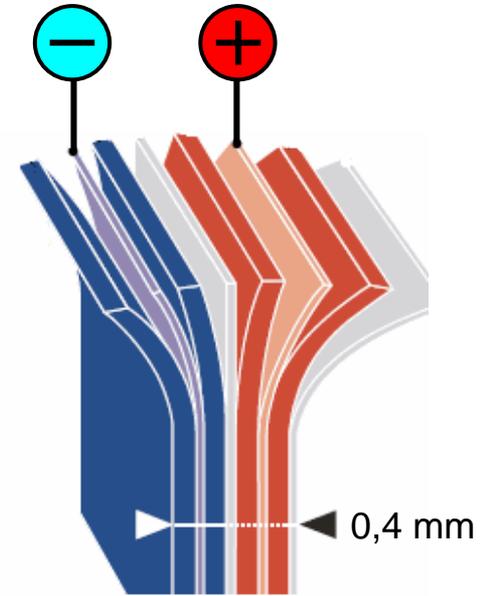
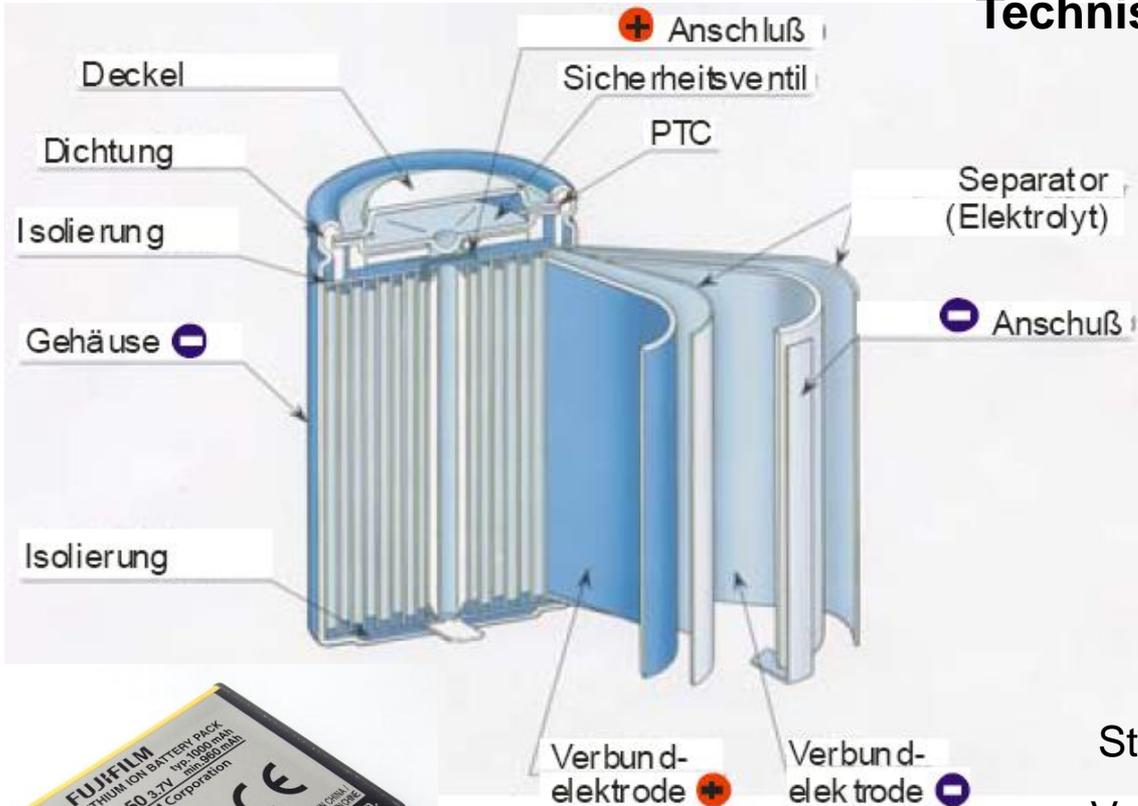
Sicherheitsaspekte

Da nur SEI exotherme Reaktion von Elektrolyt mit Elektroden verhindert, muss Betriebszustand, der zu Aufbrechen von SEI führt unbedingt vermieden werden.

