

# Vorlesung AC II für L3

## Feststoffelektrolyte, SoSe 2020

### Literatur:

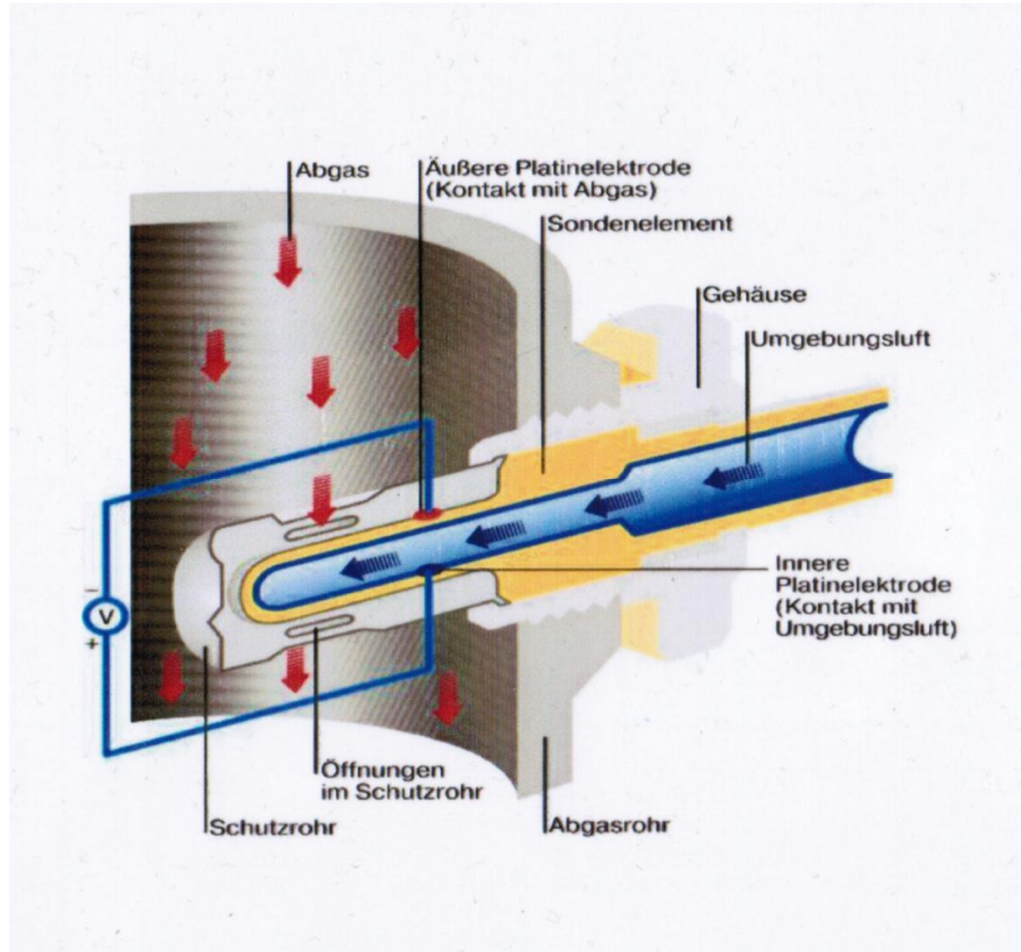
**Smart/Moore: Solid State Chemistry, An Introduction, 3. Ed., CRC Press Book**

