

Material zur Vorlesung Feststoffelektrolyte, WS 2010/2011

Dezember 2010, Dr. L. Fink

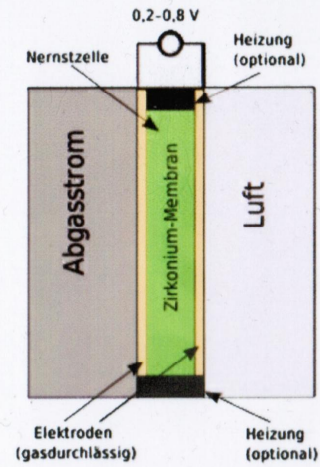
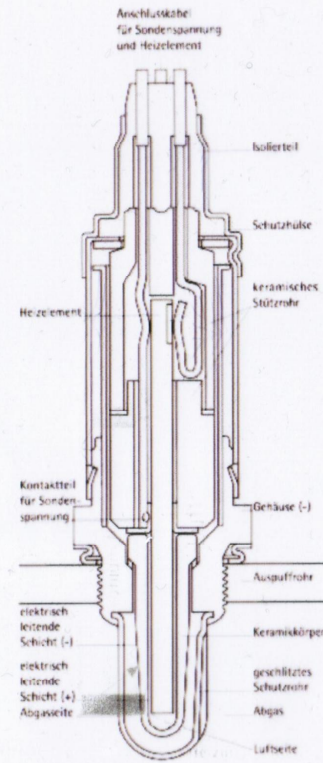
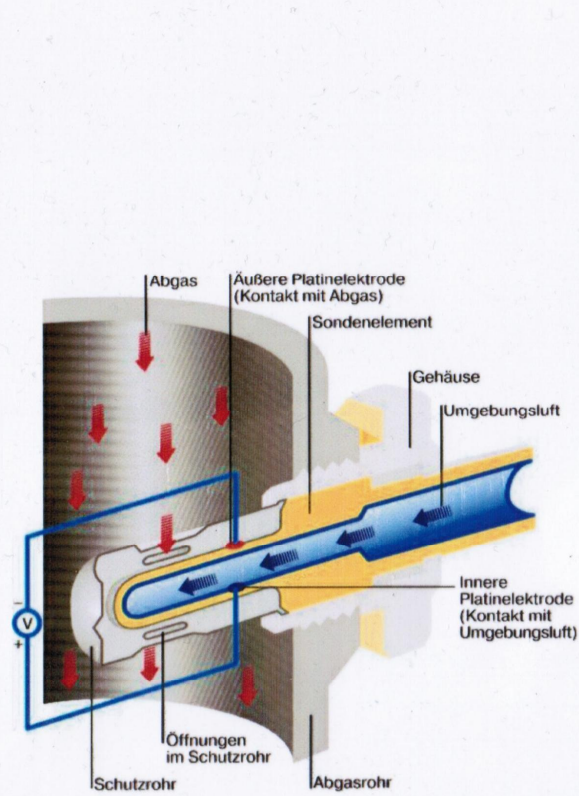
Literatur:

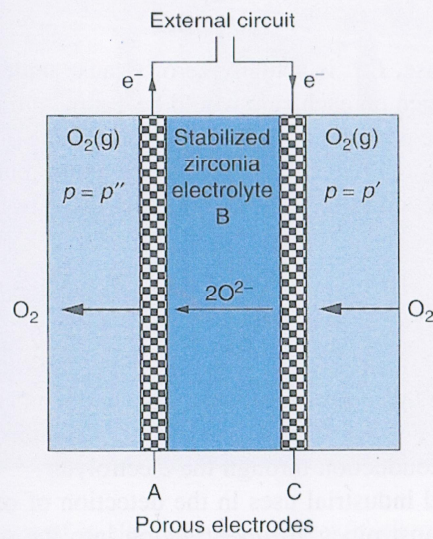
Smart/Moore: Solid State Chemistry, An Introduction, 3. Ed., CRC Press Book

West, R. A.: Basic Solid State Chemistry, 2. Ed., Wiley Verlag

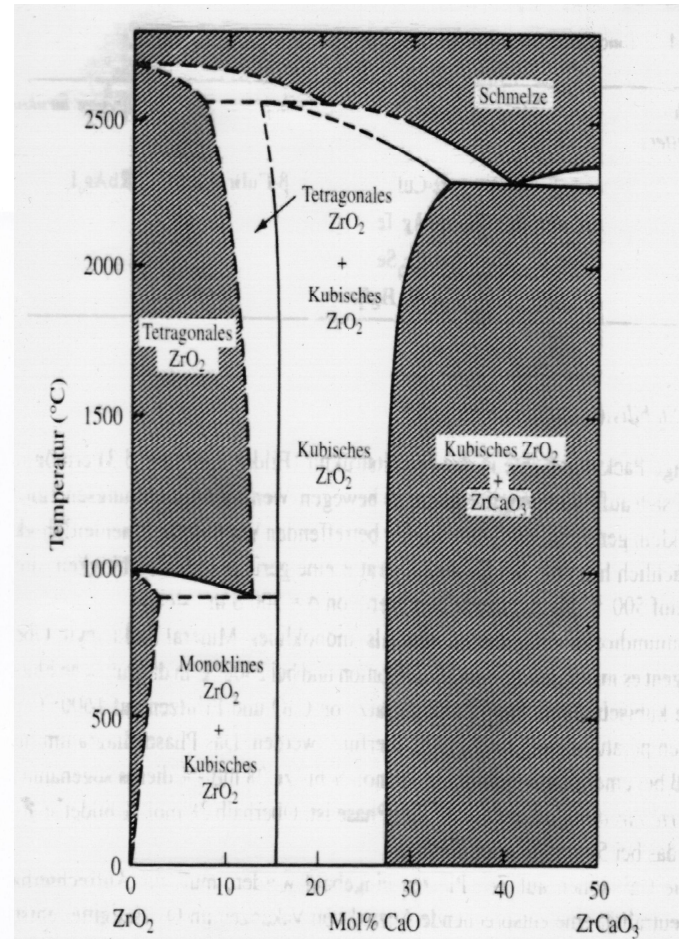
Diverse Abb. aus Internetquellen...

Lambda-Sonde





Schematic representation of an oxygen meter.



Phasendiagramm des pseudobinären Systems CaO-ZrO₂. Die calciumstabilisierte ZrO_2 -Phase bildet den mittleren Bereich und ist bis 2400 °C stabil

Parts of the Nernst Lamp

The elements of the Nernst Lamp are the glower, heater (made up of two or four heater tubes), ballast and cut-out. These are assembled in the lamp body and the holder.

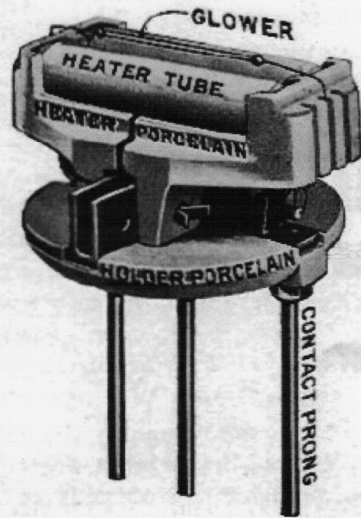
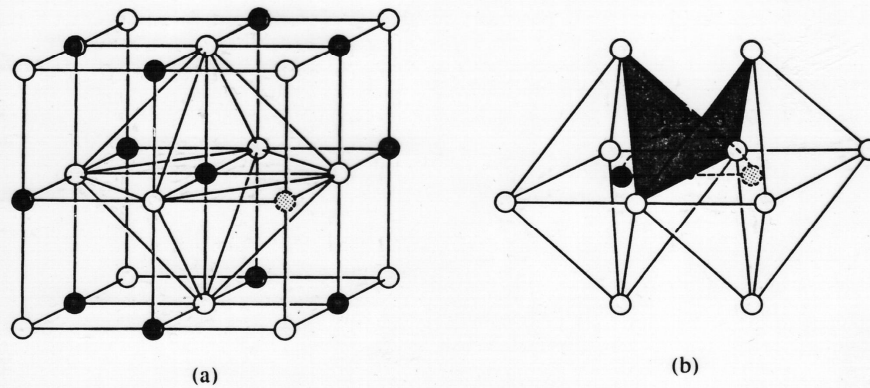
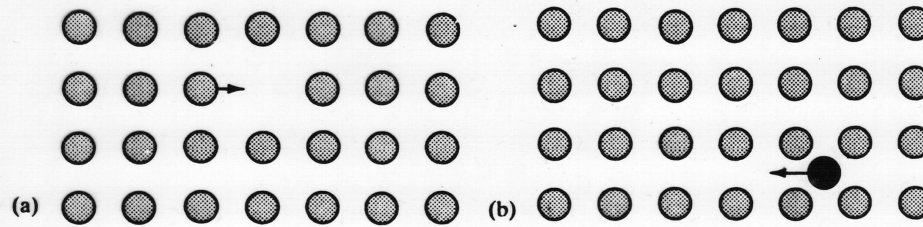


FIG. 3. NAMES OF PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

Glower The glower, or light giving element, is a white porcelain-like rod about $\frac{1}{8}$ inch in diameter by 1 inch long. It is fastened to the holder mechanically and electrically by means of terminal wires and small aluminum plugs.



