

Der Lithium-Akkumulator



PC III – Elektrochemie WS10/11

Eckhard Spielmann-Emden und Niklas König

Gliederung des Vortrags:

1. Einführung

2. Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle

- die Anode
- die Kathode
- der Elektrolyt

3. Typen und Anwendungsgebiete

4. Aktuelle Entwicklungen

5. Literatur

- Lithiumakkumulatoren heute allgegenwärtig (Handy, Laptop, Kamera...)
- Erste Patentanmeldung in Deutschland 1989
- Erster kommerziell Einsatz 1991 in einem Camcorder von Sony
- Rasante Fortentwicklung mit gestiegenem Bedarf an leistungsfähigen portablen Energiespeichern

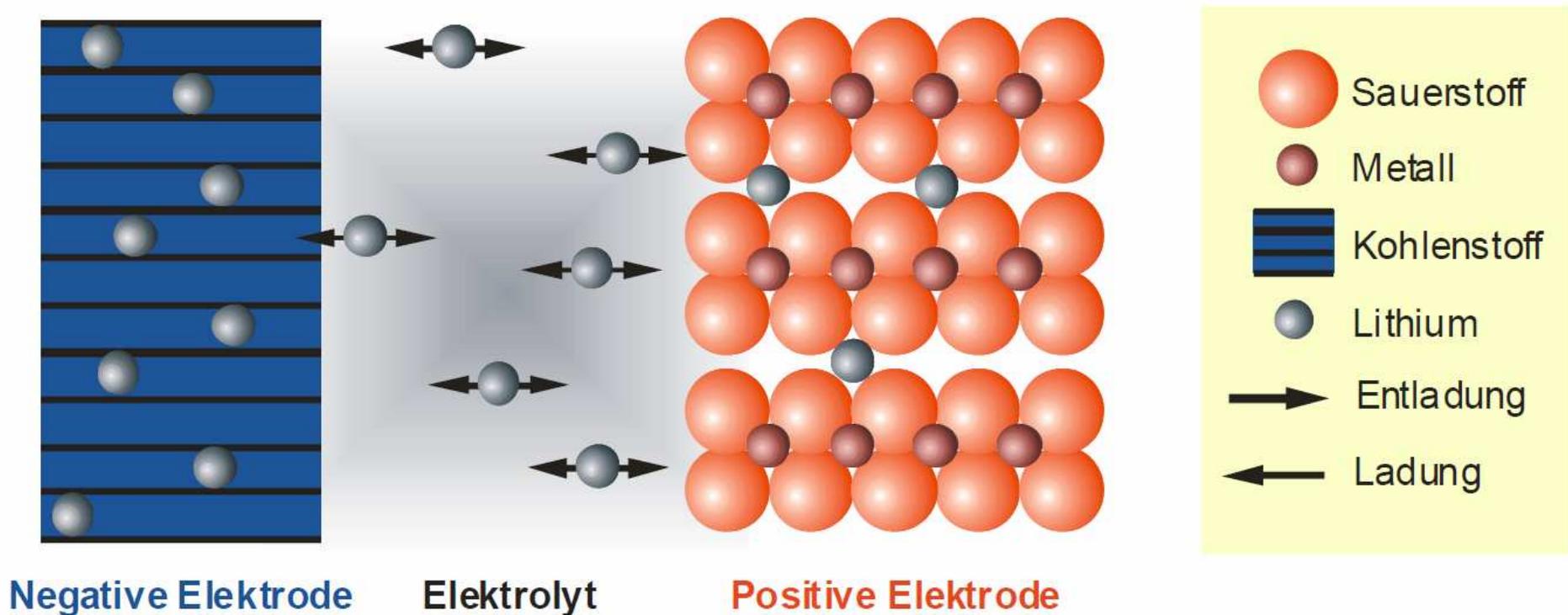


Gründe für den Einsatz von Lithium:

- hohes elektrochemisches Potential (-3,045V) gegenüber der SWE
- hohe Kapazität in Bezug auf die Masse (über 200Ah/kg)
- bei adäquater Technik hohe Anzahl von Ladezyklen
- hohe Lade-/Entladeströme möglich

