Primäre und wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien

LU Technische Chemie

Skriptum zum Laborversuch „Lithium-Ionen-Batterien“

TU Graz

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Dipl.-Chem. Patrick Bottke

Februar 2013

Inhalt

1 Historisches 3

2 Batterien – Eine kurze Einführung 5

3 Batterien mit metallischem Lithium 8

3.1 Lithium als negative Aktivmasse *8*

3.2 Lithium-Primärzellen (Li-MnO_2) *11*

4 Lithium-Ionen-Batterien 14

4.1 Li^+-Einlagerungsverbindungen als Elektrodenmaterialien *14*

4.1.1 Negative Aktivmassen *15*

4.1.1.1 Graphitintercalationsverbindungen *16*

4.1.1.2 Solvatisierte Lithium-Intercalation in Graphit *21*

4.1.1.3 Deckschichtbildung auf LiC_n in organischen Elektrolytlösungen *22*

4.1.2 Positive Aktivmassen *23*

4.2 Nichtwässrige organische Elektrolytlösungen *26*

4.2.1 Physikalische Eigenschaften *27*

4.2.2 Die Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt *28*

4.3 Lithium-Ionen-Polymerzellen *29*

4.4 Anwendungen und Sicherheitsaspekte *32*

5 Versuchsprogramm: Lithium-Ionen-Batterie 36

6 Weiterführende Literatur 40

Dieses Skriptum soll Ihnen als allgemeine Einführung in die Lithium-Batterietechnologie dienen.

Prüfungsstoff ist Kapitel 4!!! Die restlichen Kapitel dürfen von Interessierten selbstverständlich auch gelesen werden.

1 Historisches

Am 20. März 1800 schlug der Italiener Alessandro Volta (1745 - 1827) in einem Brief an die Royal Society in London die Konstruktion eines stromliefernden Apparates vor, den er in Anlehnung an das elektrische Organ des Zitteraals als „*künstliches elektrisches Organ*“ bezeichnete. Volta schreibt: „*Es ist ohne die Mitwirkung irgend einer [...] erregten Elektrizität, ohne Aufhören und Ermüden tätig; fähig in jedem Augenblick je nach den Umständen stärkere und schwächere Schläge abzugeben.*“ Diese heute als Voltasche Säule bezeichnete Stromquelle ist eine „Batterie“ im eigentlichen Sinn des Wortes, besteht sie doch aus einer Vielzahl zusammengeschalteter galvanischer Elemente identischer Bauart (Abb. 1), wodurch die „elektrischen Effekte“ der Einzelelemente zu einem Gesamteffekt summiert werden.

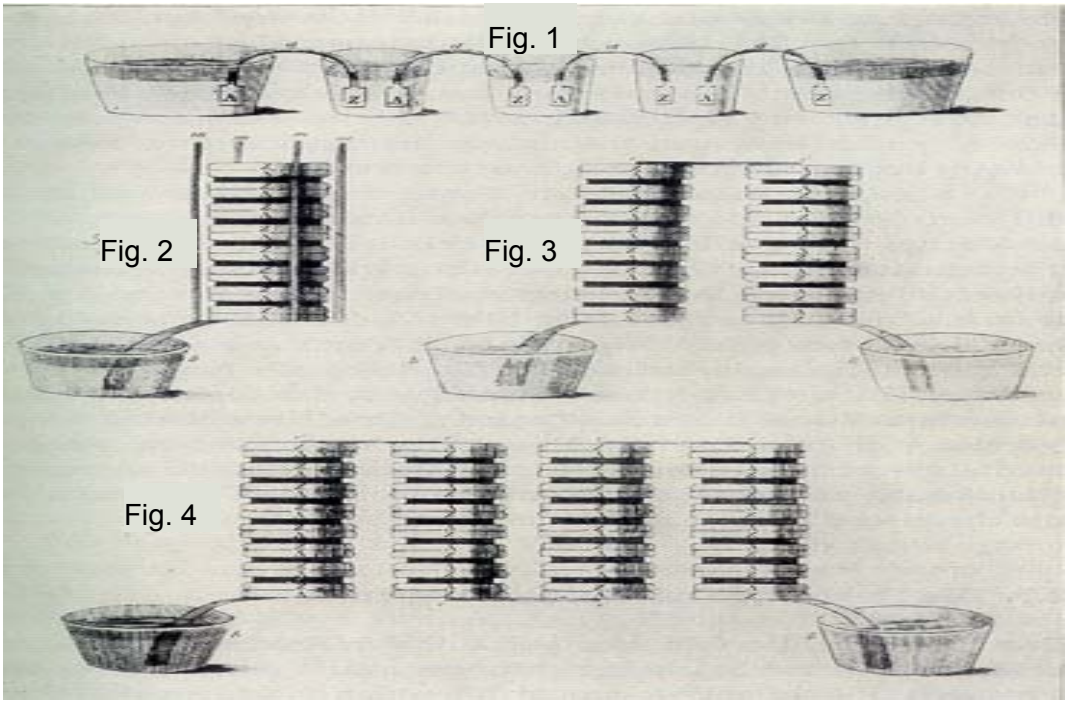


Abb. 1: Verschiedene Formen der Voltaschen Säule [1]:
Fig.1: Sogenannter „Tassenapparat“: Volta tauchte die Metallelektroden in mit Salzwasser gefüllte Tassen, da er bemerkte, daß die Säule aufgrund des Austrocknens der mit Elektrolyt getränkten Scheiben versagte. Fig. 2, Fig. 3 und Fig.4: Voltasche Säulen verschiedener Stärke. Die Säulenapparate bestanden aus übereinander gestapelten Platten aus Zink (Anode) und Silber (Kathode) mit dazwischen liegenden Scheiben aus Karton oder Baumwolltuch, die z.B. mit Salzwasser als Elektrolytlösung getränkt waren. An den Enden der Säule konnte eine Spannung abgenommen werden, die der Summe der Einzelelemente entsprach.

[1] Aus: L. Dunsch, Geschichte der Elektrochemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1985).

Ein weiterer bahnbrechender Gedankengang Voltas war es, mit verschiedenen Metallen unterschiedlich starke elektrische Effekte zu erzeugen, was zur Aufstellung der sogenannten Voltaschen Spannungsreihe (1794) führte. So verwendete er in der Voltaschen Säule statt Zink auch Zinn und statt Silber auch Messing oder Kupfer. Die besten Ergebnisse erhielt er mit den Elektrodenpaaren Zink-Silber und Zink-Kupfer. Mit diesem maßgeblich von Volta geschaffenem Verständnis für den Einfluß der Art des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten (vgl. Abbildungslegende von Abb. 1) auf die Eigenschaften der Batterie rückte die Materialwissenschaft in das Zentrum des Interesses der Elektrochemiker.

Auch wenn die Voltasche Säule nicht - wie Volta behauptete - über eine unerschöpfliche Wirkung verfügte, also sicher kein perpetuum mobile war, war ihre Bedeutung für die Elektrotechnik, die Telekommunikation und die Elektrochemie immens. Mit dem Einsatz dieser neuen Stromquellen Anfang des 19. Jahrhunderts waren z.B. die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus ihren Lösungen, der elektrische Lichtbogen, die Beobachtung der magnetischen Wirkungen eines stromdurchflossenen Leiters und der elektrochemische Telegraf möglich geworden.

Es kann auch ohne Zweifel festgehalten werden, daß die in den folgenden Jahrhunderten durchgeführten intensiven Untersuchungen an Hunderten, wenn nicht Tausenden von Batteriesystemen letztendlich auf die Entdeckungen Voltas zurückgehen. Heute ist ersichtlich, daß vermutlich weniger als 20 Batterietypen langfristig eine großtechnische Anwendung erfahren haben bzw. erfahren werden. Aufgrund ihrer im Vergleich unschlagbar hohen Zellspannungen und Energiedichten gehören die Batterien, die metallisches Lithium oder ein lithiumhaltiges Anodenmaterial beinhalten, zu den derzeit sicherlich aussichtsreichsten Systemen.

2 Batterien – Eine kurze Einführung

Batterien gehören zu den elektrochemischen Stromquellen. Eigentlich ist „Batterie“ der Oberbegriff für mehrere in Serie geschaltete galvanische Zellen (oder galvanische Elemente), die zu einem Paket zusammengefasst in einem Batteriegehäuse untergebracht sind. Gerade im angelsächsischen Sprachgebrauch ist es jedoch inzwischen zunehmend üblich, auch einzelne Zellen als Batterien zu bezeichnen. Galvanische Zellen wandeln die in ihnen gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Die energieliefernde Reaktion, die Entladung, ist aus zwei räumlich getrennten, aber miteinander gekoppelten Teilreaktionen (Elektrodenreaktionen) zusammengesetzt (Abb. 2). Die Elektrode, bei welcher die entsprechende Teilreaktion bei einem im Vergleich zur anderen Elektrode niedrigeren Redoxpotential abläuft, ist die negative Elektrode (⊖), die andere die positive Elektrode (⊕). Bei der Entladung der Zelle findet an der negativen Elektrode ein Oxidationsprozess statt, bei welchem Elektronen freigesetzt werden; an der positiven Elektrode wird parallel dazu die entsprechende Menge von Elektronen über einen Reduktionsprozess aufgenommen. Der Elektronenstrom fließt durch einen äußeren Verbraucherstromkreis von ⊖ nach ⊕. Innerhalb der Zelle wird der Strom zwischen den Elektroden durch Ionen in einem ionisch leitenden Elektrolyten getragen („Ionenstrom”), wobei Ionen- und Elektronenreaktionen in/an der Elektrode miteinander gekoppelt sind.

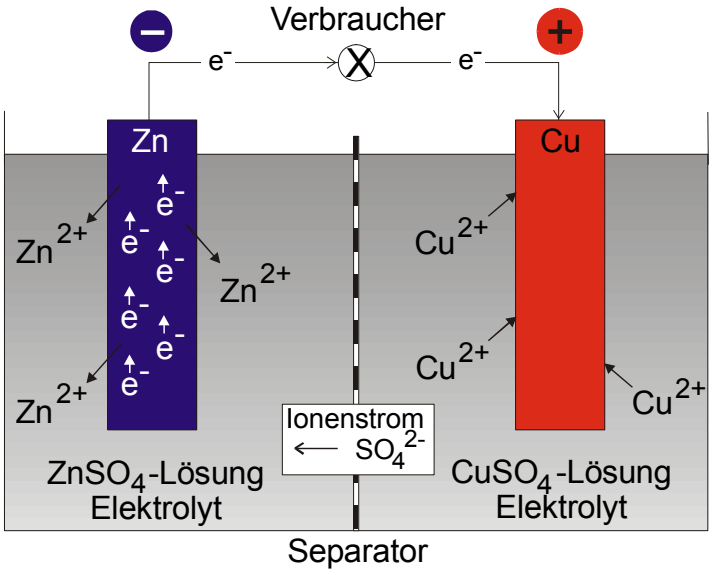
Im Gegensatz zu Primärzellen sind bei wiederaufladbaren Zellen die elektrochemischen Entladereaktionen weitgehend reversibel, so dass eine mehrfache Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und zurück erfolgen kann. Während dieser Entlade-/ Ladezyklen finden an jeder Elektrode abwechselnd Oxidations- und Reduktionsprozesse statt, so dass man mit dem Gebrauch der Bezeichnungen „Anode” bzw. „Kathode”, die ja über die Begriffe Oxidation bzw. Reduktion definiert sind, vorsichtig sein muss. Mit der Benutzung der Begriffe „negative Elektrode“ bzw. „positive Elektrode“, bzw. „Negative“ und „Positive“ kann man dieses Problem umgehen, da das jeweilige Elektrodenpotential im normalen Lade-/Entladebetrieb immer negativer bzw. positiver als das der anderen Elektrode bleibt. Parallel dazu gibt es allerdings noch die Konvention, dass die Elektroden entsprechend ihrer Funktion bei der Entladung benannt werden, d.h. die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode.

Im Prinzip besteht eine Batterie aus dem Elektrolyten, dem Batteriegehäuse und natürlich den zwei Elektroden. Zusätzlich sind die Elektroden noch durch einen für Ionen durchlässigen, aber immer für Elektronen undurchlässigen Separator gegeneinander isoliert, um einen Kurzschluss durch internen Elektrodenkontakt zu vermeiden. Die so genannten „Aktivmassen” sind die eigentlichen Speicher der chemischen Energie in der Batterie. Durch ihren elektrochemischen Umsatz an den Elektroden wird die elektrische Energie bei der Entladung freigesetzt. Die Zahl der dabei freigesetzten oder aufgenommenen Elektronen pro

Masse- bzw. Volumeneinheit bestimmt die Speicherfähigkeit des aktiven Elektrodenmaterials und wird als spezifische Ladung (in Ah kg^{-1}) bzw. Ladungsdichte (in Ah L^{-1}) angegeben.

Negative Elektrode (Anode)
Oxidation von Zn
$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Positive Elektrode (Kathode)
Reduktion von Cu^{2+}
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$



Zellreaktion: $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Abb. 2: Entladereaktion einer galvanischen Zelle am Beispiel des Zink-Kupfer Elements (1836 von Daniell vorgestellt).

Die theoretischen Werte für die spezifische Energie (in Wh kg^{-1}) bzw. die Energiedichte (in Wh L^{-1}), welche den in einer elektrochemischen Zelle gespeicherten Energieinhalt bezeichnen, sind dann besonders groß, wenn zwei Elektrodenmaterialien mit großer spezifischer Ladung bzw. Ladungsdichte kombiniert werden und wenn die Redoxpotentiale der elektrochemischen Reaktionen von negativer und positiver Elektrode weit auseinander liegen, also die Zellspannung (in V) groß ist. Die praktisch realisierbaren Werte von spezifischer Energie und Energiedichte sind allerdings deutlich kleiner, da eine Batterie nicht nur aus den Aktivmassen besteht, sondern auch aus zusätzlichen inaktiven Bauteilen, die in das Gewicht und Volumen mit eingehen, z.B. Gehäuse, Separator oder stromableitende Gitter. Zusätzlich liegt auch der Wirkungsgrad von Akkumulatoren, der die oft eingeschränkte Nutzung der Aktivmassen und die durch Wärmeentwicklung verlorene elektrische Energie berücksichtigt, bei nur ca. 50 - 80 %. Als Faustregel gilt daher, dass etwa ein Fünftel bis ein Viertel der theoretischen Energiedichte/spezifischen Energie in einer technisch voll entwickelten Batterie realisiert werden kann. Letztlich ist neben den massen- und volumenbezogenen Größen noch die Kapazität (in Ah) von Bedeutung, welche die

entnehmbare Ladung einer Zelle bzw. Batterie bestimmter Größe angibt, wobei eine starke Abhängigkeit von den Entladebedingungen besteht.