- X
- M
- ⊙ M-Vakanz

Die NaCl-Struktur: (a) Elementarzelle mit Darstellung der oktaedrischen Koordination eines Kations, (b) Koordination eines Kations und einer benachbarten Kationenleerstelle

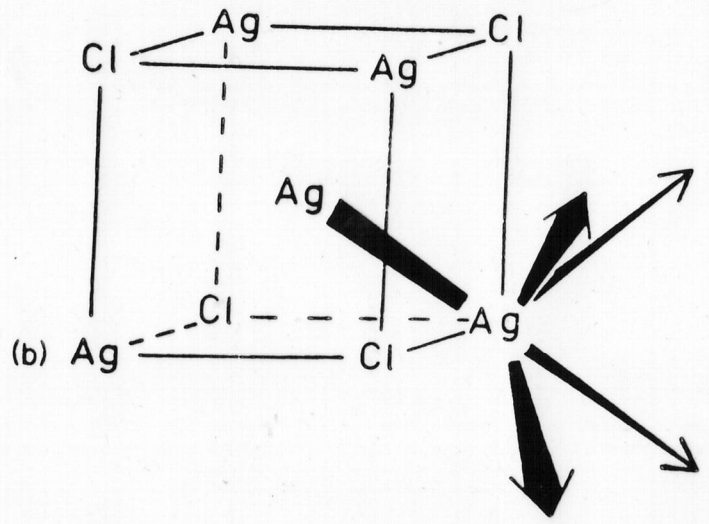
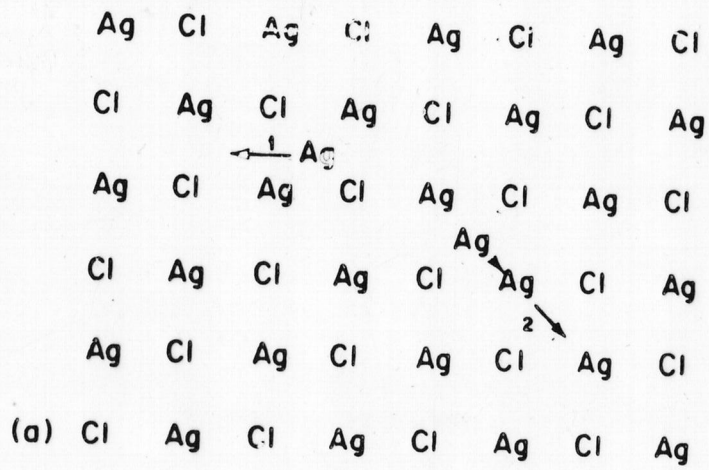
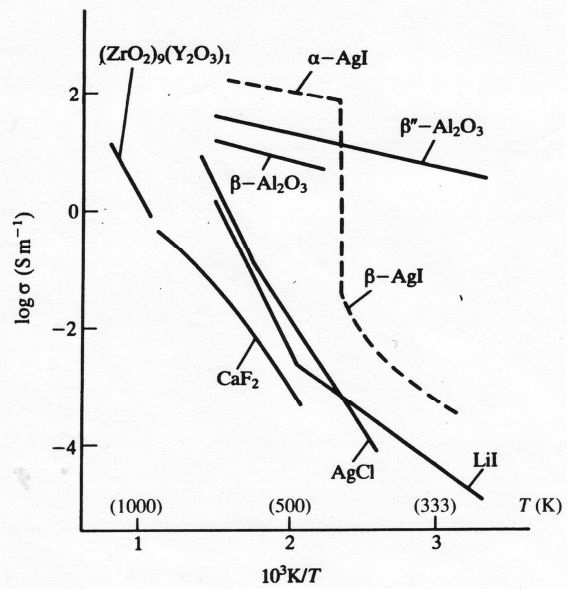


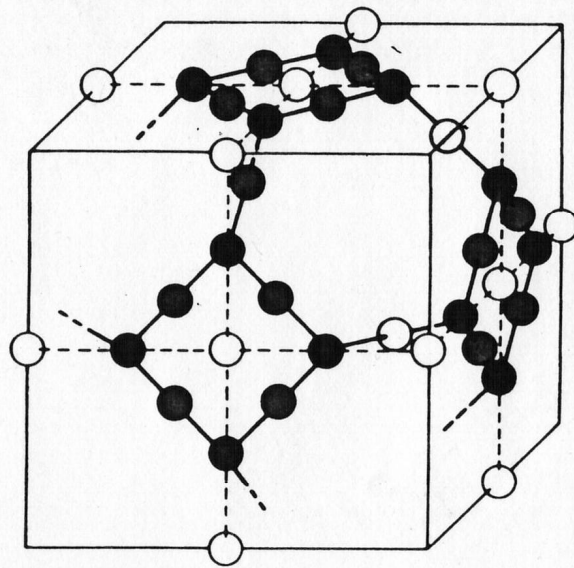
Abb. 7.19 (a) Wanderung eines Ag^+ -Ions in einer Zwischengitterposition, (1) durch direkten Sprung in die nächste Zwischengitterposition, (2) durch einen indirekten Stoßmechanismus. (b) Weg der Wanderung eines Ag^+ -Ions in AgCl durch einen indirekten Stoßmechanismus.

Tabelle 5.3 Bereich der spezifischen Leitfähigkeit σ verschiedener Materialien

	Material	Spezifische Leitfähigkeit σ $S m^{-1}$
Ionenleiter	Ionenkristalle	$< 10^{-16}$ bis 10^{-2}
	Festelektrolyte	10^{-1} bis 10^3
	Lösungen starker Elektrolyte	10^{-1} bis 10^3
Elektronenleiter	Metalle	10^3 bis 10^7
	Halbleiter	10^{-3} bis 10^4
	Isolatoren	$< 10^{-10}$

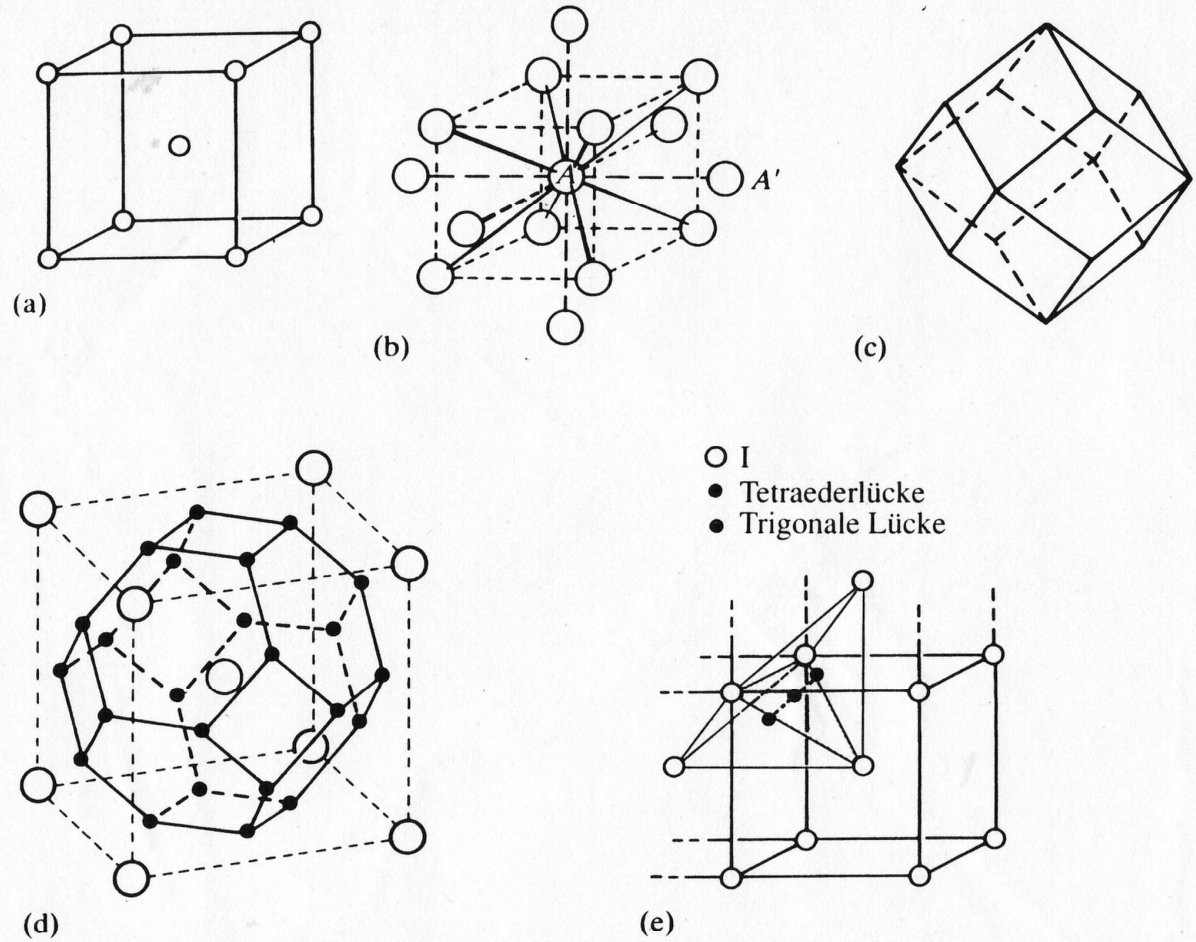


Spezifische Leitfähigkeit σ ausgewählter Festelektrolyte in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur $1/T$