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

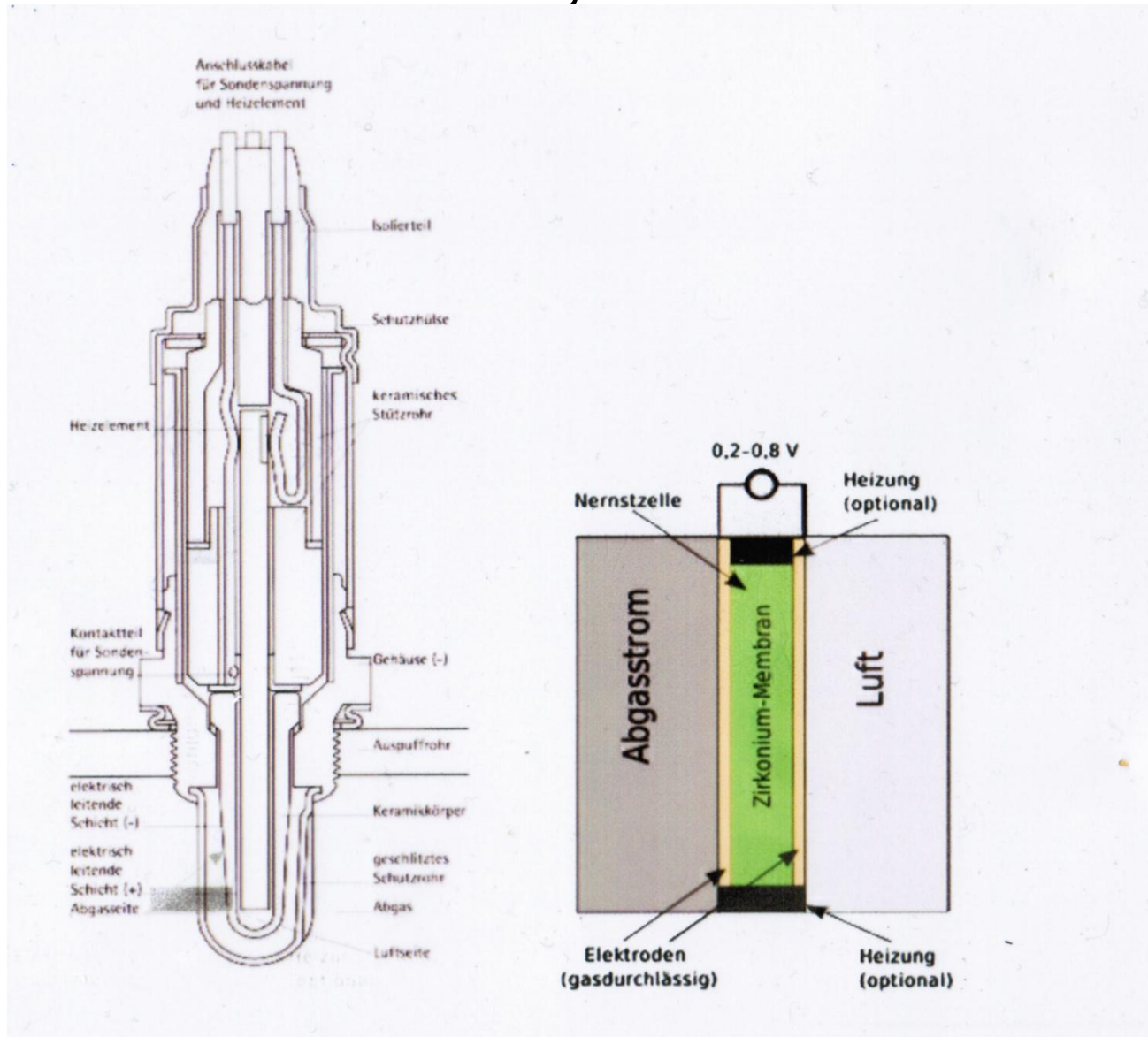
**Diverse Abb. aus Internetquellen...**

# $\lambda$ -Sonde

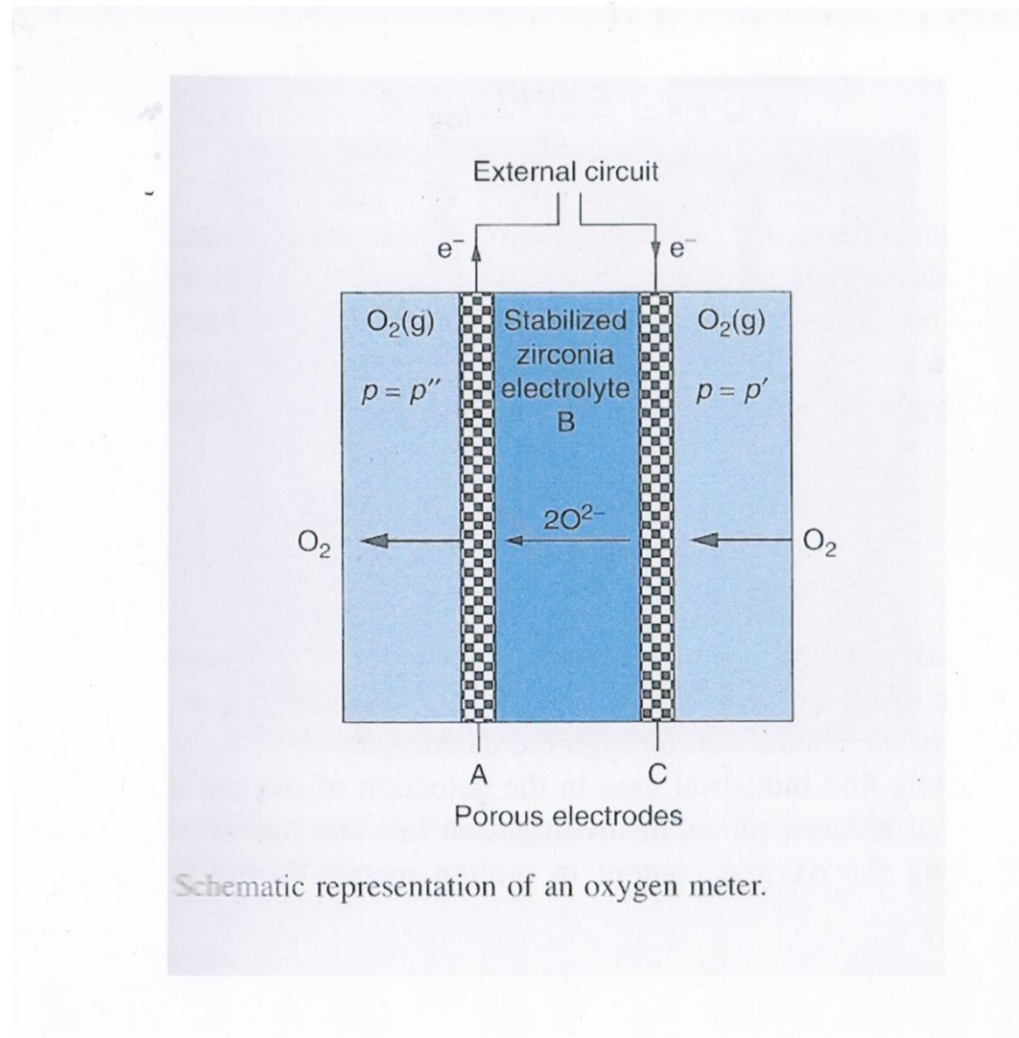
(Steuerung von katalytischen Prozessen in Motoren, Heizungen, ...)



# $\lambda$ -Sonde, Schema



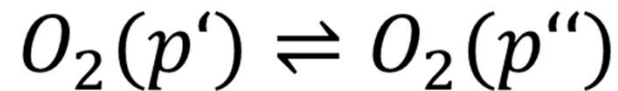
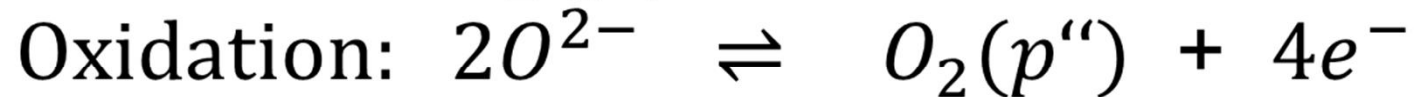
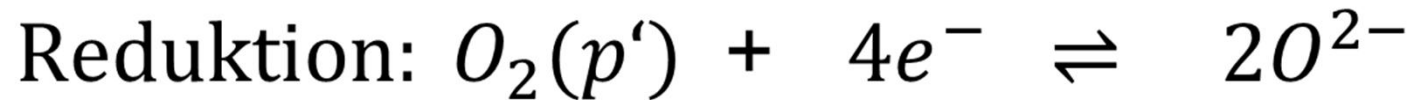
# Lambda-Sonde, Prinzip



# Lambda-Sonde

- Arbeitsprinzip: Nernst-Gleichung

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$



# Lambda-Sonde

- $$E = E^0 + \frac{2.303RT}{4F} \lg\left(\frac{p''}{p'}\right)$$

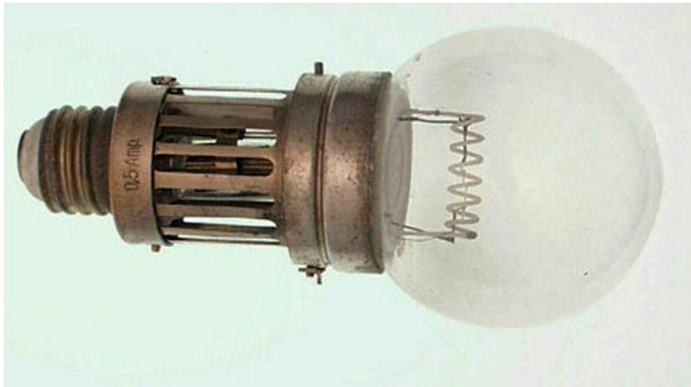
$p' = p_{ref} = 0.2 \text{ bar}$  (konst. Partialdruck  
 $O_2$  in Luft)

damit bei gegebenem T konstant:

T, R,  $p_{ref}$ , F

- $$E = f(p')$$

# Nernst-Lampe



## 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.

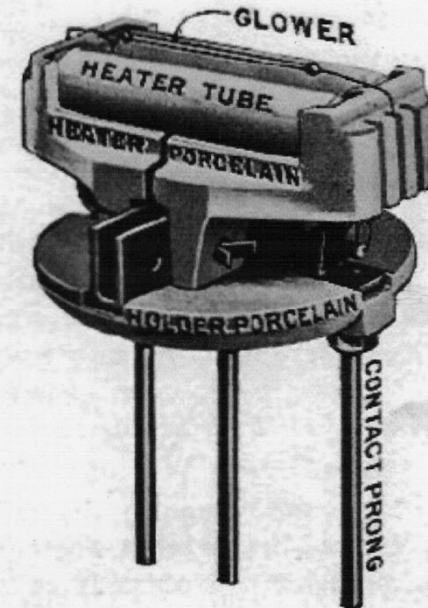
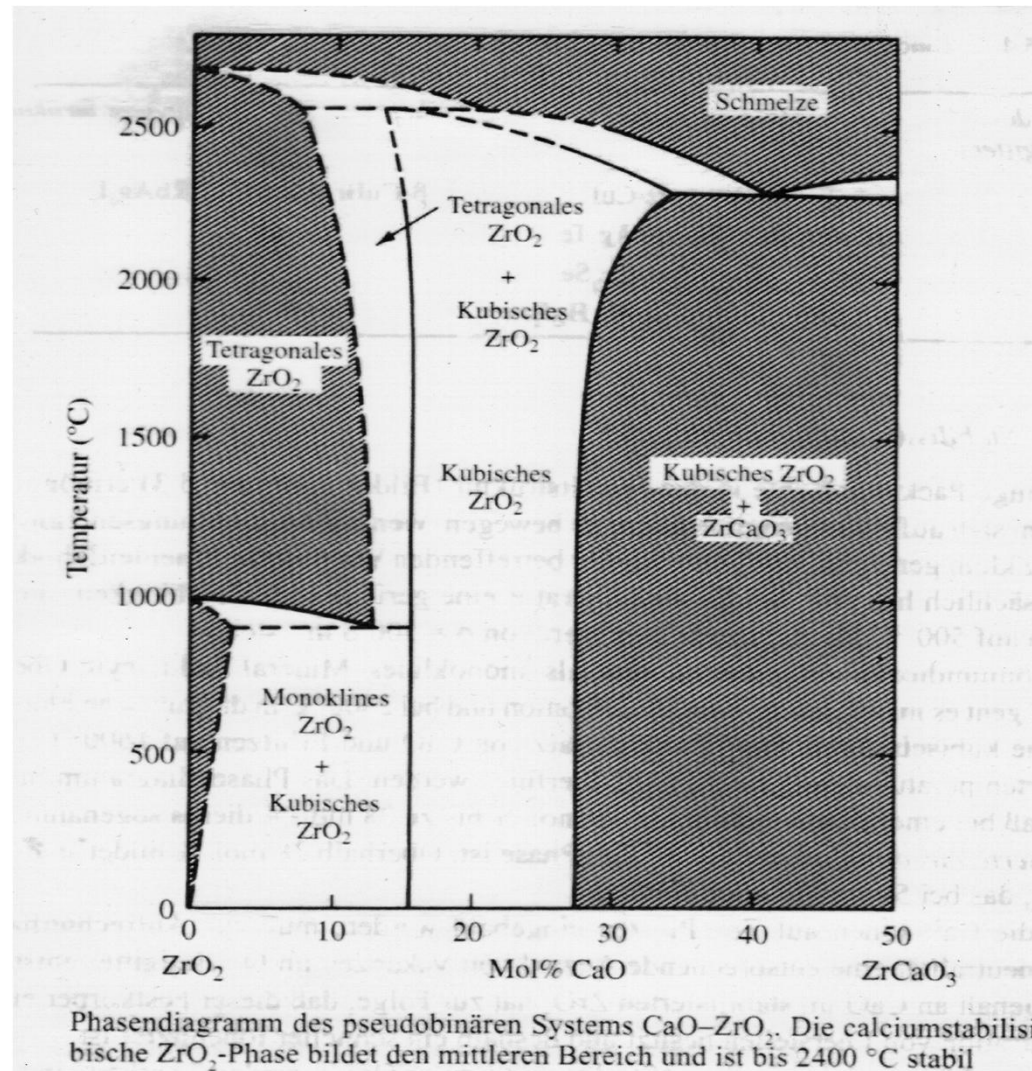