Von entscheidender Bedeutung für die spezifische Leistung (in W kg^{-1}) bzw. Leistungsdichte (in W L^{-1}), d.h. die maximale Strombelastbarkeit der Batterie ist es, dass die elektrochemischen Reaktionen an beiden Elektroden schnell sind. Typischerweise beschränken die begrenzten Geschwindigkeiten von Elektronen- und Ionentransfer innerhalb der Elektrode und an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt die Leistung der Batterie. Auch der Ohm'sche Innenwiderstand von Elektroden und Elektrolyt gewinnt bei höherer Stromentnahme der Batterie an Bedeutung. Deshalb bestehen Batterieelektroden meistens aus einem Komposit von feinpartikulären Aktivteilchen (z.B. Pulver oder Fasern), die - mittels eines Binders - so verbunden werden, dass sowohl eine möglichst einheitliche Nutzung des Aktivmaterials als auch große Reaktionsflächen zum Elektrolyten gegeben sind. Oberfläche, Porosität und Benetzungsverhalten mit dem Elektrolyten spielen deshalb eine zentrale Rolle bei der Wahl der Aktivmassen und der unterstützenden Komponenten sowie beim Herstellungsprozess der Elektroden. Andererseits darf nicht übersehen werden, dass große Oberflächen und Porositäten auch immer mit einem Mehreinsatz von inaktiven Materialien wie Separatoren oder stromableitenden Gittern verbunden sind, was die Energiedichte erniedrigt.

Je nach Anwendung, Langzeit- oder Hochstrom-Betrieb, muss deshalb bei der Konstruktion der Elektroden ein Kompromiss hinsichtlich Leistungs- und Energiedichte gesucht werden. Letztlich ist auch zu berücksichtigen, dass mit der Oberfläche auch die Reaktivität des Elektrodenmaterials zunimmt, was sich negativ auf die Sicherheit auswirken kann und auch das Ausmaß unerwünschter, oberflächenabhängiger Nebenreaktionen verstärkt.

Da bei einer wiederaufladbaren Batterie die gesamte zur Verfügung stehende Energie in Form der Aktivmassen gleich bei der Fertigung in die Zellen eingebaut wird, d.h. im Gegensatz zur Brennstoffzelle während des Betriebes üblicherweise nicht ergänzt wird, ist es sehr wichtig, dass die ablaufenden Reaktionen über Hunderte von Lade-/Entladezyklen hochreversibel bleiben. Ist in der präparativen Chemie eine Produktausbeute von $\geq$ 90 % durchaus zufriedenstellend, ist es katastrophal für den Langzeitbetrieb der Zelle, wenn 10 % des Elektrodenmaterials z.B. durch Passivierung oder aufgrund des Verlusts des elektronischen Kontaktes während eines Lade-/ Entladezyklus irreversibel verloren gehen. Selbst bei einer Effizienz von 99 % pro Zyklus beträgt die für die Entladung zur Verfügung stehende Energie nach 100 Zyklen dann nur noch ca. 37 % des Anfangswertes (nach 500 Zyklen sogar weniger als 1 % !).

Neben hoher Energie, Leistung und Reversibilität sollte eine „ideale" wiederaufladbare Batterie einer erheblichen Anzahl von anderen Kriterien genügen. Diese schließen Attribute wie preiswert, umweltverträglich, zuverlässig, sicher usw. mit ein. Dennoch gibt es den idealen, überall einsetzbaren Akkumulator (noch) nicht. Vielmehr machen es die

unterschiedlichen Anforderungen, welche die Art der Anwendung und die Umgebungsbedingungen an einen Akkumulator stellen, notwendig, verschiedene Batterie-Typen und -Konstruktionen anzubieten.

3 Batterien mit metallischem Lithium

3.1 Lithium als negative Aktivmasse

Ein Vergleich von negativen Aktivmassen in Batterien (Tab. 1) macht deutlich, dass der wesentliche Vorzug der Verwendung von Lithium auf der niedrigen Äquivalentmasse und der damit verbundenen hohen spezifischen Ladung, als auch auf dem stark negativen Standard-Elektrodenpotential beruht.

Tabelle 1. Vergleich von negativen Aktivmaterialien:

Aktivmaterial	Gewicht / g mol^{-1}	Ladungs-äquivalent	Äquivalent-masse / g mol^{-1} F^{-1} [b]	Spezifische Ladung / Ah kg^{-1}	Elektroden-potential / V [c]	Batterie (Beispiel)
Pb	207,20 [a]	2	103,60	259	-0,13	Pb-PbO_2
Cd	112,42 [a]	2	56,21	477	-0,40	Ni-Cd
$LaNi_5H_6$ (MH [d])	438,40 [a]	6	73,07	366,7	±0,00	Ni-MH
Zn	65,38 [a]	2	32,69	820	-0,76	Zn-MnO_2
Li	6,94 [a]	1	6,94	3862	-3,05	Li-MnO_2
Na	22,94 [a]	1	22,99	1168	-2,71	Na-$NiCl_2$

[a] Daten beziehen sich auf das geladene Aktivmaterial. Eventuelle aktive Elektrolytmassen, z.B. H_2SO_4 im Bleiakku oder H_2O im Ni-Cd-Akku, sowie alle inaktiven Massen sind nicht berücksichtigt. [b] F = Faradaykonstante ≡ 96485 As mol^{-1} (As = Amperesekunde). [c] im Gleichgewicht, unter Standardbedingungen, gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode. [d] Metallhydrid.

Ein weiterer fundamentaler Vorteil gegenüber den anderen leichten Metallen mit niedrigem Redoxpotential ist die kinetische Stabilität des Lithiums in vielen aprotischen organischen (und einigen anorganischen) Elektrolyten. Lithiummetall ist zwar in diesen nichtwässrigen Batterie-Elektrolyten thermodynamisch instabil. In geeigneten Elektrolyten bildet sich jedoch eine elektronisch isolierende Deckschicht („Film“) aus Elektrolytzersetzungsprodukten, die im Idealfall nur noch für die extrem kleinen Li^+-Ionen permeabel ist, aber einen weiteren Zutritt der korrodierenden Elektrolytlösung unterbindet, also als „Lithium-Ionen-Sieb“ fungiert. Da

sich dieser Film als „Zwischenphase“ an der Grenzfläche von Elektrolyt und Elektrode wie ein Festelektrolyt für Lithiumkationen verhält, wird er als „Solid Electrolyte Interphase, SEI“ bezeichnet. Der Deckschichtaufbau ist als Korrosionsreaktion mit irreversiblen Lithium- und Elektrolytverlusten verbunden, andererseits ermöglicht dieser Film überhaupt erst den Einsatz des Lithiums als Aktivmasse in Batterien. Wegen dieser besonderen Bedeutung waren/sind die Bildungsreaktionen und die Zusammensetzung des Schutzfilms der Gegenstand vieler Untersuchungen. Im Fall der bislang hauptsächlich verwendeten organischen Elektrolyte herrscht inzwischen generelle Übereinstimmung, dass die Filme je nach Elektrolytzusammensetzung aus organischen (polymeren und oligomeren) und anorganischen Zersetzungsprodukten (z.B. Li_2CO_3 oder LiF) bestehen (Abb. 3).

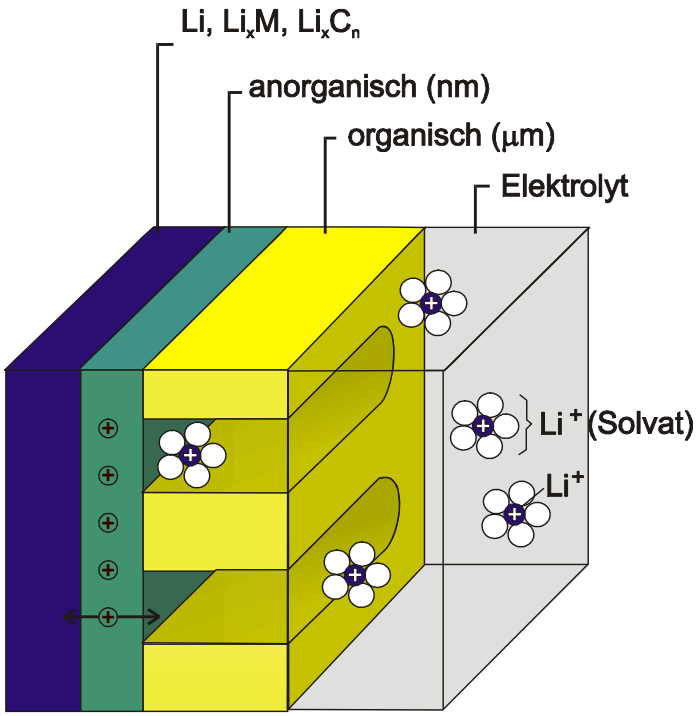


Abb. 3: Schematische Darstellung des SEI auf Lithium in organischen Elektrolyten. Ein ähnlich zusammengesetzter Film kann auch bei Li^+-Einlagerungsverbindungen wie Lithiumlegierungen (Li_xM) und Lithium/Kohlenstoff-Einlagerungsverbindungen (Li_xC_n) beobachtet werden.

Die reaktionsfreudigeren höheren Homologen der Alkalimetalle wie das Natrium scheiden in Kombination mit organischen Flüssigelektrolyten aus, da die gebildeten Elektrolytzersetzungsprodukte keine korrosionsstabilen Schutzfilme ausbilden. Auch leichte Metalle der II. und III. Hauptgruppe mit stark negativem Elektrodenpotential, z.B. Mg oder Al, sind wenig geeignet, da das Metall aufgrund eines unzureichenden Ionentransportes im Film praktisch vollständig passiviert. Demgegenüber bleibt die Deckschicht auf Li auch nach jahrelanger Lagerzeit für Li^+-Ionen durchlässig. Für die Batteriechemie ist es ein Glücksfall,

dass gerade die Aktivmasse mit der größten spezifischen Ladung und dem negativsten Standard-Elektrodenpotential diese einzigartigen Filmbildungseigenschaften besitzt.
Die gute Li^+-Kationen-Leitfähigkeit des Films ermöglicht eine Lithiumabscheidung aus geeigneten organischen Elektrolyten. Diese Reaktion lässt sich aber nur unvollkommen für eine wiederaufladbare Lithiummetall-Zelle nutzen. Da die Deckschichten dem Li^+-Ionen-Transport einen Widerstand entgegensetzen, findet die Lithiumabscheidung bevorzugt (also mit stark erhöhten Stromdichten) in Regionen mit weniger ausgeprägten Deckschichten statt, und es kommt zur Bildung von nadelförmigem, sogenanntem „dendritischen" Lithium. Durch teilweisen mechanischen Abbruch oder elektrische Isolation – letzteres entspricht einer „Abkapselung" eines Teils des Dendriten durch das Eindringen von Deckschichten in das Volumen des Dendritenkörpers - stehen die Lithiumdendriten für eine Wiederauflösung bei der Entladung nicht vollständig zur Verfügung. Üblicherweise lässt sich nur eine maximale Ladungseffizienz von 99 % erreichen. Zusätzlich sind die mit der fortlaufenden Abscheidung und Wiederauflösung sich dauernd verändernden Elektrodenoberflächen des metallischen Lithiums nur um den Preis fortwährender Filmbildung zu schützen. Dabei werden durch die Irreversibilität der Filmbildungsreaktion nichtleitende Produkte der Elektrolytzersetzung und der Lithiumkorrosion angehäuft, d.h. beträchtliche Mengen an Lithium und Elektrolyt gehen irreversibel verloren.
Um trotz der verringerten Ladeeffizienz eine vernünftige Zyklenlebensdauer in einer wiederaufladbaren Zelle zu erzielen, sind entsprechende Elektrolyt- und Lithiumüberschüsse notwendig, typischerweise z.B. ein vierfacher Lithiumüberschuss. Dennoch: auch mit dem zusätzlichen Ballast an Lithium und Elektrolyt in der Zelle ist die praktische spezifische Energie mit ca. 120 - 150 Wh kg^{-1} immer noch sehr attraktiv für eine Anwendung als Hochenergie-Akkumulator. Die schon in den 70er Jahren einsetzenden vielfältigen Bemühungen, Lithiumzellen wiederaufladbar zu machen, z.B. in Li-TiS_2-, Li-MoS_2- oder Li-MnO_2- Zellen, sind allerdings nur bedingt erfolgreich gewesen. Die Gründe dafür liegen weniger in der „Funktionstüchtigkeit" als in der mangelnden Sicherheit der Lithiummetall-Elektrode. Die während der Zyklisierung gebildeten Dendriten sind im Gegensatz zur anfänglich eingebauten kompakten Lithiumfolie außerordentlich feinteilig und weisen somit eine große chemisch reaktive Oberfläche auf. Bei (lokaler) Überhitzung der Zelle, z.B. durch ein „Durchwachsen" der Dendriten zur positiven Elektrode (Kurzschluss!), kann der Schmelzpunkt von metallischem Lithium (ca. 180 °C) leicht überschritten werden. Geschmolzenes Lithium ist enorm reaktiv, da beim Schmelzen die oben beschriebenen dünnen Deckschichten aufbrechen. Es entsteht ein direkter Kontakt zum organischen, meist leicht entflammbaren Elektrolyten, womit ein explosionsartiges „Durchgehen" („thermal runaway") der Zelle nicht mehr ausgeschlossen ist. Auch verschiedene Sicherheitsvorkehrungen, z.B. das Einbringen eines speziellen mikroporösen Separators, welcher (a) ein Durchwachsen der Dendriten stark behindert und (b) bei Überhitzung der

Zelle schmilzt und die Mikroporen schließt („shutdown“-Separator), d.h. einen weiteren elektronischen und ionischen Kontakt zwischen den Elektroden unterbindet, haben nur teilweise die Sicherheitsbedenken ausräumen können. Bis heute haben deshalb wiederaufladbare Zellen mit metallischer Lithiumelektrode nur sehr eingeschränkt Verwendung gefunden.

3.2 Lithium-Primärzellen (Li-MnO_2)

Die Entwicklung von Lithium-Batterien mit Lithium-Metall-Anoden und nichtwässrigen Elektrolyten begann in den 60er Jahren. Primäre (nicht zur Wiederaufladung vorgesehene) Lithium-Batterien wurden zunächst in der Raumfahrt und für militärischen Anwendungen eingesetzt. Aufgrund ihrer geringen Selbstentladung finden primäre Lithium-Zellen auch heute noch in Herzschrittmachern, Uhren und Photoapparaten Anwendung (Abb. 4).