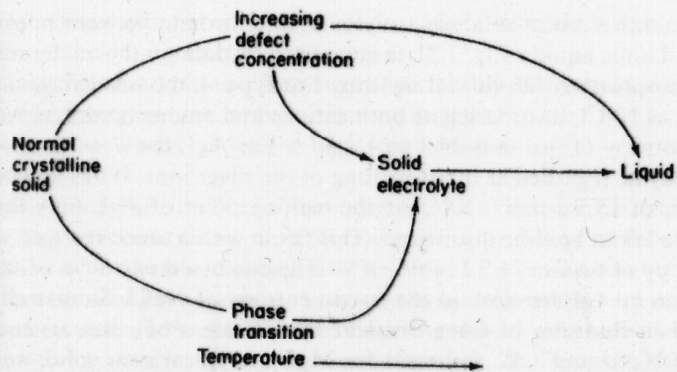


- Tetraederlücke
- Trigonale Lücke
- verzerrte Oktaederlücke

Gitterplätze, die im *bcc*-Gitter des α -AgI durch Kationen besetzt werden können. Die fetten und die punktierten Linien stellen mögliche Diffusionspfade dar.



5.9 Die Struktur von α -AgI: kubisch-raumzentrierte Anordnung (*bcc*) der I⁻-Ionen, (b) *bcc*-Anordnung wie in (a), erweitert durch die sechs nächsten Nachbarn, (c) Rhombendodekaeder, (d) *bcc*-Anordnung mit einem in die Elementarzelle eingeschriebenen gekappten Oktaeder, (e) die Lage von zwei benachbarten Tetraederlücken und der zwischen ihnen liegende trigonal-planar koordinierte Gitterplatz



7.21 Solid electrolytes as intermediate between normal crystalline solids and liquids

Table 7.3 Conductivity in NaCl crystals, other ionic solids and characteristics of solid electrolytes

a) Conductivity in NaCl crystals	
<i>Process</i>	<i>Activation energy (eV)</i>
migration of Na ⁺	0.65–0.85
migration of Cl ⁻	0.90–1.10
formation of Schottky pair	2.18–2.38
dissociation of vacancy pair	~1.3
dissociation of vacancy–impurity (e.g. Mn ²⁺) pair	0.27–0.50
b) Conductivity in other ionic solids	
<i>Solid</i>	<i>E(eV)</i>
MgO	3–5 for Mg ²⁺ , O ²⁻
Na β alumina	0.16 for Na _i
Na β'' alumina	0.08–0.35 for Na _i
RbAg ₄ I ₅	0.05 for Ag ⁺
c) Characteristics of solid electrolytes	
<ul style="list-style-type: none"> • only one species mobile (unlike liquid electrolytes) • large number of carriers (unlike most ionic solids) • easy hops, low E (~ 0.1–0.9 eV) • a relatively rare phenomenon • occurs in glasses, ceramics, crystals, gels • occurs mainly with M⁺, F⁻, O²⁻ ions • structures have partial site occupancies of mobile species • cooperative conduction mechanisms are common 	

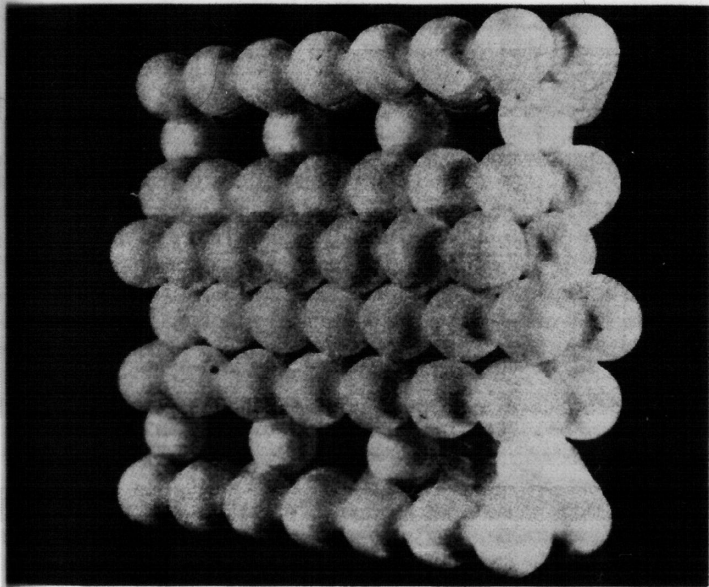


Fig. 7.23 Oxide layers in β -alumina

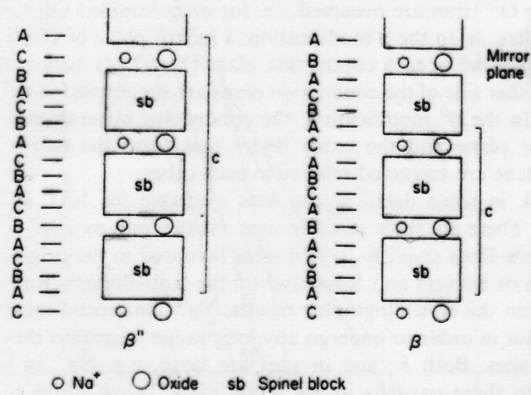
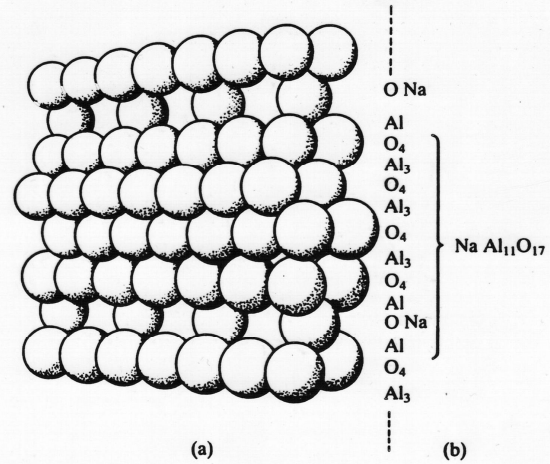
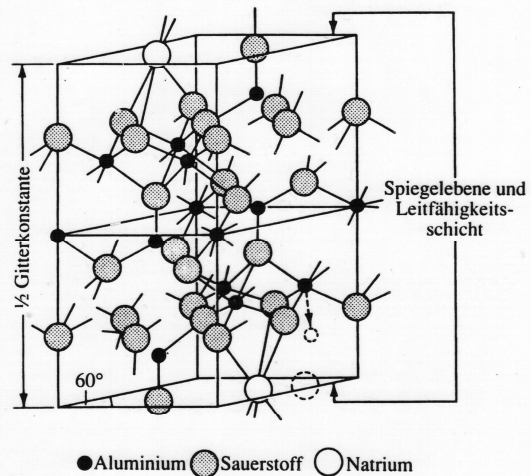