FIG. 3. NAMES OF PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

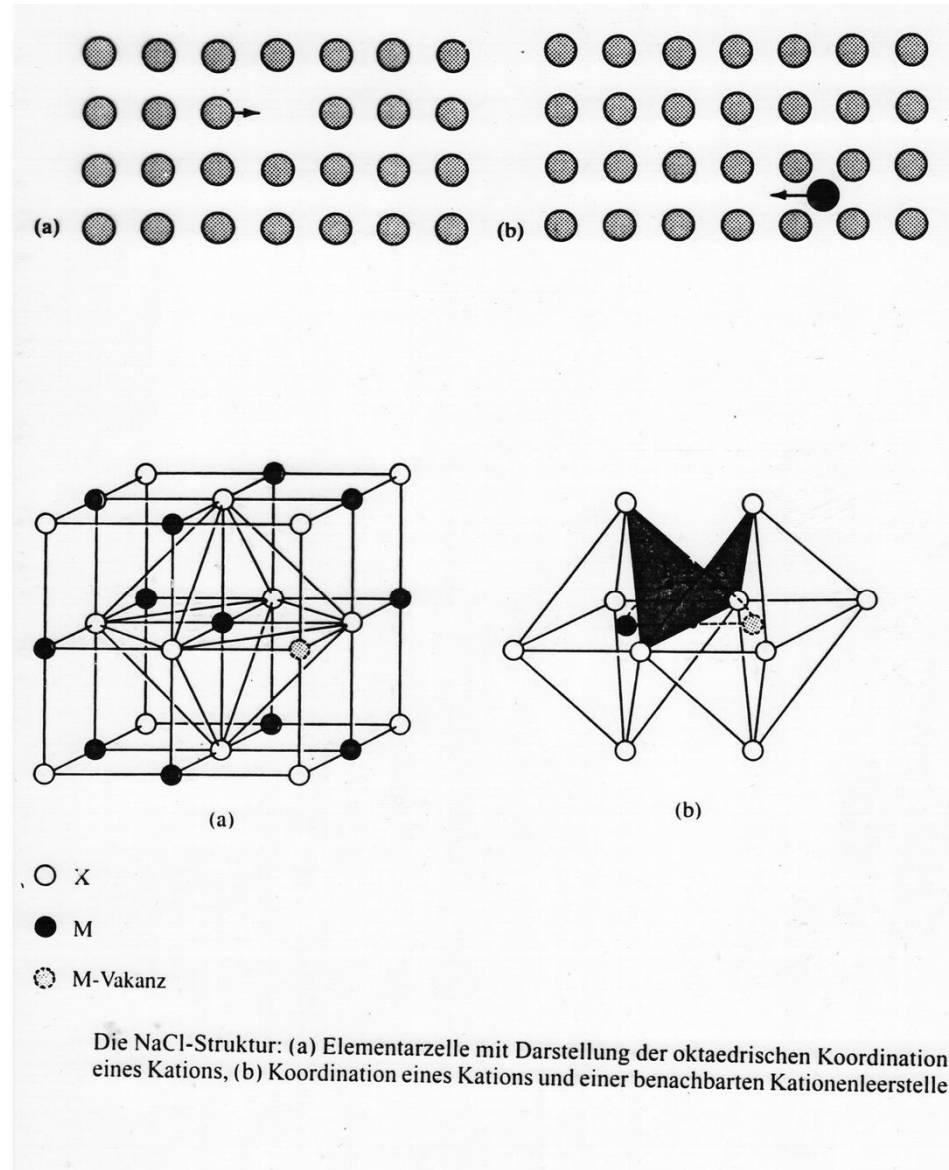
Glower The glower, or light giving element, is a white porcelain-like rod about  $\frac{1}{2}$  inch in diameter by 1 inch long. It is fastened to the holder mechanically and electrically by means of terminal wires and small aluminum plugs.

# Aktivmaterial: $\text{ZrO}_2$ (stabilisiert)

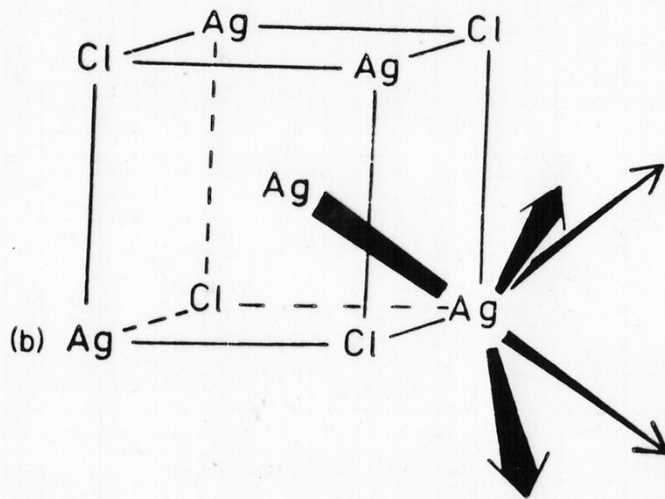
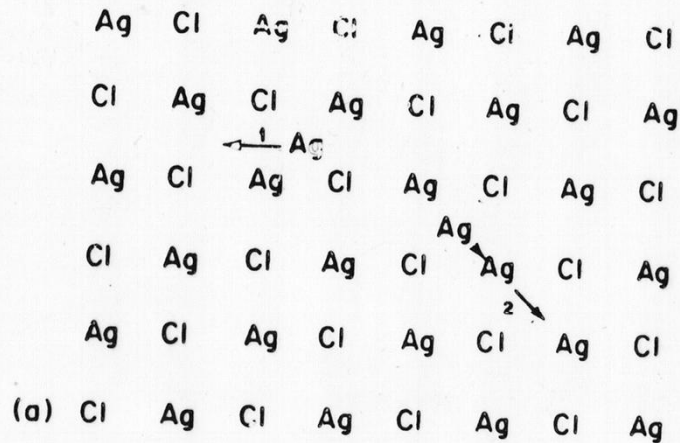




# Ionenbewegung im Gitter, Schema



# Beispiel AgCl



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

# Ionenbewegung im Gitter

- Wichtige Punktdefekt-Typen (Gitterfehlstellen):

Schottky – „Loch“, d.h. nicht besetzte Position im Gitter; auch paarweise.