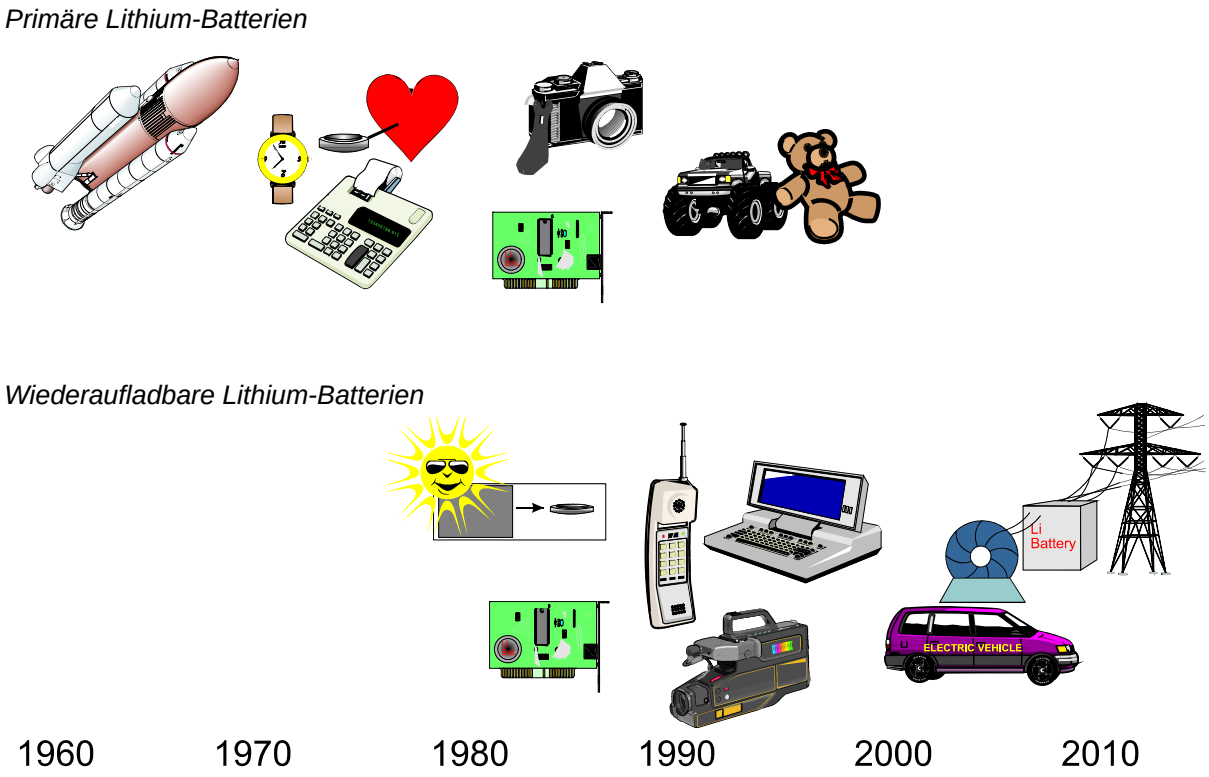


Abb. 4: Anwendung von Lithium-Batterien.

Gegenüber wässrigen („herkömmlichen“) Batteriesystemen besitzen primäre Lithium-Batterien mehrere Vorteile:

- hohe Zellspannung
- hohe spezifische Energie und Energiedichte
- harte Entladecharakteristik
- weiter Temperaturbereich (insbesondere gutes Tieftemperaturverhalten)
- geringe Selbstentladung (bis >10 Jahre Lagerfähigkeit)

Die Zellspannung von Lithium-Batterien beträgt je nach verwendetem Kathodenmaterial bis zu ~4 V gegenüber ~1.2 – 1.5 V bei den herkömmlichen Batteriesystemen. Die Energiegehalte sind mit typischen Werten von 300 - 400 Wh kg^{-1} bzw. 800 Wh L^{-1} wesentlich größer, als jene von wässrigen Systemen. Der Temperaturbereich für die Anwendung von Lithium-Batterien erstreckt sich von - 40 °C bis +70 °C, was ein breites Anwendungsspektrum ermöglicht. Nicht wiederaufladbare Lithium-Batterien sind mit Kapazitäten von 5 mAh bis zu 20 kAh verfügbar.
Für Lithium-Zellen können aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums nur nichtwässrige Elektrolyte verwendet werden. Üblicherweise kommen organische Lösungsmittel (z.B. Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Acetonitril, γ-Butyrolacton), anorganische Lösungsmittel (z.B. Thionylchlorid), aber auch Festelektrolyte, Polymerelektrolyte oder Salzschmelzen zur Anwendung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden gutlösliche Leitsalze, wie $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ oder $LiN(SO_2CF_3)_2$ verwendet.
Lithium-Batterien mit Festelektrolyt zeichnen sich durch ihre besonders lange Lagerzeit aus, welche bis zu 20 Jahre betragen kann. Allerdings können nur sehr geringe Ströme in der Größenordnung von einigen Mikroampere entnommen werden, was allerdings für die Anwendung als Herzschrittmacher-Batterie ausreicht.
Da metallisches Lithium in der Lage ist, nahezu jedes andere Material zu reduzieren, gibt es eine Reihe von organischen und anorganischen Materialien welche als Kathoden in Lithium-Batterien eingesetzt werden (z.B. Schwefeldioxid, Thionylchlorid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Mangandioxid oder Silberchlorid). Die kommerziell verbreitetste Primär-Lithiumbatterie ist die Li-MnO_2-Zelle. Eine Knopfzelle, wie sie auch im Praktikum verwendet wird, ist in Abb. 5 gezeigt.

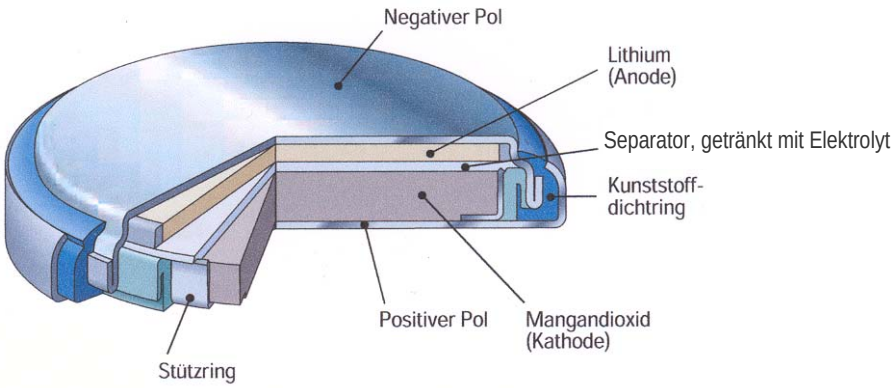


Abb. 5: Aufbau einer Li-MnO_2-Knopfzelle: Negative Elektrode (Anode): Lithiummetall, Positive Elektrode (Kathode): MnO_2 (Pulver, gebunden, + leitfähiges Kohlenstoffadditiv).

Elektrodenreaktionen:

$$\text{Anode:} \quad Li \rightarrow Li^+ + e^-$$

$$\text{Kathode:} \quad Mn^{IV}O_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMn^{III}O_2$$

Letztere Reaktion entspricht einer Einlagerung von Li^+-Kationen in ein Wirtsgitter. Das entstehende $LiMnO_2$ wird oft auch als Einlagerungs-, Insertions- oder Intercalationsverbindung bezeichnet (mehr dazu in Kapitel 4.1).

4 Lithium-Ionen-Batterien

4.1 Li^+-Einlagerungsverbindungen als Elektrodenmaterialien

Der Begriff der Intercalation wird in unterschiedlicher und oft missverständlicher Weise gebraucht. Im weiteren Sinne des Wortes ist eine Intercalation die Einlagerung einer beweglichen Gastspezies in ein Wirtsgitter ohne Zerstörung des Bauprinzips der Wirtssubstanz. Die Wirtsgitter weisen dabei z. B. Schicht-, Röhren- oder Käfigstrukturen auf, in denen die Gäste in 1-, 2- oder 3-dimensionaler Anordnung (häufig unter Quellung) eingelagert werden können. Vielfach wird der Begriff "Intercalieren" (= "dazwischenschieben" nur für 2-dimensionale Wirte verwendet. Die Intercalation von Ionen (Anionen bzw. Kationen) ist mit einer Oxidation bzw. Reduktion des Wirtsgitters verbunden. Bei einer *elektrochemischen* Intercalation wird ein elektronisch leitender Wirt als Elektrode in einem Elektrolyten anodisch oder kathodisch polarisiert, wodurch Anionen bzw. Kationen (eventuell solvatisiert) aus dem Elektrolyten in das Wirtsgitter übertreten. Durch diese Elektronen-/Ionen-Transferreaktion entsteht ein Mischleiter mit meist besserer elektronischer Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial. Elektrochemische Intercalationsreaktionen sind in der Regel reversibel, und die Beweglichkeit der Gastionen ist insbesondere in Wirtsgittern mit Schichtstruktur hoch. Eine so erfolgte Intercalation schließt drei prinzipielle Schritte ein:

- Diffusion oder Migration von meist solvatisierten Ionen zur elektrochemischen Doppelschicht des Wirtsgitters,
- mögliche Desolvatation und nachfolgender Übergang der Ionen in freie Gitterplätze nahe der Oberflächenregion des Wirtes,
- Diffusion der Ionen in das Innere des Gitters.

Das Konzept der Intercalationselektroden für elektrochemische Stromquellen hat spätestens seit der rasanten Entwicklung der wiederaufladbaren Lithiumzellen wieder großes Interesse gefunden. Graphitintercalationskathoden sind seit den 70er Jahren für Anwendungen in organischen und wässrigen Elektrolytlösungen vielfach untersucht worden. Auch in anderen, schon lange Zeit bekannten galvanischen Elementen, z. B. dem Zn/MnO_2-Element und dem Bleiakkumulator, verläuft die Reduktion der kathodischen Oxide über die Einlagerung eines Protons (H^+) in MnO_2 bzw. PbO_2.

4.1.1 Negative Aktivmassen

Der wirkliche kommerzielle Durchbruch der wiederaufladbaren Lithiumbatterie wurde erst mit der Markteinführung einer Zelle erreicht, welche gänzlich auf metallisches Lithium verzichtete, die Lithium-Ionen-Zelle. Anstelle des metallischen Lithiums werden Li^+-Einlagerungsverbindungen wie lamellare Kohlenstoffe, Übergangsmetalloxide oder mit Lithium legierende Metalle als negative Aktivmassen eingesetzt, welche reversibel Li^+-Ionen aufnehmen oder abgeben können. Die positiven Li^+-Ionenladungen werden durch Elektronenaufnahme oder -abgabe des Wirtsmaterials neutralisiert. Im Vergleich zum metallischen Li liegen die theoretischen Werte für die spezifische Ladung bei der Verwendung eines inaktiven Wirtsmaterials meist beträchtlich tiefer (Abb. 6a).

Da die Lithium-Aktivität in den Einlagerungsverbindungen (häufig auch Insertions- oder Intercalationsverbindungen genannt) kleiner als die des metallischen Lithiums, also kleiner 1 ist, wird auch das Elektrodenpotential je nach Ladezustand zu weniger negativen Werten verschoben (siehe auch die Redoxskala in Abb. 10). In Li^+-Einlagerungsverbindungen liegen allerdings anstatt Lithiumatomen die sehr viel kleineren Li^+-Ionen vor. Deshalb kann die Packungsdichte von Lithium in seinen Legierungen (Li_xM) wie z. B. LiAl oder $Li_{22}Sn_5$ vergleichbar und gelegentlich sogar höher sein als in metallischem Lithium, so dass viele Lithiumlegierungen dem metallischen Lithium äquivalente Ladungsdichten besitzen.

Bei der Auslegung praktischer Zellen ist weiters auch zu berücksichtigen, dass eine negative Elektrode aus Lithiummetall wegen der maximalen Ladungseffizienz von nur ~99 % um einige 100 % überdimensioniert sein muss, um größere Zyklenzahlen zu erreichen (Abb. 6a). Unter diesen Aspekten können letztlich die praktischen Energiedichten von Akkumulatoren mit Lithiummetall-Elektrode deutlich geringer sein als die von Zellen mit einer Li^+-Einlagerungsverbindung.

Die Lithiumlegierungen, die aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte gegenüber anderen Li^+-Einlagerungsverbindungen für einen Einsatz als Negative bevorzugt wären, leiden jedoch unter beträchtlichen Struktur- und Volumenänderungen (100 – 300 %), welche bei Einlagerung großer Lithiummengen auftreten. Infolge der entsprechenden mechanischen Beanspruchung weisen sie deshalb nur eine geringe Zyklenstabilität auf. Bei der Li^+-Einlagerung in graphitische Kohlenstoffe wird hingegen typischerweise nur maximal 1 Li je 6 C-Atome in vorgegebenen Schichtlücken des Wirtsgitters untergebracht, was nur geringe Struktur- und Volumenänderungen (~10 %) zur Folge hat. Unter den möglichen negativen Einlagerungsmaterialien verfügen die Lithium/Graphit-Einlagerungsverbindungen (LiC_6) damit über eine hervorragende Form- und Zyklenstabilität (≥ 1000 Zyklen).

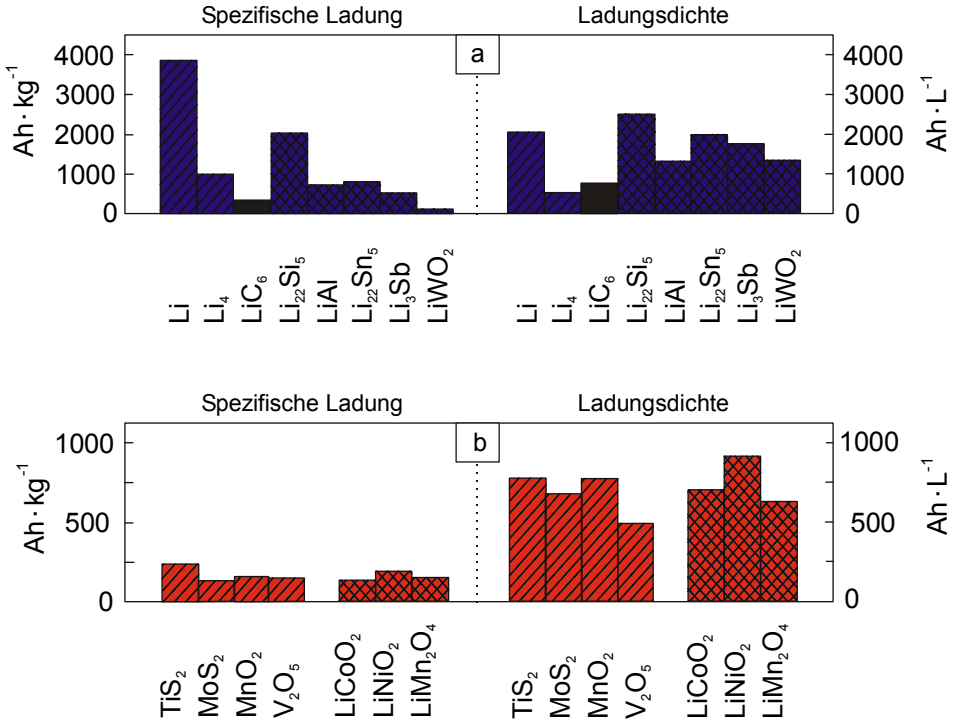


Abb. 6: Spezifische Ladungen und Ladungsdichten von Aktivmassen für Lithium-Zellen. (a) Negative Massen: Die Werte für Li^+-Einlagerungsverbindungen beziehen sich zum besseren Vergleich mit Li-Metall auf den lithiumhaltigen Wirt. Die praktisch erreichbaren Werte sind je nach Aktivmasse und Elektrodenfertigung geringer. Li_4 bezeichnet einen vierfachen Überschuss an Li-Metall, der für eine ausreichende Zyklenzahl in einem Akkumulator eingesetzt werden muss. (b) Positive Massen: Die Werte berücksichtigen die eingeschränkte Reversibilität einiger Verbindungen.

4.1.1.1 Graphitintercalationsverbindungen

Einige generelle Überlegungen zur elektrochemischen Intercalation sollen am Beispiel Graphitintercalationsverbindungen (GIV, engl.: GIC, graphite intercalation compound) deutlich gemacht werden.