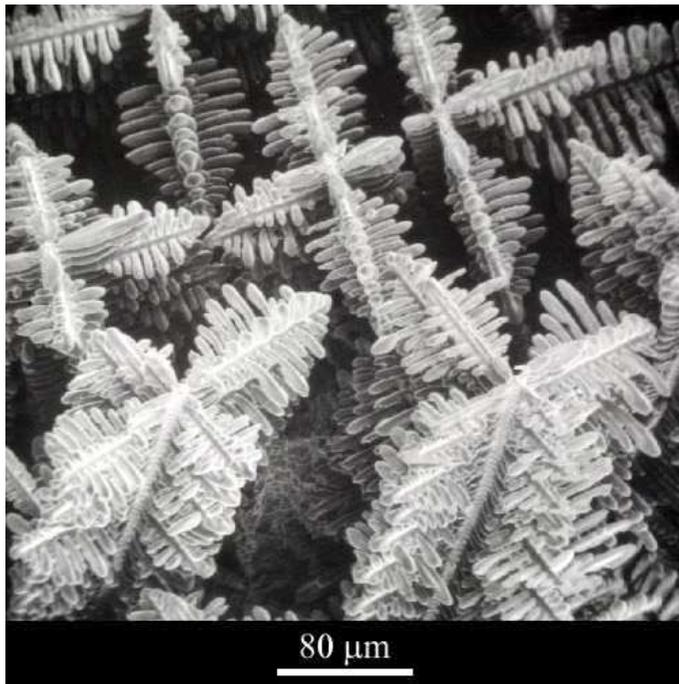
<i>Aktivmaterial</i>	<i>Gewicht / g mol⁻¹</i>	<i>Ladungs- äquivalent</i>	<i>Äquivalent- masse / g mol⁻¹ F⁻¹ ^b</i>	<i>Spezifische Ladung / Ah kg⁻¹</i>	<i>Elektroden- potential / V ^c</i>	<i>Batterie (Beispiel)</i>
Pb	207,20 ^a	2	103,60	259	-0,13	Pb-PbO ₂
Cd	112,42 ^a	2	56,21	477	-0,40	Ni-Cd
LaNi ₅ H 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

Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle:



Anode aus metallischem Lithium:

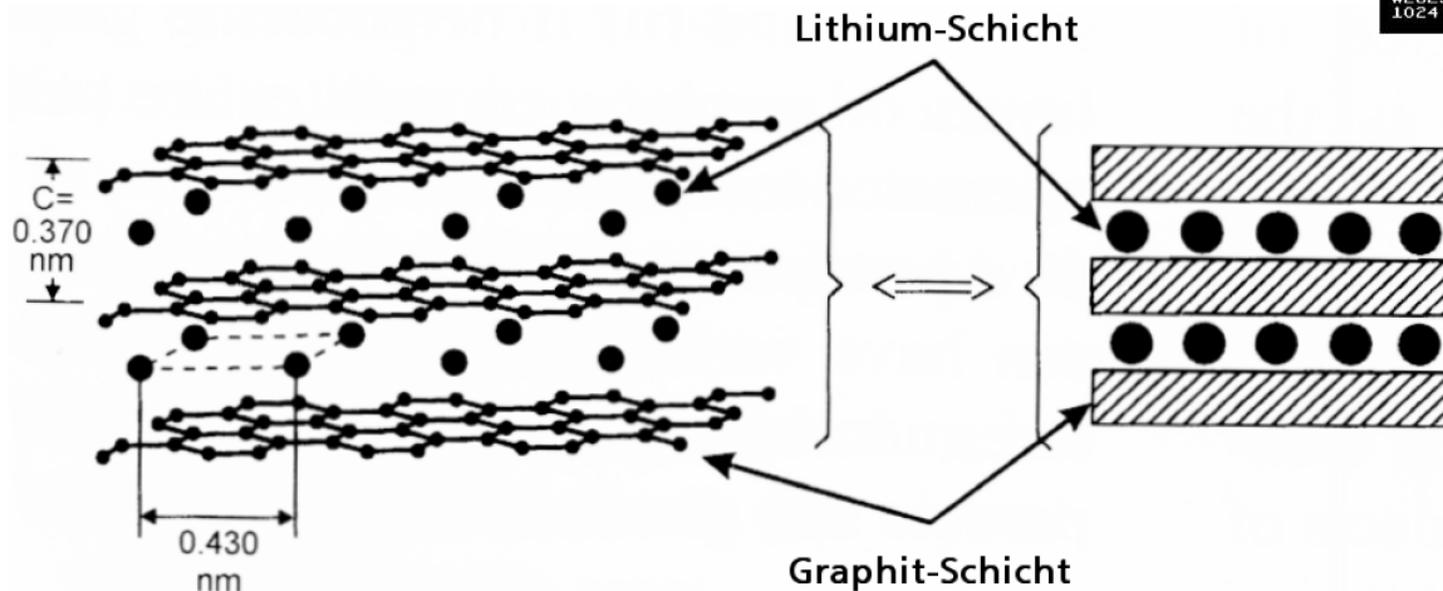
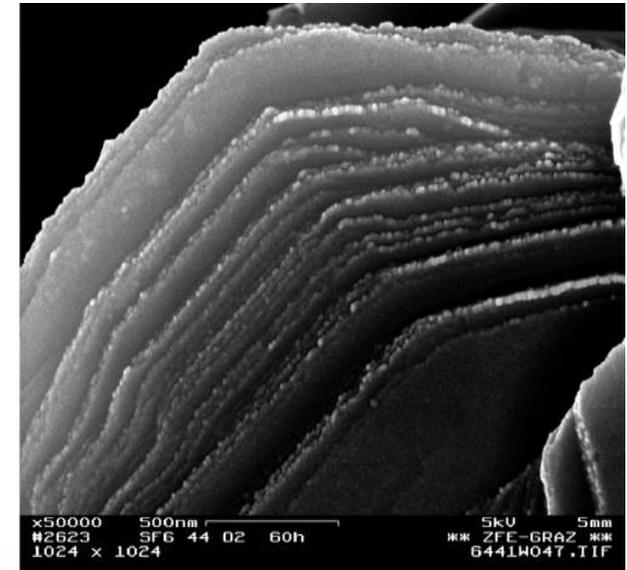
- höchstes elektrochemisches Potential,
- größte Kapazität in bezug auf Masse
- Abscheidung nicht gleichmäßig,
Dendritenbildung nach einigen Zyklen



- sehr hohes Gefahrenpotential bei Defekt!

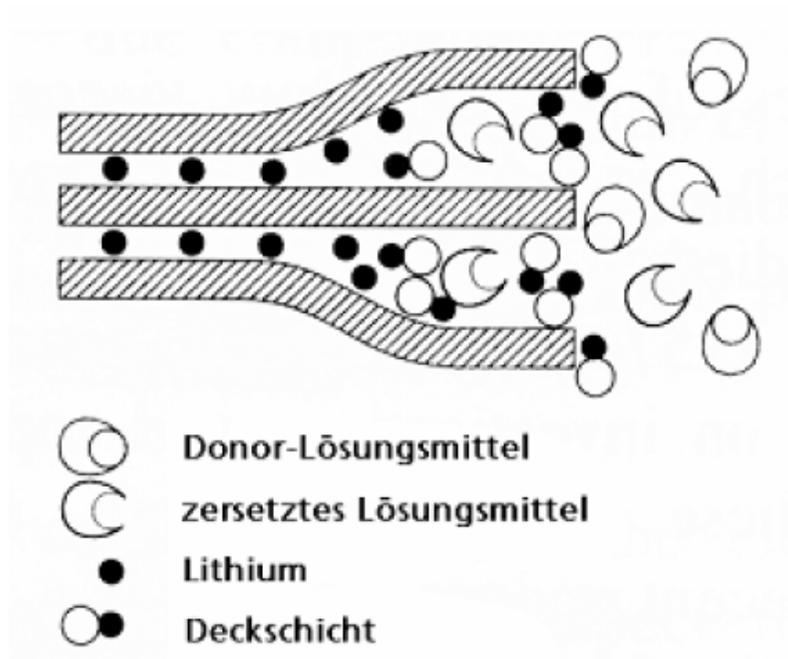
Anode Lithium/Graphit Einlagerungsverbindungen

- maximales Einlagerungsverhältnis 1Li/6C
- Vorteile kein Dendritenwachstum da kein metall. Li
- Volumenveränderung durch Einlagerung von Li
- Potential geringer als das metallischen Lithiums