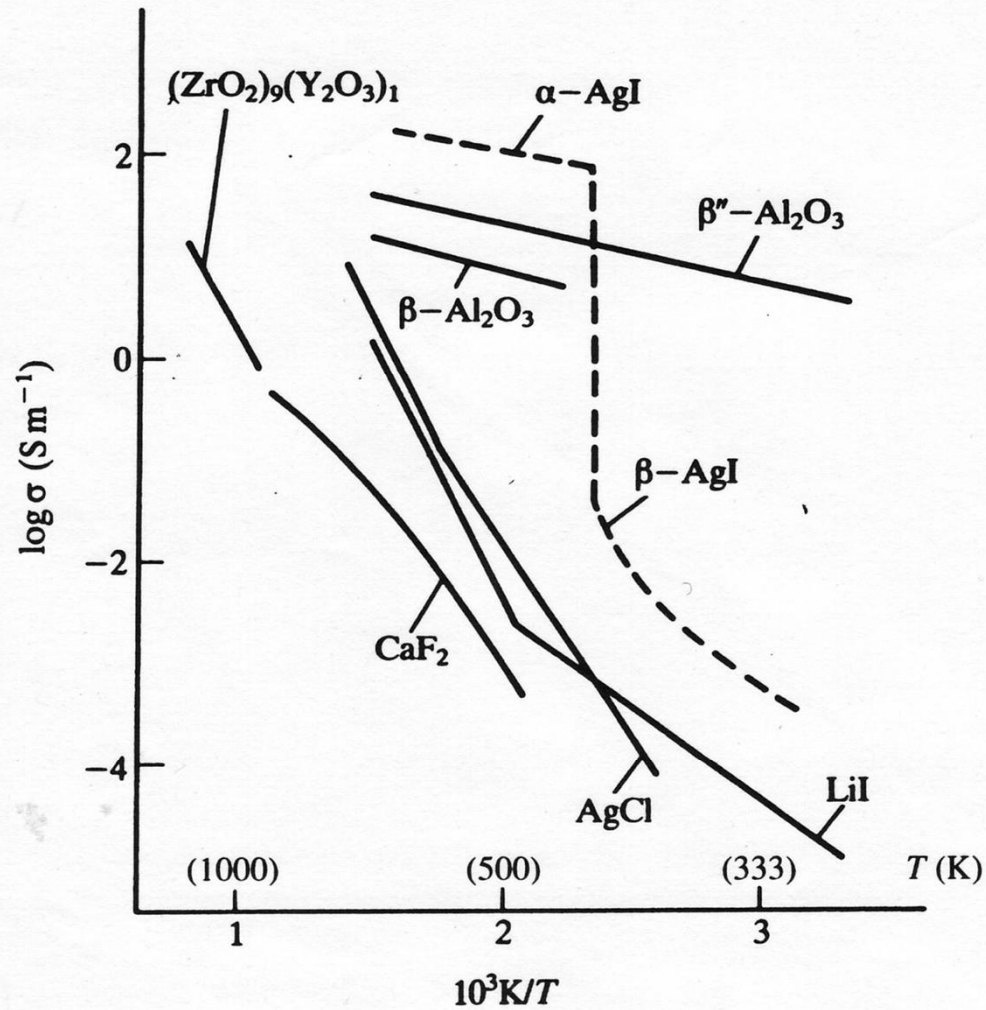
Frenkel – Besetzung von „Fehlstellen“, d.h. Ionen auf Zwischengitterplätzen.

# Leitfähigkeit von Materialien

Tabelle 5.3 Bereich der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  verschiedener Materialien

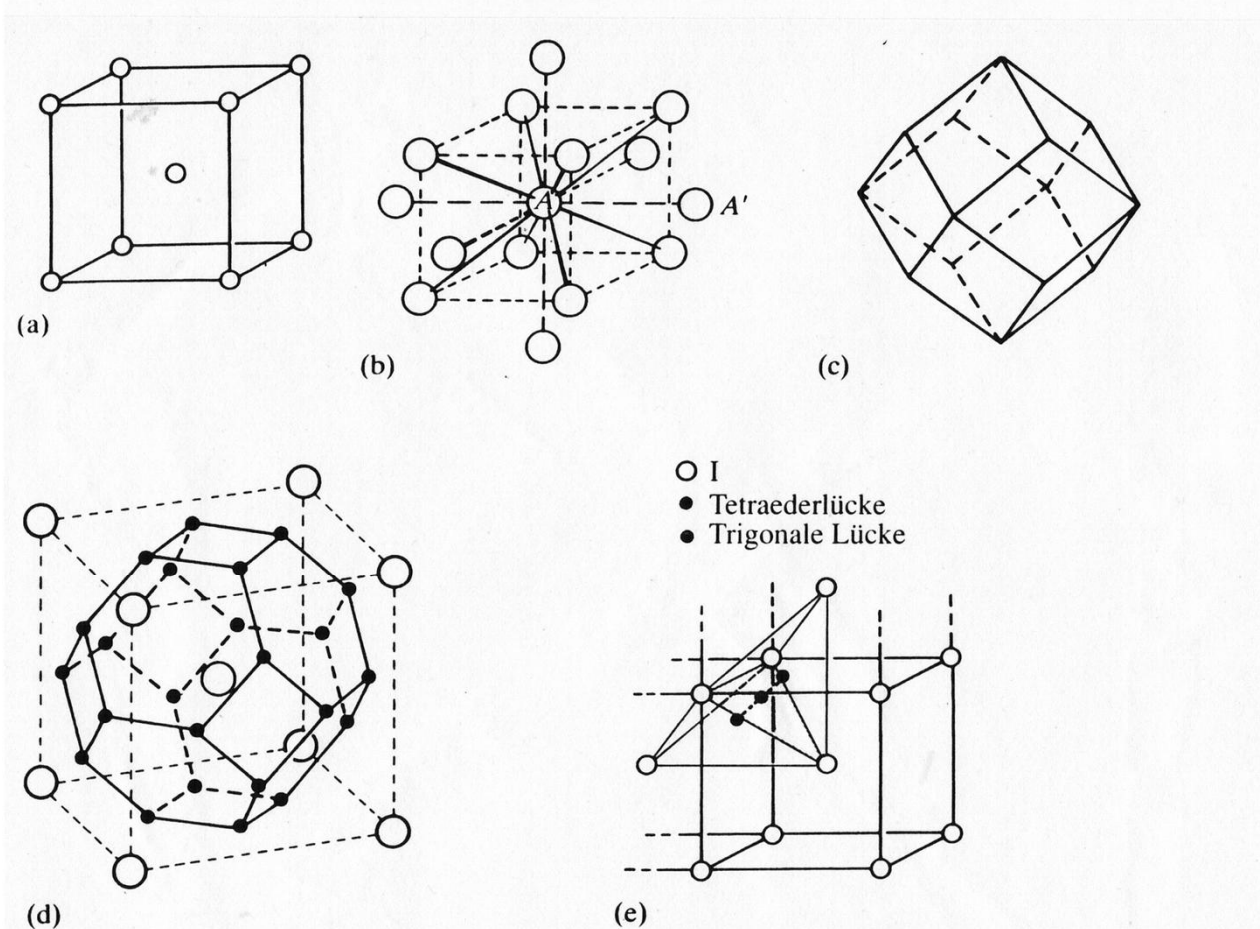
	<i>Material</i>	<i>Spezifische Leitfähigkeit <math>\sigma</math> <math>S m^{-1}</math></i>
Ionenleiter	Ionenkristalle	$< 10^{-16}$ bis $10^{-2}$
	Festelektrolyte	$10^{-1}$ bis $10^3$
	Lösungen starker Elektrolyte	$10^{-1}$ bis $10^3$
Elektronenleiter	Metalle	$10^3$ bis $10^7$
	Halbleiter	$10^{-3}$ bis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

# Leitfähigkeit vs. $1/T$



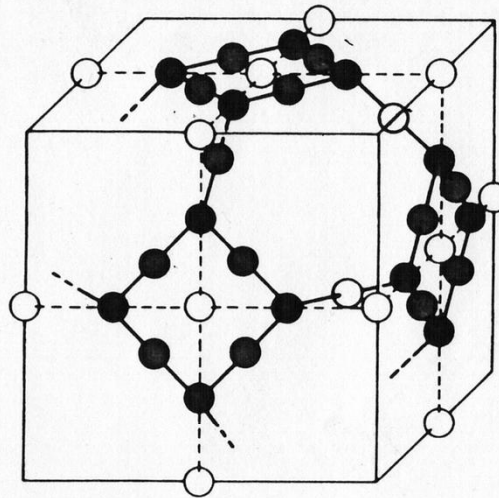
Spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  ausgewählter Festelektrolyte in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$