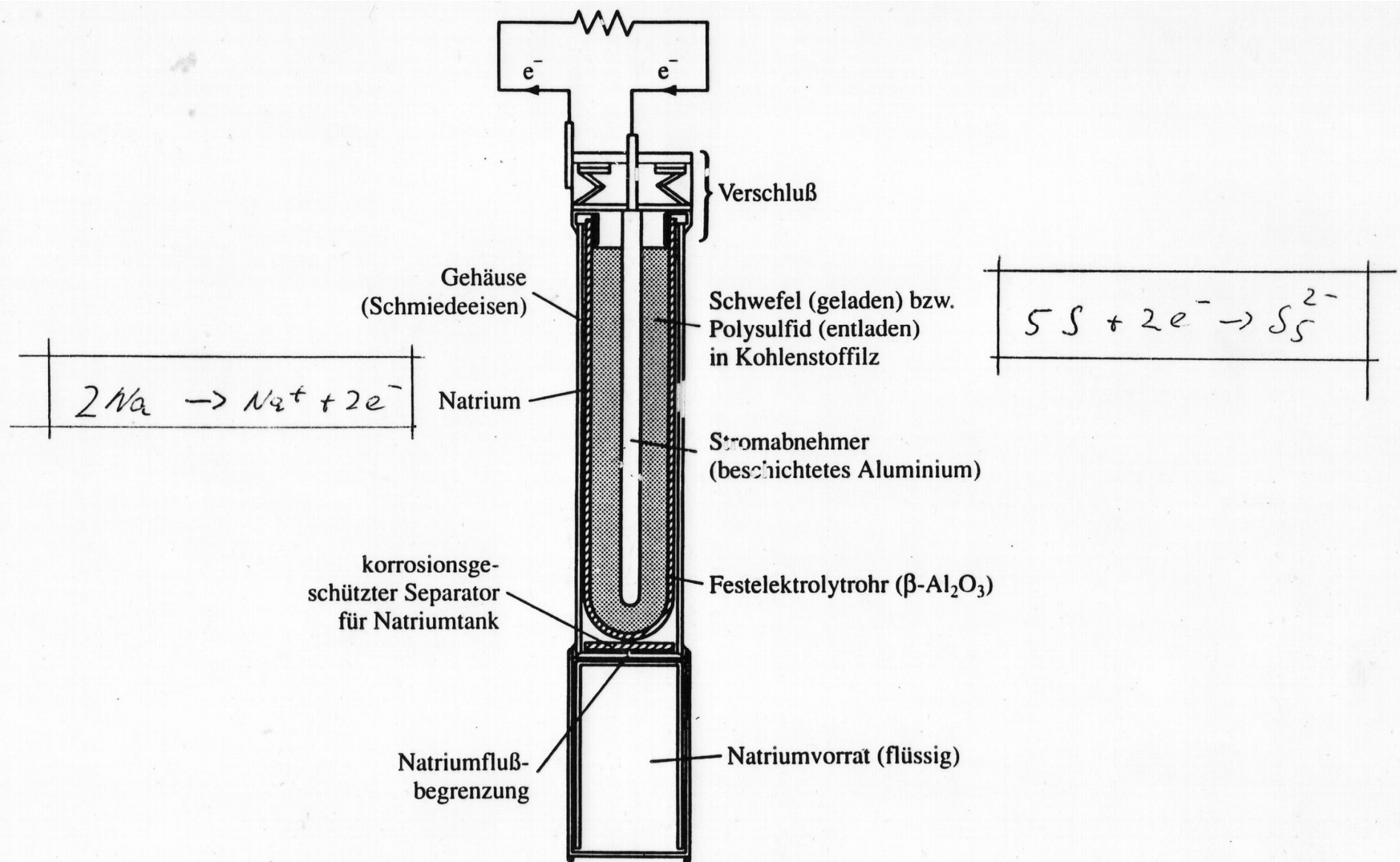
Fig. 7.24 Oxide packing in β - and β'' -alumina



(a) Die Stapelung der Oxidschichten im β - Al_2O_3 , (b) die stöchiometrie in den Schichten der Struktur



Struktur des stöchiometrischen β - Al_2O_3 (dargestellt ist eine halbe Elementarzelle). Die punktierten Kreise zeigen die Stellen in den Leitfähigkeitsebenen, an denen zusätzliches Na_2O eingebaut werden kann.



Schematischer Aufbau eines Na-S-Akkumulators. Ein typisches Elektrolytrohr 300 mm lang und hat einen Durchmesser von etwa 30 mm

2 Vorstellung elektrochemischer Energiespeicher auf Lithiumbasis

Im folgenden Abschnitt werden primäre und sekundäre Batterien mit elementarem Lithium als negativem Elektrodenmaterial kurz an wenigen Beispielen vorgestellt und diskutiert. Am Ende des Kapitels werden Alternativen zur Verwendung von elementarem Lithium angerissen.

Elementares Lithium als Anodenmaterial

Lithium besitzt von allen Metallen das kleinste Standard-Elektrodenpotential von $E_{Li}^0 = -3,045 \text{ V}^9$ für die Reaktion: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ und ist demnach das unedelste Metall. In dieser Reaktion wird pro reagierendem Lithiumatom ein Elektron abgegeben, folglich beträgt das Ladungsäquivalent 1. Aufgrund seiner Molmasse von $M_{Li} = 6,941 \text{ g/mol}$ ist Lithium das leichteste Metall. Die Äquivalentmasse der Oxidation bzw. Reduktion von Lithium beträgt demzufolge $6,941 \text{ g/mol F}^{10}$. Diese Charakteristika spiegeln sich beispielsweise in den hohen Ladungsdichten von Zellen mit metallischem Lithium als Elektrode wider.

Charakteristik von Anodenmaterialien¹¹

Material	Mol- masse [g mol ⁻¹]	Standard -potential bei 25°C [V]	Dichte [g cm ⁻³]	Schmelz- punkt [°C]	Valenz- wechsel	Elektronisches Äquivalent (Ladungsdichte)		
						[Ah g ⁻¹]	[g Ah ⁻¹]	[Ah cm ⁻³]
Lithium	6,94	-3,05	0,54	180	1	3,86	0,259	2,08
Natrium	23,0	-2,7	0,97	97,8	1	1,16	0,858	1,12
Magnesium	24,3	-2,4	1,74	650	2	2,20	0,454	3,8
Aluminium	26,9	-1,7	2,7	659	3	2,98	0,335	8,1
Calcium	40,1	-2,87	1,54	851	2	1,34	0,748	2,06
Eisen	55,8	-0,44	7,85	1528	2	0,96	1,04	7,5
Zink	65,4	-0,76	7,1	419	2	0,82	1,22	5,8
Cadmium	112	-0,40	8,65	321	2	0,48	2,10	4,1
Blei	207	-0,13	11,3	327	2	0,26	3,87	2,9

⁹ Vgl. Binder, H. H. (Lexikon der chemischen Elemente, 1999), S.352

¹⁰ Vgl. Besenhard, J.O. (1999), S.8

¹¹ Verändert nach Eichinger, G., Semrau, G. (Lithiumbatterien I, 1990), S.32

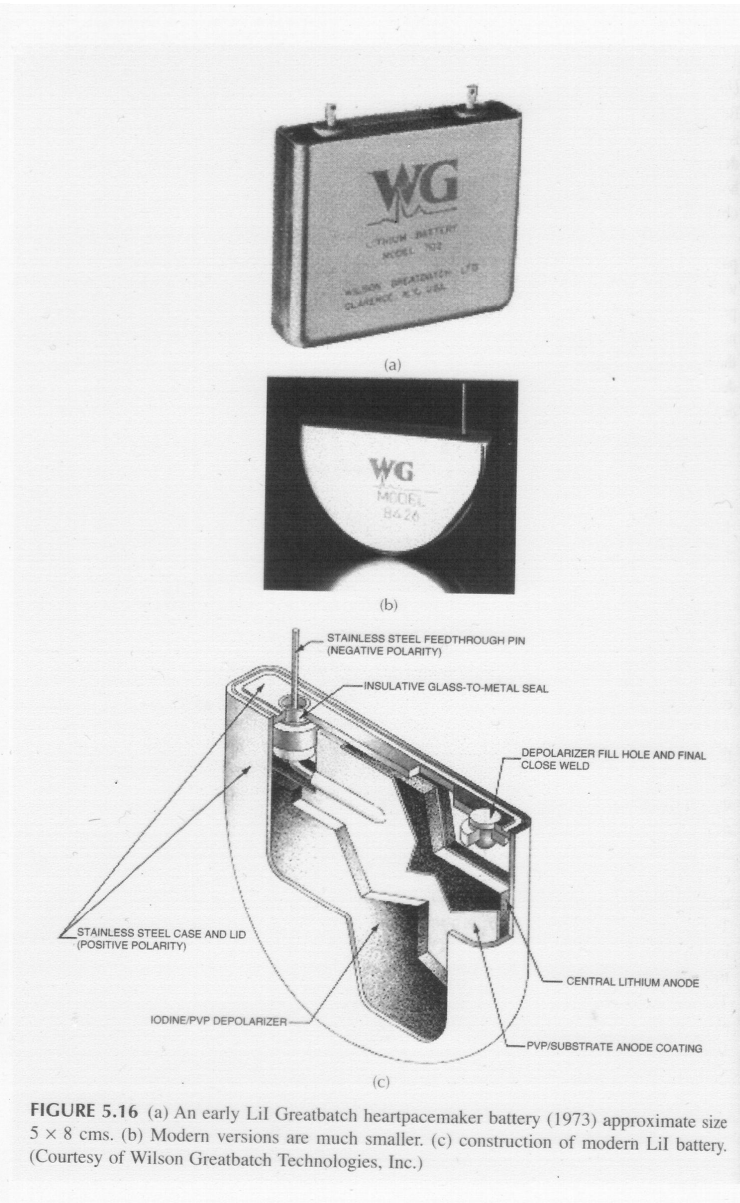


FIGURE 5.16 (a) An early LiI Greatbatch heartpacemaker battery (1973) approximate size $5 \times 8 \text{ cms}$. (b) Modern versions are much smaller. (c) construction of modern LiI battery. (Courtesy of Wilson Greatbatch Technologies, Inc.)

