



Lithium-Ionen Batterien

Übungsvorbesprechung zu CHE. 161
LU aus Technischer Chemie

DI Lukas Ladenstein
lukas.ladenstein@tugraz.at

TU
Graz

Organisatorisches

Treffpunkt: vor dem Hauptgebäude

Team 1 & 2: 9:15

Wichtig für Teams, die am Montag und Mittwoch die Laborübung haben:

→ Selbstständig anmelden für **PCR- & Antigen-Test** in der TU Teststraße!

(coronatest.tugraz.at)

Protokoll: 1 Protokoll pro 2er-Gruppe

Abgabe: eine Woche nach Zusendung der Daten

Punktevergabe: insgesamt 10 Punkte: 3P für Kolloquium (Stoff = ppt)

3P für Labor

3P für Protokoll

1P für Korrektur von Protokoll

Lithium-Ionen Batterie

1. Li-basierende Batterie auf dem Markt: 1972 (Sanyo)

- Kathode: MnO_2
- Anode: Li

Primärbatterie: nicht wieder aufladbar

1. Aufladbare Li-Ionen Batterie: 1991 (Sony)

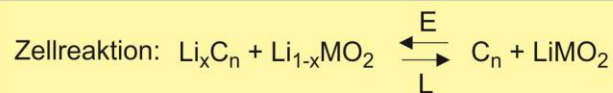
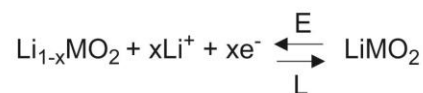
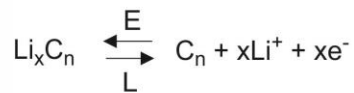
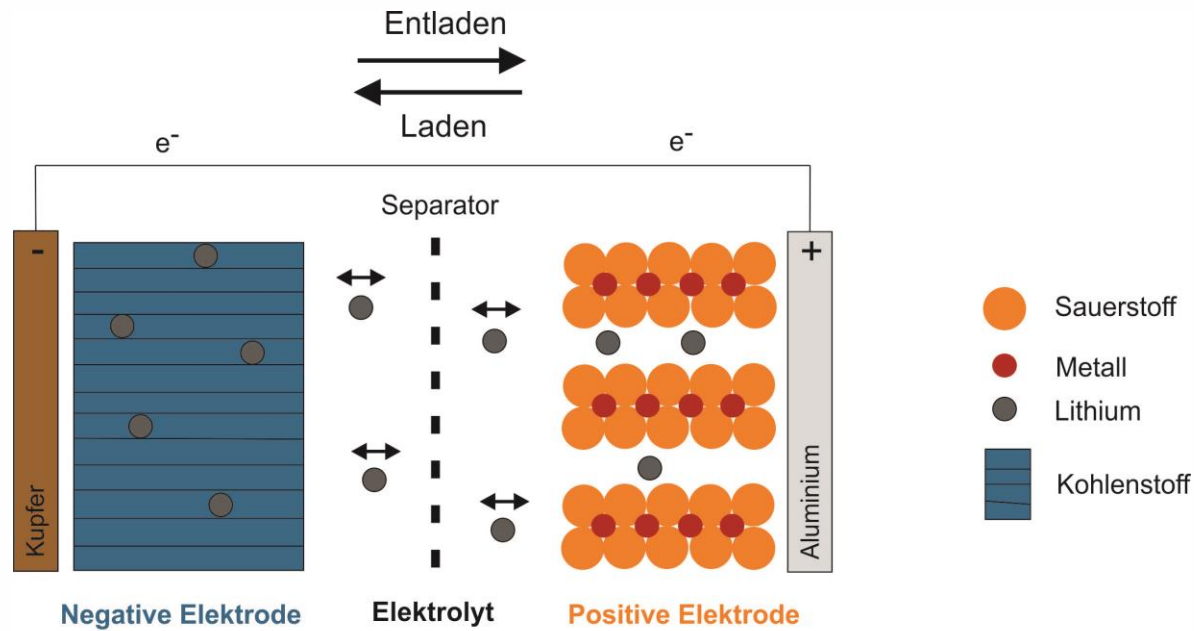
- Kathode: LiCoO_2
- Anode: Graphit

