

**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

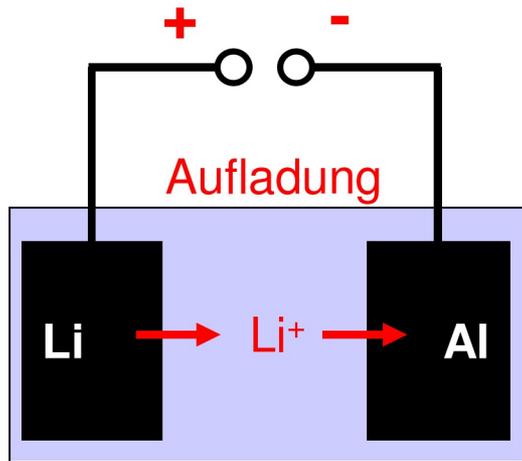
## Unterteilung in:

- Primärsysteme (Batterien)
- Sekundärsysteme (Akkumulatoren)

## Bildungsreaktionen

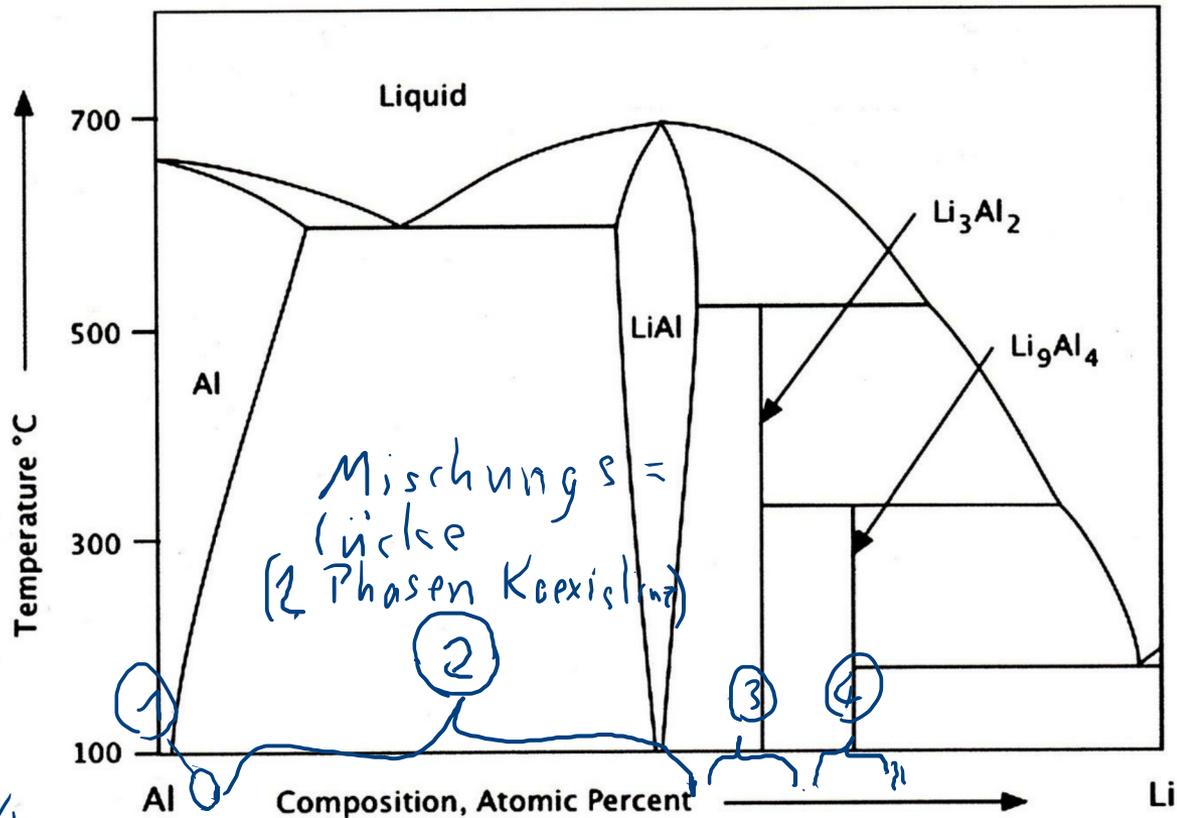
Bildung von Phase AB aus atomaren/ionischen Komponenten:  $A + B \rightleftharpoons AB$

Bs. LiAl Batterien



- ① Li löst sich in Al
- ②  $Li + Al_{sat} \rightarrow LiAl$
- ③  $Li + 2LiAl \rightarrow Li_3Al_2$
- ④  $3Li + 2Li_3Al_2 \rightarrow Li_9Al_4$

Li-Al Phasendiagramm



## Austauschreaktionen

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

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

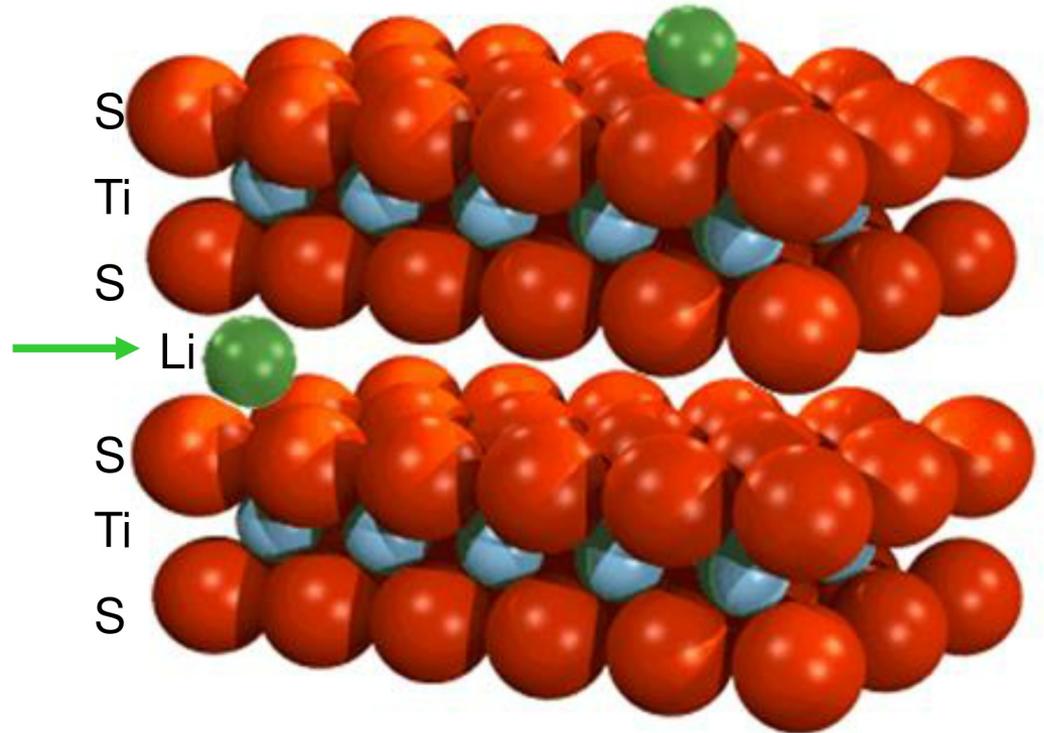
## Einlagerungsreaktionen (Interkalationsreaktionen)

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

Bs.  $x Li + TiS_2 \rightleftharpoons Li_xTiS_2$

$$0 \leq x \leq 1$$

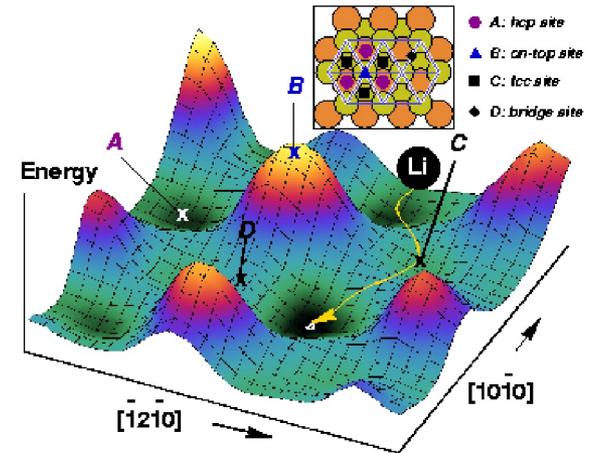
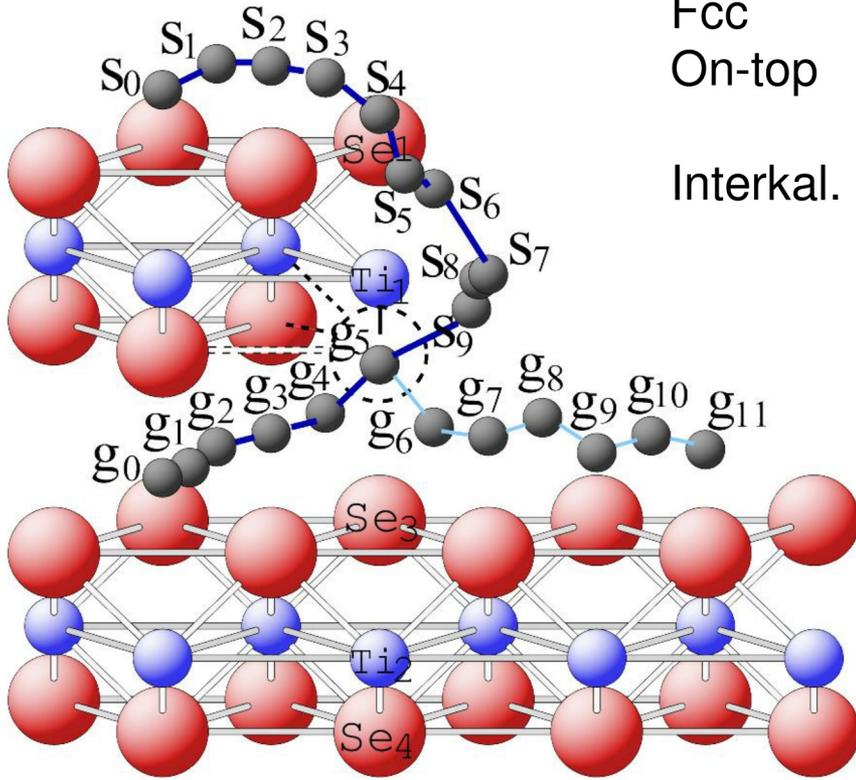
Li Einwanderung in Van-der-Waals  
Gap („Gallery“)



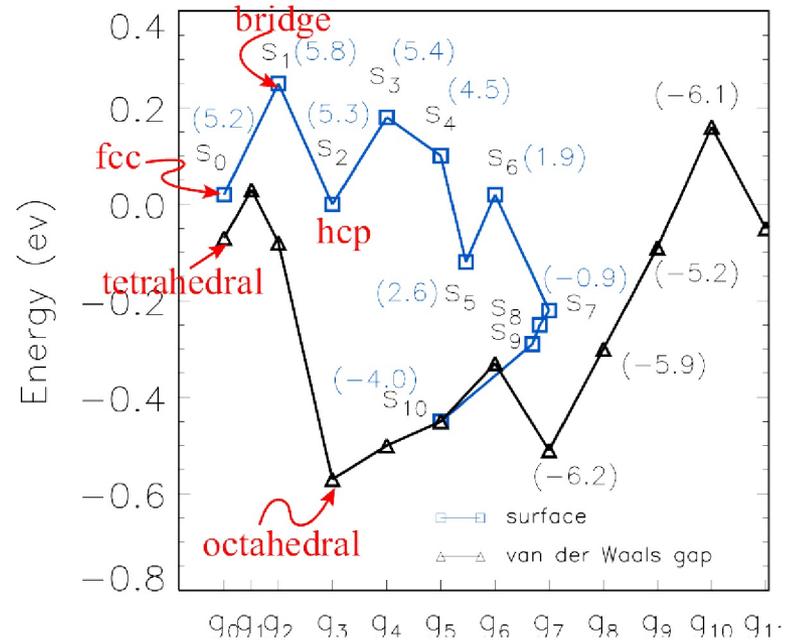
Alkali Diffusion / Interkalation auf TiSe<sub>2</sub>