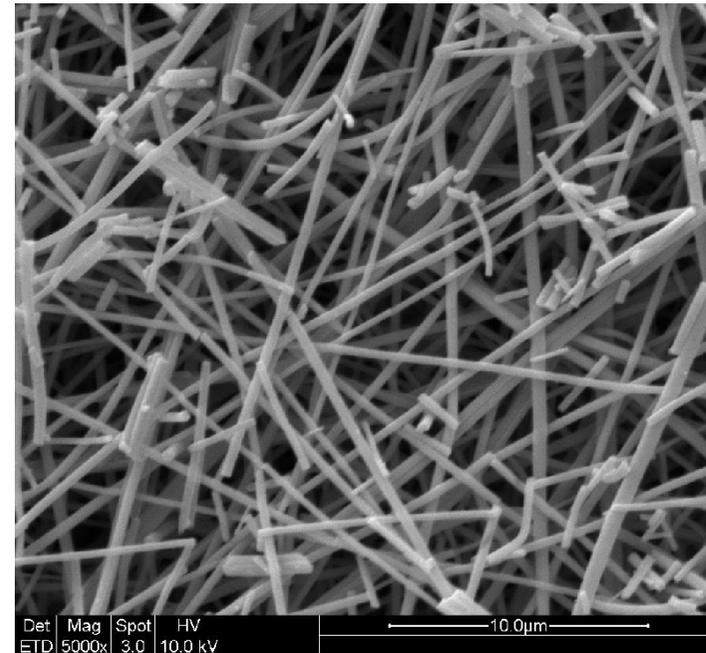


- Bildung einer Oberflächenschicht durch Reaktion des Lithium mit dem Elektrolyten
- durchlässig für Li^+ , aber Leitfähigkeit sinkt
- Irreversibler Kapazitätsverlust bei ersten Ladezyklen

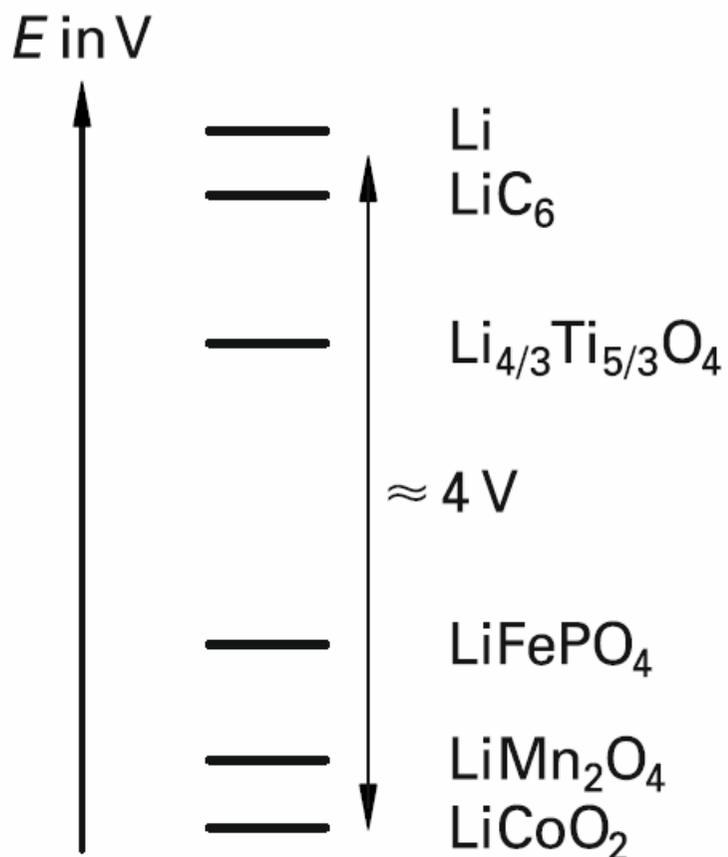


Anode aus Lithiumtitanat:

- Keine Degradation der Anodenoberfläche dadurch hohe Anzahl von Ladezyklen möglich
- sehr hohe Lade/Entladeströme möglich
- geringere Spannung 2-2,5 V
- defekte Spinellstruktur