Sekundärbatterie: aufladbar



www.etsy.com

Aufbau einer Li-Ionen Batterie



Batterie-Kenngrößen

Spezifische Energie (Wh/kg):

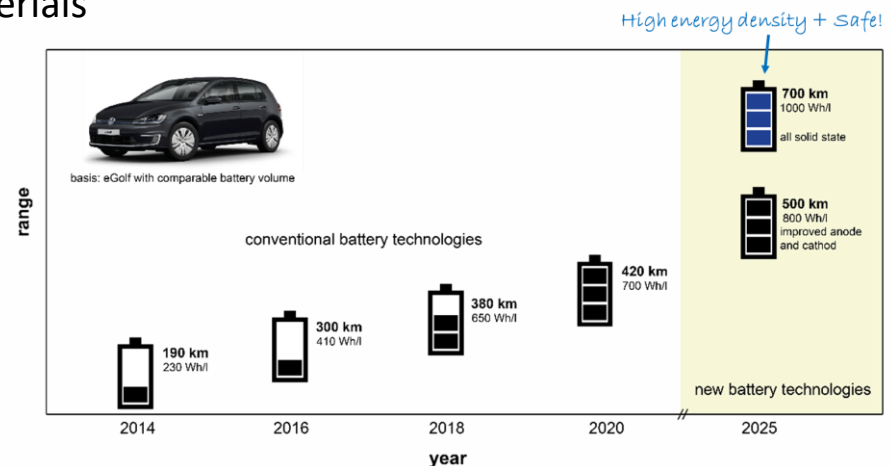
Produkt aus Zellspannung und Kapazität pro Masse (oder Volumen)

Zellspannung (V):

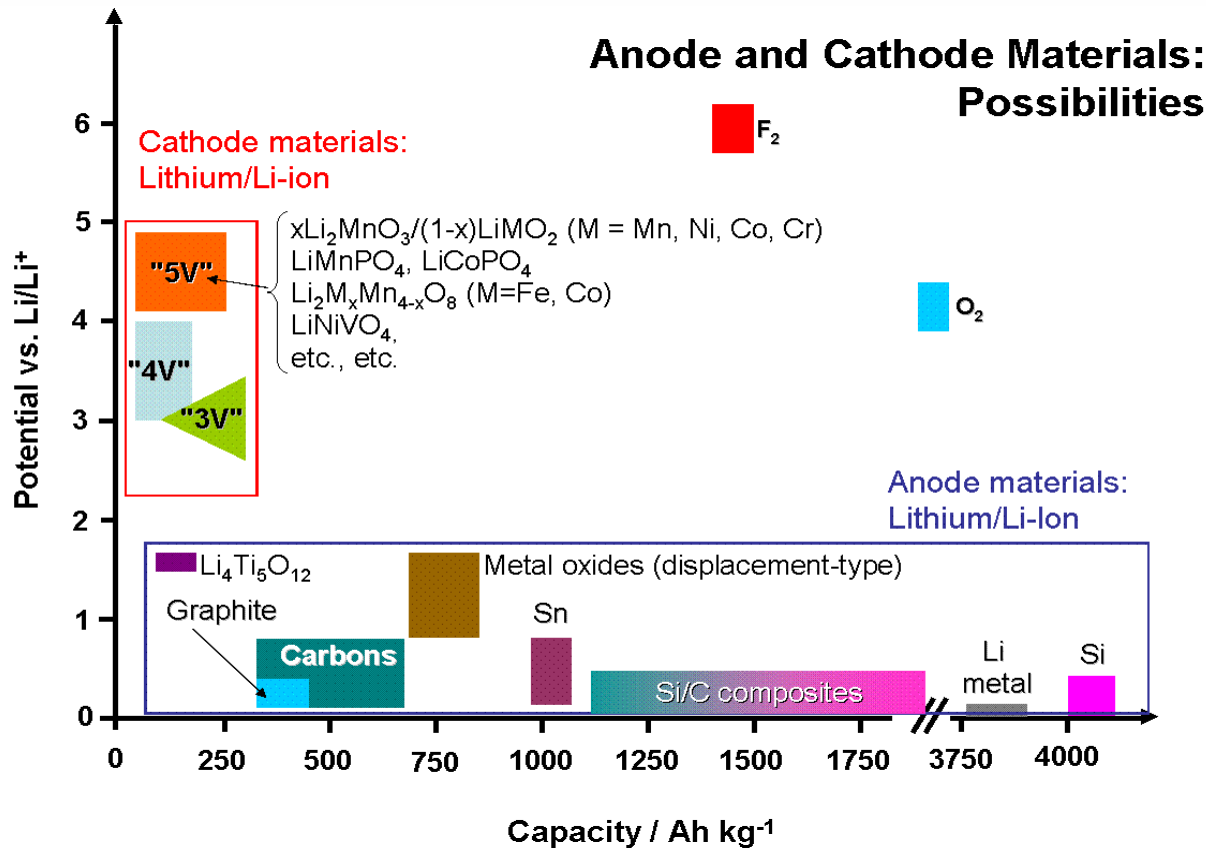
Differenz der elektrochemischen Potentialen von Elektrodenmaterialien