Li / TiSe<sub>2</sub>:

Bridge	0.026 eV
Fcc	0.04 eV
On-top	1.05 eV
Interkal.	3.81 eV

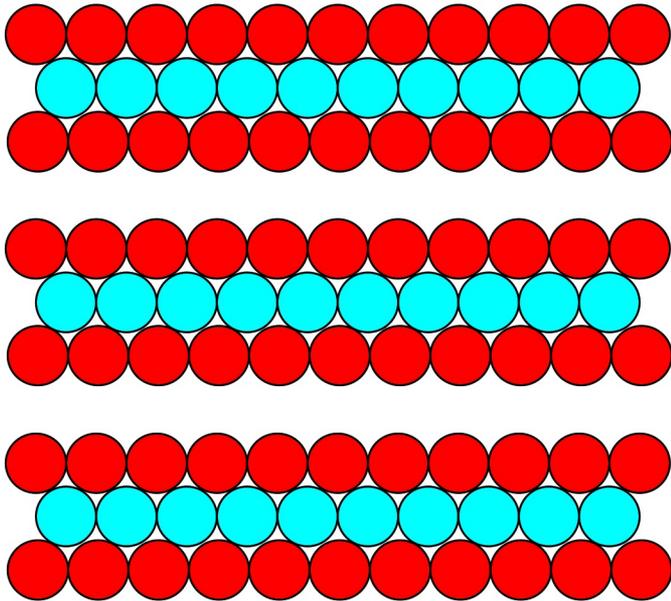


Total Energy at TiSe<sub>2</sub> [10-10] step

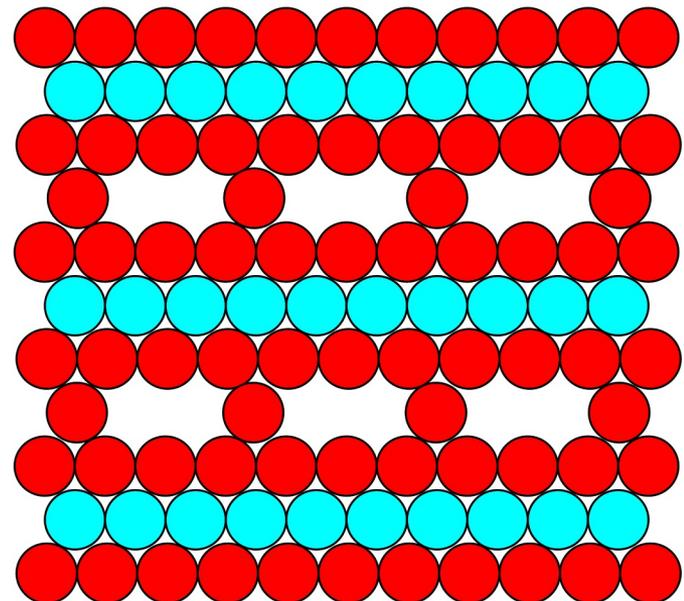


Typische Gittergeometrien der Wirtsgitter für Interkalation

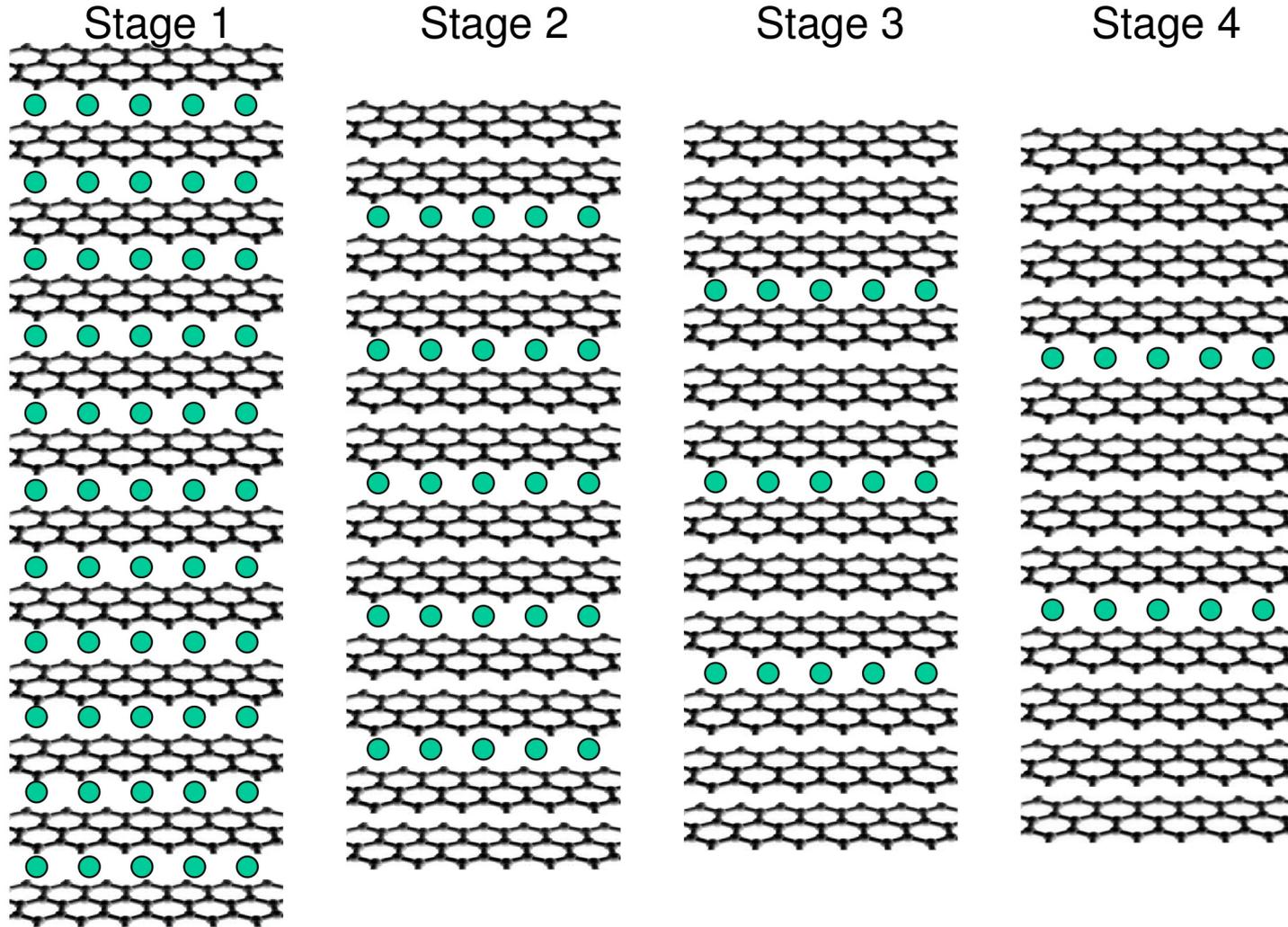
Schichten



Tunnel



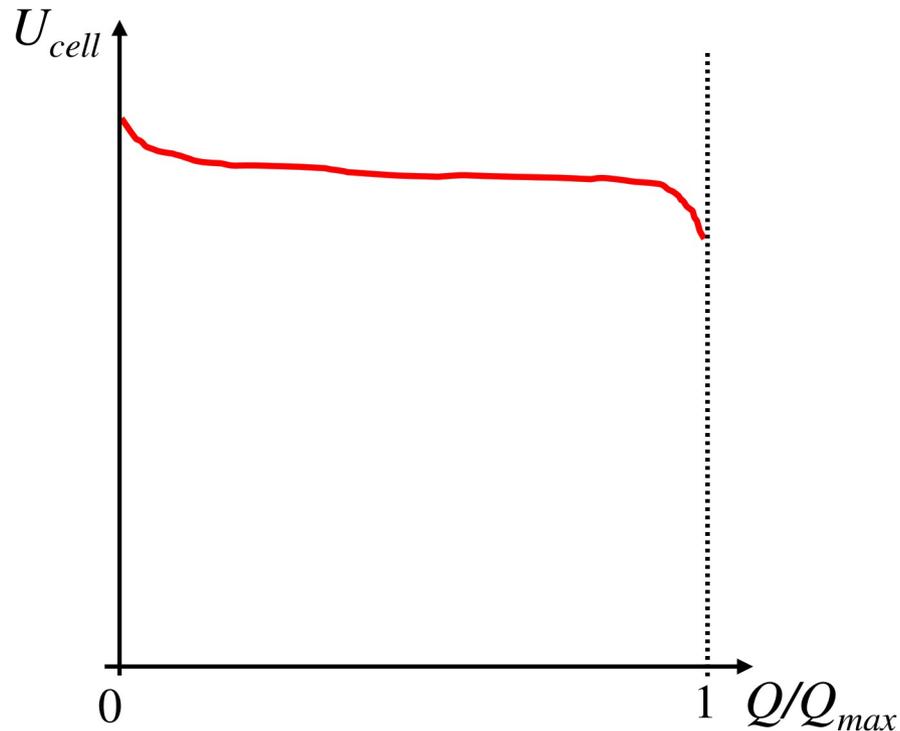
Einlagerung erfolgt häufig in Stufen („staging“)



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



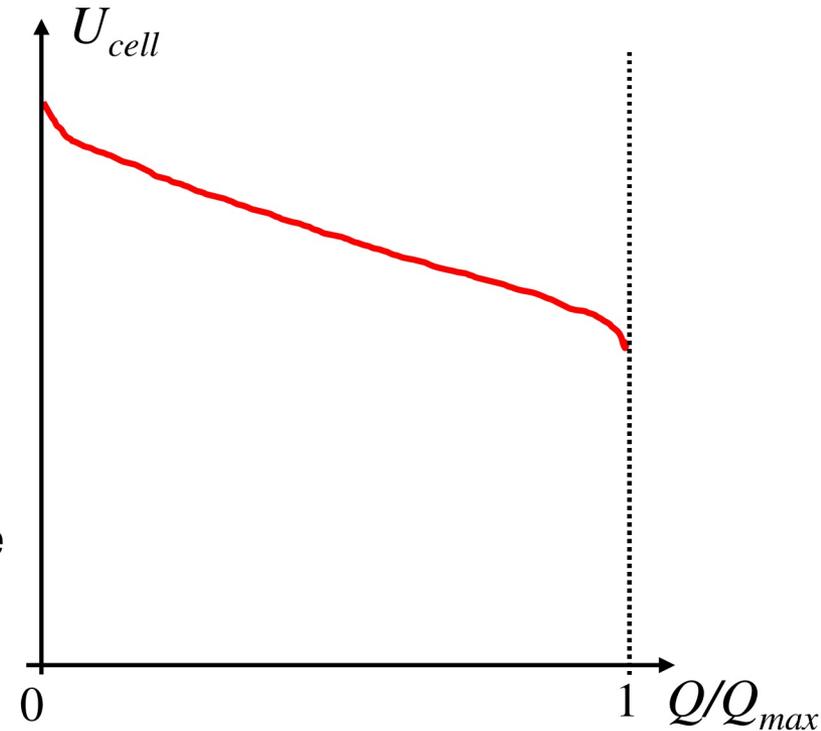
## II) Potential ändert sich kontinuierlich mit Q

Mögliche Gründe:

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

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

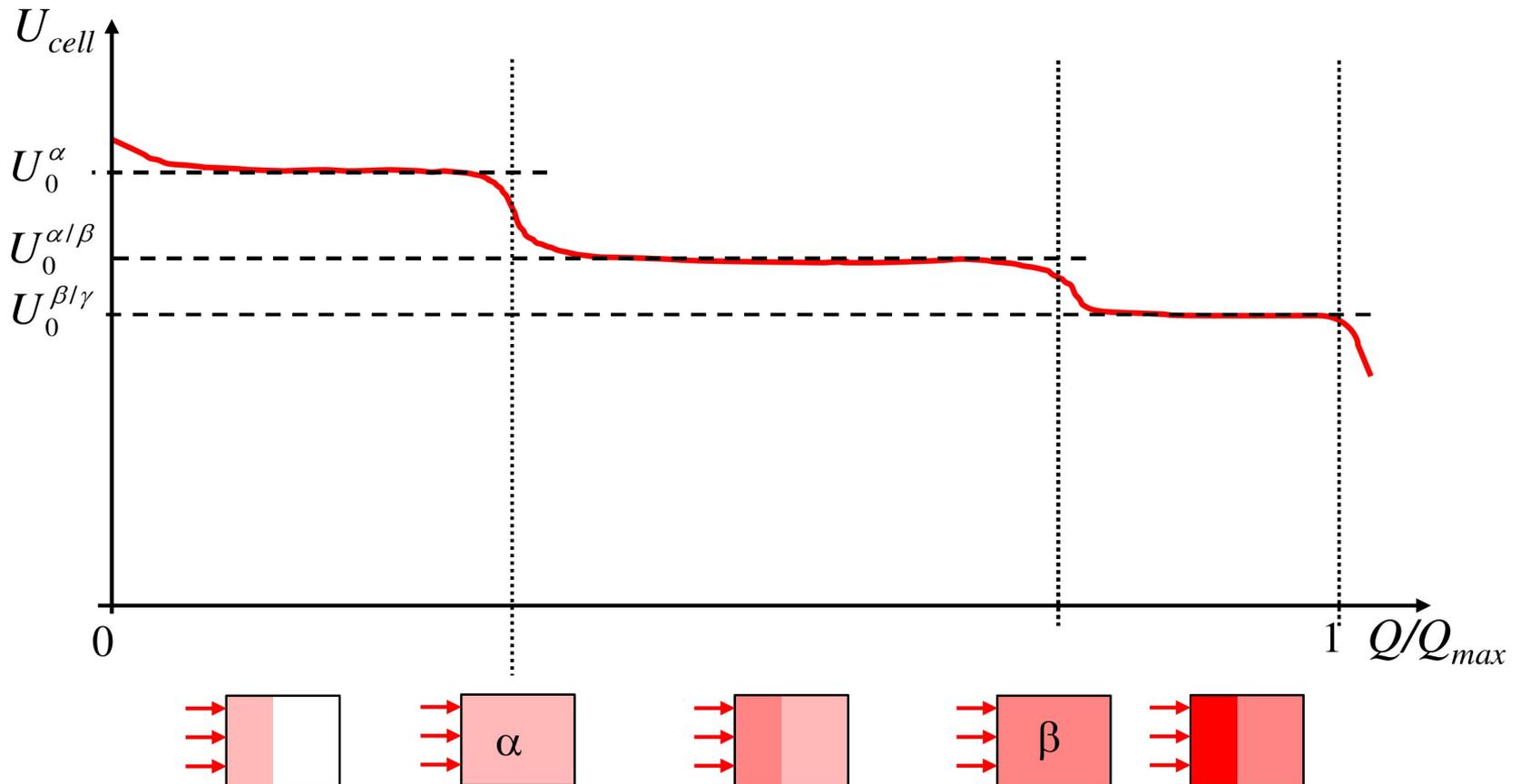
- b) Aktive Masse teilweise verbraucht  $\rightarrow$  lokaler Anstieg von  $j$  wegen kleinerer Fläche  $\rightarrow$  höhere Überspannung erforderlich
- c) Am Anfang Umwandlung nahe Oberfläche der Elektrode, später mehr im Inneren  $\rightarrow$  Stofftransport in Elektrode schwieriger



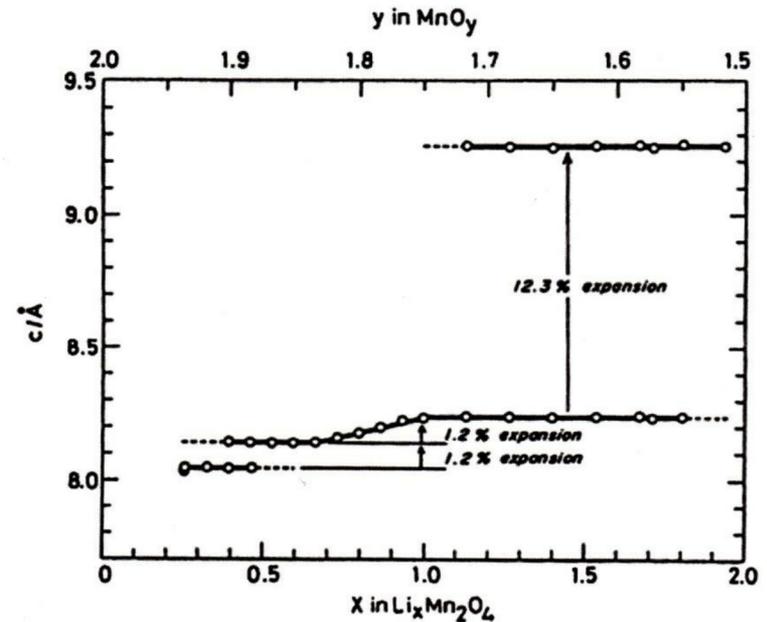
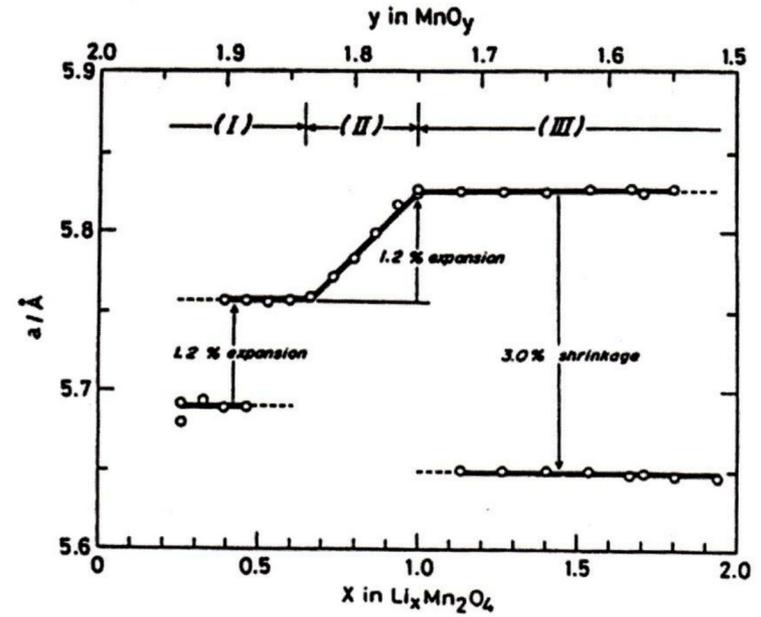
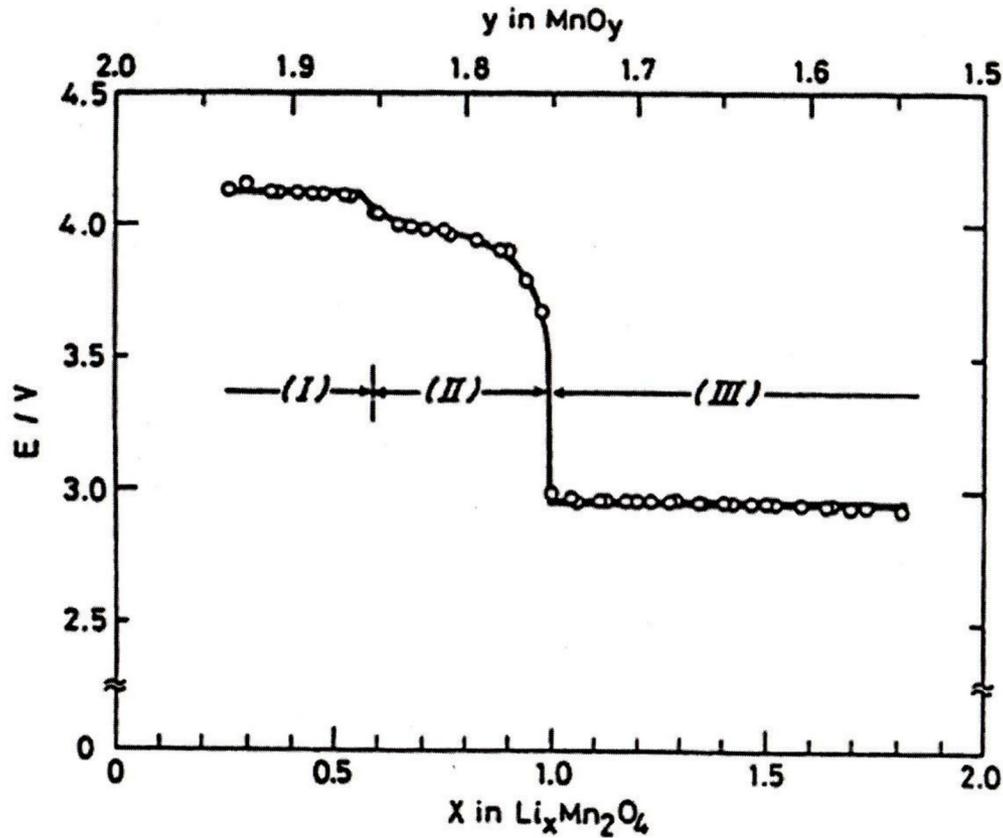
### III) Potential ändert sich stufenweise bei bestimmten Werten von Q

Charakteristisches Verhalten von Multiphasenreaktionen:

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

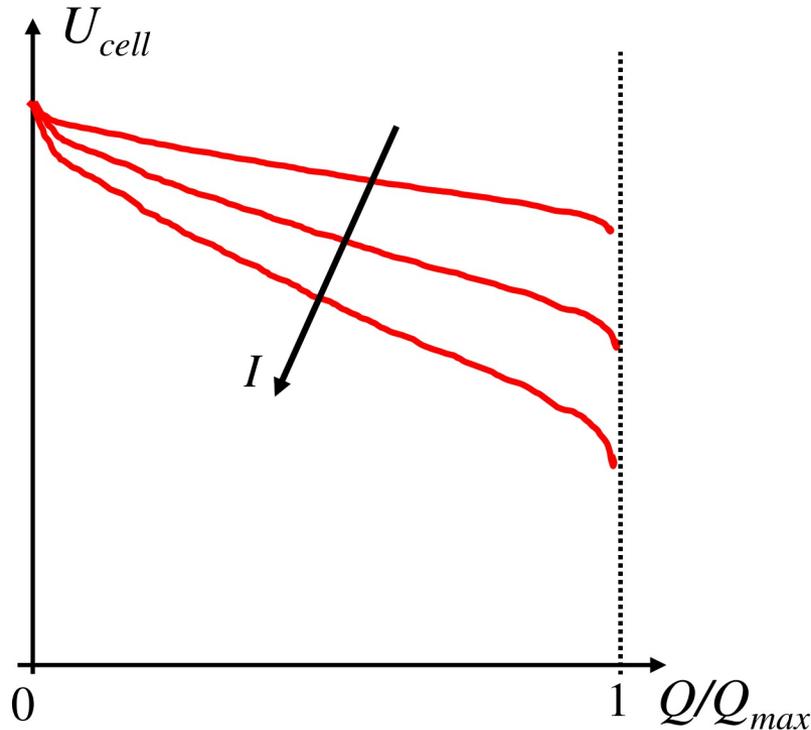


Bs.: Ladekurve und Gitterparameter von  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$



Reale Entladekurven sind vom Strom abhängig aufgrund:

- Überspannungen
- Elektrolytwiderstand



Gesamtladekurve von Batterien setzt sich aus Beiträgen beider Elektroden zusammen

- Ältestes Akkumulatorsystem (seit 1859)
- Technologisch immer noch relevant
- Kapazität gering → stationäre Anwendungen, Spezialanwendungen (Gabelstapler)
- 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: (Entladung / Ladung)

⊕ „Kathode“ (bei Entladung)



⊖ „Anode“ (bei Entladung)