Elektrochemische Potentiale der Anoden Kathodenmaterialien

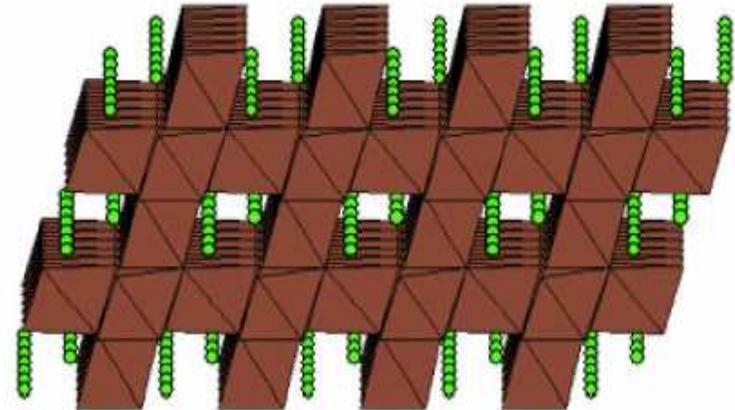


Anforderungen an die Kathode:

- zur Einlagerung von Li^+ geeignet unter Aufnahme von e^-
- hohe Aufnahmekapazität
- möglichst hohes Standardpotential

Lithium Cobaltoxid (LiCoO_2):

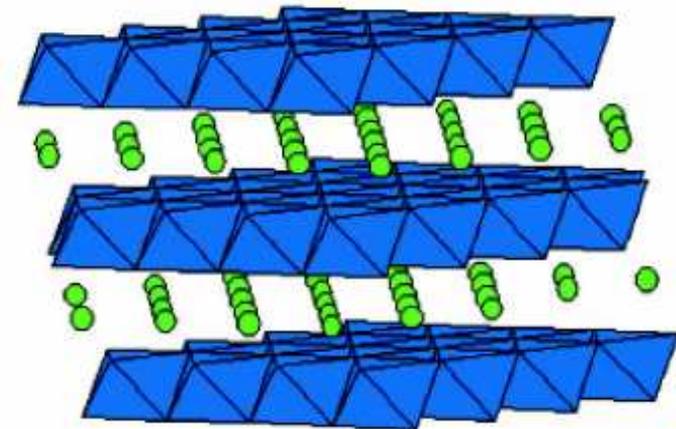
- sehr häufig eingesetzt
- hoher Preis des Cobalt nachteilig
- Umweltproblematik
(Stoff selbst jedoch unlöslich in H_2O)
- hohes Potential gegen Li/Li^+
- Lithiumüberschuss nötig, damit
Schichtstruktur stabil bleibt
(nutzbar ca. 50-60%)



Schichtstruktur
(LiCoO_2)

Lithium Manganoxid (LiMnO_2):

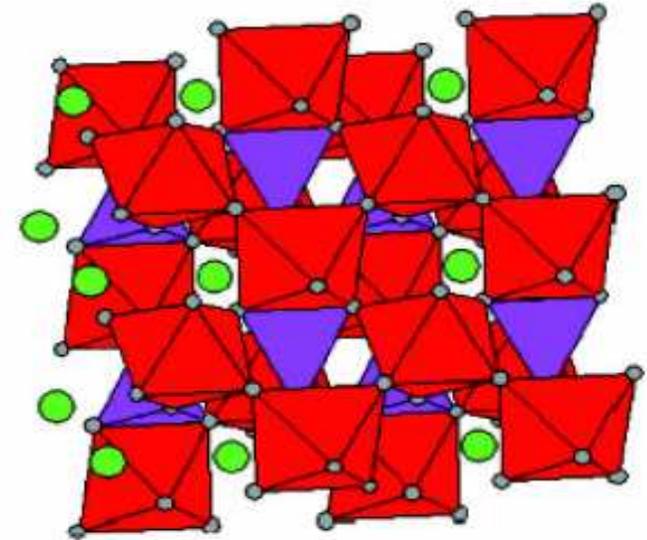
- Änderung der Kristallstruktur durch Einlagerung
- schnelle Abnahme der Kapazität
- günstiger Preis
- hohe Potentialdifferenz zu Li/Li^+
(daher auch für Primärelement genutzt)



Spinelstruktur
(LiMn_2O_4)