# Details zu AgI



5.9 Die Struktur von  $\alpha$ -AgI: kubisch-raumzentrierte Anordnung (*bcc*) der I<sup>-</sup>-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

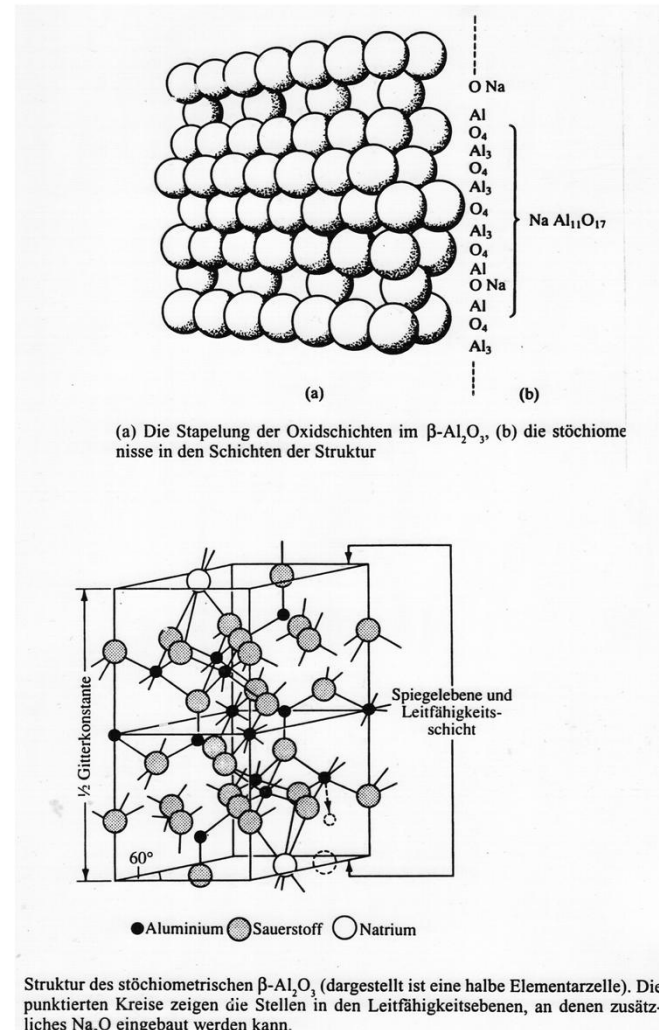
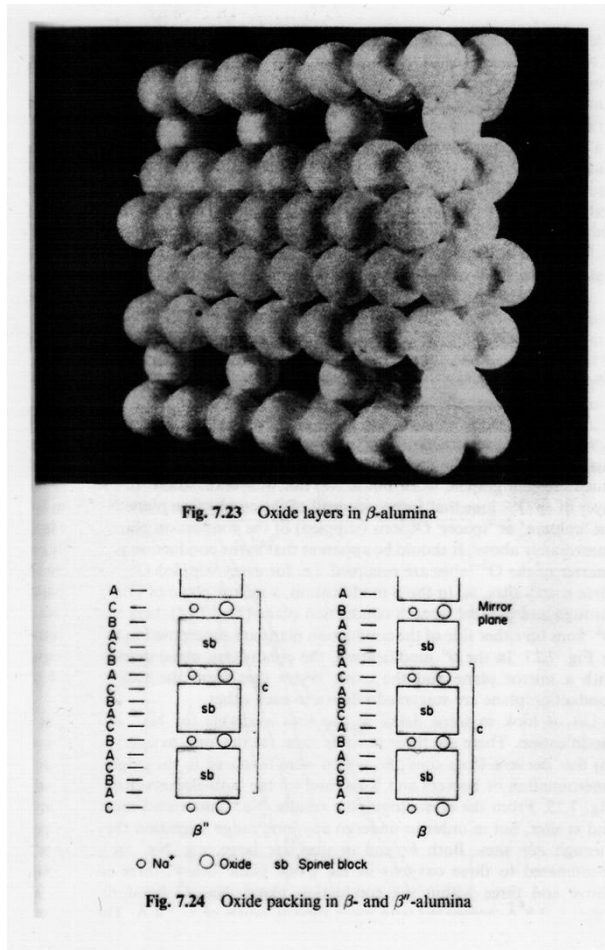
# „Diffusionspfade“ in AgI



- Tetraederlücke
- Trigonale Lücke
- verzernte Oktaederlücke

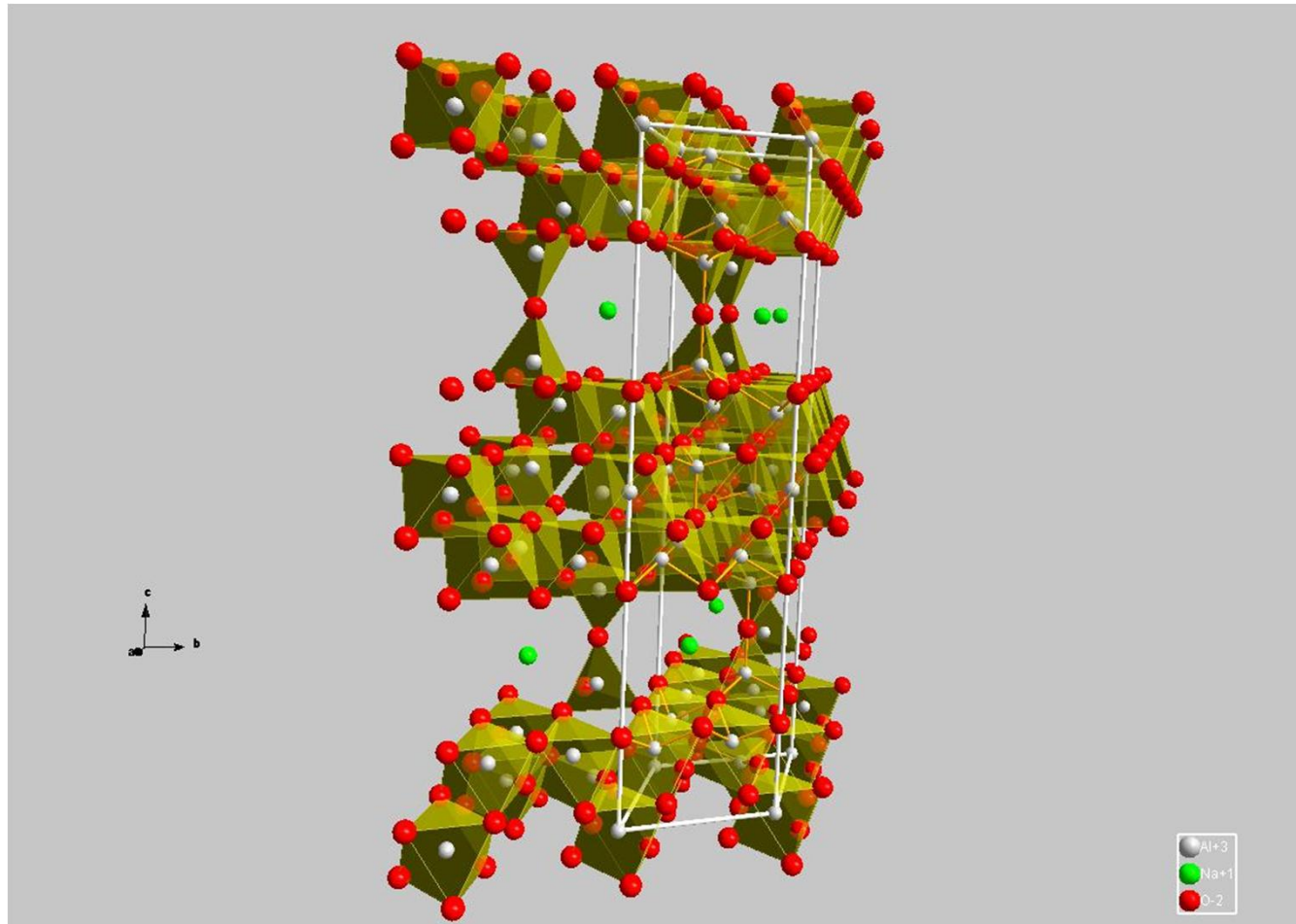
Gitterplätze, die im *bcc*-Gitter des  $\alpha$ -AgI durch Kationen besetzt werden können. Die fetten und die punktierten Linien stellen mögliche Diffusionspfade dar.