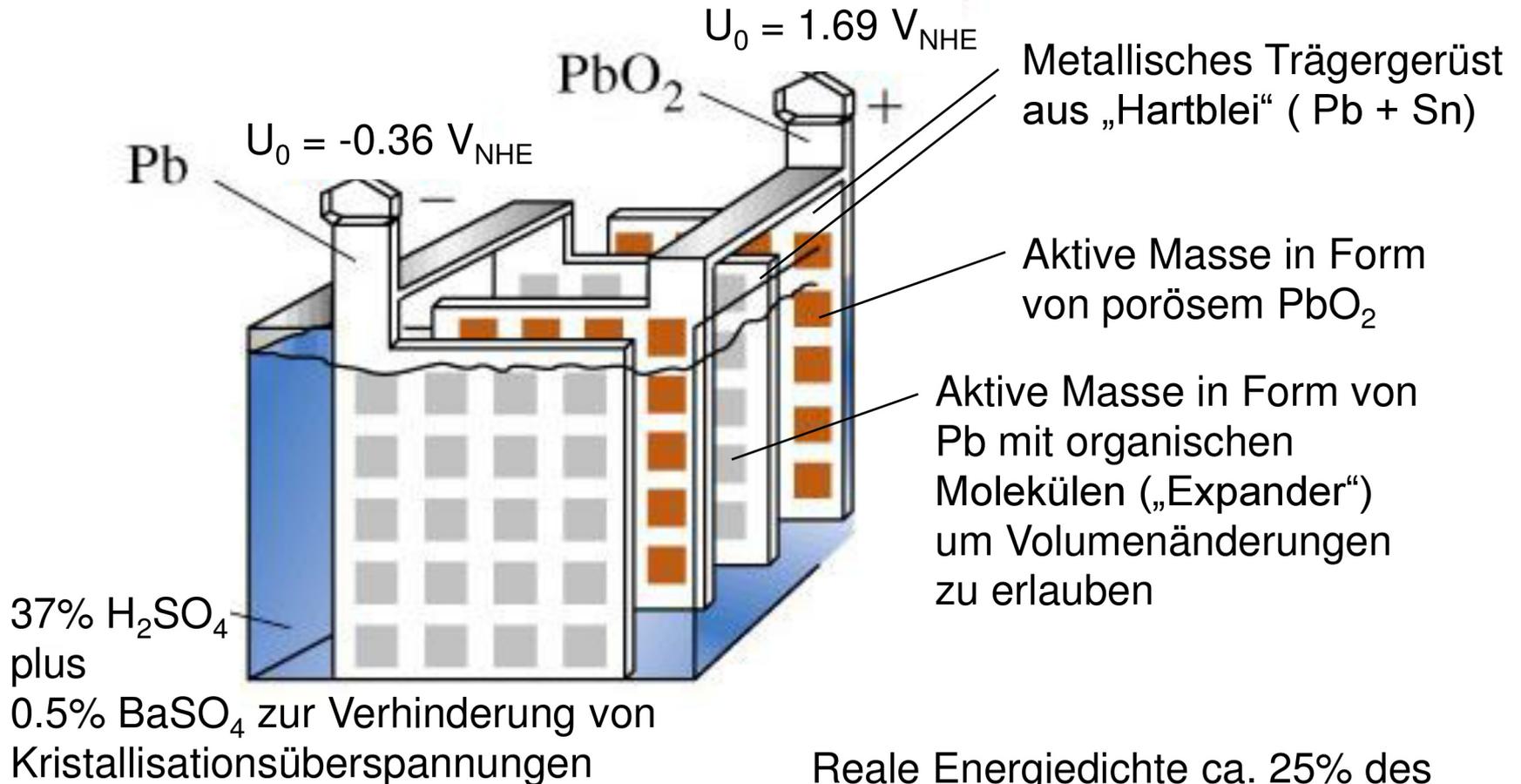


Probleme:

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

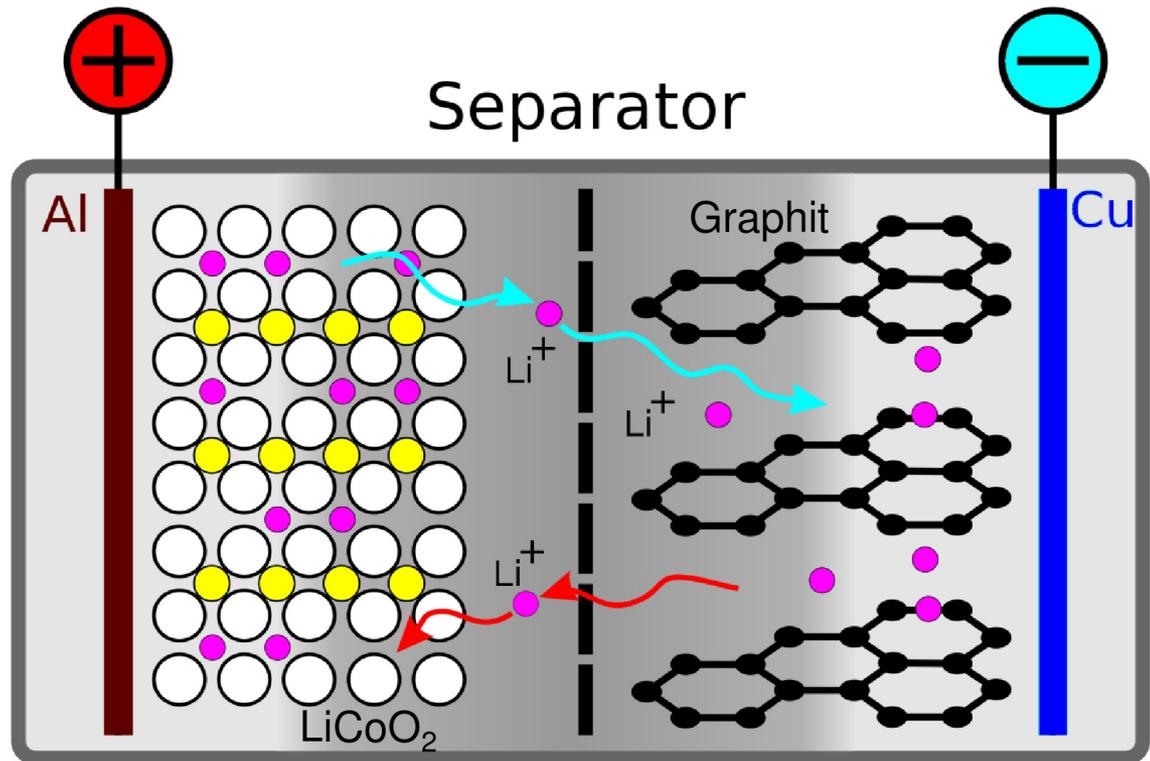
## Technische Realisierung

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,  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{Li}^+$  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.).

*interphase*

Thermisches Durchgehen eines Li-Ionen Akkus



<http://youtu.be/pizFsY0yjss>

## Metallisches Lithium als Anode (- Pol)

Optimal hinsichtlich Energiedichte und Nernstpotential

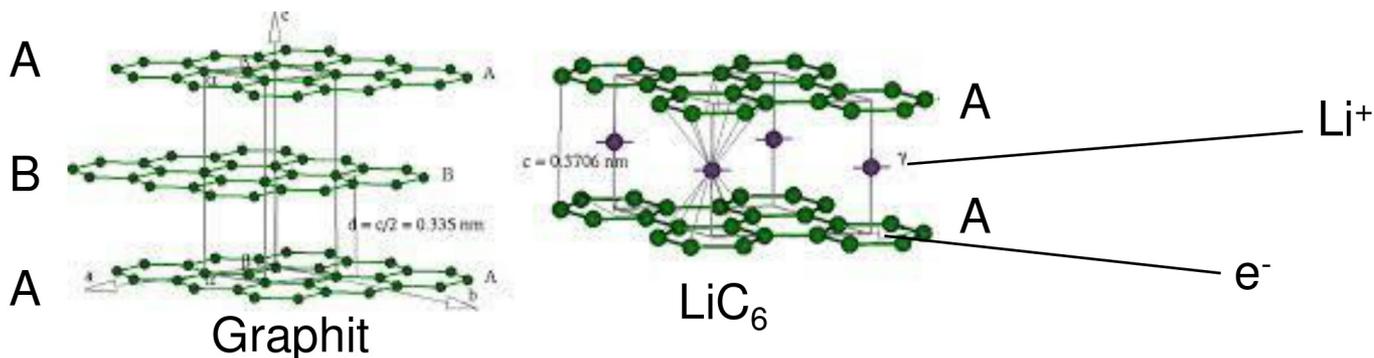
Probleme:

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



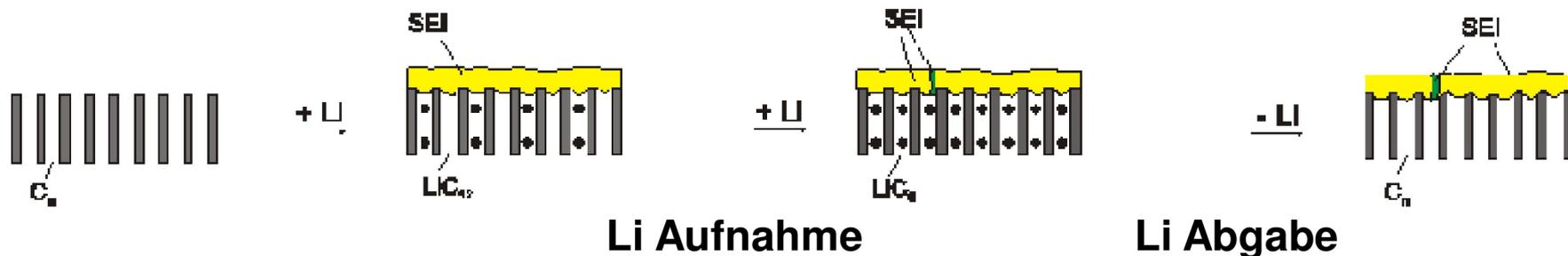
## Graphitelektroden als Anode (- Pol)

Verwendet in allen heutigen kommerziellen Li-Ionen Akkus  
 Interkalation zwischen hexagonale Graphitschichten bis hin zu  $\text{LiC}_6$



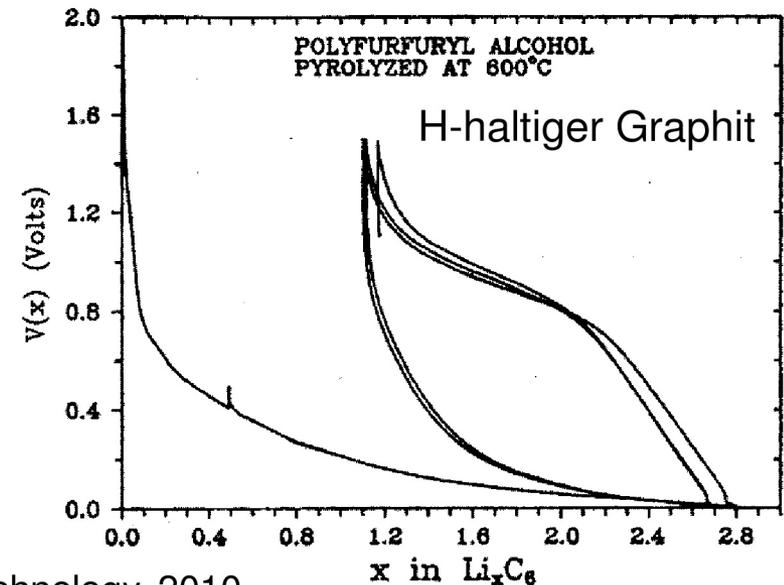
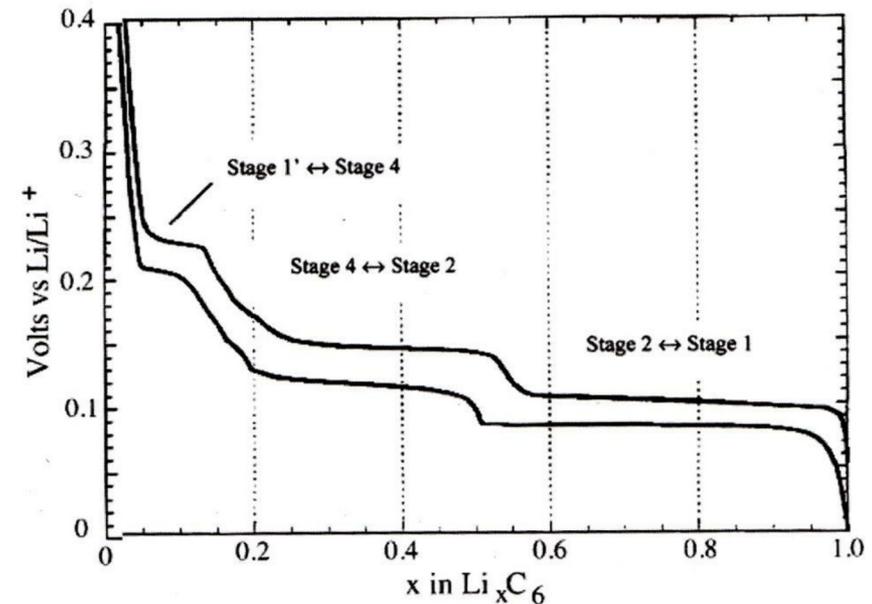
Maximale Kapazität: 372 Ah/kg (theoretisch), 300 ... 350 Ah/kg (real)