Spezifische Kapazität (Ah/kg oder mAh/g):

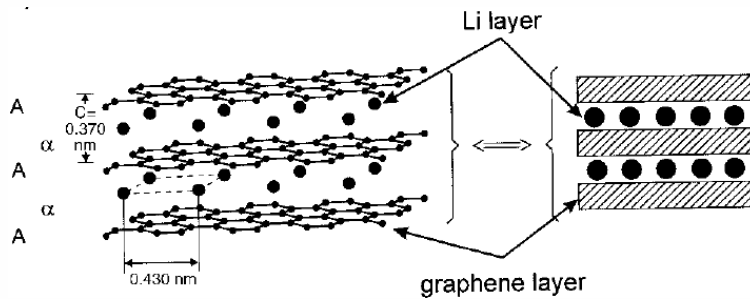
= Zahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen pro Masseneinheit →
Speicherfähigkeit des aktiven Elektrodenmaterials



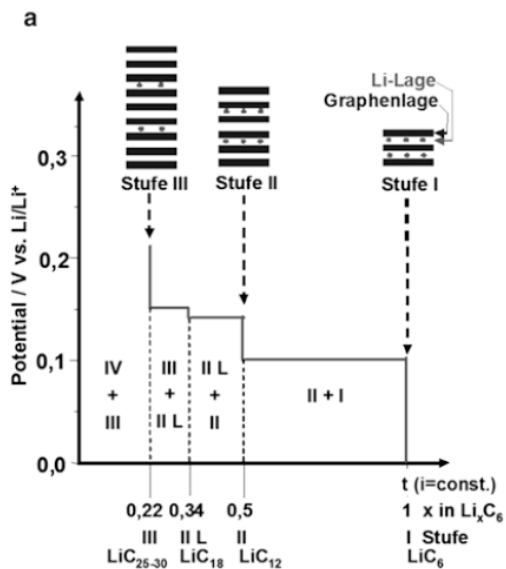
Elektrodenmaterialien



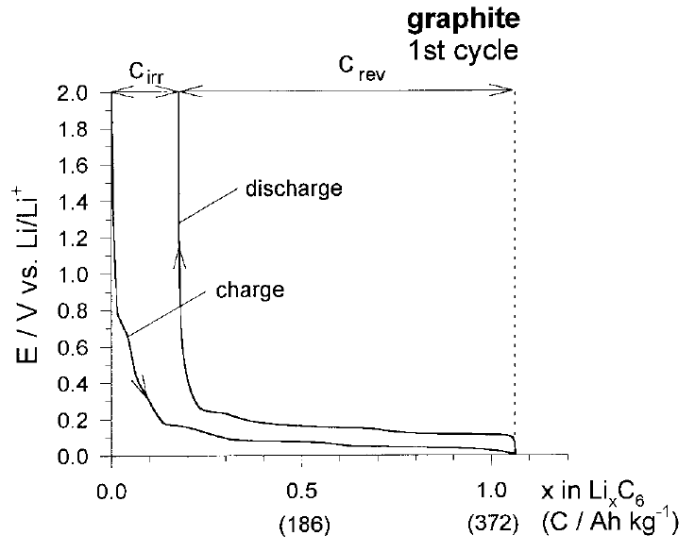
Negative Elektrode: Graphit



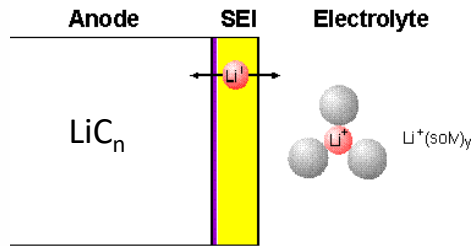
- Schichtgitter
- Li⁺-Einlagerung in die Mitte der C₆-Ringe zwischen den Schichten erfolgt stufenweise
- vollständige Entladung: $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + 6 \text{C}$
Einlagerung von maximal 1 Li pro 6 C-Atom
- Kapazität: 372 Ah/kg
- gute Zyklenstabilität



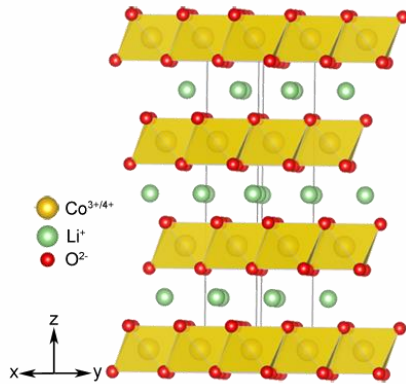
Deckschichtbildung auf LiC_n



- **Kapazitätsverlust** im ersten Zyklus (irreversible Kapazität)
Elektrochemische Reaktion zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolytkomponenten.
 - → **SEI (solid electrolyte interphase)**
 - SEI besteht aus organischen und anorganischen Zersetzungsprodukten



Positive Elektrode: Lithiumcobaltoxid LiCoO_2



Schichtstruktur: $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Typ

2D Li^+ -Diffusion zwischen den Kobalt-
Oktaederschichten

Nachteile