Graphit ist die bei Raumtemperatur stabile Modifikation des Kohlenstoffs und kristallisiert in einem Schichtgitter, wobei sp^2-hybridisierte C-Atome ein planares Netzwerk mit hexagonaler Symmetrie ausbilden. Die verbleibenden p_z-Elektronen sind völlig delokalisiert mit maximaler Ladungsdichte unter- und oberhalb der planaren Graphenebenen. Der 3-dimensionale Aufbau entsteht durch Wechselwirkung der π-Systeme untereinander (van-der-Waals-Bindung). Die zwei in der Natur vorkommenden Graphitmodifikationen unterscheiden sich nur in der Stapelfolge der Graphenebenen. Abb. 7 zeigt die hexagonale Struktur des Graphits mit AB-Stapelfolge. Die bei Raumtemperatur weniger stabile – und in natürlichem Graphit nur gering vorkommende – rhomboedrische Modifikation hat ABC-Stapelung.

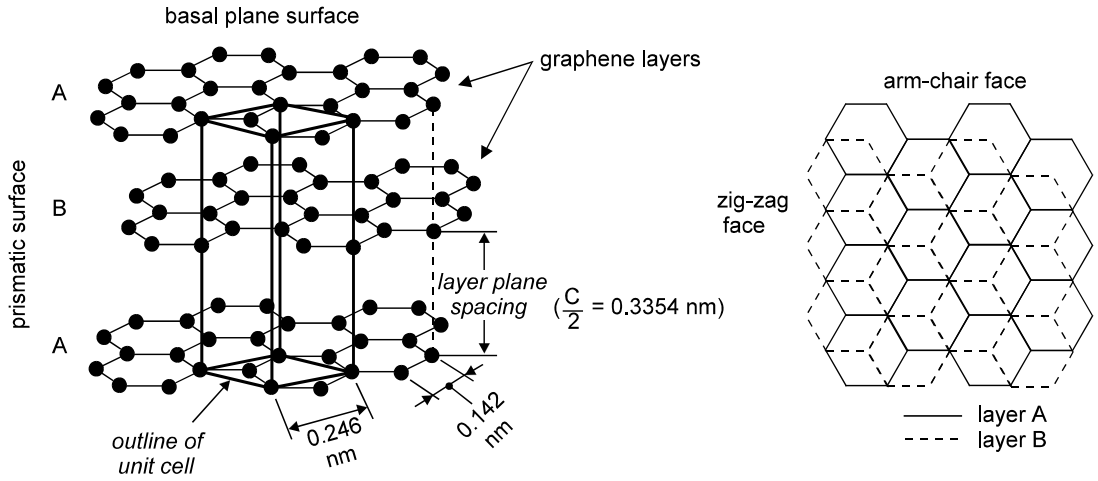


Abb. 7: Ausschnitt aus dem hexagonalen Graphitgitter: a) Folge von 3 Schichten, b) Anordnung von zwei aufeinanderfolgenden Schichten in der Aufsicht.

Bei einer elektrochemischen Intercalation in Graphit schieben sich die Gast-Ionen in die van-der-Waals-Lücken zwischen den Kohlenstoffschichten und erweitern den Schichtabstand. Die jeweiligen Gegenladungen werden vom Kohlenstoffgitter aufgenommen. Die elektronische Leitfähigkeit steigt dadurch dramatisch an und führt zu einem metallischen Verhalten der GIV's, die als „Synthetische Metalle“ angesehen werden können.
Ein auffälliges Verhalten des Graphits als Wirt ist sein redoxamphoterer Charakter, da sowohl Elektronendonatoren als auch Elektronenakzeptoren aufgenommen werden können:

$$C_n + M^+ + e^- \underset{\text{kathodische Reduktion}}{\rightleftharpoons} M^+C_n^-$$

$$C_n + X^- \underset{\text{anodische Oxidation}}{\rightleftharpoons} C_n^+X^- + e^-$$

Voraussetzung für diesen Reaktionsverlauf ist, dass die Wirtsgittermatrix C_n nicht nur sterisch, sondern auch elektronisch die Aufnahme von Gast-Ionen ermöglichen kann, d. h. über eine entsprechende Struktur der Energiebänder verfügt. Da die für die Elektronenaufnahme bzw. -abgabe verfügbaren Bänder recht hoch bzw. tief liegen, haben Phasen $M^+C_n^-$ bzw. $C_n^+X^-$ stark reduzierenden bzw. oxidierenden Charakter. Folglich sind sie nur mit reduktionsstabilen Kationen M^+ (z. B. Tetraalkylammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen) bzw. oxidationsstabilen Anionen X^- (z. B. Perchlorat-, Hydrogensulfat-, Tetrafluoro- und Hexafluoro-Anionen) zugänglich. Die elektrochemische Intercalation führt allerdings nur in Ausnahmefällen zu binären Phasen $M^+C_n^-$ bzw. $C_n^+X^-$. In der Regel entstehen ternäre GIV's $M^+(solv)_yC_n^-$ bzw. $C_n^+(solv)_yX^-$, weil das in der Elektrolytlösung solvatisierte Ion gemeinsam mit dem polaren Solvens aufgenommen wird.

Anzumerken ist, dass, obwohl die GIV's ionisch formuliert werden, die Ionizität, insbesondere bei den unsolvatisierten Verbindungen, kleiner 1 ist.
Selbstverständlich lassen sich alle aufgeführten Typen von Graphitintercalationsverbindungen nicht nur elektrochemisch, sondern auch auf chemischem Wege synthetisieren, allerdings bringt die elektrochemische Synthese viele Vorteile:

- die Präparate sind frei von Verunreinigungen durch das Reduktions- oder Oxidationsmittel,
- der Reduktions- bzw. Oxidationsgrad sowie die Reaktionsgeschwindigkeit kann eingestellt werden,
- über das elektrochemische Potential kann die Thermodynamik des Intercalationsvorganges beobachtet werden, während sich über die Korrelation Strom, Potential und Zeit -zumindest qualitativ- kinetische Effekte untersuchen lassen.

Bei der Intercalation in Graphit wird eine ausgeprägte "Stufenbildung" beobachtet, d. h. relativ dicht mit Gästen besetzte Schichtzwischenräume wechseln in regelmäßiger Folge mit unbesetzten ab. Dieses ist bedingt durch den Energieaufwand zum "Öffnen" einer Schichtlücke, der einer gleichmäßigen Verteilung, die z. B. aufgrund einer abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Gastionen zu erwarten wäre, entgegenwirkt. Jede GIV wird also neben Angabe der Stöchiometrie noch durch die dazugehörige Stufe s (s = I, II, III,...) festgelegt. Die Stufen s werden numeriert nach der Zahl der zwischen zwei Intercalatschichten verbleibenden Kohlenstoffschichten. Röntgenographisch lassen sich Stufen von s = I bis etwa s = VII sicher nachweisen, es sind jedoch schon höhere Stufen postuliert worden.
Die Lithium Intercalation in Graphit verläuft nach folgender Gleichung:

$$Li_xC_n \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftharpoons}} x\,Li^+ + x\,e^- + C_n$$

Maximal 1 Li pro 6 C-Atome lässt sich in hochgeordneten Graphit intercalieren, d. h. 'n' in LiC_n = 6 oder 'x' in Li_xC_6 = 1. Neben der Stufe s = I (LiC_6) (siehe

Abb. 8a,

Abb. 8b) konnten die binären Phasen mit s = VIII o. IV (im Moment nicht eindeutig geklärt), III, IIL, II charakterisiert werden. Die Stufen s = II (LiC_{12}) und s = IIL (LiC_{18}) unterscheiden sich in der Packungsdichte. Wie bei Stufe I konnte hier eine Stapelfolge AA des Graphits festgestellt werden (siehe

Abb. 8a), d. h. dass sich infolge der Intercalation von Li^+ die Graphenebenen des Graphits (AB-Stapelfolge) verschieben, während darüber bei den schlechter charakterisierten höheren Stufen keine Aussage gemacht werden kann.

Für die Darstellung und Untersuchung von Intercalationsvorgängen haben sich zwei Grundmethoden als nützlich erwiesen, nämlich die kathodische oder anodische bei galvanostatischer (konstanter Strom) bzw. potentiodynamischer Reaktionsführung (zeitabhängige Potentialänderung durch „linear sweep voltammetry"), wobei die resultierenden Potentialänderungen bzw. Ströme kontinuierlich aufgezeichnet werden. soll am Beispiel der Lithium-Intercalation in Graphit im Folgenden gezeigt werden. In

Abb. 8c sind eine schematische galvanostatische Intercalationskennlinie (links) und eine Strom-/Spannungskurve (rechts) abgebildet.

Abb. 8d zeigt eine experimentelle Messung für die *elektrochemische* Li^+-Einlagerung bzw. -Auslagerung in Graphit bei galvanostatischer Reaktionsführung.

Die Potentialplateaus in

Abb. 8c (links) entsprechen jeweils zweiphasigen Bereichen (Gemischen zweier benachbarter Stufen), während die reinen Stufen unter den vorausgesetzten strengen Stöchiometrien ein infinitesimaler Grenzfall sind. Den Potentialplateaus entsprechen Strompeaks bei der potentiostatischen Kontrolle (

Abb. 8c rechts), während beim Überstreichen der zwischen den Peaks liegenden Potentialbereiche kein Strom fließt. Unter der Voraussetzung vollständiger Stromausbeute ist eine Phasenanalyse sowie die Bestimmung des stöchiometrischen Faktors 'n' in der GIV möglich. Durch eine Umkehr des Stroms oder der Potentialdurchlaufrichtung (Cyclovoltammetrie) erfolgt Deintercalation. Im Realfall (

Abb. 8d) ist eine scharfe Trennung zwischen zwei Stufengemischen durch einen Einphasenbereich nicht zu beobachten. Die Packungsdichte und damit die Konzentration der Ionen in den Schichtzwischenräumen ist innerhalb gewisser Grenzen variabel, es entsteht eine Phasenbreite. Außerdem führen kinetische Effekte bei höheren Strombelastungen zu sich neigenden Potentialplateaus in der Intercalationskennlinie. Dieses Verhalten äußert sich durch eine Verwischung der starren Potentialgrenze Reinphase/Phasengemisch.

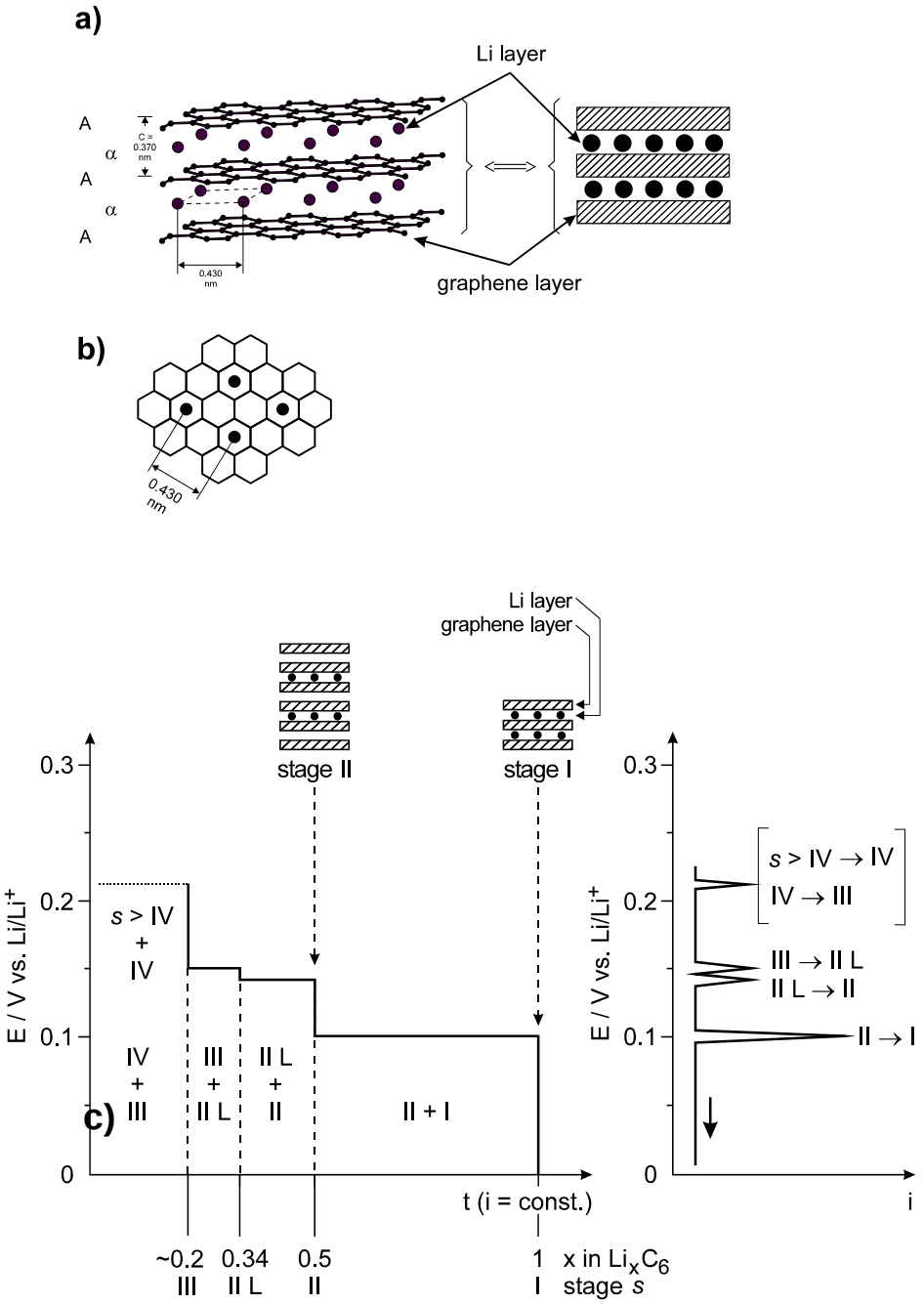

a)
Li layer
graphene layer
A
α
A
α
A
c = 0.370 nm
0.430 nm
b)
0.430 nm
c)
Li layer
graphene layer
stage II
stage I
E / V vs. Li/Li+
0.3
0.2
0.1
0
s > IV + IV
IV + III
III + II L
II L + II
II + I
t (i = const.)
~0.2 III
0.34 II L
0.5 II
1 I
x in LixC6
stage s
s > IV → IV
IV → III
III → II L
II L → II
II → I
i

Abb. 8: Elektrochemische Intercalation von Li^+ in Graphit mit Stufenbildung: a) Struktur von LiC_6, b) Struktur von LiC_6 in der Ebene, c) links: konstruierte E/Ladungsumsatz-Kurve (i = const.) für die galvanostatische Reaktionsführung, darüber schematische Stufendarstellung, rechts: konstruierte I/E-Kurve ($\Delta E/\Delta t$ = const.) für die potentiostatische Kontrolle.