Wenig Probleme mit Änderungen in Mikrostruktur und Aufrauhung



Ladekurve für Li Interkalation/  
Deinterkalation in Graphit:

- $U_0$  nahe  $\text{Li}/\text{Li}^+$
- 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



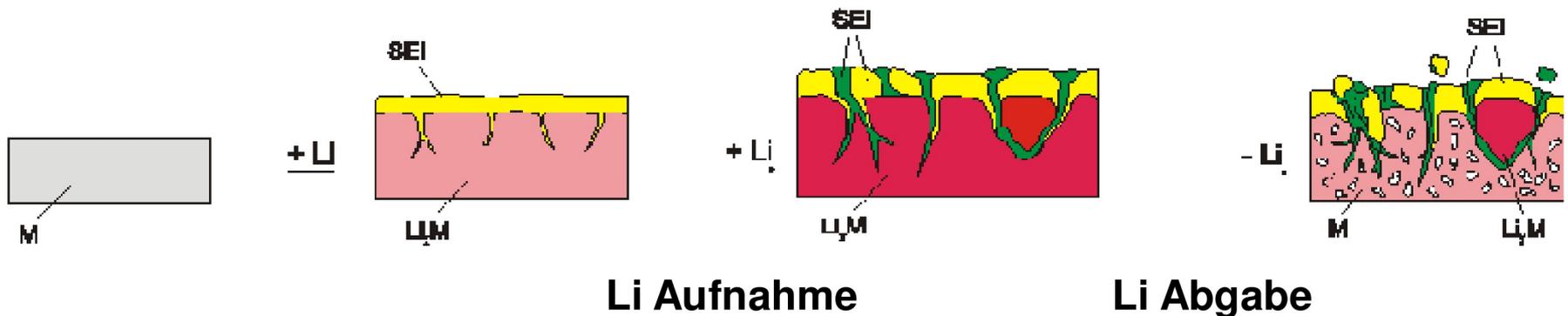
## Aktuelle Entwicklung: Li-Legierungen als Anode

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

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

Besonders aktuell Li-Si:

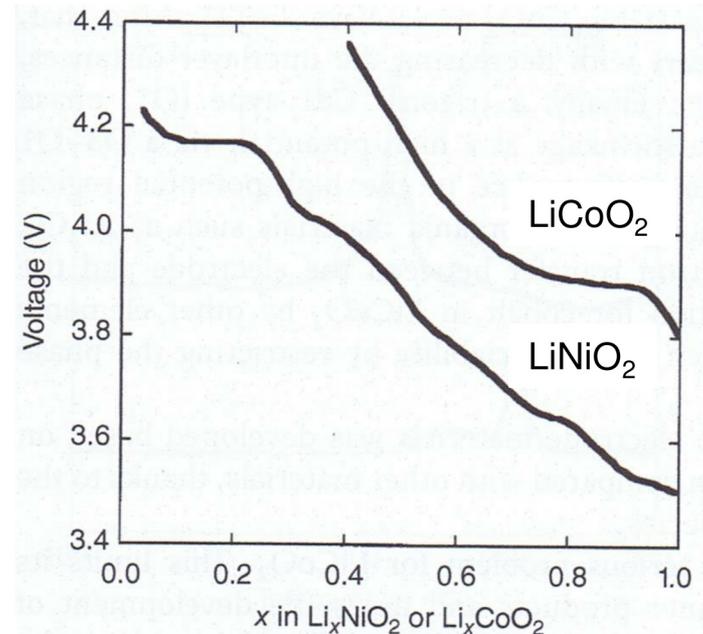
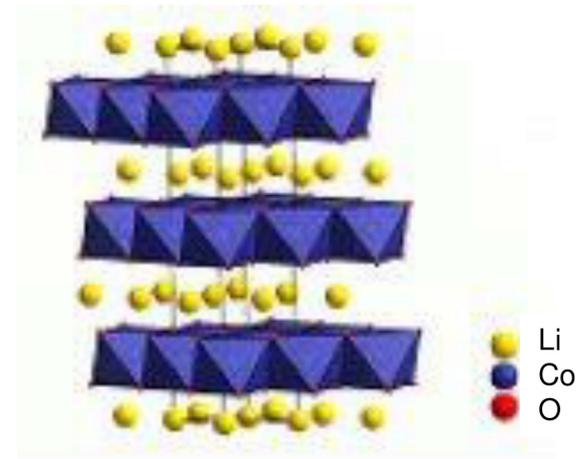
- Einlagerung bis hin zu  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  (theoretische Kapazität ca.  $\frac{1}{2}$  Li) → große Volumenänderungen
- Höhere Reversibilität durch Verwendung von Si Nanodrähten / nanoporösem Si



## LiCoO<sub>2</sub> Kathoden

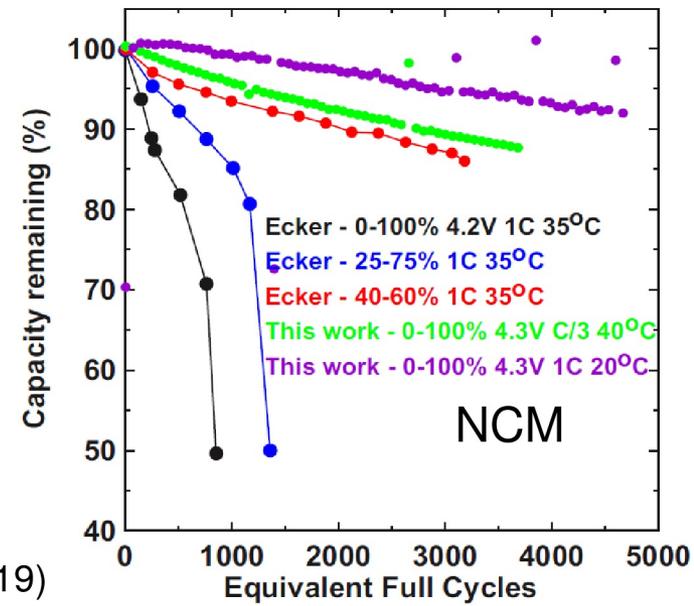
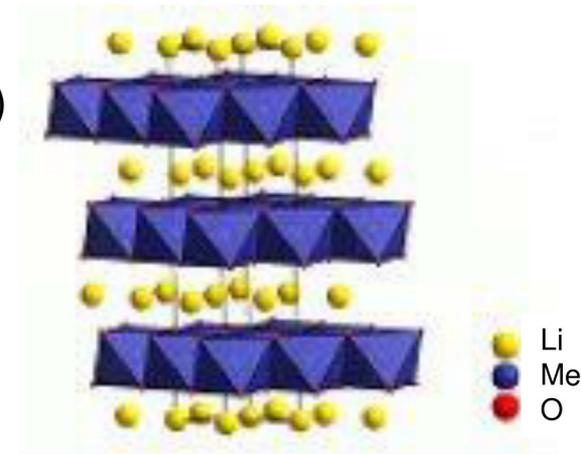
- Erstes kommerziell verwendetes Material
- Reaktion: (Entladung / Ladung)  

$$\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \xrightleftharpoons{\text{Ladung}} \text{LiCoO}_2$$
 (Änderung in Co Oxidationszustand von Co<sup>4+</sup> zu Co<sup>3+</sup>)
- Schichtstruktur (verschiedene Kristallphasen)
- Gleichgewichtspotential: > 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- Theoretische Kapazität: 270 Ah/kg  
(nur 50-60% in Praxis genutzt)
- Viele Zyklen möglich
- Hohe Sicherheit
- Einfache großtechnische Herstellung
- Teuer wegen hohem Co Anteil
- Einsatz in Consumer-Elektronik



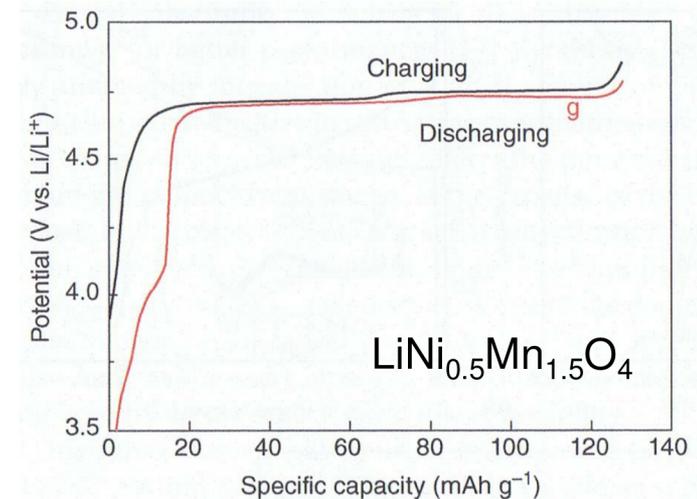
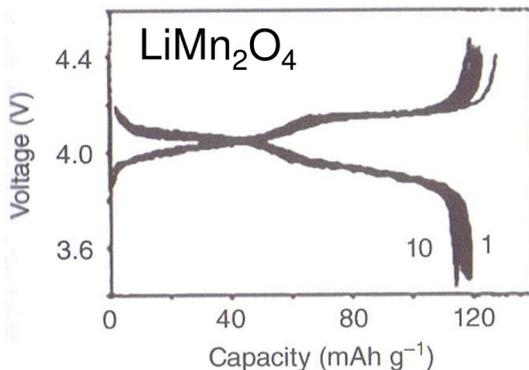
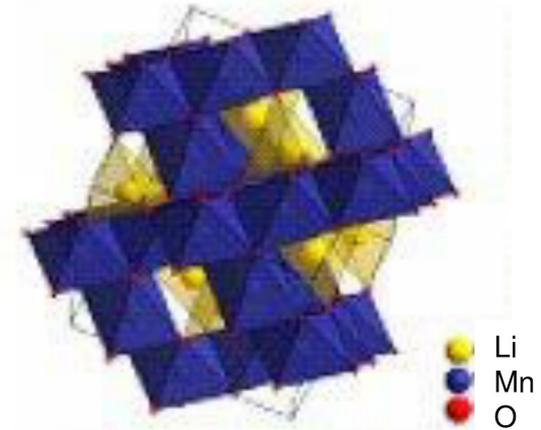
## LiNiO<sub>2</sub> basierte Kathoden

- Reinform problematisch (geringe thermische Stabilität)  
→ partielle Ersetzung des Nickels durch vierwertige Metallionen
- Wichtige Materialien:  
LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> mit  $x \approx 0.15$ ,  $y \approx 0.05$  (NCA)  
LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> mit  $x \approx 0.2$ ,  $y \approx 0.3$  (NCM)
- Schichtstruktur (verschiedene Kristallphasen)
- Gleichgewichtspotential: > 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- Erreichbare Kapazität: 250 (NCA) ... 280 (NCM) Ah/kg
- Viele Zyklen möglich
- Hohe Sicherheit
- Deutlich kostengünstiger
- Einsatz in Power Tools, Fahrzeugen