- Ressourcen an Kobalt
- Preis
- Sicherheit
- Toxizität

Vorteile

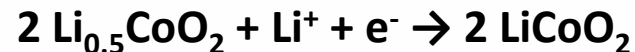
- hohe Energiedichte
- gute Zyklenstabilität
- gute Strukturstabilität
- geringe Selbstentladung

LiCoO₂: Theoretische vs. Praktische Kapazität

theoretische Kapazität: 274 Ah/kg

ABER: Instabilität der lithiumarmen Phase (Li_{1-x}CoO₂; x < 0,7)
→ daher nur 50 % des Lithiums reversibel extrahierbar

Vollständige Entladung:



Maximale praktische Kapazität: 140 – 150 Ah/kg

Bei Überladung (> 4.2 V): irreversible Strukturschäden
Sauerstofffreisetzung → Sicherheitsproblem!!!

Elektrolyt

Elektrolyt = Lösungsmittel + **!!!dissoziiertes!!!** Leitsalz
→ Lithium-Ionen Transport zwischen den Elektroden

Anforderungen

- hohe Lithium-Ionen Leitfähigkeit
- hohe Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
- niedrige Viskosität
- großes elektrochemisches und thermische Stabilitätsfenster
- niedrigen Schmelzpunkt / hohen Siedepunkt
- inert gegenüber allen weiteren Zellkomponenten

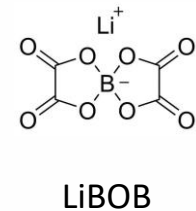
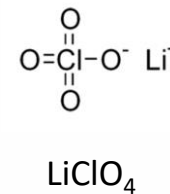
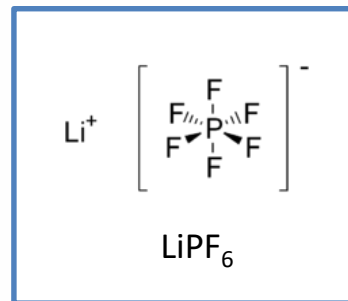
Leitsalz

Die Leitfähigkeit organischer Elektrolyte ist um 2-3 Größenordnungen kleiner als jene wässriger!!