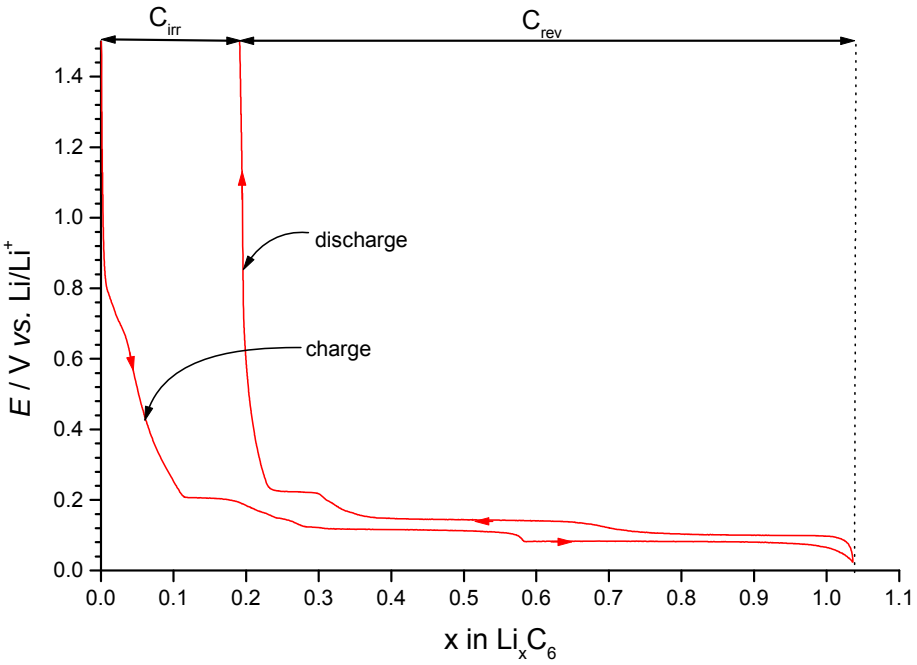


Abb. 8 d: Experimentell ermittelte Lade-/Entladekurven von Graphit in 1 M $LiClO_4$ / Ethylencarbonat : Dimethylcarbonat (1:1). C_{irr} ist die irreversible Kapazität, C_{rev} ist die reversible Kapazität (siehe Kapitel 4.1.1.3).

4.1.1.2 Solvatisierte Lithium-Intercalation in Graphit

Die Problematik der *elektrochemischen* Intercalation von Alkalimetallkationen A^+ in mehr oder weniger kristalline graphitische Materialien besteht darin, dass in organischen Elektrolyten, die auf Donorlösungsmitteln basieren, häufig eine ternäre solvatisierte Intercalationsverbindung $A(solv)_yC_n$ erhalten wird. Für den Fall $A^+ = Li^+$ heißt das, dass ternäre solvatisierte Li-Intercalationsverbindungen $Li_x(solv)_yC_n$ gebildet werden, mit der Folge einer drastischen Schichtaufweitung und Volumenzunahme (typische Werte: 150 - 200 %, siehe Abb. 9).

Diese solvatisierten Intercalate sind bei niedrigem Lithiumgehalt, also zu Beginn der Einlagerung, thermodynamisch bevorzugt, wenn die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den eingelagerten Lithiumionen und dem negativ polarisierten Kohlenstoffwirt schwach ist und außerdem noch genügend Platz vorhanden ist, um große Solvensmoleküle aufzunehmen (kritischer Wert von 'n' in $LiC_n \approx 18$).

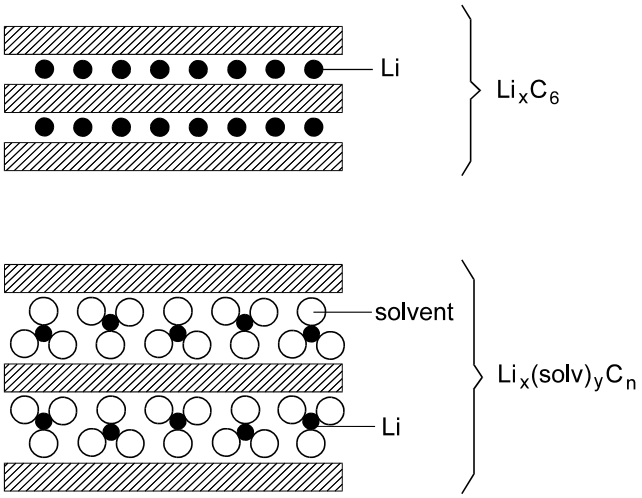


Abb. 9: Schematische Darstellung von unsolvatisierten (z. B. LiC_6) und solvatisierten (z. B. $Li_x(solv)_yC_{18}$) Lithium / Graphit-Intercalationsverbindungen.

4.1.1.3 Deckschichtbildung auf LiC_n in organischen Elektrolytlösungen

Lithium/Kohlenstoff-Einlagerungsverbindungen LiC_n sind ebenso wie metallisches Lithium oder die lithiumreichen Li-Legierungen in flüssigen oder polymeren organischen Batterieelektrolyten thermodynamisch instabil. Allerdings werden bei der Reaktion mit einem geeigneten Elektrolyten in der Regel elektronisch isolierende Deckschichten aus Elektrolytzersetzungsprodukten gebildet, die – idealerweise – für die extrem kleinen Li^+-Ionen permeabel sind, jedoch einen Zutritt der korrodierenden Elektrolytlösung unterbinden („Siebeffekt“). Inzwischen ist es allgemein anerkannt, dass Deckschichten, die in organischen Elektrolyten gebildet werden, aus organischen (poly- bzw. oligomeren) und anorganischen Zersetzungsprodukten bestehen (siehe Abb. 3), wobei hauptsächlich die gebildeten anorganischen Deckschichtanteile die kinetische Beständigkeit gegenüber weiterer Korrosion gewährleisten. „Weiche“ polymere Deckschichten können dagegen Lösungsmittelmoleküle nicht nachhaltig von der Elektrodenoberfläche fernhalten.

Während die Deckschichten sich im Fall des Lithiums beim Kontakt von Metall und spontan ausbilden, erfolgt die Deckschichtbildung bei den LiC_n-Negativen in situ vor beim ersten Ladevorgang. Weil bei dieser Reaktion irreversibel Lithium und Solvens verbraucht wird, bezeichnet man die dafür benötigte Ladung häufig als „irreversible Kapazität" (C_{irr})[2] (vgl.

[2] Es werden auch andere irreversible Verluste, z. B. an „Fehlstellen“ im Kohlenstoffmaterial, diskutiert, die zur „irreversiblen Kapazität“ beitragen können.

Abb. 8d). Da Zellen mit LiC_n-Elektroden im entladenen, d. h. unlithiierten Zustand des Kohlenstoffs montiert werden, und das für die Ladung erforderliche Lithium somit dem Kathodenmaterial (Li_wMO_z) entnommen werden muss, sind irreversible Verluste besonders schwerwiegend. Die Deckschichtbildung ist außerdem eng mit der Selbstentladungsrate der LiC_n-Elektroden verknüpft. Insbesondere während der ersten Lade-/Entladezyklen, also vor der vollständigen Ausbildung der Li^+-permeablen Schutzschichten, geht ein relativ großer Teil der Ladung – bis zu einem Drittel der Nennkapazität – teilweise irreversibel verloren. Ein für die reversible Kapazität der gesamten Ionentransferzelle günstiger Aufbau der Deckschicht sollte über geringe irreversible Verluste verlaufen, so dass die Deckschicht möglichst dünn und niederohmig ist.

4.1.2 Positive Aktivmassen

Kombiniert man eine Li^+-Einlagerungsverbindung mit einer zweiten zur Li^+-Aufnahme fähigen Wirtselektrode, erhält man eine Lithium-Ionen-Zelle. Beim Laden werden Li^+-Ionen und die entsprechenden Elektronen aus der positiven Elektrode in die negative Elektrode „gepumpt“. Beim Entladen fließen Elektronen und Ionen unter Energieabgabe wieder zurück. Das bedeutet: die Wirtselektroden - nicht die Lithium-Ionen - sind die redoxaktiven Komponenten in der Zelle. Dem Elektrolyten fällt im wesentlichen nur die Aufgabe des Li^+-Ionentransfers zwischen den Elektroden zu.

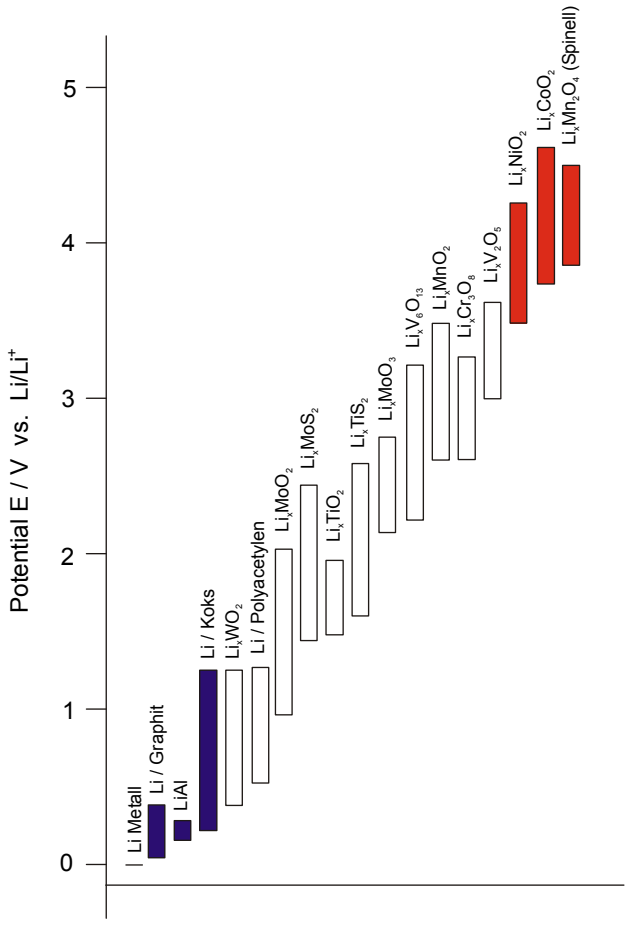


Abb. 10: Redoxskala von Aktivmassen für Lithium-Zellen. In Hinblick auf eine große

Zellspannung sind Materialien mit stark negativem (blau) bzw. positivem Redoxpotential (rot) bevorzugt.

Zur Konstruktion von Lithium-Ionen-Zellen sind im Prinzip mannigfaltige Kombinationen von Einlagerungselektroden möglich und viele davon wurden auch untersucht. Unter Berücksichtigung einer ausreichenden Formstabilität der Elektroden sowie von hohen Werten für Energiedichte, Zellspannung und Zyklenzahl und letztlich auch einem unkomplizierten Zusammenbau der Zelle aus zwei luft- und feuchtigkeitsbeständigen Verbindungen hat nur das System, welches aus einer Kohlenstoff-Negativen und einer positiven Elektrode vom Typ $LiMO_2$ (M = Co, Ni, Mn oder dotierte bzw. gemischte Oxide auf der Basis dieser Metalloxide) besteht, weite Verbreitung gefunden (Abb. 11).

Die positiven Aktivmassen $LiMO_2$ (M = Co, Ni, Mn), welche die Funktion der Lithiumquelle bei der Ladung übernehmen, verfügen über ein hohes Redoxpotential für die reversible Lithiumabgabe (Abb. 10) und können somit zusammen mit einer Graphit-Negativen eine hohe Zellspannung gewährleisten. Analog zum Graphit liegt auch bei den $LiMO_2$-Positiven oft eine Schichtstruktur vor (insbesondere beim $LiCoO_2$ und $LiNiO_2$), was in Abb. 11 angedeutet ist. Im Vergleich zu den negativen Aktivmassen (Abb. 6a) ist die spezifische Ladung der $LiMO_2$-Massen (Abb. 6b) deutlich geringer, da nur wenig mehr als 0,5 Li/M reversibel extrahiert werden können. Mit zunehmender Delithiierung im Laufe der Ladung der Zelle steigt zum einen das Oxidationsvermögen der Oxide, so dass oxidative Zersetzungsreaktionen mit dem Elektrolyten dominierend werden, welche auch die Funktion der Elektrode beeinträchtigen können. Zum anderen kann die Positive bei höheren Lithiumabgaben auch erhebliche irreversible strukturelle Schädigungen erleiden. Die praktischen spezifischen Ladungen der $LiMO_2$-Massen liegen deshalb üblicherweise zwischen $\sim$110 - 160 Ah kg^{-1} (bezogen auf das Gewicht des jeweils eingesetzten Oxids). Wird derzeit noch vorwiegend $LiCoO_2$ verwendet, geht der Trend aus ökologischen und ökonomischen Gründen hin zu den Manganoxiden.

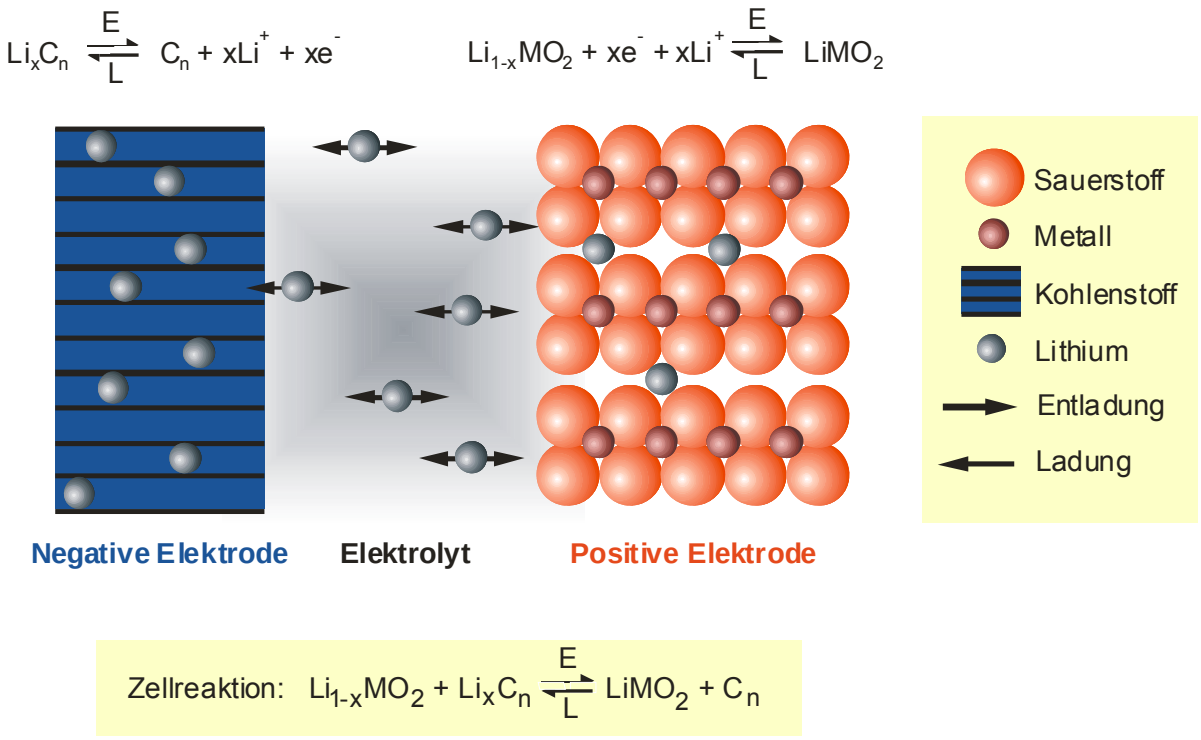


Abb. 11: Prinzip der Entlade- und Ladereaktionen in Lithium-Ionen-Zellen.

Auch bei der Kathode müssen ähnliche, aber im Vergleich zur Anode typischerweise geringere Verluste im ersten Zyklus bei der Konstruktion der Lithium-Ionen-Zellen miteinkalkuliert werden. Abb. 12 zeigt die ersten beiden Entladezyklen einer $LiCoO_2$-Kathode in einem Elektrolyten auf der Basis von EC/DMC (1:1) mit $LiPF_6$ als Leitsalz. Das Auftreten von Plateaus in der Lade-/ Entladekurve kann analog zum Graphit (s.o.) diskutiert werden.