Maßnahmen:

- Elektronische Regelung von Ladung / Entladung
- Sicherheitsventil (unterbricht Stromkreis bei Gasentwicklung)
- PTC Keramik (hoher elektrischer Widerstand bei Temperaturerhöhung)
- Shutdown Separatoren (Polymermembran, die bei Hitze zuschmilzt)

Technischer Aufbau (Standard)



wikipedia



Alternativ:
„Pouch-Zelle“

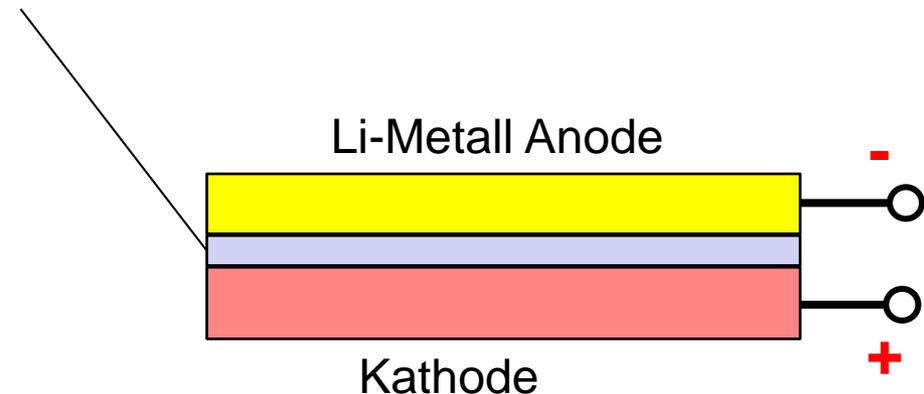
Weiterentwicklungen

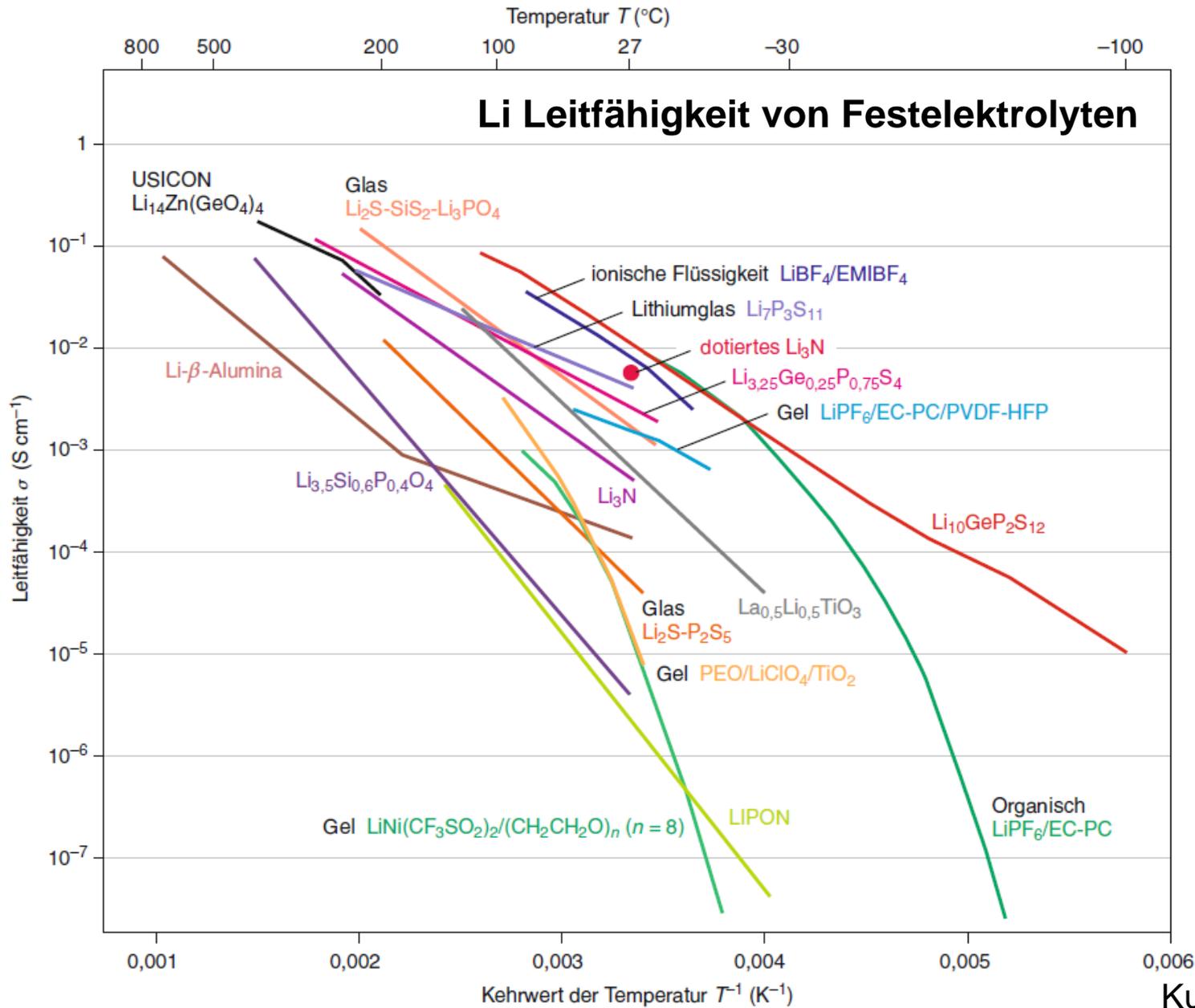
- **Li-Ionen-Polymer Akku** (kommerziell verwendet): Elektrolyt auf Basis polarer Polymere oder Gelen aus Salzlösungen in inertem Polymer →
 - erlaubt beliebige Bauformen
 - Wachstum von Dendriten besser unterdrückt (→ Überladung unkritischer)
 - Energiedichte und Zyklenzahl geringer
- **Verbesserungen konventioneller Li-Ionen-Akkus** durch:
 - neue Elektrolyte
 - SEI Optimierung (künstliche SEIs)
 - mikro-/nanostrukturierte Elektroden (→ kurze Transportwege, höhere Dimensionsstabilität)
- **Festelektrolytzellen**: Fester Ionenleiter (Gläser, Oxide, Sulfide) als Elektrolyt
 - Batterie in Dünnschichttechnologie
 - metallisches Li als Anode

Vorteile:

- potentiell hohe Energiedichte
- hohe Sicherheit (Elektrolyt nicht brennbar)

Erfordert defektfreie Schichten





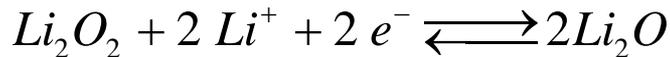
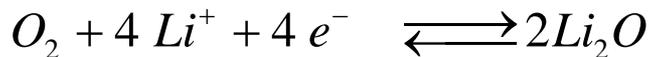
Li-Luft Akkumulator

Anode: Li/Li⁺ oder LiC_x/Li⁺



Kathode:

Bildung von Li-Oxiden an poröser C-Elektrode
in nichtwässrigen Elektrolyten

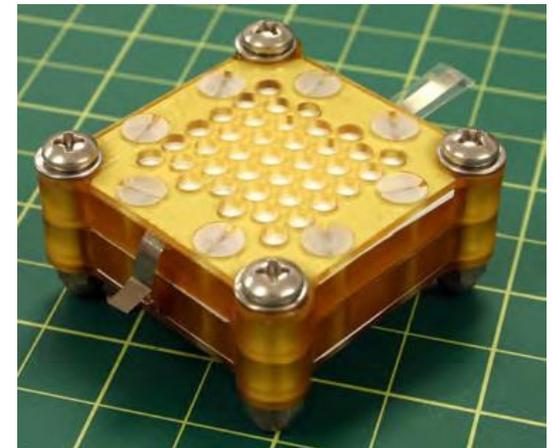
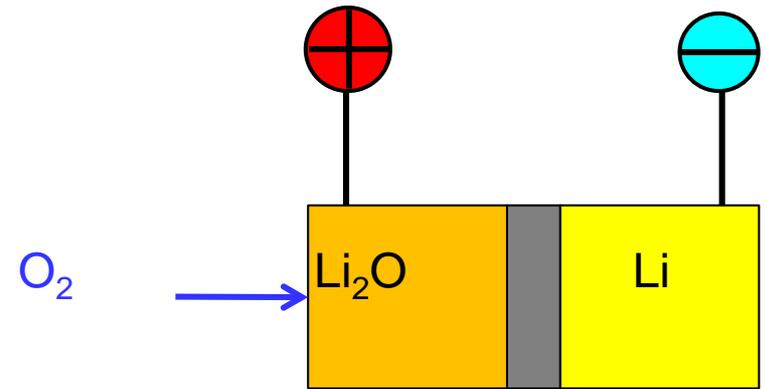


$U_0 = 2.9 \text{ V}$ (für Li/Li⁺) → Energiedichte:

- theoretisch (nur Anode): 11.6 kW/kg
- theoretisch (Produkt Li₂O₂): 6 kW/kg
- real (alle Komponenten): 500 W/kg

Probleme:

- geringe Leistungsdichte (R_i hoch, O₂ Transport)
- geringe Zyklenzahl (≤ 100)
- Elektrolytstabilität (Lösungsmittelzersetzung)
- Porenverstopfung durch Li₂O₂ (schwerlöslich)



Almaden Institute 2009

Alternativ wässrige Elektrolyte:

- Kathodenreaktion O₂/H₂O
- Probleme: Wasserzerlegung und Li Stabilität

Anode (-)	Elektrolyt, Kathode und Zellreaktion	Leistungsdaten	Ref.
<i>Festkörper-Zelle:</i> Luft als Oxidationsmittel, keine Lithiumdendriten; geringe Li ⁺ -Leitfähigkeit, geringe Energiedichte			
Lithiummetall	2 Li + O ₂ ⇌ Li ₂ O ₂ , keramische Gläser (LiPON)		
<i>Nichtwässrig:</i> Hohe Energiedichte, wiederaufladbar; unlösliche Produkte, instabile Elektrolyte, ineffiziente Katalyse			
Lithiummetall	Li ⁺ -leitende Polymermembran, organischer Carbonatelektrolyt; trockener Sauerstoff, Cobaltphthalocyanin-Katalysator auf Kohlenstoff: 2 Li + O ₂ ⇌ Li ₂ O ₂	U ₀ ≈ 3 V	
Lithium: a) metallisch b) geschützt	2 Li + O ₂ ⇌ Li ₂ O ₂ (schwerlöslich und wenig reaktiv: Li ₂ O ₂ + CO ₂ → Li ₂ CO ₃ + ½ O ₂)	Theoretisch: 2,96 V, 3 450 Wh kg ⁻¹ , 8 000 Wh L ⁻¹	[24] [28]
<i>Wässrig:</i> Lösliche Produkte; minderleitende Membran und schlechtes Ladeverhalten, SEI-Bildung			
Lithium: a) metallisch b) geschützt	4 Li + O ₂ + 2 H ₂ O ⇌ 4 LiOH	Theoretisch: 3.45 V, 3 850 Wh kg ⁻¹ , 7 000 Wh L ⁻¹	[22]
Li/LATP geschützt: Li → Li ⁺ + e ⁻	a) NH ₄ Cl/LiCl und NH ₄ NO ₃ /LiNO ₃ : Nicht brauchbar für wiederaufladbare Zellen 2 Li + 2 NH ₄ Cl + ½ O ₂ → 2 NH ₃ + H ₂ O + 2 LiCl 2 Li + ½ O ₂ + H ₂ O → 2 LiOH b) Zitronensäure/Imidazol, Malonsäure: 4 ROOH + O ₂ + 4e ⁻ → 4 ROO ⁻ + 2 H ₂ O	a) 0,1–0,5 mA cm ⁻² , 0,2 Ah cm ⁻² , 600–800 Wh kg ⁻¹ . Instabilität von LATP in starken Säuren und Basen b) 1 mA cm ⁻² , 5 Ah cm ⁻² , 2,4–4,2 V, ~75 Zyklen. Lufterkrode: pH 1 (voll) → pH 12 (leer)	[24]