Mächtiger als eine Dynamitstange gleicher Größe

Power-Akkus – Lithium-Ionen-Zellen könnten der Schlüssel zu leisen und sparsamen Autos der Zukunft sein

VON SÖNKE GÄTHKE

„Hätte ich schon den idealen Stromspeicher, dann wären alle Autos Elektroautos“, ist Jan Welm Biermann von der Rheinisch-Westfälischen Universität Aachen überzeugt. Lange Zeit kam die Speichertechnik nicht voran. Doch der Boom mobiler Geräte wie Handys und Notebooks hat auch die Entwicklung kleiner Stromspeicher vorangetrieben. Seit einigen Jahren setzen sich hier Lithium-Ionen-Akkus durch: Sie sind – im Vergleich zu ihren Vorgängern, wie Bleiakkus, Nickel-Cadmium und Nickel-Metallhydridzellen – kleiner, leichter und speichern mehr Energie.

Die Lithium-Ionen-Akkus (der Volksmund spricht auch von Batterien, was aber Verwechslungen mit galvanischen Einweg-Batterien provoziert) beflügeln die Hoffnungen der Autoentwickler auf den perfekten Energiespeicher für die kommende Hybrid-Wagen-

Generation. Doch so leicht wie bei den Handys wird sich der Erfolg im Auto nicht wiederholen lassen. Die Stärke der Akkus – ihre hohe Energiedichte – ist gleichzeitig auch ihre Schwäche, sagt Dirk Uwe Sauer, Batterieexperte aus Aachen. „Nur dass man ein Gefühl dafür kriegt: In einer Batterie von der Größe einer Dynamitstange steckt deutlich mehr Energie als in der Dynamitstange.“

„Durchgehende“ Akkus sind brandgefährlich

Diese Energie unter Kontrolle zu halten erfordert einen hohen Sicherheitsaufwand, erklärt Jürgen Tübke vom Fraunhofer Institut für Chemische Technologie in Karlsruhe. „Man muss darauf achten, dass man Spannungsgrenzen einhält und die Zellen nicht zu heiß werden lässt – etwa durch zu hohen Strom.“ Denn wird die Zelle zu heiß, droht ein „thermal runaway“ – eine Ketten-

reaktion im Akku, an deren Ende der Stromspeicher in Flammen aufgeht. „Das ist vorgekommen“, so Sauer, „wenn auch nur in wenigen Fällen.“ Und nur in vergleichsweise kleinen Geräten. In einem Auto würden jedoch deutlich größere Energiemengen stecken. Gingen diese Zellen in Flammen auf, wäre der Schaden ungleich größer, so Tübke.

Das Problem sind kleine Plastik-Folien im Inneren der Zelle. Sie trennen die unterschiedlich geladenen Pole voneinander, so dass zwar Ionen passieren können, aber die Materialien selbst sich nicht berühren. Diese Folien tragen nicht mehr als rund 150 Grad Celsius. Steigt die Temperatur in der Zelle höher – weil der Lade- oder Entnahmestrom zu hoch ist – schmelzen sie. Die Folge ist eine Reaktion, bei der Hitze entsteht. Die Zelle brennt.

„Sie müssen daher den Lade- und die Temperatur für jede Zelle einzeln überwachen“, sagt

Jürgen Tübke. Das ist in kleinen Zellen für Telefone noch vergleichsweise einfach. Doch in Autos sind mehrere hundert bis tausend Einzelzellen nötig, die zusammenschaltet werden müssen, um die für einen elektrischen Antriebsmotor nötige Energie zu speichern. „Die zu überwachen, erfordert viel Elektronik und einen hohen Verdrahtungsaufwand.“ Den aber möchten Ingenieure und Autohersteller gerne vermeiden – und suchen daher nach Zellen, die mehr „Eigensicherheit“ haben.

Keramik-Trenner und optimierte Elektroden

Diese lässt sich auf zwei Wegen erreichen: Zum einen arbeiten Entwickler daran, die Trennfolie durch hitzebeständigeres Material zu ersetzen. „Wir haben einen keramischen Separator entwickelt, der deutlich höhere Temperaturen verträgt“, sagt Gerhard Hörpel

vom Metallurgie-Konzern Degussa, der jetzt zur Evonik-Gruppe gehört. Auch wenn es heißer als 150 Grad wird, hält diese Folie noch stand. Zum anderen setzen Entwickler auf neue Elektrodenmaterialien. Bisherige Lithium-Ionen-Akkus bestehen überwiegend aus reaktionsfreudigem Lithium-Kobalt-Nickeloxyd. Doch es sind auch andere Materialmischungen für die Speicher denkbar, etwa Lithium-Eisenphosphat.

„Dabei kann keine Kettenreaktion auftreten“, erklärt Jürgen Tübke. Die Zelle kann zwar heiß werden, etwa durch einen Kurzschluss oder durch zu viel Ladestrom. Doch sie geht nicht unaufhaltbar in Flammen auf. Der Nachteil ist jedoch, dass die Energiedichte nicht mehr so hoch ist. Um die gleiche Leistung zu erreichen wie heute, sind also mehr Akkus notwendig – das Gewicht erhöht sich etwas. Das allerdings lässt sich im Auto eher verkraften als in tragbaren Telefonen.

Aufbau und Funktion von Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Akkumulatoren

1. Theoretische Grundlagen

In **Lithium-Ionen-Akkumulatoren** fungieren zwei Lithium-Interkalationsverbindungen als Elektroden. In diese Elektroden werden Lithiumionen während des Ladens und Entladens reversibel interkaliert und deinterkaliert. Lithium-Interkalationsverbindungen zeigen in Bezug auf das Redoxpotential und die Bildung von schützenden Grenzschichten ähnlich vorteilhaftes Verhalten wie elementares Lithium. Sie sind jedoch weniger reaktiv und dadurch auch weniger gefährlich.

Als negatives Aktivmaterial (Anode beim Entladen, Kathode beim Laden bzw. Elektrolysieren) werden meist Lithium-Graphit-Interkalationsverbindungen verwendet. Als positives Elektrodenmaterial werden oft Lithium-Oxoverbindungen, wie z.B. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ und $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ eingesetzt. Beim Laden (-) und Entladen (-) des Lithium-Ionen-Akkumulators laufen folgende Redoxprozesse ab:



Lithium-Polymer-Akkumulatoren unterscheiden sich von Lithium-Ionen-Akkumulatoren lediglich durch den gewählten Elektrolyten. Es werden reine Polymere, Gemische aus Polymeren und flüssigen, weniger viskosen Lösungsmitteln, z.B. Polyethylenoxid verwendet.

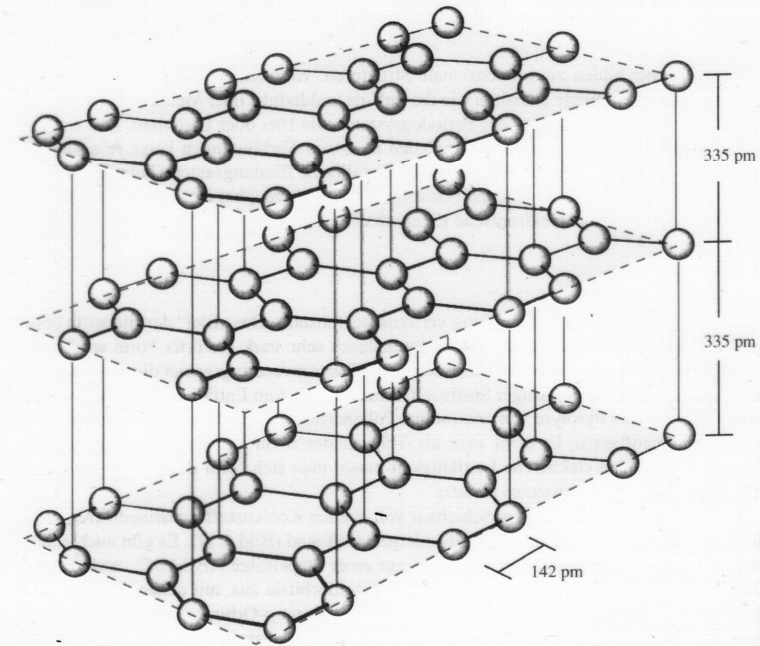
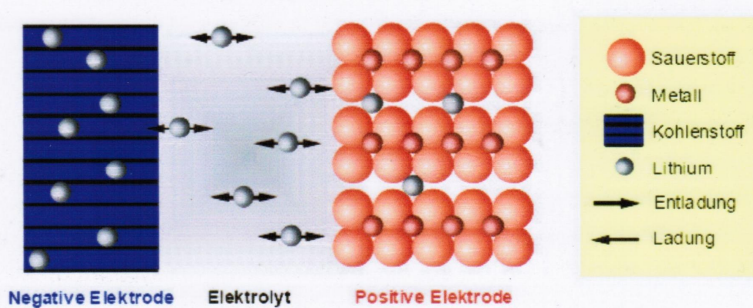