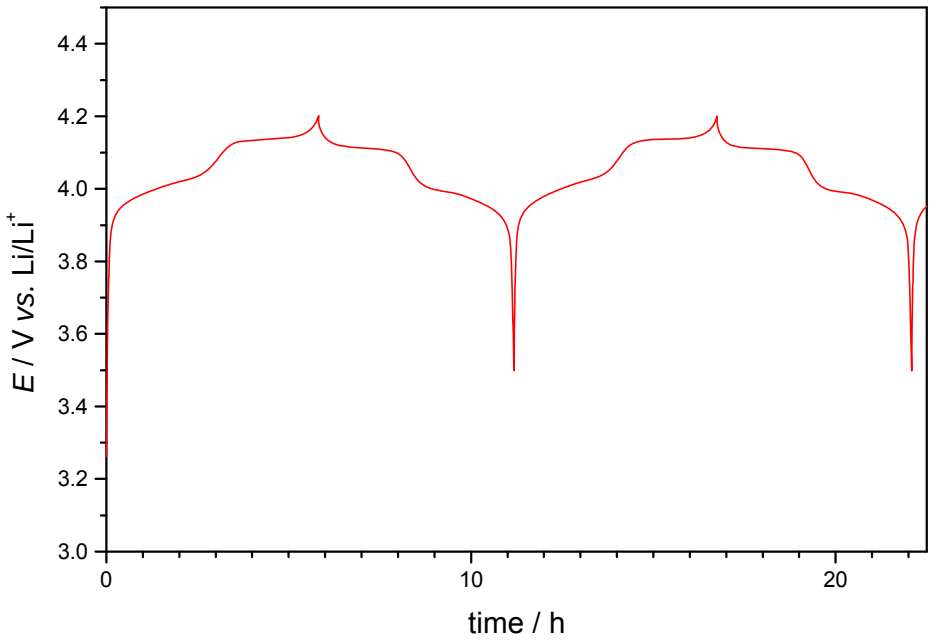


Abb. 12: Experimentell ermittelte Lade-/Entladekurven von $LiMn_2O_4$ in 1 M $LiClO_4$ / Propylencarbonat. Bei der Ladung (Li^+-Auslagerung) werden Potentiale von > 4 V erreicht. Dadurch wird im ersten Zyklus der organische Elektrolyt teilweise oxidiert und somit liegt auch Lade-/Enlade-Effizienz bei: 94%. Im Folgezyklus erreicht die Lade-/Enladeeffizienz aufgrund der Bildung von schützenden Zwischenphasen, welche die Elektrolytoxidation unterdrücken, einen Wert von: 98%

4.2 Nichtwässrige organische Elektrolytlösungen

Das elektrochemische Stabilitätsfenster, d.h. die Reduktions- und Oxidationsstabilität wässriger Elektrolytlösungen, ist relativ klein. Schon bei den herkömmlichen wässrigen Systemen, wie Ni-Cd oder Blei-Akku, kommt es bei der Ladung durch die Nebenreaktion „Wasserelektrolyse“ zur Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, und letztlich kann ein kritischer Druckanstieg nur über geeignete Maßnahmen wie Lade- und Entladereserven der Aktivmassen oder Gasauslaßventile im Batteriegehäuse verhindert werden. Bei primären Lithiummetall-Batterien und den Lithium-Ionen-Akkumulatoren kommen weitaus reaktivere Aktivmassen mit stark negativem und/oder stark positivem Elektrodenpotential zur Anwendung. Eine wechselseitige elektrochemische und chemische Stabilität von Elektrolyt und Elektrodenmaterialien ist hier nur über den Einsatz nichtwässriger aprotischer Elektrolyte zu erreichen. Als weiterer Vorteil der nichtwässrigen Elektrolyten ergibt sich, dass auch Anwendungen bei extrem tiefen Temperaturen, inklusive Temperaturen < -40 °C, möglich sind, die den wässrigen Lösungen aufgrund ihres begrenzten Flüssigbereichs verschlossen bleiben.

4.2.1 Physikalische Eigenschaften

Aprotische Lösungsmittel besitzen im Vergleich zu Wasser oft eine hohe Molmasse (pro Volumeneinheit steht eine geringere Zahl von Lösungsmittelmolekülen zur Verfügung) und weisen meist eine höhere Viskosität auf. Die Dielektrizitätskonstanten sind um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die für protische Lösungsmittel. Aus diesen Gründen ist man zur Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit auf die Zugabe eines Leitsalzes angewiesen.
Die Auswahl an anorganischen Salzen, welche in nichtwässrigen Lösungsmitteln ausreichend löslich sind, einen hohen Dissoziationsgrad mit hoher Ionenbeweglichkeit aufweisen und dabei die Viskosität nur minimal erhöhen, ist sehr beschränkt.
Die Löslichkeit hängt vom Anion des verwendeten Lithiumsalzes ab. Zur Steigerung der Leitfähigkeit müsste dem stark solvatisierten, d. h. großvolumigen, Kation ein entsprechend kleines Anion, z. B. Chlorid, zugefügt werden. Leider ist die Löslichkeit von derartigen Anionen aufgrund starker Gitterkräfte im Kristall (und ungenügender Solvatation) gering. Es kommt zu einer ungenügenden Löslichkeit oder zur Bildung von Ionenpaaren, welche die Leitfähigkeit herabsetzen. Deshalb werden große monovalente Anionen, wie z. B. ClO_4^-, verwendet. Diese haben eine relativ große Masse und produzieren dichte und viskose Lösungen, sind aber momentan die einzige Möglichkeit, auch in weniger polaren organischen Lösungsmitteln akzeptable Leitfähigkeiten zu erlangen. Eine sehr interessante Eigenschaft von Elektrolyten ist, dass die Leitfähigkeit bei zunehmender Leitsalzkonzentration durch ein Maximum geht. Das Maximum kann mit einem Anstieg der Viskosität erklärt werden, welche die Zunahme der Ladungsträger, welche die Leitfähigkeit erhöhen, kompensiert. Zusätzlich ist noch ein zweiter Faktor von Bedeutung, nämlich die Ion-Ion-Wechselwirkung. Starke Ion-Ion-Wechselwirkungen (z. B. Ionenpaarbildung) erniedrigen die Konzentration freier Ionen und damit die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems.
Das Problem, dass sich eine geringe Viskosität und eine gleichzeitig hohe Dielektrizitätskonstante bei *einem* Lösungsmittel meist ausschließen, führt zum Einsatz von Mischelektrolyten ("electrolyte blends"), die eine niederviskose Komponente ("low viscosity solvent", LVS) und eine polare Komponente ("high dielectric solvent", HDS) enthalten. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis lässt sich ein Leitfähigkeitsmaximum beobachten. Als Beispiel sei ein Gemisch von Propylencarbonat (PC) / Dimethoxyethan (DME) genannt, das auch im Praktikum verwendet wird. Dennoch erreichen auch optimierte nichtwäßrige Elektrolyte typischerweise nur ca. 1 % der Werte der wässrigen Batterie-Elektrolytlösungen. Neben der geringeren Elektrolytleitfähigkeit liegen die weiteren Schwachstellen der nichtwässrigen Flüssigelektrolyte in den höheren Kosten und der oft leichteren Entflammbarkeit.

4.2.2 Die Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt

Zusätzlich zu den diskutierten Materialeigenschaften wie Ladungsdichte und Redoxpotential für die reversible Lithiumaufnahme sind insbesondere Vorgänge an den Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt bei der Auswahl der aktiven Materialien und der Elektrolytbestandteile maßgeblich. Schon bei der Lithiummetall-Elektrode wurde die zentrale Bedeutung des elektronisch isolierenden SEI an der Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt ersichtlich, welcher die Elektrode vor anhaltender Korrosion schützt, aber weiterhin für Li^+-Ionen durchlässig bleibt. In Lithium-Ionen-Zellen, die bei der Ladung üblicherweise > 4 V Zellspannung erreichen, muss neben der starken Reduktionswirkung der Negativen auch die Oxidationskraft des positiven Aktivmaterials beachtet werden, d.h. sowohl auf der Kohlenstoff- als auch auf der $LiMO_2$-Oberfläche werden schützende Filme (Zwischenphasen) gebildet (Abb. 13). Anders als beim metallischen Lithium werden diese Filme aber nicht beim Kontakt mit dem Elektrolyten, sondern *in-situ* bei der ersten Ladung aufgebaut. Der entsprechende irreversible Material- und Ladungsverlust muss bei der bei der Auslegung der Zelle hinsichtlich der Balance der eingesetzten Aktivmassen und der Elektrolytmenge berücksichtigt werden. Auch ein beträchtlicher Teil der Selbstentladung (die Selbstentladung entspricht einer „chemischen“ Entladung ohne Belastung durch einen Verbraucher) der Lithium-Ionen-Zelle ist durch solche irreversiblen Reaktionen bedingt. Um die irreversiblen Verluste zu minimieren, konzentrieren sich viele Aktivitäten in Forschung und Entwicklung auf Lithium-Ionen-Zellen auf ein besseres Verständnis der Filmbildungsvorgänge als auch auf die geeignete Auswahl, Synthese und Modifizierung von aktiven Materialien und Elektrolytbestandteilen.

Die Grenzfläche zur Kohlenstoffelektrode (⊖) ist recht ausführlich untersucht worden. Veröffentlichte Daten zur Filmbildung auf der Positiven sind jedoch eher selten. Nichtsdestotrotz ist ein langfristiger Kontakt eines organischen Elektrolyten mit einem Elektrodenmaterial, welches bei der Ladung ein Potential von 4,3 V vs. Li/Li^+ überschreitet (zur Veranschaulichung: dies entspricht ca. dem Redoxpotential von elementaren Chlor), nicht ohne die Ausbildung einer vor Oxidation schützenden Zwischenphase (z.B. aus elektronisch nichtleitenden Co-, Ni- oder Mn-Oxiden) vorstellbar.

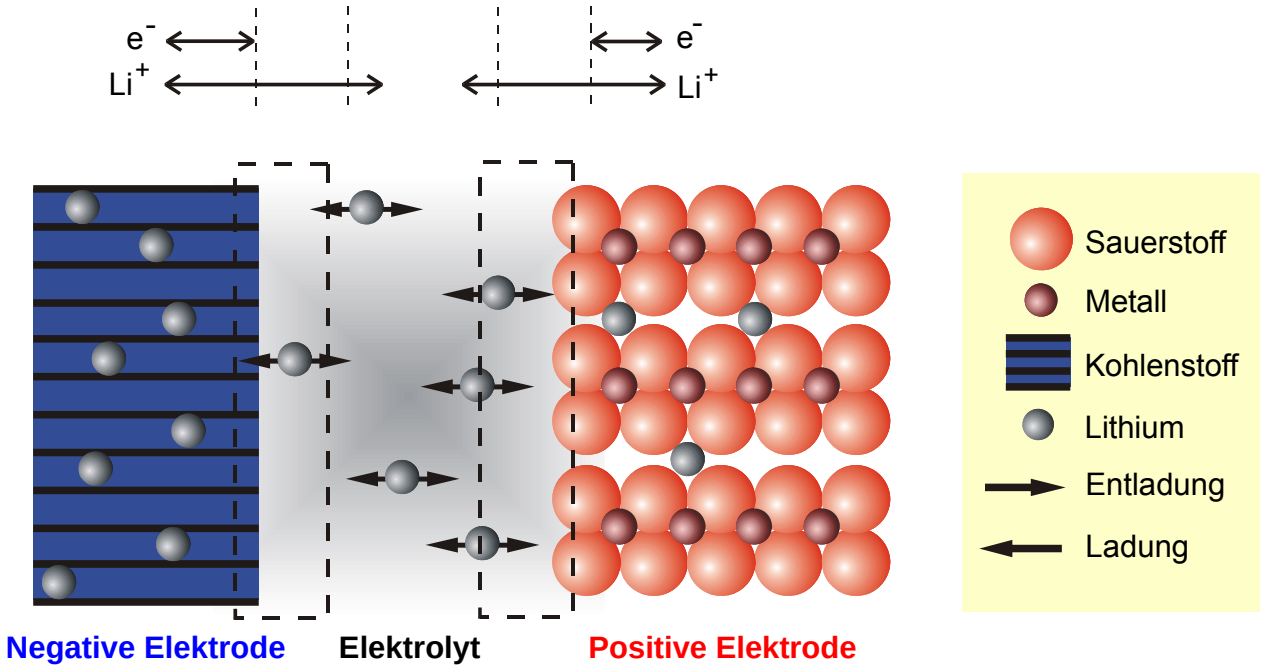


Abb. 13: Lithium-Ionen-Akkumulator: Bildung von elektronisch isolierenden, aber lithiumionenleitenden „Zwischenphasen" zum Elektrolyten.

4.3 Lithium-Ionen-Polymerzellen

Ionisch leitfähige feste Elektrolyte haben einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Flüssigelektrolyten. Die wichtigsten sind, dass aus den Zellen bei Undichtigkeiten kein Elektrolyt austreten kann, sodass die Zellen nicht mehr in einen Edelstahlbehälter eingeschweißt werden müssen, sondern in Verbundfolie verpackt werden können (Abb. 14). Deshalb lassen sich die Zellen sehr dünn auslegen und fast beliebig formen. Wegen ihrer Flexibilität eignen sie sich auch für Anwendungen wie z.B. SmartCards.

Abb. 14: Eine in Aluminium-Verbundfolie eingeschweißte Lithium-Polymerzelle, Kapazität 780 mAh, Gewicht 18 g.