Li-Schwefel Akkumulator

Anode:



Kathode:



$$U_0 = 2.5 \text{ V}$$

theoretische Energiedichte: 1.67 kW/kg

Li-freie Akkumulatorsysteme

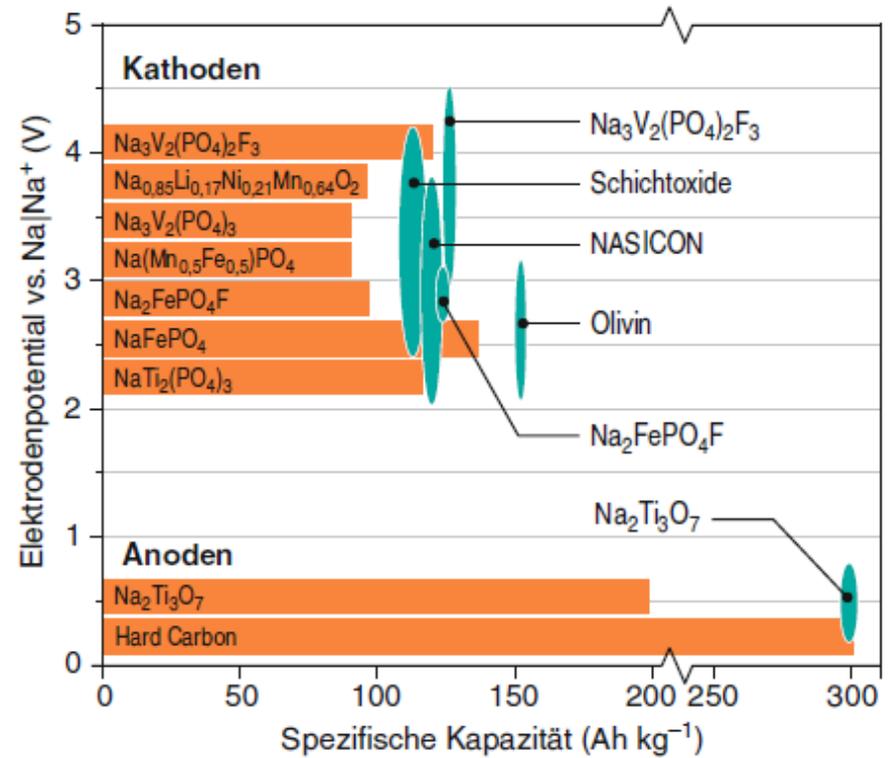
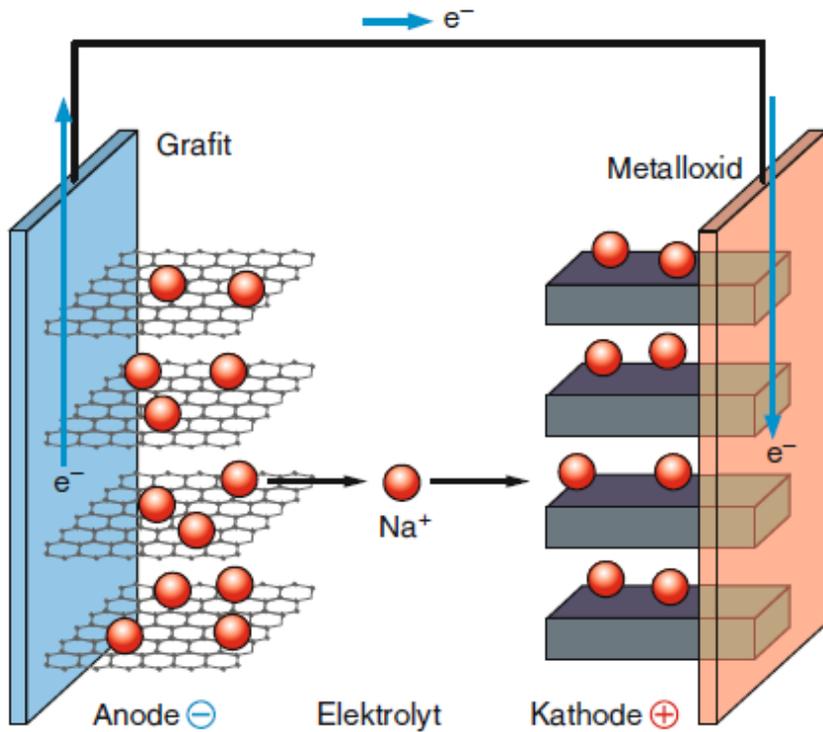
Gründe:

- Li Vorkommen (0.006% in Erdkruste, gleichmäßig verteilt)
- Energieaufwändige Aufreinigung von Li Mineralien notwendig
- Steigende Kosten auf Weltmarkt

Alternativen: Na, Mg, Al

- Negative Nernst Potentiale
- Relativ geringe Dichte
- Verbreitet und kostengünstig
- Aber: schlechter Interkalationseigenschaften, keine guten SEIs

Bs. Na-Ionen Akku

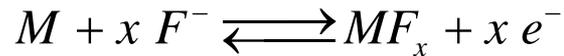


System	Normalpotential E^0 (V SHE)	Praktische Zellspannung im Luftbetrieb (V)	Theoretische Kapazität $q = zFM$ (Ah kg ⁻¹)	Spezifische Energie $w = q \cdot U_0$ (Wh kg ⁻¹)
Lithium-Luft	-3,04	2,4 (max. 3,0 V)	3 861	11 500
Magnesium-Luft	-2,37	1,4	2 205	5 200
Calcium-Luft	-2,87	2,0	1 337	
Aluminium-Luft	-1,66	1,6	2 980	5 000–8 000
Zink-Luft	-0,763	1,2	820	960
Eisen-Luft	-0,409	1,0 (max. 1,28)	960	764
Theoretische spezifische Energie (Wh kg ⁻¹): Li > Al > Mg ≫ Na ≫ Zn > Fe > Cd ≫ Pb				
Theoretische Energiedichte (Wh L ⁻¹): Al ≫ Fe > Zn > Mg, Cd > Pb > Li > Na				
Theoretische Zellspannung (V): Li ≫ Mg, Na > Al ≫ Zn > Cd, Fe > Pb				

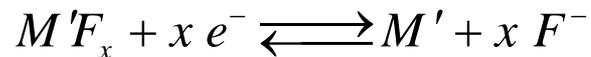
Grundidee:

Verwende Anionen (speziell F^-) statt Kationen

Anode:



Kathode:



M und M' sind dabei Metalle, die gute F^- und e^- Leiter sind, z.B.:

M: Li, Ca, La

M': Mn (MnF_2), Co (CoF_3)

Problem sind Elektrolyte, heutige Prototypen verwenden Festelektrolyte