→ Leitsalz notwendig zur Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit

- elektrochemische Stabilitätsanforderungen:
Kation: Stabilität vs. Reduktion, Anion: Stabilität vs. Oxidation
- Löslichkeits-/ Dissoziationsanforderungen:
Hohe Löslichkeit, vollständige Dissoziation

→ kleines Li^+ Kation + großes Anion



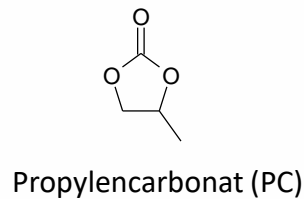
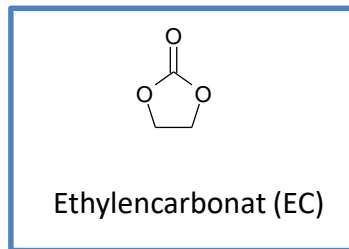
Lösungsmittel

meist Mischelektrolyte verwendet bestehend aus:

- Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante

→ Dissoziation des Leitsalzes

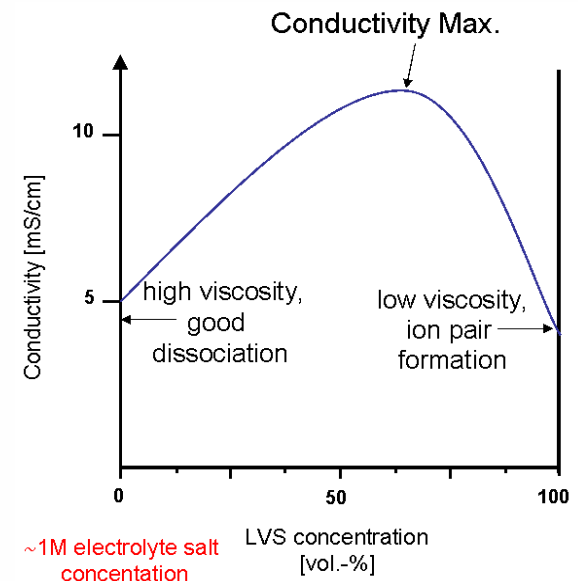
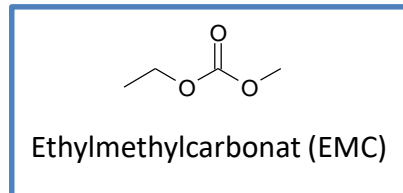
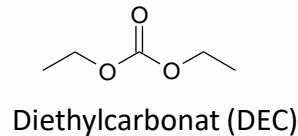
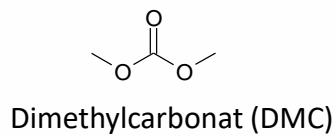
Nachteil: hohe Viskosität