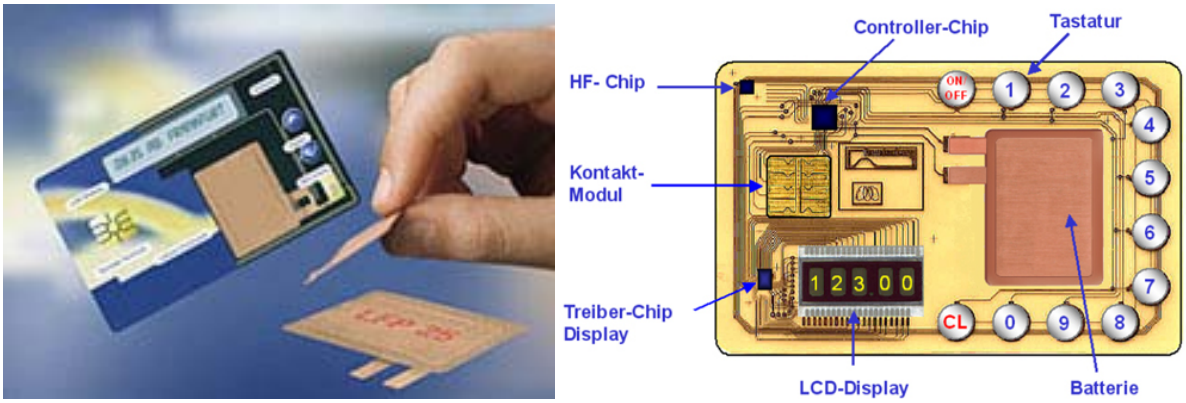
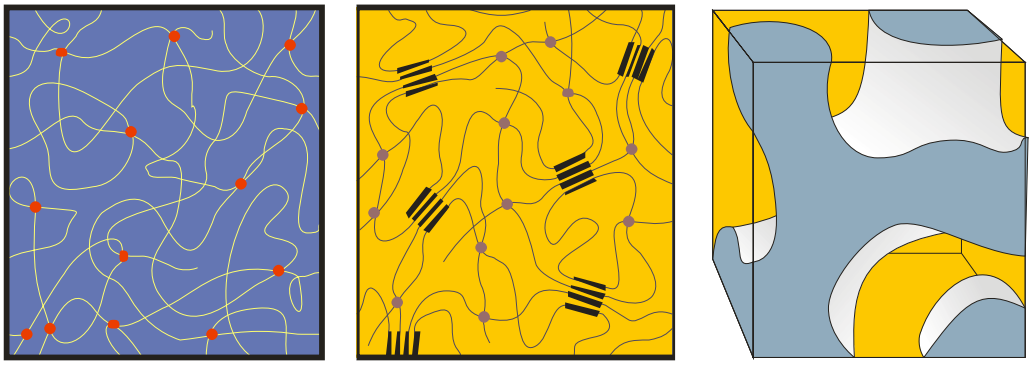


Abb. 15: SmartCards mit Display, Tastatur und 25mAh-Lithium-Batterie

Ein seit 1973 bekannter Polymerelektrolyt ist ein Komplex aus einem Polyether (Polyethylenoxid, PEO) und einem Leitsalz. 1980 startete die Entwicklung von zunächst primären Lithiumbatterien auf Grundlage von Polymerelektrolyten. Erfreulich schien, dass die dendritische Abscheidung von Lithium vermindert oder sogar unterdrückt werden konnte. Trotzdem konnte sich die Verwendung von metallischen Lithium nicht durchsetzen, dafür entwickelten aber einige Firmen Lithium-Ionen-Batterien mit Polymerelektrolyten.
Polymerelektrolyte lassen sich grob in drei Gruppen einteilen:

- ein System aus einem Salz, das in einer hochmolekularen polaren Polymermatrix gelöst ist (Abb. 16a)
- ein Gelelektrolyt aus einem Salz, das in einer polaren Flüssigkeit gelöst wird, wozu ein inertes Polymer gegeben wird, um mechanische Stabilität zu erreichen (Abb. 16b)
- ein Polymerelektrolyt, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine geringe Menge eines Lösungsmittels mit einer hohen Dielektrizitätskonstante beigegeben wird (Abb. 16b)

Eine inerte Membran wie z.B. ein mikroporöser Polypropylen-Separator (z.B. Celgard von Hoechst Celanese), der mit einem Flüssigelektrolyten getränkt wird (Abb. 16c), bezeichnet man im engeren Sinn nicht als Polymerelektrolyt.
Die Leitfähigkeit eines Gel-Elektrolyten beträgt bei Raumtemperatur 10^{-2} - 10^{-3} S/cm, PEO-basierte Elektrolyte erreichen erst bei Temperaturen größer 50 °C Leitfähigkeiten um die 10^{-3} - 10^{-4} S/cm.



a) **b)** **c)**

Abb. 16: a) Fester Polymerelektrolyt, b) Hybrid-(Gel-)elektrolyt, c) mikroporöser Polyolefinseparator.

Neue Entwicklungen des PEO-Salz-Polymer-Systems erlauben den Betrieb bei unter 50 °C, die Zellen zeichnen sich dabei durch eine hohe Zyklenzahl aus. In Entwicklungen einer zweiten Generation von Poymerelektrolyten wurde die störende Kristallinität des PEO gezielt durch Copolymerbildung sowie die Einführung von Seitenketten, Vernetzungen und weiteren elektrochemisch stabilen funktionellen Gruppen gestört.

Nachteile der Polymer-Elektrolyte sind die bei Raumtemperatur und darunter schlechte Leitfähigkeit und die relativ hohen Grenzflächenwiderstände an den Anoden und Kathoden, die sich zum Ohmschen Widerstand des Elektrolyten addieren. Um diese Nachteile auszugleichen, wurden Hybrid-Elektrolyte entwickelt. Diese bestehen aus einem Polymer und einer flüssigen Phase oder einer Keramik/glasartigen Komponente. Die sehr guten Leitfähigkeiten werden damit teilweise mit den Nachteilen der flüssigen Systeme erkauft, insbesondere dem vermehrten Dendritenwachstum in primären Lithiumzellen.

Dieser Nachteil steht bei Lithium-Ionen-Zellen nicht im Vordergrund, weswegen hier auch Gel-Elektrolyte zum Einsatz kommen. Diese haben als Alternative zu den festen Elektrolyten insbesondere höhere Leitfähigkeiten. Die Verfestigung der flüssigen Phase kann auf zwei Arten geschehen: Erhöhung der Viskosität durch ein lösliches Polymer (z.B. PEO, PMMA, PAN, PVdF (Poly(vinylidendifluorid)) oder das Befeuchten einer Matrix wie z.B. poröses PE.

Gel-Elektrolyte basierend auf PS, PVC, PAN, PVdF, verschiedenen Salzen und Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante werden seit 1980 untersucht. Das Polymer sorgt für die mechanische Stabilität, eine besondere Solvatation ist nicht notwendig. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus den physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sowie der Salzkonzentration. Eine hohe Dielektrizitätskonstante fördert die Dissoziation des Salzes, wohingegen niedrige Viskositäten die Ionenbeweglichkeit erhöhen.

Ein Verfahren, eine kommerziell realisierbare Lithium-Ionen-Batterie mit einem Gel-Elektrolyten zu produzieren, wurde1995 von der Firma Bellcore (USA) veröffentlicht und an sechs Firmen lizensiert. Die Polymer-Membran ist ein Copolymer aus PVdF und HFP (Hexafluoropropen). HFP verringert die Kristallinität des PVdFs und erhöht die

Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten. Um gute Absorption von Flüssigkeiten, hohe mechanische Festigkeit und gute Verarbeitbarkeit zu erhalten, musste das Verhältnis und die Verteilung der apmorphen und kristallinen Phasen optimiert werden. Die PVdF-HFP-Membran (meist ca 50 µm dick) kann bis zu 200 % ihres Eigenvolumens an Weichmacher aufnehmen, insbesondere wenn ein Porenbildner (Silica) zugesetzt wird. Der Flüssigelektrolyt ist typischerweise eine Lösung aus $LiPF_6$ in 1:1 Ethylencarbonat: Diethylcarbonat. Meist wird eine Graphitelektrode in Verbindung mit einer $LiMn_2O_4$- oder $LiCoO_2$-Elektrode verwendet. Der Zusammenbau der Zelle ist entscheidend für die Leistungsfähigkeit. Nachdem die Elektroden, Stromableiter und die weichmacherhaltige Membran zusammenlaminiert wurden, wird der Weichmacher extrahiert und durch den Elektrolyten ersetzt. Damit werden Leitfähigkeiten von mehr als 1 mS/cm erreicht.

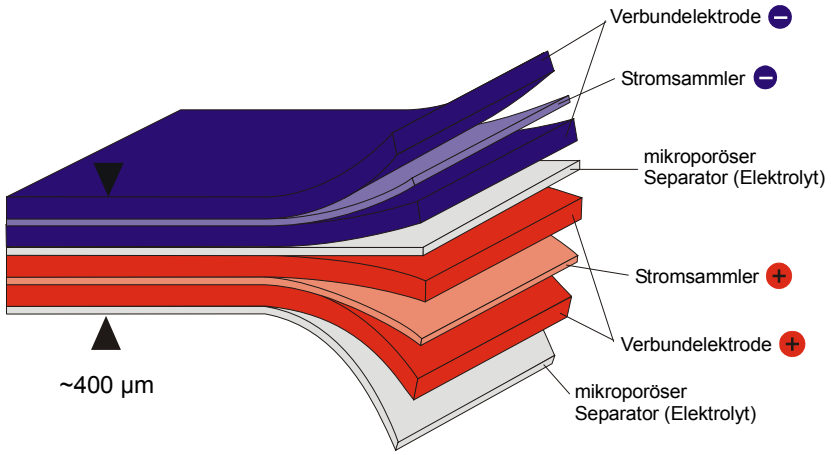
4.4 Anwendungen und Sicherheitsaspekte

Die Zellreaktion der Lithium-Ionen-Zelle basiert auf hochreversiblen Li^+-Einlagerungsreaktionen, und somit sind mehr als 1000 Entlade-/Lade-Zyklen ohne weiteres erreichbar. Die Geschwindigkeit der Ein- und Auslagerung ist jedoch durch den relativ langsamen Transport von Lithiumkationen in den jeweiligen Festkörper-Elektroden limitiert. Zur Erzielung einer vernünftigen praktischen Leistung ist deshalb die Verwendung von Dünnschichtelektroden erforderlich, welche „gestapelt“ (Abb. 17a) und dann „gewickelt” in die Zelle eingebracht werden (Abb. 17b-d). Ein weiterer Vorteil der Dünnschichtanordnung ist, dass der Elektrolyt als inaktive Masse an der eigentlichen Lade-/Entladereaktion nicht teilnimmt, so dass auch er als sehr dünne Schicht ausgelegt werden kann. Die Entladespannung einer Lithium-Ionen-Zelle liegt bei 4 - 3 V (Abb. 17e), und entspricht damit ca. der Spannung von drei in Serie geschalteten Ni-Cd- oder Ni-Metallhydrid-Zellen.
„Kleine“ Gerätebatterien oder „große“ Batterien, z.B. für Elektrostraßenfahrzeuge (ESF), oder Hybridfahrzeuge (Batterie in Kombination mit Brennstoffzelle, Verberennungsmotor, etc.) durchlaufen vor der Einführung in den Consumer-Bereich oder auch in der einfachen Qualitätskontrolle während der Serienproduktion umfangreiche standardisierte Sicherheitstests. Neben dem elektrischen Verhalten wird z.B. auch die „Gutmütigkeit” gegenüber Feuer, Hitze oder mechanischer Gewalt kontrolliert. Das Gefahrenpotential ist um so größer, je höher die Energiedichte und je reaktiver die Komponenten sind. Von diesem Standpunkt aus verdient die Sicherheit von Lithium-Ionen-Akkumulatoren besondere Beachtung. Die hochreaktiven Elektroden sind nämlich nur kinetisch, d.h. durch „passivierende” Oberflächenfilme, gegen eine plötzliche Reaktion mit dem organischen, leicht entflammbaren Elektrolyten geschützt. So sollte auf jeden Fall ein Betriebszustand der Lithium-Ionen-Zelle vermieden werden, der ein plötzliches Aufbrechen der Filme begünstigt,

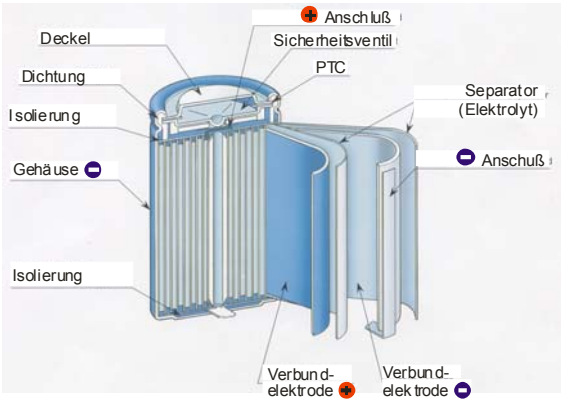
also z.B. eine Überladung oder Überentladung. Der auf die H_2- bzw. O_2-Entwicklung beruhende chemische Überlade- und Überentladeschutz in wässrigen Elektrolyten kann nämlich in den nichtwässrigen Lithiumzellen nicht realisiert werden. Die Entladung und Ladung von Lithium-Ionen-Zellen muss elektronisch überwacht und geregelt werden. Zusätzlich sind „safety-devices“ wie Sicherheitsventil und PTC-Keramik (Abb. 17b, Abb. 17c) in das Batteriegehäuse eingebaut, welche den Elektronenfluss außerhalb der Zelle vor dem unkontrollierten Durchgehen unterbrechen. (Das Ventil öffnet bei einem thermisch verursachten Gasüberdruck in der Zelle den äußeren Leiterkreis. Der Widerstand in der Keramik mit „positive temperature coefficient“ (PTC) wächst mit steigender Temperatur bis zur Isolation an.) Relativ kleine Einheiten (typischerweise 1 – 4 Ah, maximal drei Zellen in Serie, Abb. 17d), wie sie in den vornehmlichen Anwendungen für Lithium-Ionen-Zellen wie Laptops, Mobiltelefonen und Camcordern eingesetzt werden, haben die Sicherheitstests gut durchlaufen. Mit der Größe der Batterie, d.h. der Anzahl von Zellen in einer Serienschaltung, wächst der Sicherheitsaufwand jedoch enorm. Insbesondere in größeren Einheiten wie z.B. in ESF-Batterien (Abb. 18) wäre zusätzlich zu den mechanischen und elektronischen Schutzvorkehrungen der Einbau „chemischer Sicherungen“ wünschenswert. Derzeit untersucht werden z.B. (a) bei thermischer Überlastung polymerisierende, d.h. den Stromfluss blockierende Elektrolyte, (b) überladefeste und überentladefeste Elektrodenmaterialien und (c) schwer entflammbare als auch den Brand erstickende Elektrolyte.

Aufgrund ihrer unbestrittenen Vorteile, was spezifische Energie und Energiedichte betrifft (Abb. 19), wird den wiederaufladbaren Lithiumbatterien (derzeit praktisch ausschließlich Lithium-Ionen-Akkumulatoren) für „hochwertige“ Anwendungen im Consumer-Bereich, insbesondere im sogenannten 3-C Markt (Camcorder, Cellular Phone und Computer), eine große Zukunft vorausgesagt. In Japan, dem größtem Herstellerland von Akkumulatoren, haben die Lithium-Ionen-Akkus inzwischen die Position des Marktführers eingenommen. Dass der Lithium-Ionen-Akku andere Batteriesysteme komplett vom Markt verdrängen wird, ist aber eher unwahrscheinlich. Vielmehr wird wie bisher je nach Leistung, Kosten und Anwendungsprofil ein bestimmter Akkumulator für den gewünschten Einsatz bevorzugt sein, der Blei-Akku als Starterbatterie, der Nickel-Cadmium-Akku für Hochstromanwendungen usw.

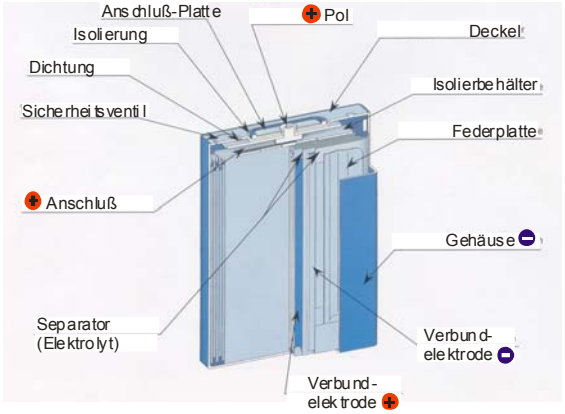
a)



b)



c)



d)

e)

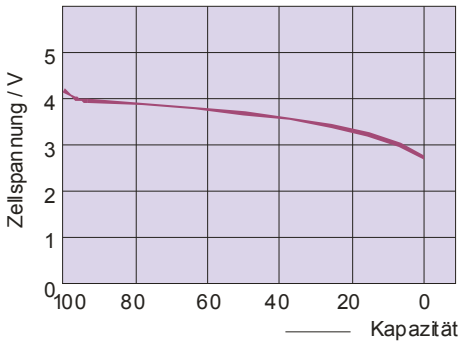


Abb. 17: (a) Dünnschichtelektroden-Stapel für Lithium-Ionen-Zellen. (b) Zylindrische Zelle, (c) Prismatische Zelle, (d) Lithium-Ionen-Zellen und Battery-Packs, (e) Entladekurve einer zylindrischen 4/3 AA Zelle (C-$LiCoO_2$) bei 700 mA. (b) - (e): Quelle: Sony.