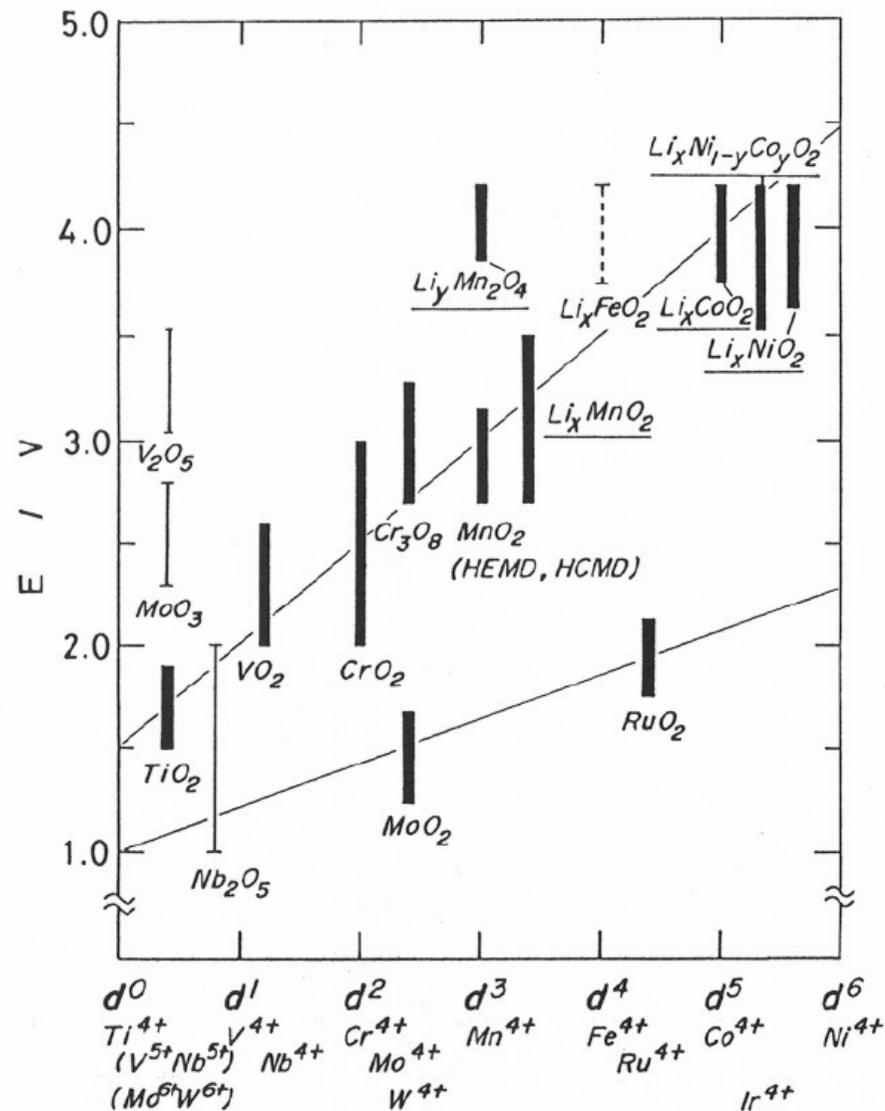
Lithium Eisenphosphat (LiFePO_4):

- keine Änderung der Kristallstruktur
- hohe Aufnahmekapazität
- günstiger Preis, ungiftig
- extrem hohe Entladeströme möglich (100A)
- kein Lithiumüberschuss erforderlich
- Zellspannung mit 3,3V niedriger



Olivinstruktur
(LiFePO_4)

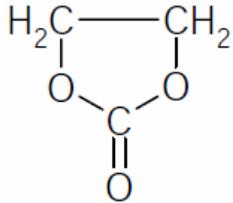
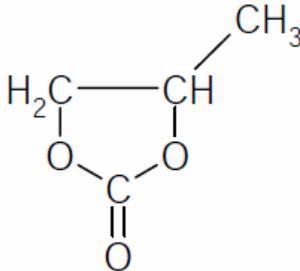
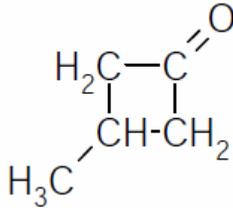
Potentiale verschiedener Lithiummetalloxide gegen Li/Li+