Bild 6.14 Hexagonale Graphitschichten

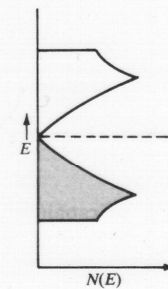


Bild 6.15 Bandstruktur von Graphit

Atom-Verhältnis von 1:2 erzwungen werden, dieser Zustand ist jedoch bei Normalbedingungen nicht stabil und zerfällt in elementares Lithium und Li-GIC mit dem Verhältnis 1:6.⁷⁹

Stabile Einlagerungsrelationen von Lithium in Kohlenstoff sind unter anderem 1:12 und 1:18. Hier wechseln sich in einer gewissen Regelmäßigkeit Schichten, die mit vielen Gastionen besetzt sind, mit weniger dicht besetzten Schichten ab. Aus energetischer Sicht ist dieser relativ hohe Besetzungsgrad einzelner Schichtzwischenräume günstiger als die gleichmäßige Verteilung der Gastionen zwischen allen Schichten, da sich so nicht alle Schichtabstände ändern müssen.⁸⁰

Interkalation in Graphit

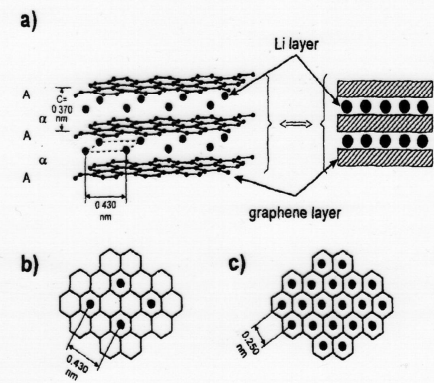


Abb. 5

Die chemische Reaktivität Lithiumionen reicher Li-GIC ist gegenüber der elementaren Lithiums nur geringfügig schwächer,⁸² die reaktionsfähige Oberfläche vergrößert sich hingegen um den Faktor fünf. Andererseits ist der Transport der eingelagerten Lithiumionen aus dem Inneren an die Oberfläche aus kinetischen Gründen beschränkt.⁸³

⁷⁹ Vgl. Besenhard, J.O. (1999), S.390

⁸⁰ Vgl. Veit, C. (2003), S.17

⁸¹ Vgl. Besenhard, J.O. (1999), S.390, Abb.5

⁸² Vgl. Wakihara, M. (1998), S.128

⁸³ Vgl. Wakihara, M. (1998), S.136

- a) Struktur des LiC_6
- b) LiC_6 : Je ein Lithiumatom befindet sich zwischen zwei direkt übereinander liegenden Kohlenstoffsechsringen, in den anliegenden Sechsringen ist kein Lithium eingelagert. Daraus ergibt sich ein Abstand von 0,430 nm zwischen je zwei eingelagerten Lithiumionen.
- c) LiC_2 : Zwischen allen Sechsecken zweier Graphitschichten sind Lithiumionen interkaliert, die Entfernung zwischen zwei Lithiumionen beträgt 0,250 nm (in Vergleich dazu beträgt der Abstand zwischen zwei Lithiumatomrümpfen im Metall 0,304 nm).⁸¹

Interkalation in Graphit

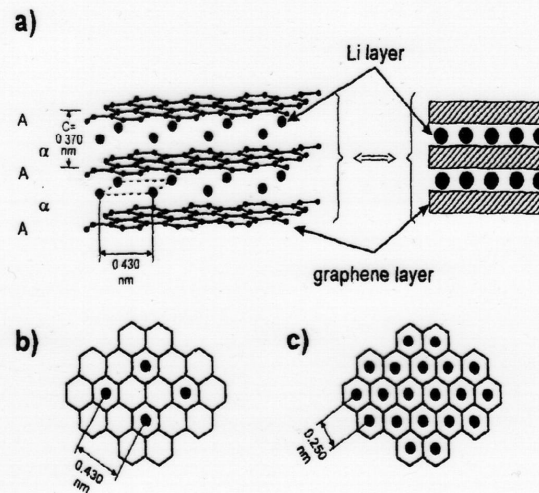


Abb. 5

- a) Struktur des LiC_6
- b) LiC_6 : Je ein Lithiumatom befindet sich zwischen zwei direkt übereinander liegenden Kohlenstoffsechsringen, in den anliegenden Sechsringen ist kein Lithium eingelagert. Daraus ergibt sich ein Abstand von 0,430 nm zwischen je zwei eingelagerten Lithiumionen.
- c) LiC_2 : Zwischen allen Sechsecken zweier Graphitschichten sind Lithiumionen interkaliert, die Entfernung zwischen zwei Lithiumionen beträgt 0,250 nm (in Vergleich dazu beträgt der Abstand zwischen zwei Lithiumatomrümpfen im Metall 0,304 nm).⁸¹

Redoxpotentiale verschiedener Aktivmassen gegen eine Lithiumionen-Lithium-Halbzelle.

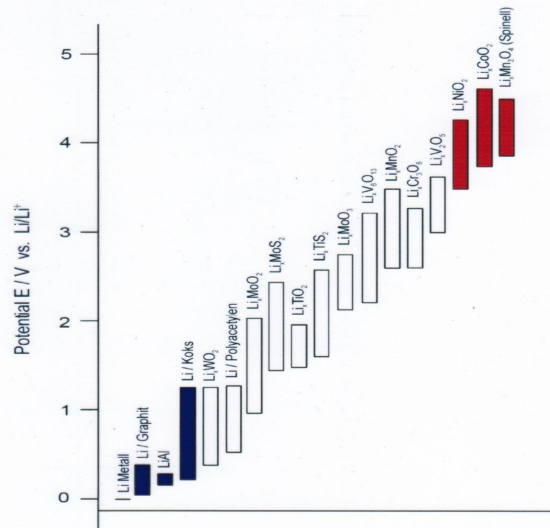


Abb. 4

Bei der Kombination einer Komponente, deren Redoxpotential nahe bei dem des Lithiummetalls liegt und einer zweiten Komponente mit einer großen Potentialdifferenz zum Lithium, wird die größte Zellspannung erreicht.⁶³

Die Lithium-Kohlenstoff-Interkalationsverbindung ist beidseitig auf eine dünne Kupferfolie aufgebracht, die Lithium-Metall-Oxid-Elektrode befindet sich auf einer dünnen Aluminiumfolie.⁶⁴ Diese Folien nehmen nicht an der Zellreaktion teil, sie dienen lediglich als Stromsammler.^{65 66}

Auf die mit Aktivmaterial überzogene Kupferfolie folgt in der Zelle in der Regel ein Separator, der mit dem entsprechenden Elektrolyten benetzt ist. Die nächste Lage besteht aus dem anderen Aktivmaterial, welches die Aluminiumfolie ummantelt. Es schließt sich wieder eine Separator-Elektrolyt-Schicht an.

⁶³ Vgl. Veit, C. (2003), S.22, Abb.10

⁶⁴ Vgl. Trueb, L. F. (1998), S.118

⁶⁵ Vgl. Wakihara, M. (1998), S.196

⁶⁶ Die Bezeichnung „Stromsammler“ (engl.: current-collector) ist in der Akkumulatorentechnik üblich. Sie ist etwas irreführend, da den Elektrodenmaterialien über diese Sammler eigentlich kein Strom, sondern Ladung ab- und zugeführt wird.