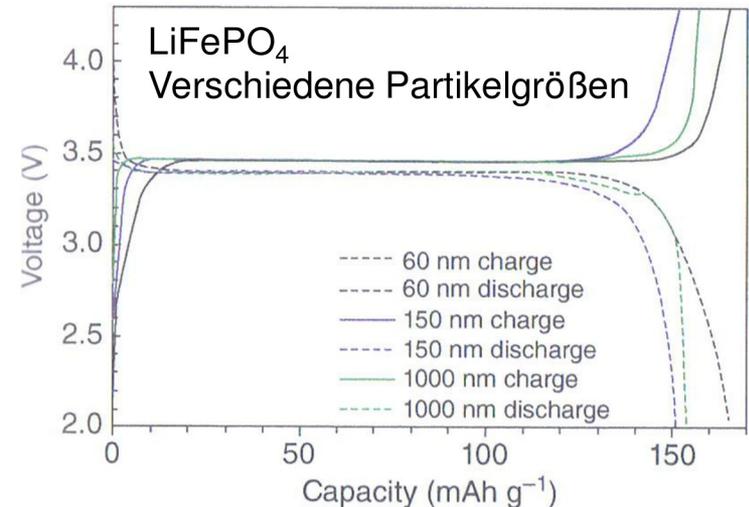
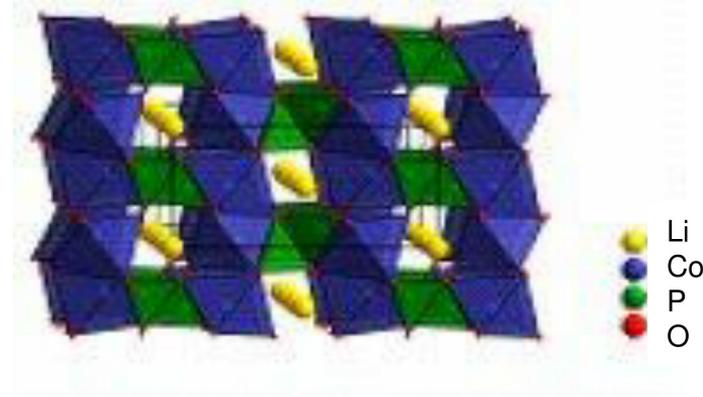
## LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kathoden (LMO)

- Spinellstruktur
- Gleichgewichtspotential: > 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- Theoretische Kapazität: 150 Ah/kg
- Geringere Anzahl von Zyklen (Mn Auflösung über  $2 \text{ Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$  bei Spuren von Wasser, d.h. H<sup>+</sup>)
- Hohe Sicherheit (wg. hoher chem. Stabilität von Mn<sup>4+</sup> und struktureller Stabilität des 3D Spinellgitters)
- Partielles Ersetzen von Mn → Hochvoltmaterialien (> 4.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)
- Hohe Leistung und schnelle Ladung möglich
- Geringe Kosten
- Einsatz in Power Tools, Fahrzeugen



## LiFePO<sub>4</sub> Kathoden (LFP)

- Olivinstruktur (1D Kanäle)
- Gleichgewichtspotential: 3.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- Theoretische Kapazität: 170 Ah/kg
- Nur eine Phase über ganzen Bereich
- Schlechte intrinsische Leitfähigkeit → verbessert durch Kohlenstoff-beschichtete Nanopartikel und partiellem Ersetzen von Fe
- Viele Zyklen möglich
- Hohe Sicherheit
- Hohe Leistung und schnelle Ladung möglich
- Geringe Kosten
- Einsatz in Fahrzeugen



## Solid Electrolyte Interphase (SEI)

### • Schutzfunktion

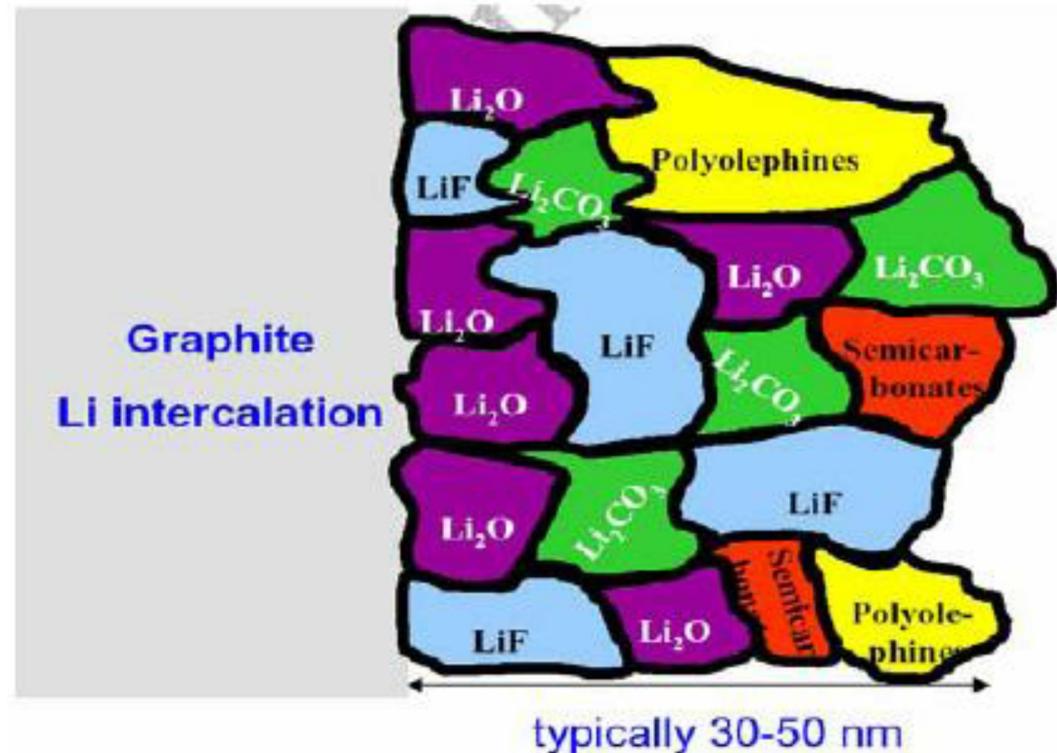
- Schutz des Elektrolyts vor Zersetzung
- Schutz der Elektrode vor Elektrolyteinlagerung

### • Eigenschaften (für Li SEI)

- dünn (wenige 10 nm)
- hohe Durchlässigkeit für  $\text{Li}^+$
- 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.  $\text{ClO}_4^-$ )

- 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)

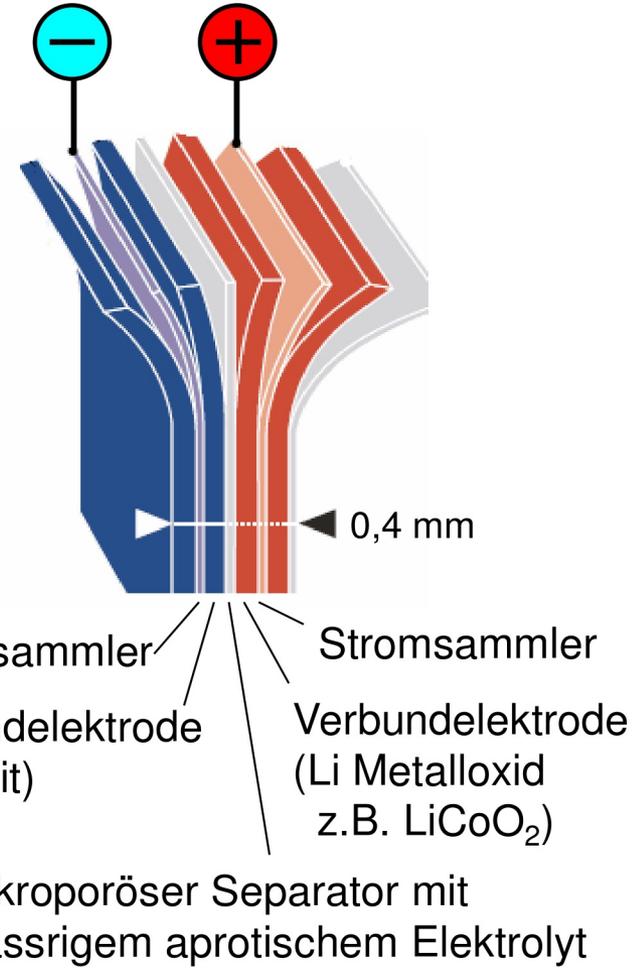
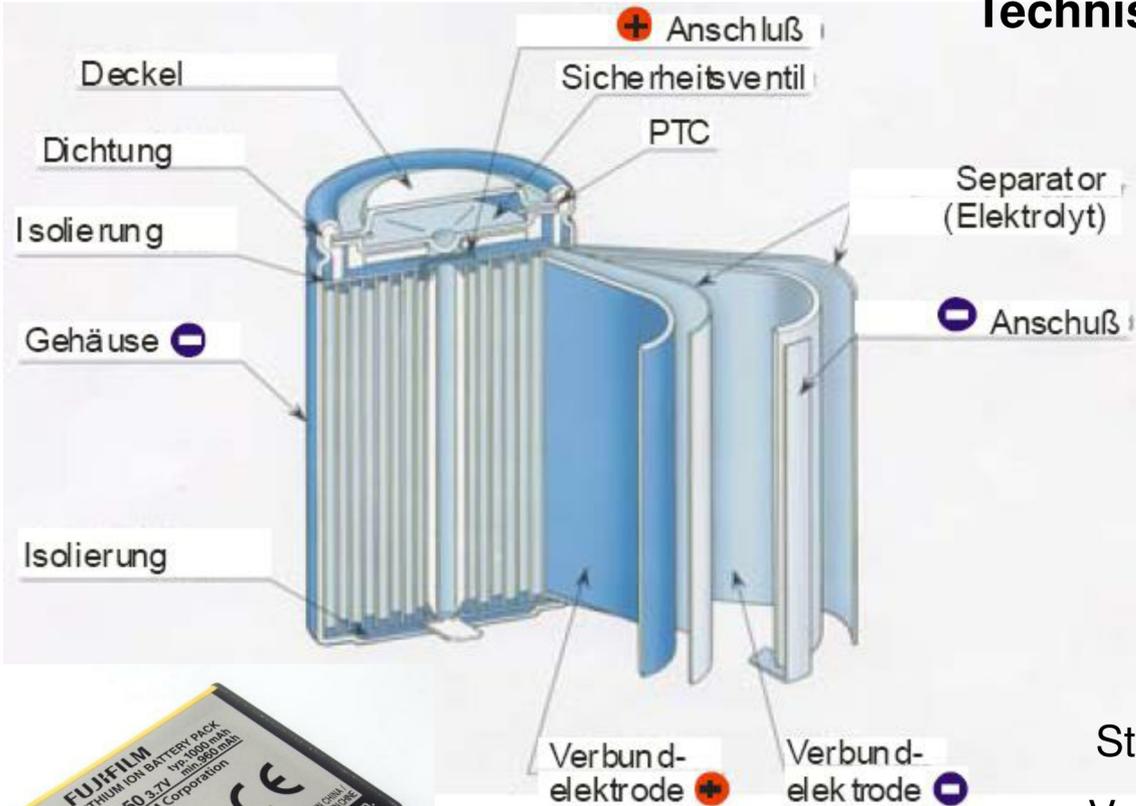
## Sicherheitsaspekte

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)

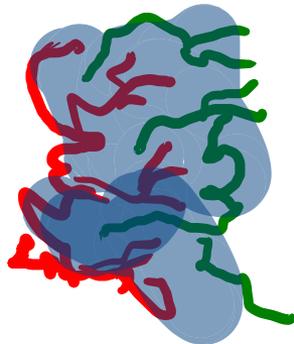


wikipedia



Alternativ:  
„Pouch-Zelle“

- **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)



**Festelektrolyt-Batterien (all solid state batteries, ASSB):**

Fester Ionenleiter als Elektrolyt

Vorteile:

- hohe Sicherheit (Elektrolyt wenig flüchtig/gering entflammbar)
- Elektrolyt ist guter Separator
- metallisches Li als Anode möglich