# $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

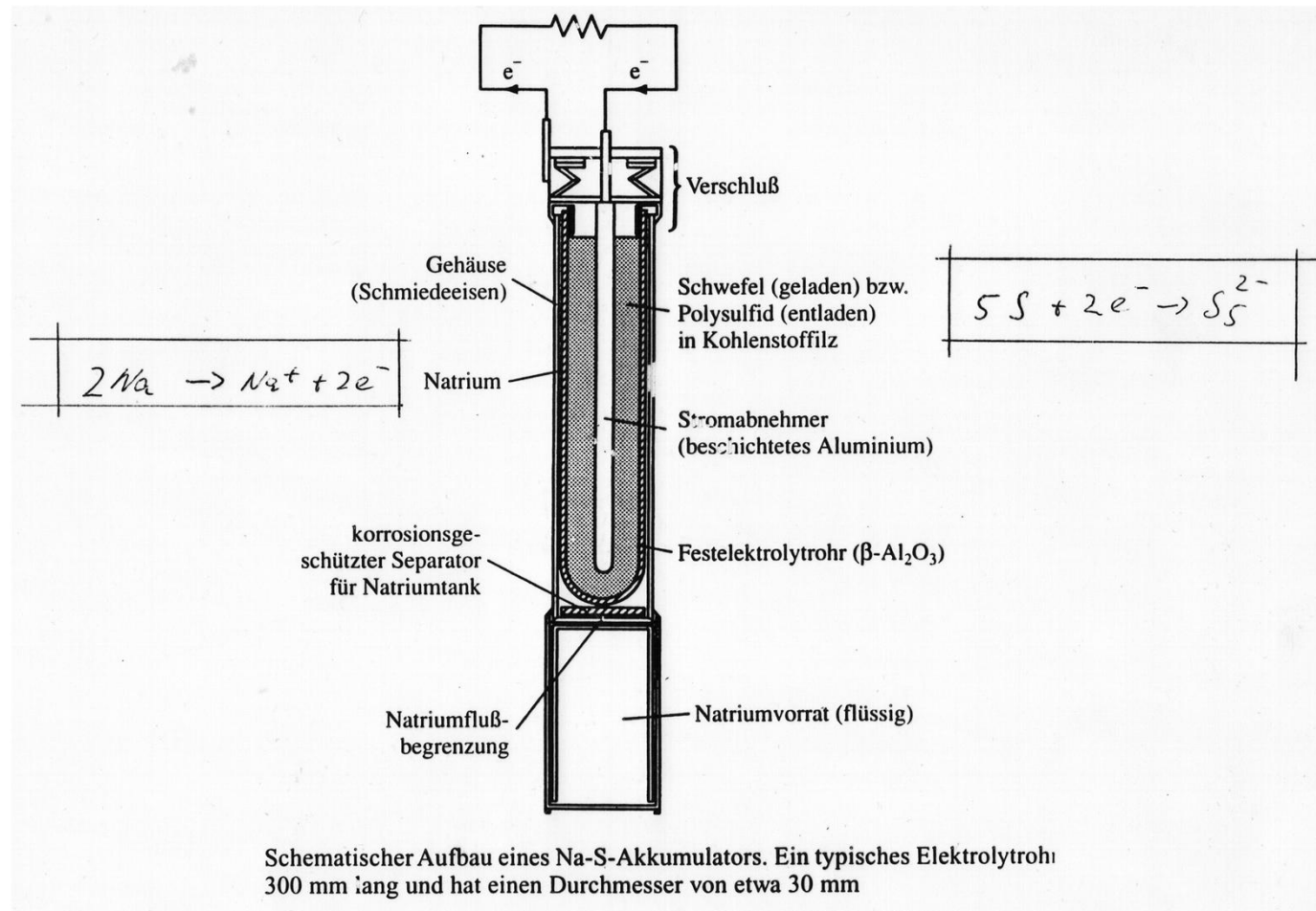




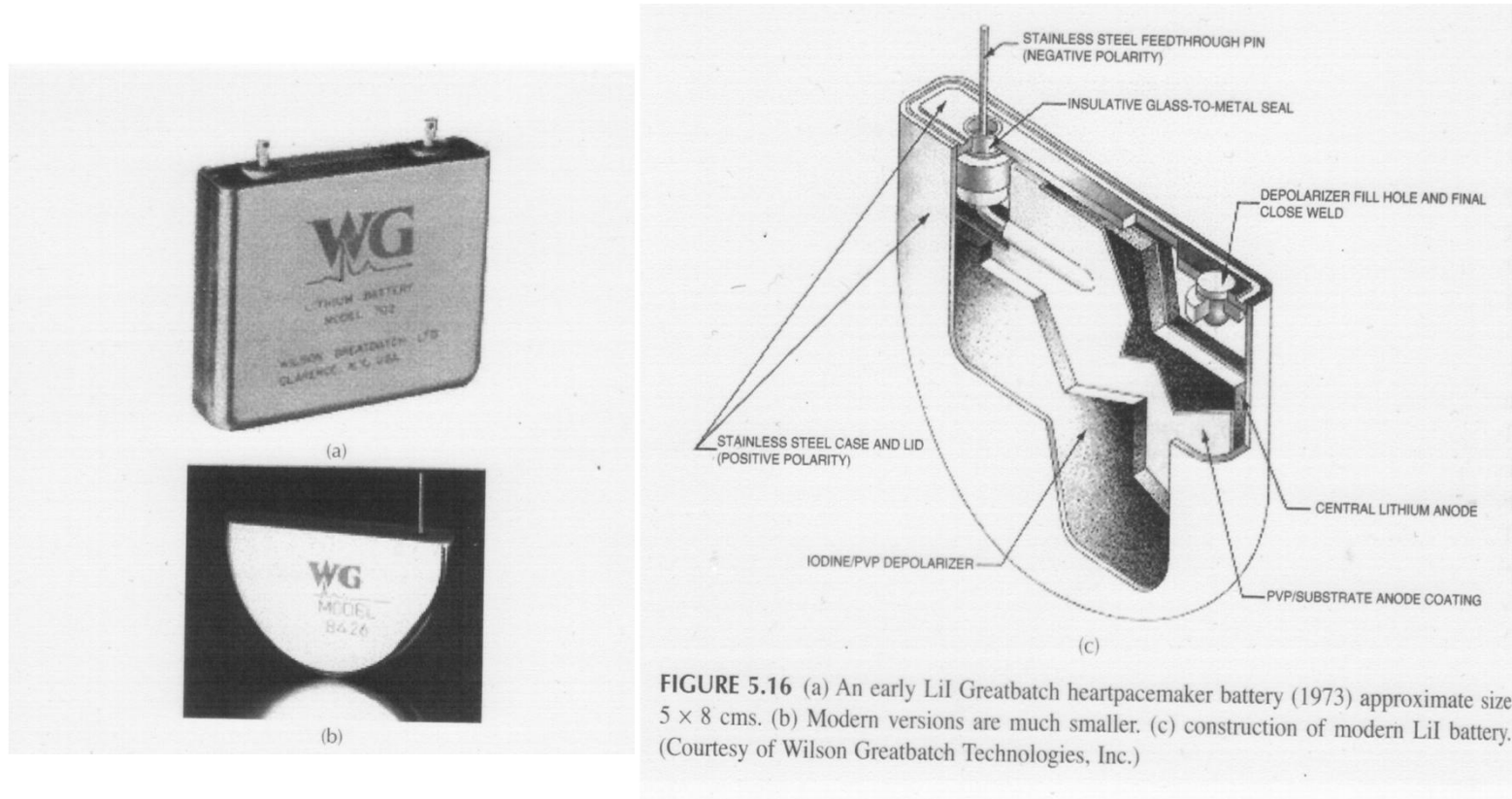
# Strukturausschnitt $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$