Flüssigelektrolyte:

- organische möglichst inerte Verbindungen, mit Leitsalzen versetzt (LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiBF₄)
- durch Gemisch mehrerer Lösungsmittel, Einstellung von Gefrierpunkt, Viskosität, Dielektrizitätskonstante möglich
- Substanzen meist brennbar
- begrenzte Leitfähigkeit und damit auch Leistungsdichte
- Reaktionen des Lösungsmittels mit Lithium nicht ausgeschlossen

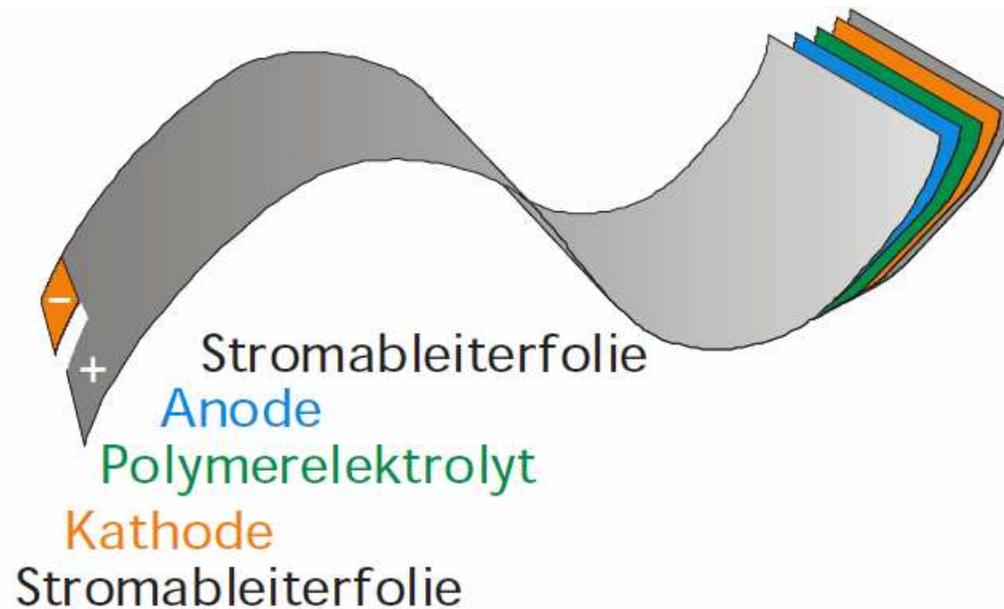
Flüssigelektrolyte:

• Ethylencarbonat		$\epsilon=95,3$	$K_p=238^\circ\text{C}$	$\eta(\text{cP})=1,9$
• Propylencarbonat		$\epsilon=64,9$	$K_p=242^\circ\text{C}$	$\eta(\text{cP})=2,51$
• γ -Butyrolacton		$\epsilon=41,7$	$K_p=204^\circ\text{C}$	$\eta(\text{cP})=1,73$
• Ethylenglycoldimethylether	$\text{H}_3\text{C}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n-\text{O}-\text{CH}_3$	$\epsilon=7,0$	$K_p>150^\circ\text{C}$	$\eta(\text{cP})>1,2$
• Dimethoxyethan		$\epsilon=7,05$	$K_p=85^\circ\text{C}$	$\eta(\text{cP})=0,455$

Polymerelektrolyte:

- Polymerelektrolyte sind Lösungen von Salzen in Polymeren
- Als Elektrolytträger dienen u.A. Polyethylenoxid (PEO), Poly-Phenylen-Plastic (PPP), Polyvinylidendifluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer (PVDF-HFP)
- geeignete Elektrolyte: LiCF_3SO_3 , LiTaO_3 , SrTiO_3 , $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, Li_3PO_4 , LiBr , LiJ .
- Kationenüberführungszahl sollte möglichst hoch sein
- Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen gering
- geringe Lade-/Entladeströme, sonst kurze Lebensdauer