Leitsalz	Nachteilige Eigenschaften	Vorteilhafte Eigenschaften
LiClO ₄	Mangelnde thermische Stabilität, besonders in Ethern besteht Explosionsgefahr	Niedrige Gitterenergie, daraus resultiert eine gute Löslichkeit in Polyethern
LiPF ₆	Thermische Instabilität in festem Aggregatzustand, die Zersetzung (LiPF ₆ ⇒ LiF + PF ₅) beginnt zwischen 80 – 130°C	Außerordentliche Stabilität gegen Oxidation und hohe Leitfähigkeit in organischen Carbonaten
LiAsF ₆	Toxische Zersetzungsprodukte, zudem kann es die Kettenspaltung in Polymeren auslösen	Thermische Stabilität
LiBF ₄	Mangelhafte Stabilität, Bildung nur schlecht leitender Lösungen	
LiCF ₃ SO ₃	Ungünstiges Phasendiagramm (deshalb beispielsweise bei amorphen Polymeren eingesetzt)	Niedrige Gitterenergie, gute Löslichkeit
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	Hohe Leitfähigkeiten, Günstige Auswirkungen auf die Phasendiagramme kristalliner Polymere	

Positive Elektroden in Lithium-Batterien

Auch die Auswahl an Elektrodenmaterialien für Lithium-Batterien ist groß, da sowohl feste als auch flüssige Verbindungen Anwendung finden. Überwiegend werden Übergangsmetalloxide, -Sulfide oder -Halogenide als feste Aktivmaterialien eingesetzt, einige von ihnen eignen sich auch als Elektrodenmaterial in sekundären Batterien mit elementarem Lithium.³³ Gängige flüssige positive Aktivmaterialien sind Thionylchlorid und Sulfurylchlorid.³⁴

Beispiele für flüssige und feste Kathodenmaterialien in primären Lithiumbatterien und die ablaufende Redoxreaktion:³⁵

Kathodenmaterial	Zellreaktion
Thionylchlorid	$4 \text{ Li(s)} + 2 \text{ SOCl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{S(solv)} + \text{SO}_2(\text{solv}) + 4 \text{ LiCl(s)}$
Sulfurylchlorid	$2 \text{ Li(s)} + \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{solv}) + 2 \text{ LiCl(s)}$
Kupfer(II)oxid	$2 \text{ Li(s)} + \text{CuO(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Li}_2\text{O(s)}$
Eisen(IV)sulfid	$4 \text{ Li(s)} + \text{FeS}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Fe(s)} + 2 \text{ Li}_2\text{S(s)}$
Kupferchlorid	$2 \text{ Li(s)} + \text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cu(s)} + 2 \text{ LiCl(s)}$

Beispiele für wiederaufladbare Systeme mit elementarem Lithium:³⁶

System	Zellreaktion
$\text{Li(s)} \mid \text{LiAsF}_6(\text{solvent}), \text{PC/EC(l)} \mid \text{MoS}_2(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{MoS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{s})$
$\text{Li(s)} \mid \text{LiClO}_4(\text{solvent}), \text{PC/ME(l)} \mid \text{MnO}_2(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{MnO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{MnO}_2(\text{s})$
$\text{Li(s)} \mid \text{LiAsF}_6(\text{solvent}), 2\text{-MeTHF, THF(l)} \mid \text{TiS}_2(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{TiS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{TiS}_2(\text{s})$
$\text{Li(s)} \mid \text{LiAsF}_6/\text{LiBF}_4(\text{solvent}), \text{MF/MA(l)} \mid \text{Li}_y\text{CoO}_2(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{Li}_y\text{CoO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_{x+y}\text{CoO}_2(\text{s})$
$\text{Li(s)} \mid \text{PEO(s)} \mid \text{V}_6\text{O}_{13}(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{V}_6\text{O}_{13}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{s})$
$\text{Li(s)} \mid \text{LiAlCl}_4 \cdot x \text{ SO}_2 \mid \text{CuCl}_2(\text{s})$	$x \text{ Li(s)} + \text{CuCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{LiCl(s)} + \text{CuCl(s)}$

³³ Vgl. Linden, D. (Handbook of Batteries, 2 Edition McGraw, Inc, 1995), Kapitel 37, S.10

³⁴ Vgl. Treptow, R.S. (2003)

³⁵ Verändert nach Treptow, R.S. (2003) S.1017

³⁶ Verändert nach Linden (1995), Kapitel 36, S.26, Tabelle 36.11

2. Analytik

Handelsübliche Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Akkumulatoren wurden hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Funktionsweise untersucht, darüber hinaus wurde exemplarisch ein ausgewählter Lithium-Polymer-Akkumulator eingehend mit verschiedenen instrumentell-analytischen Methoden, Röntgenpulverdiffraktometrie, Gaschromatographie, Massenspektrometrie und energiedispersiver Röntgenanalytik untersucht.

Experimente zur Sicherheit von Lithium-Ionen-Akkumulatoren zeigen, dass es nur bei der Überhitzung dieser Akkumulatoren zur Explosion kommen kann. (Typischerweise nur nach Stilllegung der Sicherheitselektronik)

3. Präparation im Labor

Modellexperimente zum Nachbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators aus verschiedenen Veröffentlichungen wurden erprobt, gut geeignete einzelne Bestandteile neu kombiniert.

Unterschiedliche Polymermatrizen (z.B. Frischhaltefolien, Extraktionshülsen und Filterpapiere) wurden anhand physikalischer Messungen auf die Verwendbarkeit als Separatoren untersucht. Außerdem wurden diverse Varianten zur Synthese von Lithium-Cobaltoxid erprobt und anhand von Sicherheitsüberlegungen und Röntgenpulverdiagrammen bezüglich ihrer Eignung beurteilt. Lithium-Cobaltoxid muss im Schulexperiment direkt auf einen sogenannten Stromsammelner dargestellt werden. Im Rahmen der durchgeführten Experimente zeigte sich, dass sich als Stromsammelner herkömmliche Edelstahltopfkratzer besonders gut eignen.

Lithium-Ionen-Modell-Akkumulator

- Negative Elektrode: Graphitelektrode
- Positive Elektrode: LiCoO_2 aus Li_2CO_3 und Co_3O_4 auf Topfkratzer
- Elektrolyt: 1 molare LiClO_4 -Lösung in Propylencarbonat-Diethylcarbonat-Gemisch
- Separator: Blaubandfilterpapier



Der so hergestellte Lithium-Ionen-Akkumulator befindet sich im ungeladenen Zustand. Nach dem Laden mit einer Gleichspannung von ca. 4 V kann

der Akku einen Verbraucher kurzzeitig mit Strom versorgen. Außerdem können nach dem Laden Lithiumionen in der negativen Elektrode nachgewiesen werden. Die geladene negative Elektrode verhält sich gegen Wasser wie Lithium-Graphit-interkalationsverbindungen.

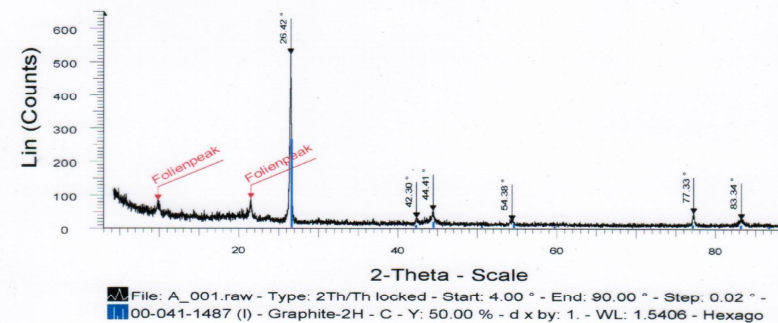


Abb. 2

Pulverdiagramm: Negatives Aktivmaterial eines geladenen Akkumulators

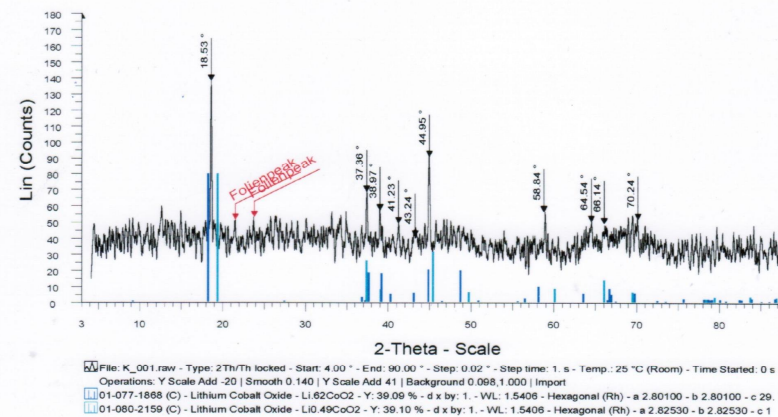
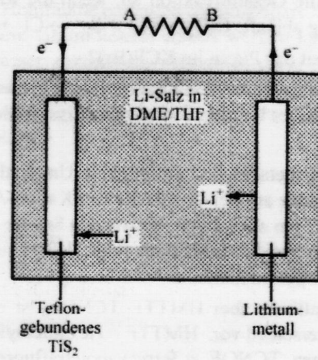