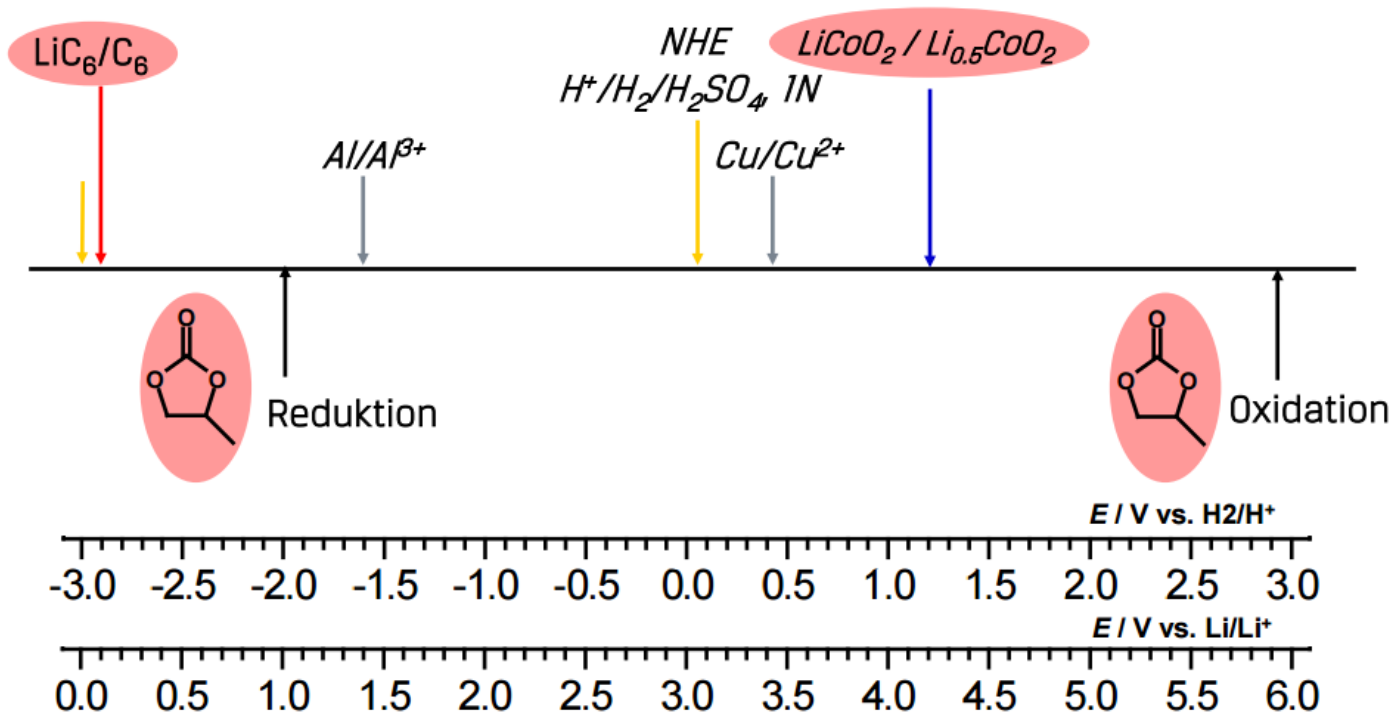
- Lösungsmittel mit niedriger Viskosität

→ erniedrigt Viskosität, bessere Ionen-Mobilität

Nachteil: schlechte Solvatisierung von Li⁺-Ionen



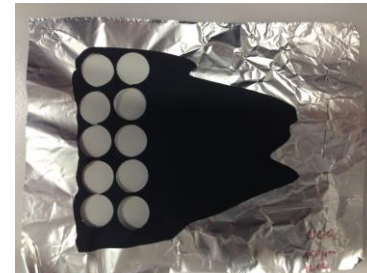
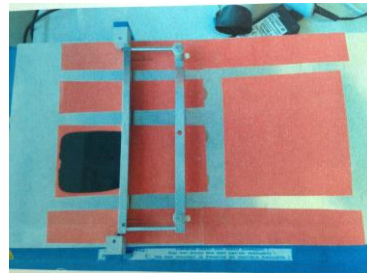
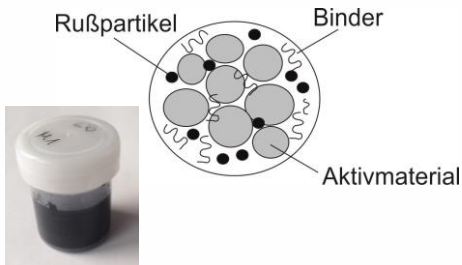
Stromableiter



Versuchsprogramm

Machen wir nicht ;)

1. Vom Rohmaterial zur Elektrode – Herstellungsschritte einer Elektrode



Präparation eines Slurries

Aktivmaterial	82-97%
Leitruß	1-5%
Binder	2-8%

Lömi: NMP
(N-Methyl-2-pyrrolidon)