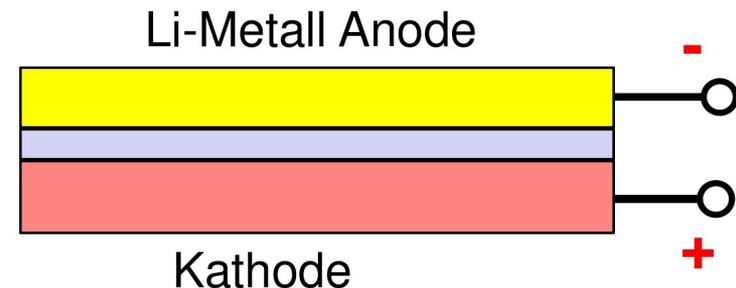
→ potentiell hohe Energiedichte

Typen von Festelektrolyten:

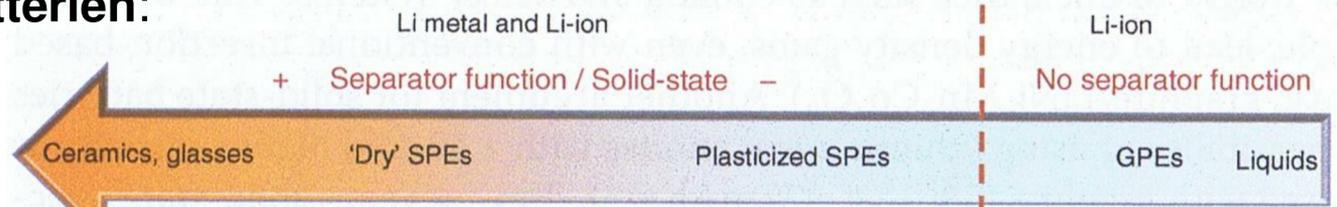
- Polymere
- Keramiken (Oxide, Nitride, Sulfide)
- Gläser
- Hybridmaterialien

Probleme:

- geringe mechanische Flexibilität  
→ Batterie in Dünnschichttechnologie  
(erfordert defektfreie Schichten)

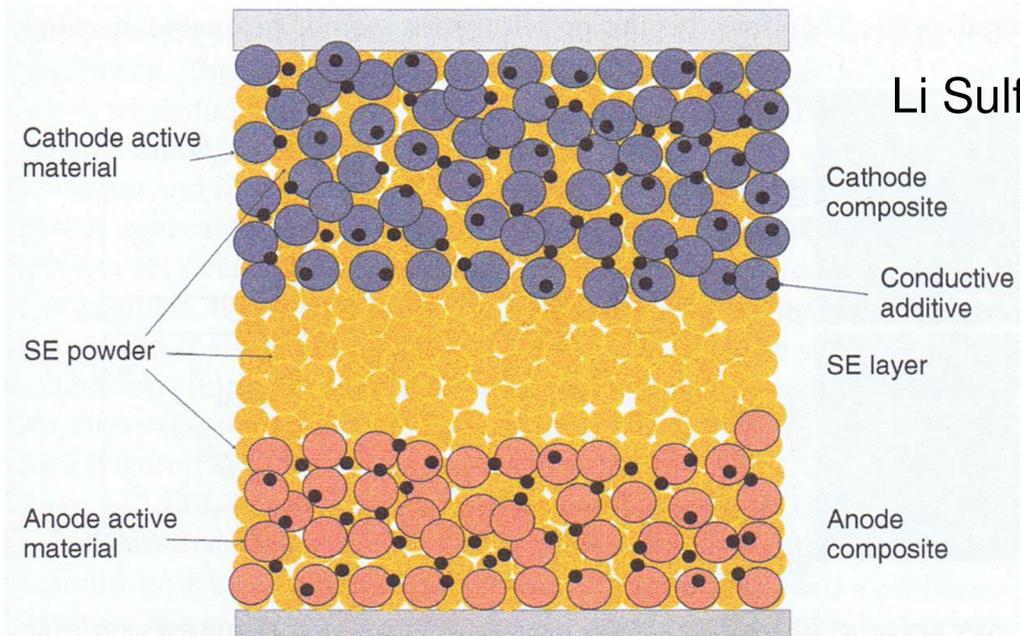
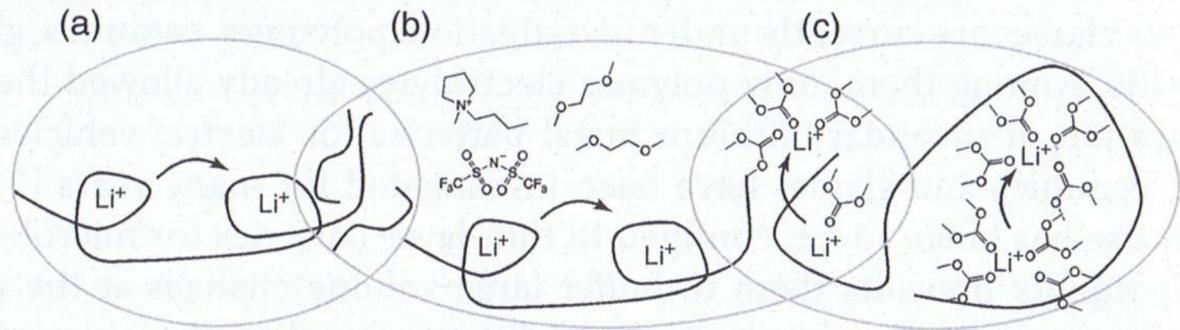


## Festelektrolyt-Batterien:

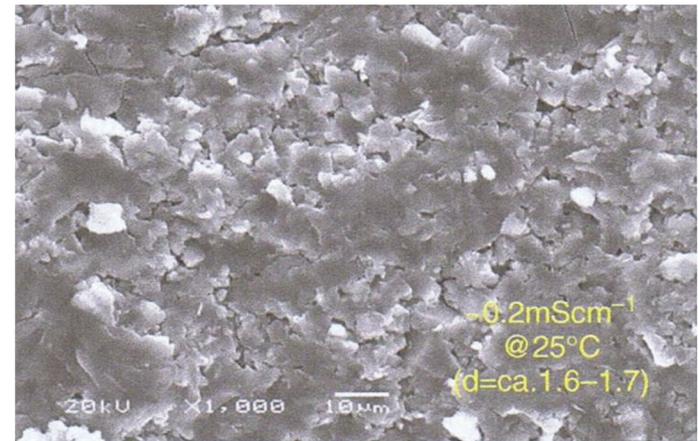


## Typen von solid polymer electrolytes (SPEs)

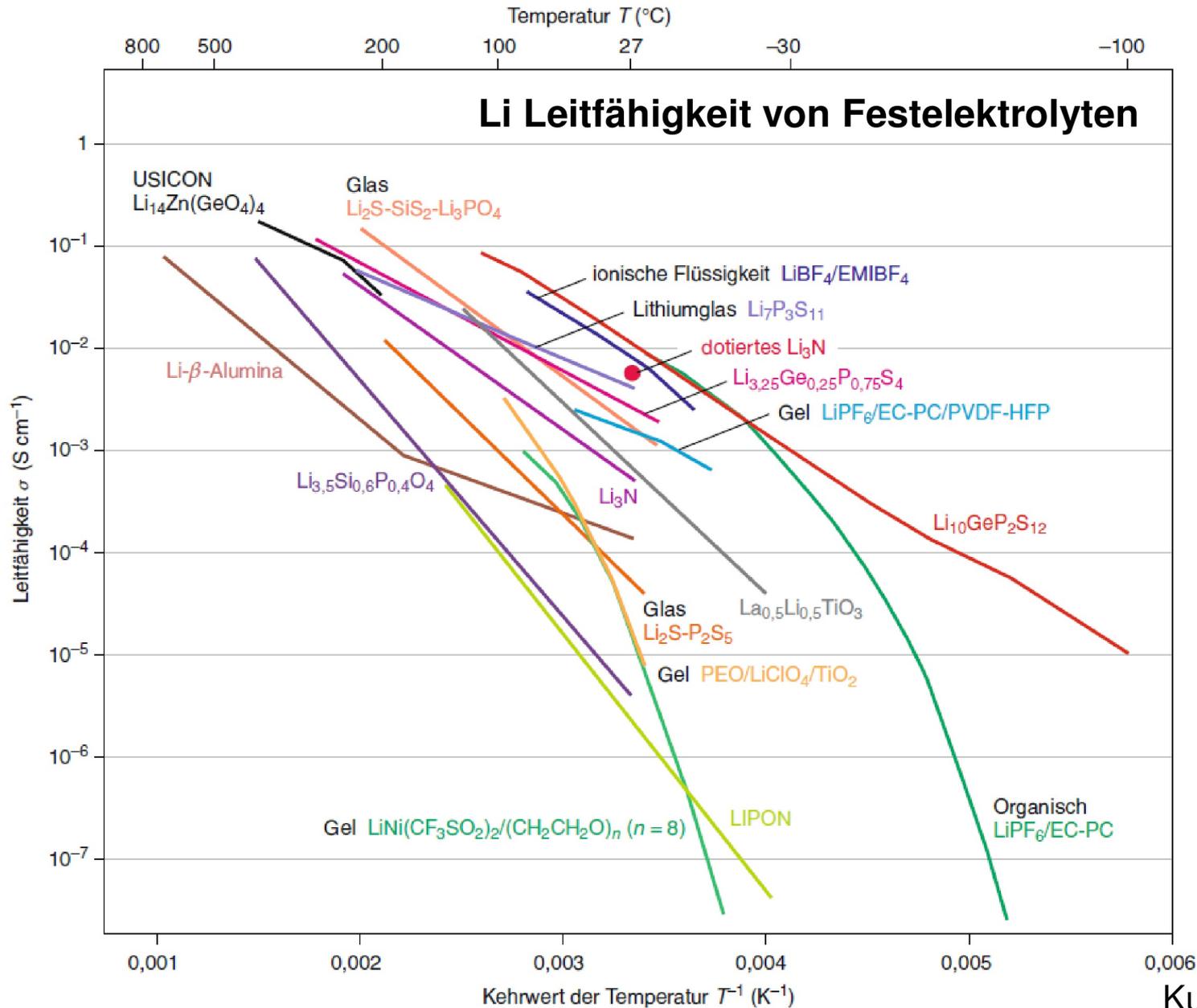
C. Iojoiu et al., in: Encyclopedia of Electrochemistry, Batteries, Vol. 1 (2020)



## Li Sulfid Festelektrolytbatterie

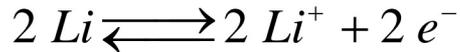


N. Suzuki et al., in: Encyclopedia of Electrochemistry, Batteries, Vol. 2 (2020)



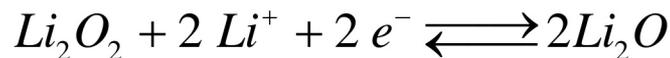
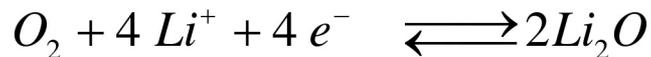
**Li-Luft Akkumulator**

Anode:  $\text{Li}/\text{Li}^+$  oder  $\text{LiC}_x/\text{Li}^+$



Kathode:

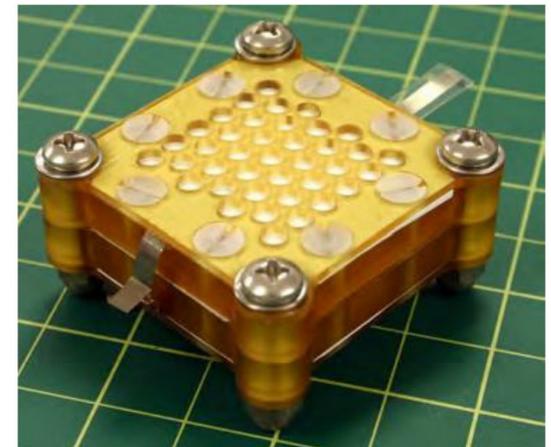
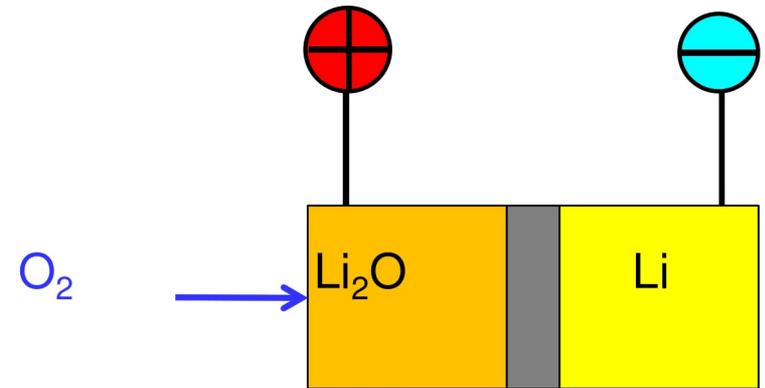
Bildung von Li-Oxiden an poröser C-Elektrode  
in nichtwässrigen Elektrolyten