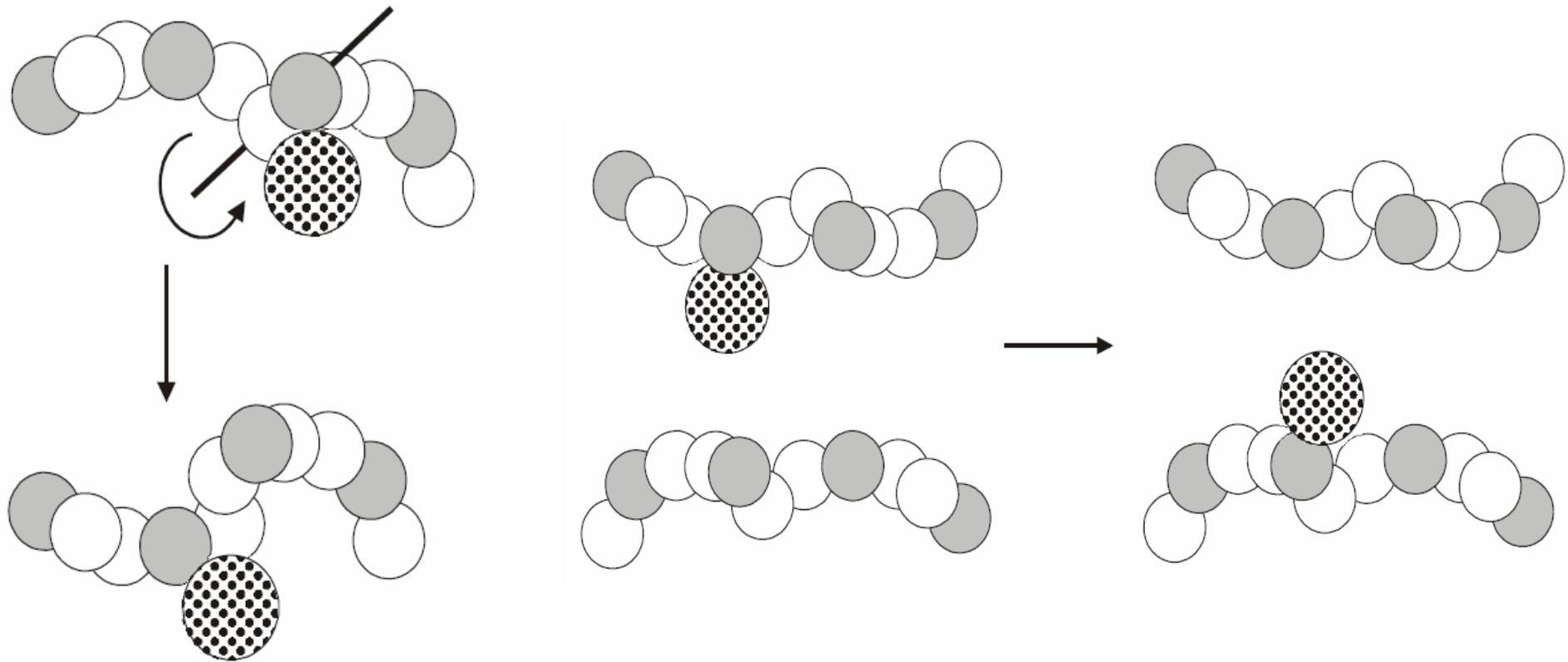
- leichte, günstige, beliebig skalierbare Herstellung
- beliebige Form
- hohe Ladungsdichte





Ionentransport im Polymerelektrolyt:

180° Rotation u. CO-Bindungsachse



Feststoffelektrolyte:

- Feststoffe (z.B. Keramiken) die in der Lage sind, Ionen durchzuleiten
- β -Al₂O₃
- hohe Temperatur erforderlich, eher für technische oder industrielle Zwecke von Interesse

Elektromobilität:

- weitere Verbesserung d. Technik zu erwarten, weitere Fortschritte durch neue Erkenntnisse aus den Nanostrukturwissenschaften



- Yue-Sheng Li, Zheng-Wen Fu, Fabrication and electrochemical properties of three-dimensional net architectures of anatase TiO₂ and spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanofibers, Journal of Power Sources 164 (2007) 874–879.
- Moderne anorganische Chemie, Ralf Alsfasser, Erwin Riedel, C Janiak, H. J. Meyer
- http://www.ictos.tugraz.at/download/Script%20Lithium_Batterien_2009.pdf
- <http://tuebke.de/folien/lithium.pdf>