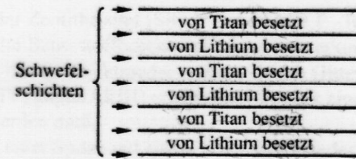
Abb. 3

Pulverdiagramm: Positives Aktivmaterial eines geladenen Akkumulators

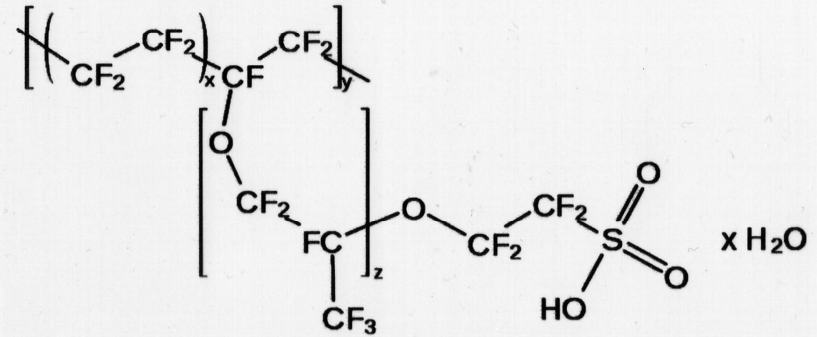
Schema: Li-TiS₂-Zelle



Schema des Entladevorgangs in einer Li-TiS₂-Zelle

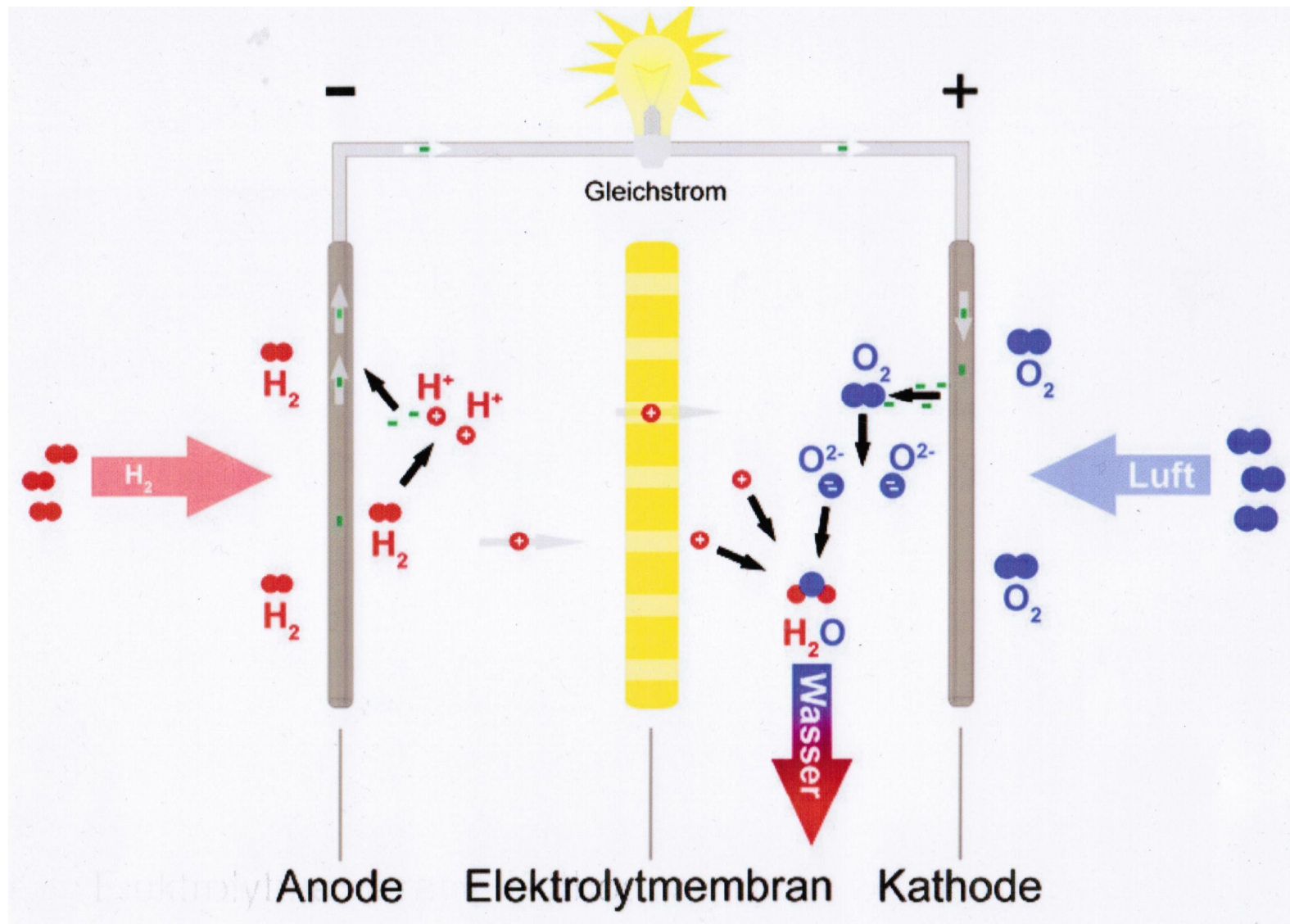


Besetzung der Oktaederlücken zwischen dichtest gepackten Schwefelschichten in LiTiS₂

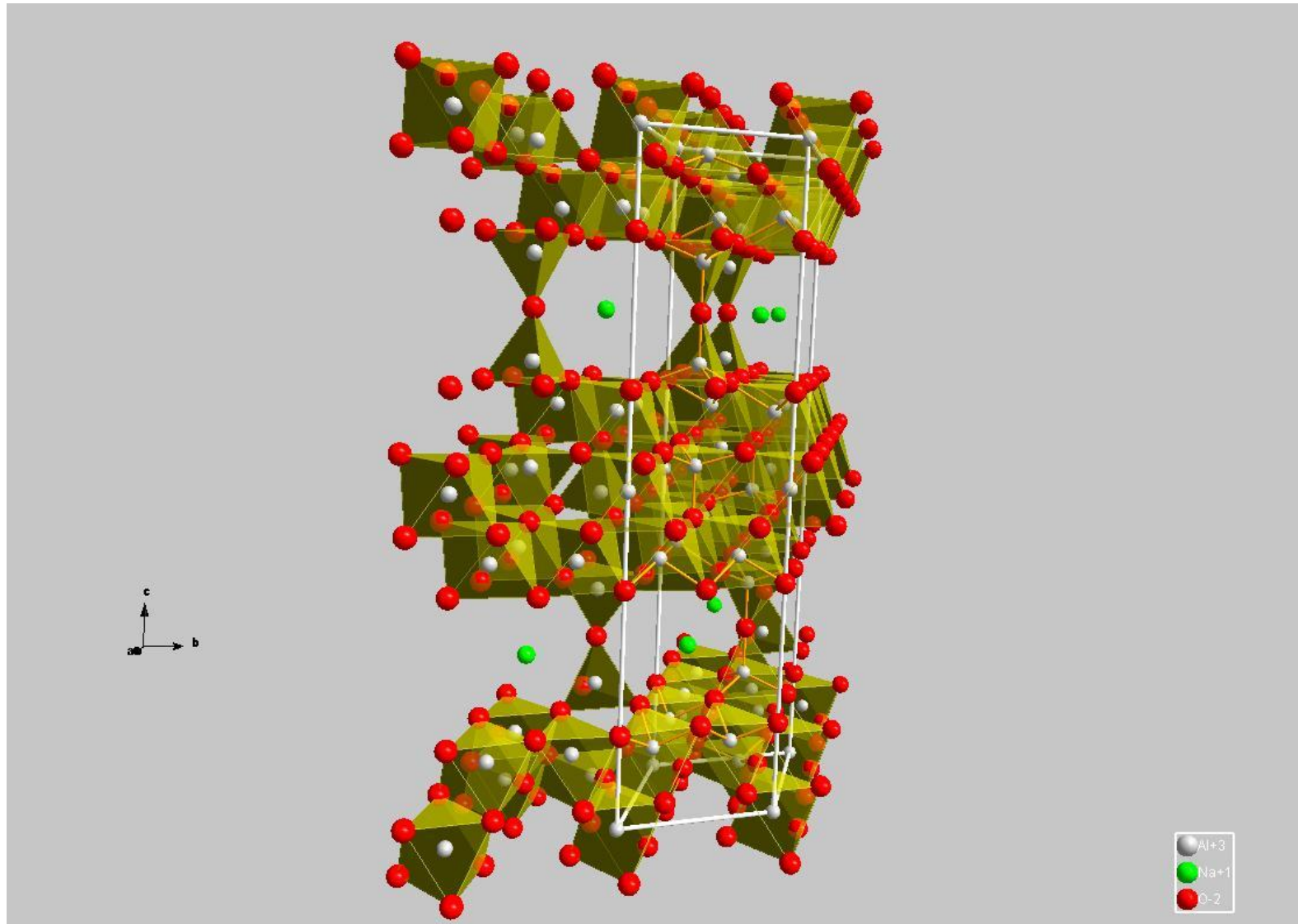


PEM-Membran (Nafion, DuPont)

PEM-Brennstoffzelle



beta-Al₂O₃ (Na-haltig)



Li₂CoO₂