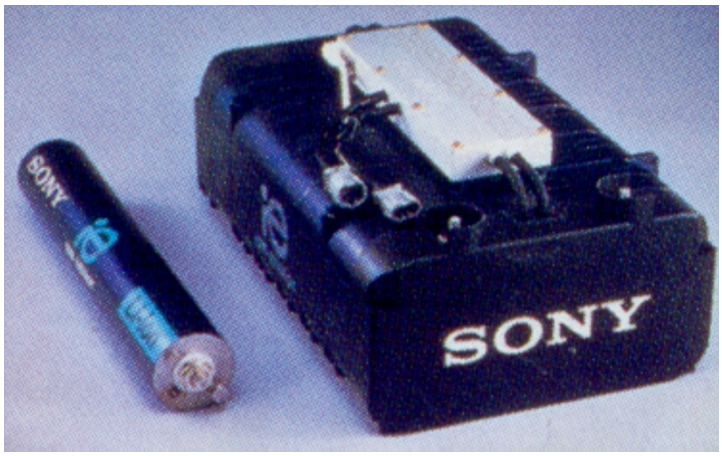


Abb. 18: Modul einer ESF-Batterie (rechts) auf der Basis von zylindrischen Lithium-Ionen-Zellen (links). Acht Rundzellen (410 mm lang, 67 mm ∅, 3,3 kg) sind in einem Modul (440 mm x 150 mm x 290 mm, 29 kg, 94 Ah) zusammengefasst. 12 dieser Module ergeben die Batterie (385 kg, 345 V, 35 kwh). Die Batterie wird von Nissan in R'nessa bzw. Altra EV genannten ESF-Prototypen verwendet. (Quelle: Sony bzw. Nissan). Die Reichweite eines ESF, welches mit einer Lithium-Ionen-Batterie betrieben wird, kann mehr als 250 km betragen.

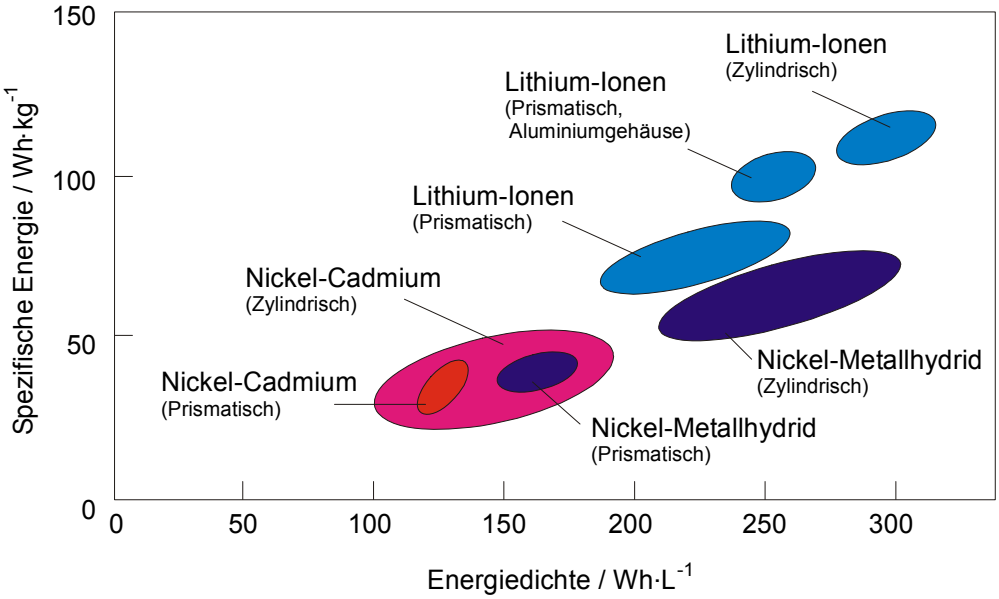


Abb. 19: Spezifische Energien und Energiedichten von Lithium-Ionen-Akkumulatoren im Vergleich zu den wässrigen Nickelsystemen. Die Lithium-Ionen-Akkus erreichen derzeit unschlagbare spezifische Energien von 120 - 130 Wh kg^{-1}. Durch das große Volumen der Wirtsmaterialien ist die Überlegenheit bei den Energiedichten etwas weniger deutlich. Quelle: Sanyo. Zylindrische Zellen erreichen im Vergleich zu prismatischen Zellen größere spezifische Energien bzw. Energiedichten pro vorgegebenem Batteriegehäuse-Volumen. Prismatische Zellen können aber rechteckigen „Raumvorgaben" in der Anwendung besser „angepasst" werden. In sehr flache Geräte passen z.B. nicht einmal mehr die dünnsten Rundzellen. Schließlich sei auch auf den Einfluss leichterer inaktiver Materialien wie z.B. des Batteriegehäuses hingewiesen.

5 Versuchsprogramm: Lithium-Ionen-Batterie

5.1 Durchführung

1.) **Präparation von Elektroden**

Herstellung Graphit-Anode ***(1 g Ansatz)***

KS 6	90%
Super-P	3%
Kynar 761	7%

Gesamtmenge an Lösungsmittel: NMP: ca. 3 g

Oder

Herstellung $LiCoO_2$-Kathode ***(2 g Ansatz)***

$LiCoO_2$	88%
Super-P	7%
Kynar 761	5%

Gesamtmenge an Lösungsmittel: NMP: ca. 2,5 g

2.) **Rakeln des hergestellten Elektrodenslurries**

Als Stromableiter wird für die Anode Kupfer und für die Kathode Aluminium verwendet. Der Anoden-/Kathodenslurry wird mittels einer Rakel (auf einem Rakeltisch mit automatischem Vorschub) mit einer Nassfilmstärke von 150 µm auf die entsprechende Metallfolie (10 x 20 cm) aufgetragen.

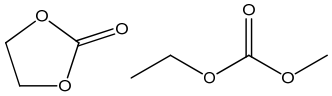
3.) **Trocknen**

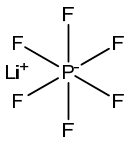
Die Elektroden werden in einem Vakuumtrockenschrank vorgetrocknet, anschließend ausgestanzt und gewogen. Vor der endgültigen Verarbeitung werden die Elektroden ein weiteres Mal bei 120°C im Feinvakuum getrocknet.

4.) **Assemblierung von Swagelok®-Zellen**

Der Zusammenbau der Zellen erfolgt in der Glovebox unter Anleitung des Betreuers.

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





Separator: Freudenberg-Vlies 2190 (6 Lagen)

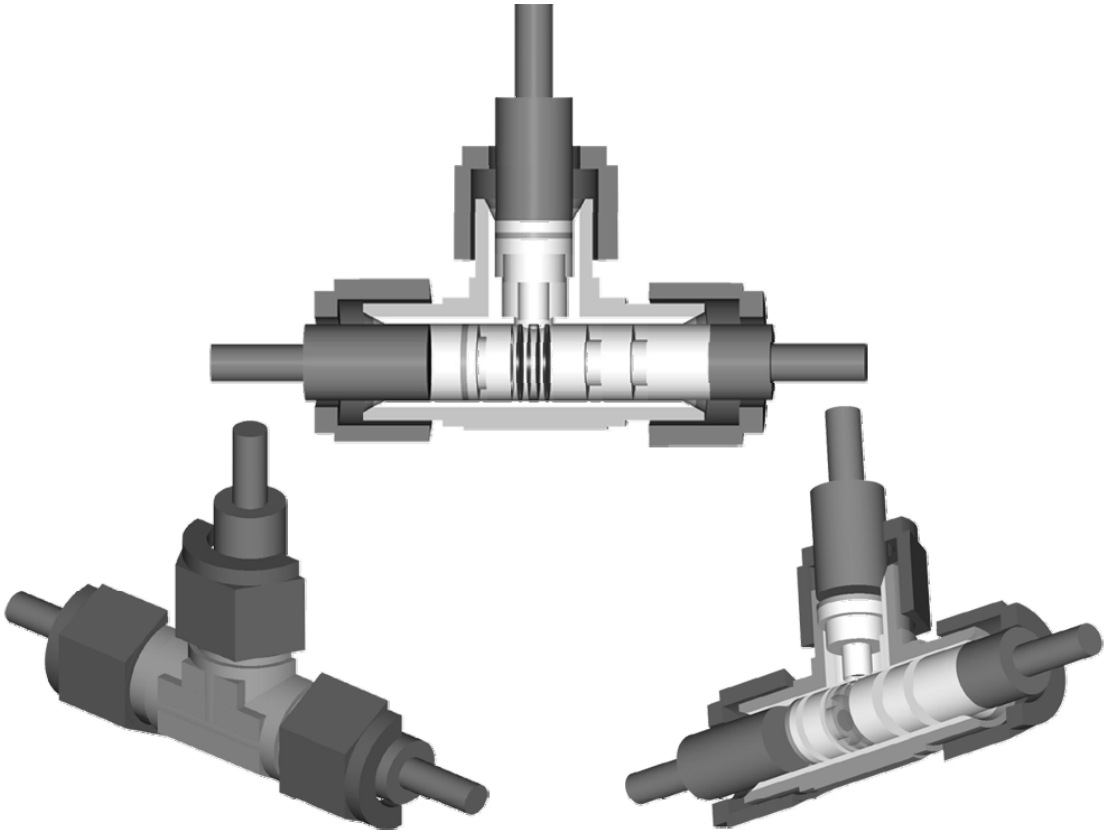


Abbildung 1: Swagelok® -Zelle

5.) **Zyklovoltammetrie**

Die folgenden Potentiale werden gegen Li/Li^+ gemessen. Parameter bei der Aufnahme des Zyklovoltammogramms:

Anode:
Anfangspotential 1500 mV
Umkehrpotential 20 mV
Endpotential 1500 mV
Durchfahrgeschwindigkeit 50 µV/s

Kathode:
Anfangspotential 3500 mV
Umkehrpotential 4200 mV
Endpotential 3500 mV
Durchfahrgeschwindigkeit 50 µV/s

Die erhaltenen Messkurven sind qualitativ zu diskutieren. Sind die erhaltenen Messwerte plausibel? Wodurch lassen sich Abweichungen von theoretisch erwarteten Verhalten erklären?

6.) **Konstantstromzyklisierungen**

Der Bau der Swagelok-Zelle erfolgt wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Zelle wird galvanostatisch (mit Konstantstrom) zyklisiert:

Anode:
• Einlagerung des Lithiums: 1C Strom bis Ladeschlussspannung 20 mV
• Auslagerung des Lithiums: 1C Strom bis Entladeschlussspannung 1500 mV

Kathode:
• Auslagerung des Lithiums: 1C Strom bis Ladeschlussspannung 4200 mV
• Einlagerung des Lithiums: 1C Strom bis Entladeschlussspannung 3500 mV

Es werden 10 Lade-/Entladezyklen aufgenommen.

Graphisch aufzutragen und zu diskutieren sind die spezifischen Lade-/ und Entladekapazitäten (in mAh/g) und die Effizienzen (in %) für die zehn gemessenen Zyklen. Sind die erhaltenen Messwerte plausibel? Wodurch lassen sich Abweichungen von theoretisch erwarteten Verhalten erklären

Merkblatt zur Erstellung des Protokolls

1. Durchgehende Nummerierung von Abbildungen und Tabellen
2. Deckblatt
3. Inhaltsverzeichnis
4. Kurze treffende Versuchsbeschreibung (in wenigen Sätzen), Beschreibung der Lade- / Entladekurven. Was ist zu sehen, was ist passiert? Tragen Sie die erhaltenen Ladungen für das Laden und Entladen sowie die Ladungseffizienz gegen die Zyklenzahl auf und diskutieren Sie die Ergebnisse.
5. Detaillierte Auswertung: Übersichtliche Darstellung der Berechnungen
   Diagramme mit korrekter Achsenbeschriftung bzw. vernünftiger Skalierung

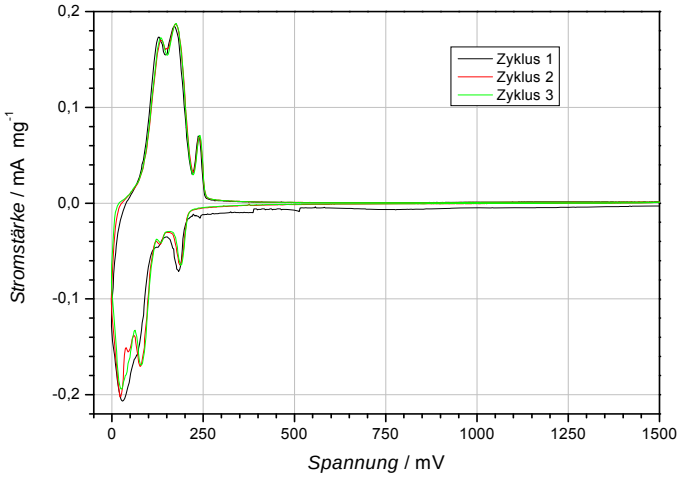


Abbildung 2: xxx

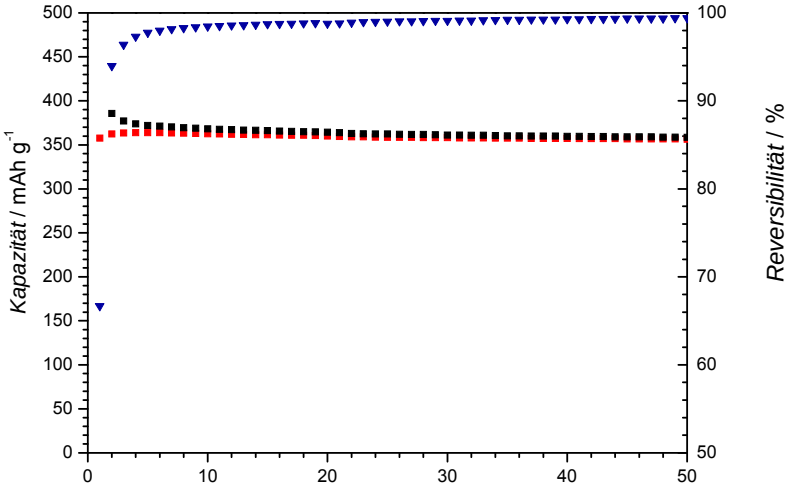


Abbildung 3: xxx

6 Weiterführende Literatur

[1] D. Linden (ed.): *Handbook of Batteries*, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York **2002**.

[2] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 725.

[3] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 252.

[4] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, *33*, 320.

[5] J.-K. Park: *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**. (Gerne als pdf vom Assistenten)