$U_0 = 2.9 \text{ V}$  (für  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )  $\rightarrow$

Energiedichte:

- theoretisch (nur Anode): 11.6 kW/kg
- theoretisch (Produkt  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ): 6 kW/kg
- real (alle Komponenten): 500 W/kg



Almaden Institute 2009

## Li-Luft Akkumulator

Probleme:

- geringe Leistungsdichte ( $R_i$  hoch,  $O_2$  Transport)
- geringe Zyklenzahl ( $\leq 100$ )
- Elektrolytstabilität (Lösungsmittelzersetzung)
- Bildung hochreaktivem Singulett  $O_2$  (1. angeregter Zustand)
- Porenverstopfung durch  $Li_2O_2$  (schwerlöslich)

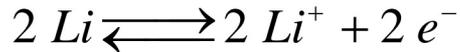
Alternativ wässrige Elektrolyte:

- Kathodenreaktion  $O_2/H_2O$
- Probleme: Wasserzerlegung und Li Stabilität

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

## Li-Schwefel Akkumulator

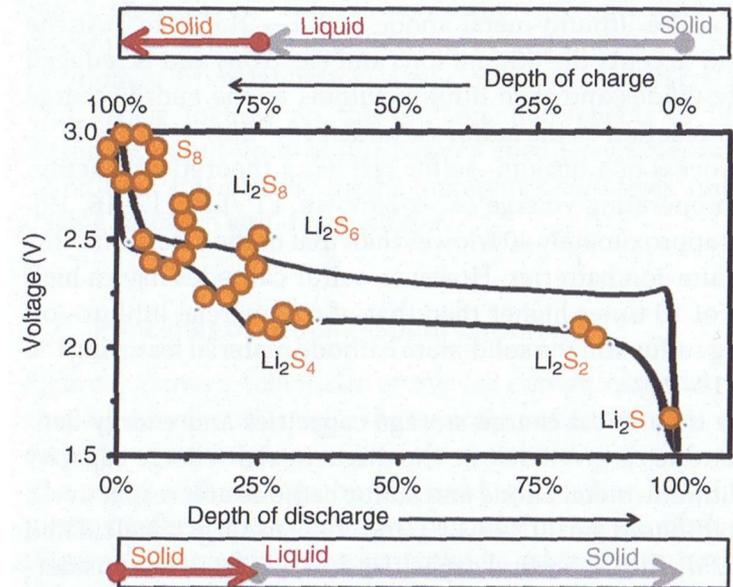
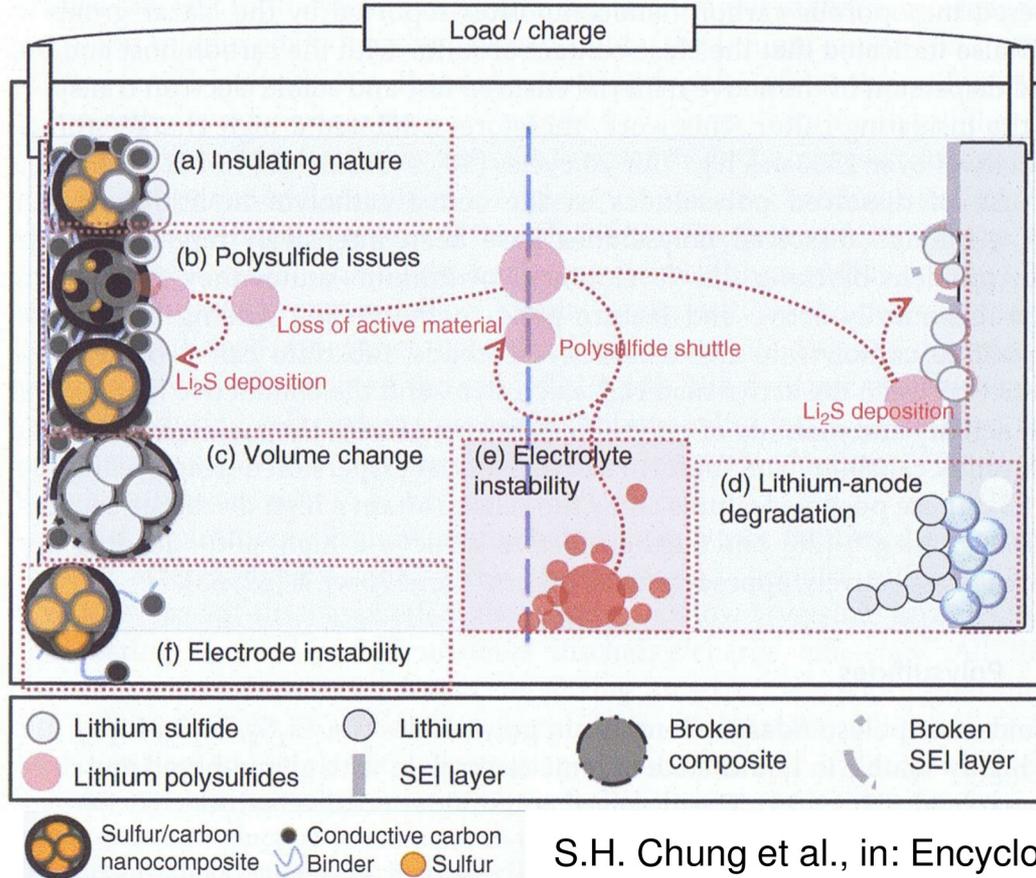
Anode:



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

theoretische Energiedichte: 1.67 kW/kg

Kathode:



## Li-freie Akkumulatorsysteme

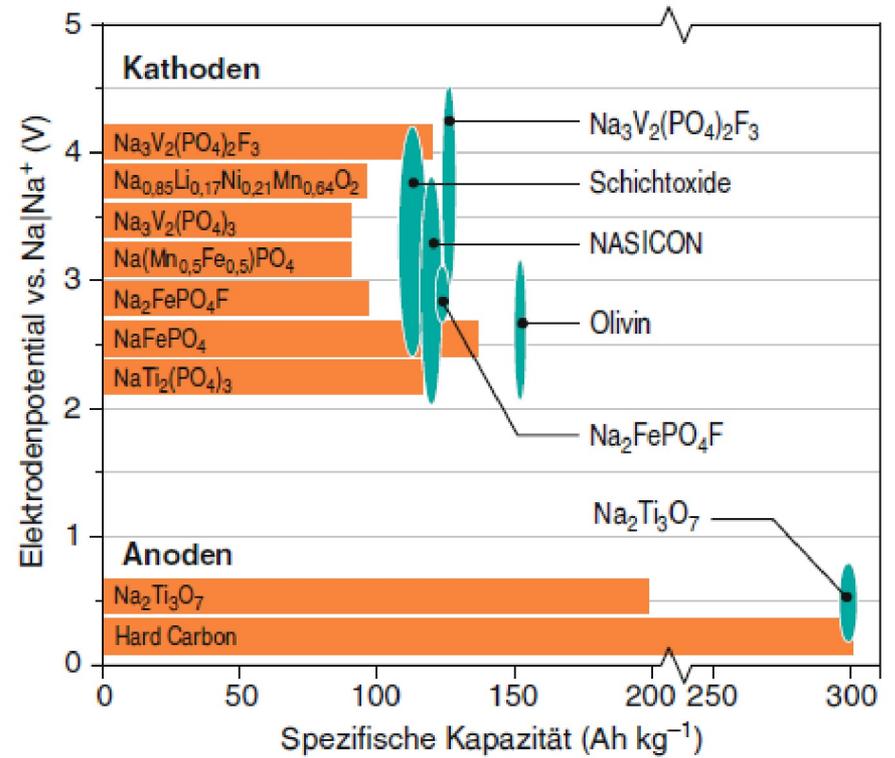
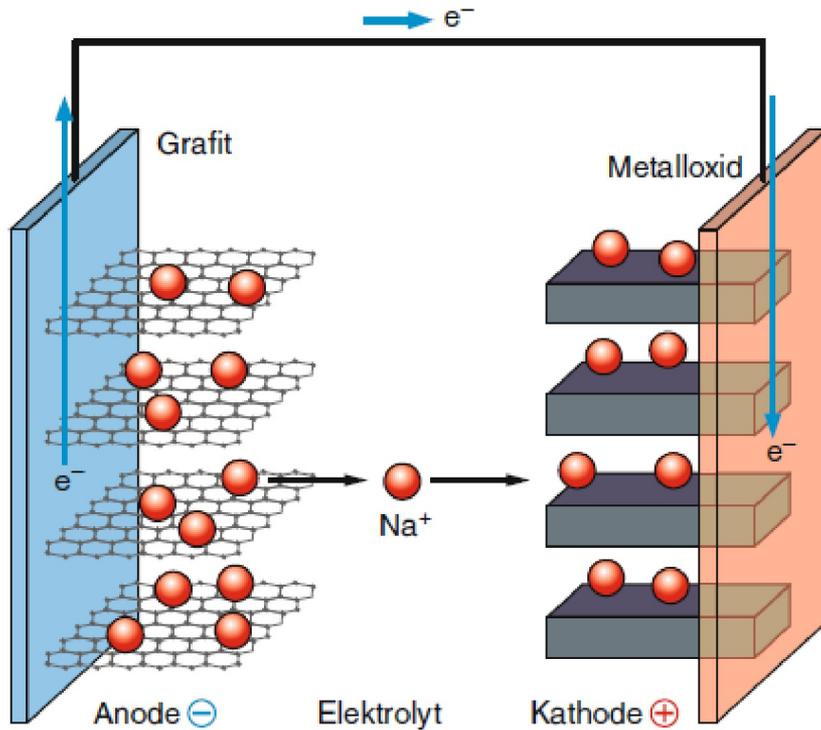
Gründe:

- 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

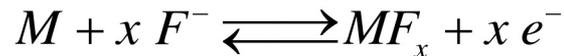
## Bs. Na-Ionen Akku



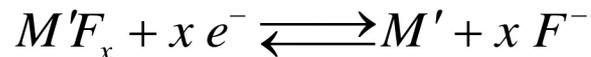
System	Normalpotential $E^0$ (V SHE)	Praktische Zellspannung im Luftbetrieb (V)	Theoretische Kapazität $q = zFM$ (Ah kg <sup>-1</sup> )	Spezifische Energie $w = q \cdot U_0$ (Wh kg <sup>-1</sup> )
Lithium-Luft	-3,04	2,4 (max. 3,0 V)	3 861	11 500
Magnesium-Luft	-2,37	1,4	2 205	5 200
Calcium-Luft	-2,87	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 <sup>-1</sup> ): Li > Al > Mg ≫ Na ≫ Zn > Fe > Cd ≫ Pb				
Theoretische Energiedichte (Wh L <sup>-1</sup> ): Al ≫ Fe > Zn > Mg, Cd > Pb > Li > Na				
Theoretische Zellspannung (V): Li ≫ Mg, Na > Al ≫ Zn > Cd, Fe > Pb				

**Grundidee:****Verwende Anionen (speziell F<sup>-</sup>) statt Kationen**

Anode:



Kathode:

M und M' sind dabei Metalle, die gute F<sup>-</sup> und e<sup>-</sup> Leiter sind, z.B.:

M: Li, Ca, La

M': Mn (MnF<sub>2</sub>), Co (CoF<sub>3</sub>)

Problem sind Elektrolyte, heutige Prototypen verwenden Festelektrolyte