# Anwendung: Na-S-Batterie



# Batterien auf Li-Basis



# Li-Ionen-Akkus

## 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 vertragen 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 zusammengeschaltet 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

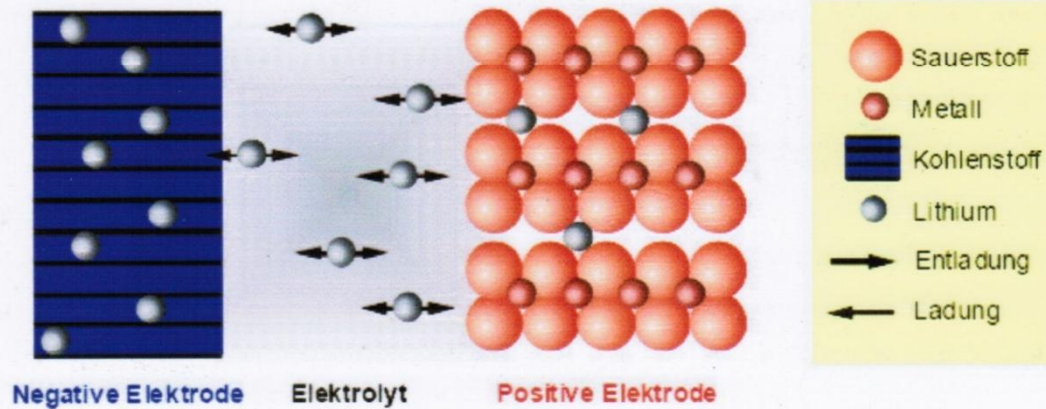
vom Metallurgie-Konzern Degussa, der jetzt zur Evonik-Gruppe gehört. Auch wenn es heißer als 150 Grad wird, hält diese Folie noch stand. Zum anderen setzen Entwickler auf neue Elektrodenmaterialien. Bisherige Lithium-Ionen-Akkus bestehen überwiegend aus reaktionsfreudigem Lithium-Kobalt-Nickeloxyd. Doch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



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.



# Graphit-Elektrode

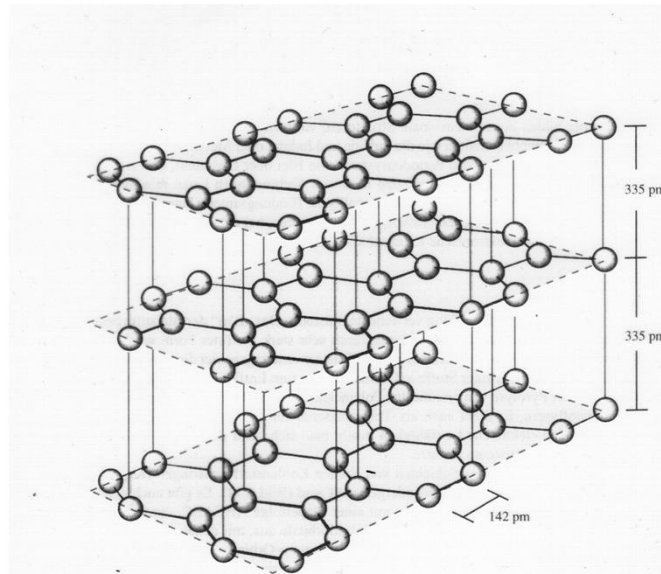


Bild 6.14 Hexagonale Graphitschichten

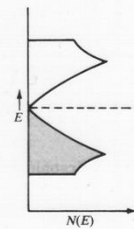


Bild 6.15 Bandstruktur von Graphit

# Interkalation in Graphit

## Interkalation in Graphit

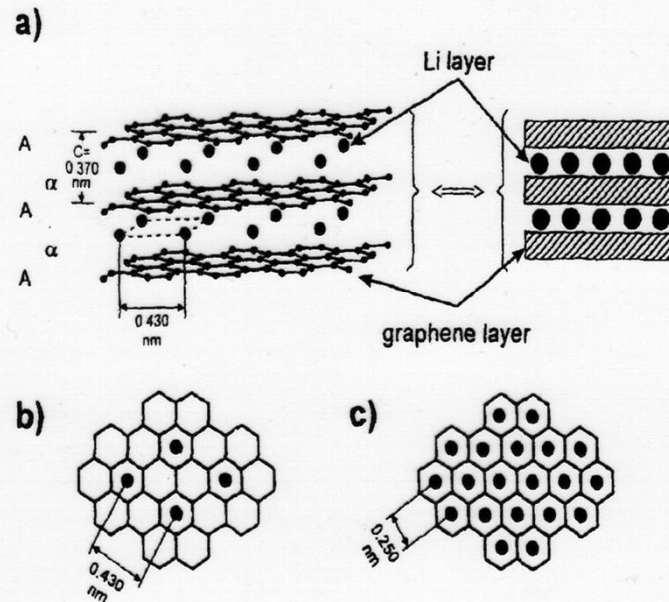


Abb. 5

- a) Struktur des  $\text{LiC}_6$
- b)  $\text{LiC}_6$ : 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  $0,430 \text{ nm}$  zwischen je zwei eingelagerten Lithiumionen.
- c)  $\text{LiC}_2$ : Zwischen allen Sechsecken zweier Graphitschichten sind Lithiumionen interkaliert, die Entfernung zwischen zwei Lithiumionen beträgt  $0,250 \text{ nm}$  (in Vergleich dazu beträgt der Abstand zwischen zwei Lithiumatomrümpfen im Metall  $0,304 \text{ nm}$ ).<sup>81</sup>

# Materialauswahl Gegenelektrode

Redoxpotentiale verschiedener Aktivmassen gegen eine Lithiumionen-Lithium-Halbzelle.