Rakeln
des Slurries auf Kupfer-/Aluminiumfolie mittels Rakel

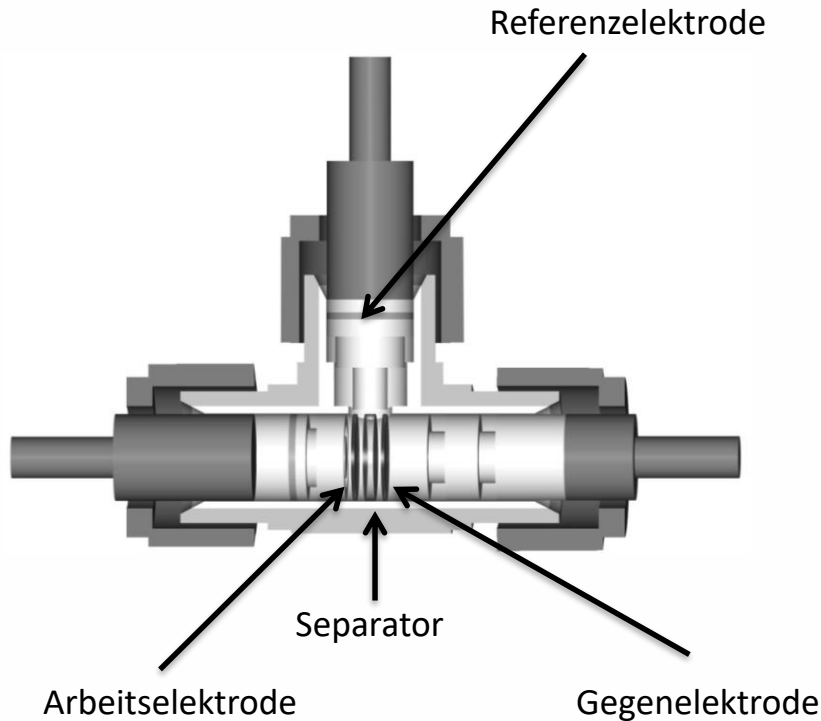
Trocknen
der Elektrodenfolie im Trockenschrank bei 60° C

Ausstanzen & Wiegen
der Elektroden

Trocknen
der Elektroden im Feinvakuum bei 120° (Glasrohröfen)

Einschleusen der Elektroden in die Glovebox

2. Assemblierung von Swagelok-Zellen



Lithium-Halbzellen:

Arbeitslektrode: Graphit oder LiCoO_2

Gegenelektrode: metallisches Lithium

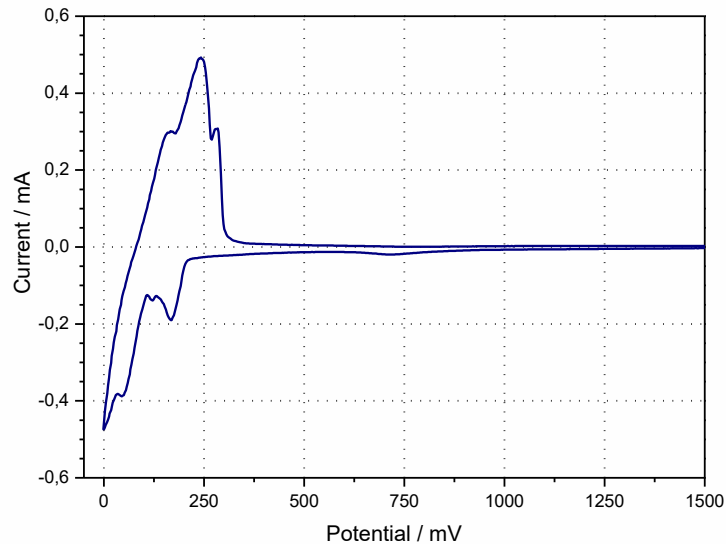
Referenzelektrode: metallisches Lithium

Elektrolyt: EC/EMC (3:7, w:w);
1M LiPF_6

Separator: Freudenbergvlies 2190

3. Elektrochemische Untersuchungen der Halbzellen

a.) Zyklovoltammetrie



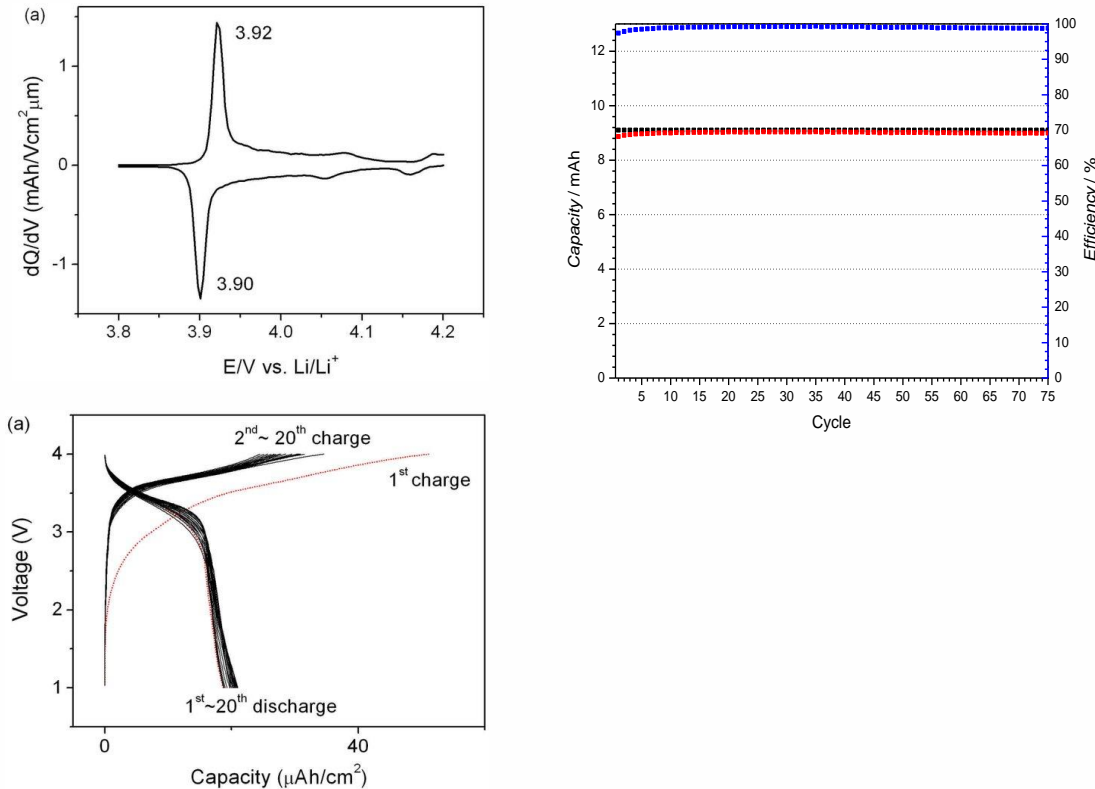
Graphit: Potentialbereich von 20 mV – 1500 mV, 50 μ V/s

LiCoO₂: Potentialbereich von 3500 mV – 4200 mV, 50 μ V/s

- Anlegen eines **ansteigenden** und anschließend **abfallenden Potentials** an die Arbeitselektrode (oder umgekehrt)
- Stromantwort gegen Spannung aufgetragen
- **Informationen** über
 - Lithium-Insertion oder Deinsertion
 - SEI-Bildung
 - Elektrolytzersetzung
 - Reversibilität

b.) Konstantstromzyklisierung

- Laden /Entladen mit konstantem Strom bis zu einer maximal bzw. minimal zulässigen Spannungsgrenze
- Auftragung von Kapazität / Effizienz gegen Zyklenzahl



Xia, et al., J. K. Phys. Soc., 2017

Graphit:

Einlagerung des Lithiums: 1 mA Strom bis Ladeschlussspannung 20 mV
 Auslagerung des Lithiums: 1 mA Strom bis Entladeschlussspannung 1500 mV

LiCoO₂:

Auslagerung des Lithiums: 1 mA Strom bis Entladeschlussspannung 4200 mV
 Einlagerung des Lithiums: 1 mA Strom bis Ladeschlussspannung 3500 mV

Danke für eure Aufmerksamkeit!