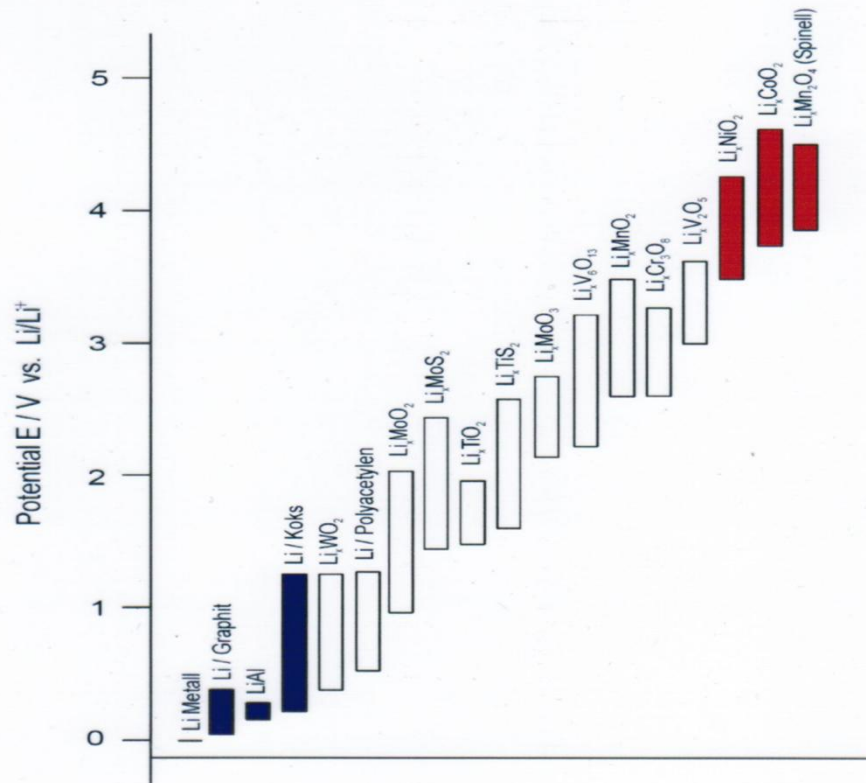
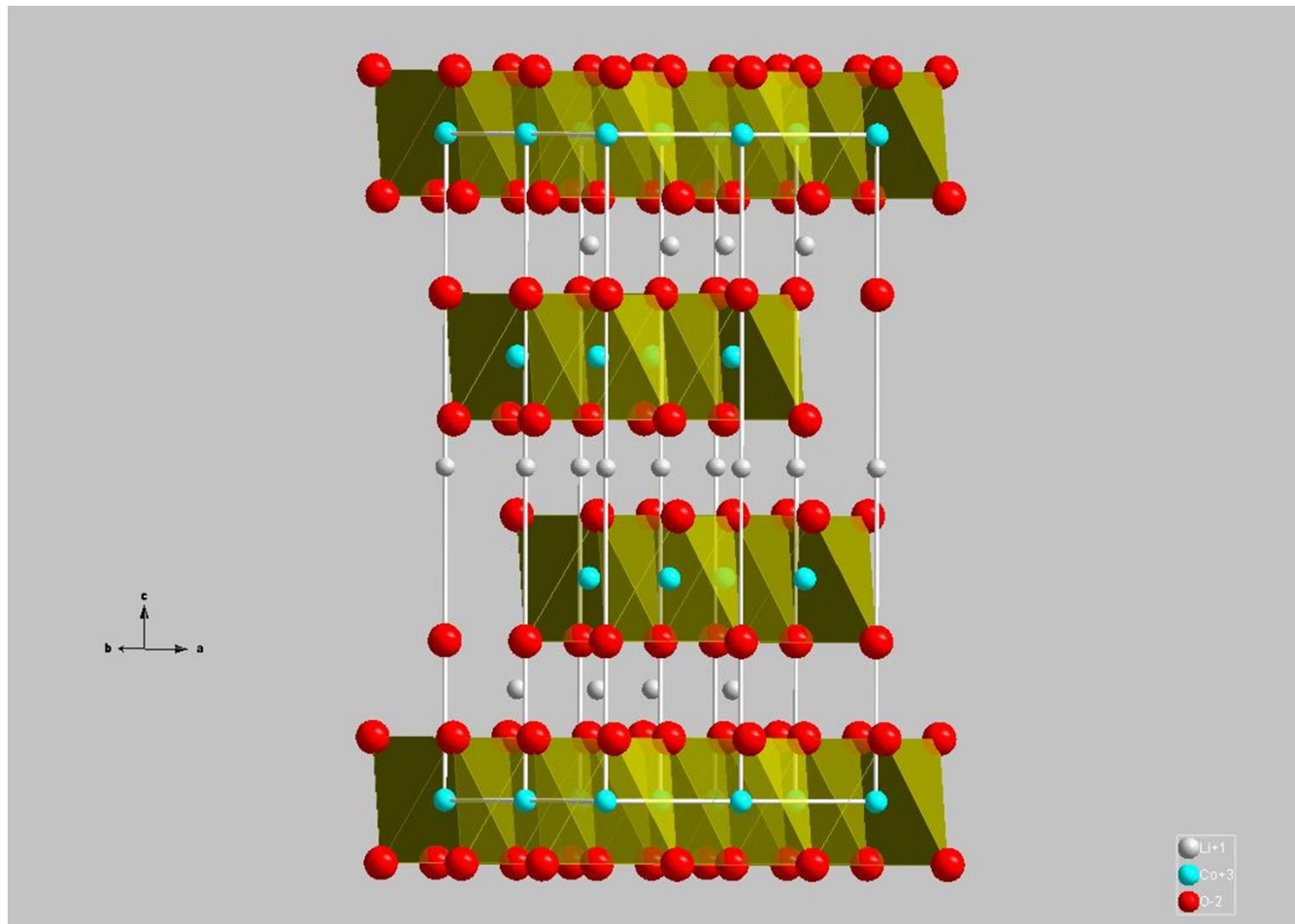


Abb. 4

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.<sup>63</sup>



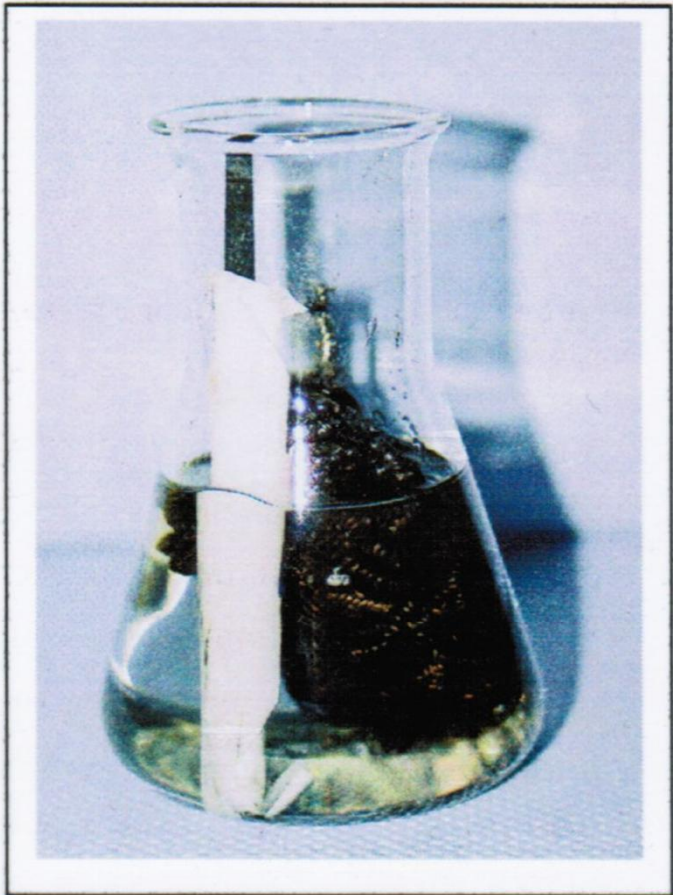
# Strukturausschnitt $\text{Li}_2\text{CoO}_2$



# Leitsalze

Leitsalz	Nachteilige Eigenschaften	Vorteilhafte Eigenschaften
$\text{LiClO}_4$	Mangelnde thermische Stabilität, besonders in Ethern besteht Explosionsgefahr	Niedrige Gitterenergie, daraus resultiert eine gute Löslichkeit in Polyethern
$\text{LiPF}_6$	Thermische Instabilität in festem Aggregatzustand, die Zersetzung ( $\text{LiPF}_6 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{PF}_5$ ) beginnt zwischen 80 – 130°C	Außerordentliche Stabilität gegen Oxidation und hohe Leitfähigkeit in organischen Carbonaten
$\text{LiAsF}_6$	Toxische Zersetzungsprodukte, zudem kann es die Kettenspaltung in Polymeren auslösen	Thermische Stabilität
$\text{LiBF}_4$	Mangelhafte Stabilität, Bildung nur schlecht leitender Lösungen	
$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	Ungünstiges Phasendiagramm (deshalb beispielsweise bei amorphen Polymeren eingesetzt)	Niedrige Gitterenergie, gute Löslichkeit
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	Hohe Leitfähigkeiten, Günstige Auswirkungen auf die Phasendiagramme kristalliner Polymere	

# Modellsystem, Eigenbau

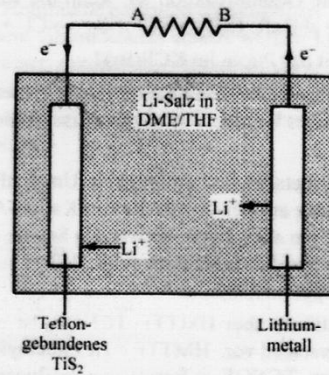


## **Lithium-Ionen-Modell-Akkumulator**

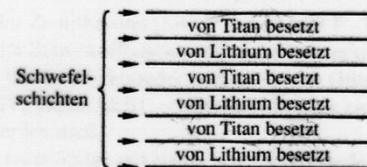
- a) Negative Elektrode: Graphitelektrode
- b) Positive Elektrode:  $\text{LiCoO}_2$  aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf Topfkratzer
- c) Elektrolyt: 1 molare  $\text{LiClO}_4$ -Lösung in Propylencarbonat-Diethylcarbonat-Gemisch
- d) Separator: Blaubandfilterpapier

# Li-TiS<sub>2</sub>-Zelle, Schema

Schema: Li-TiS<sub>2</sub>-Zelle

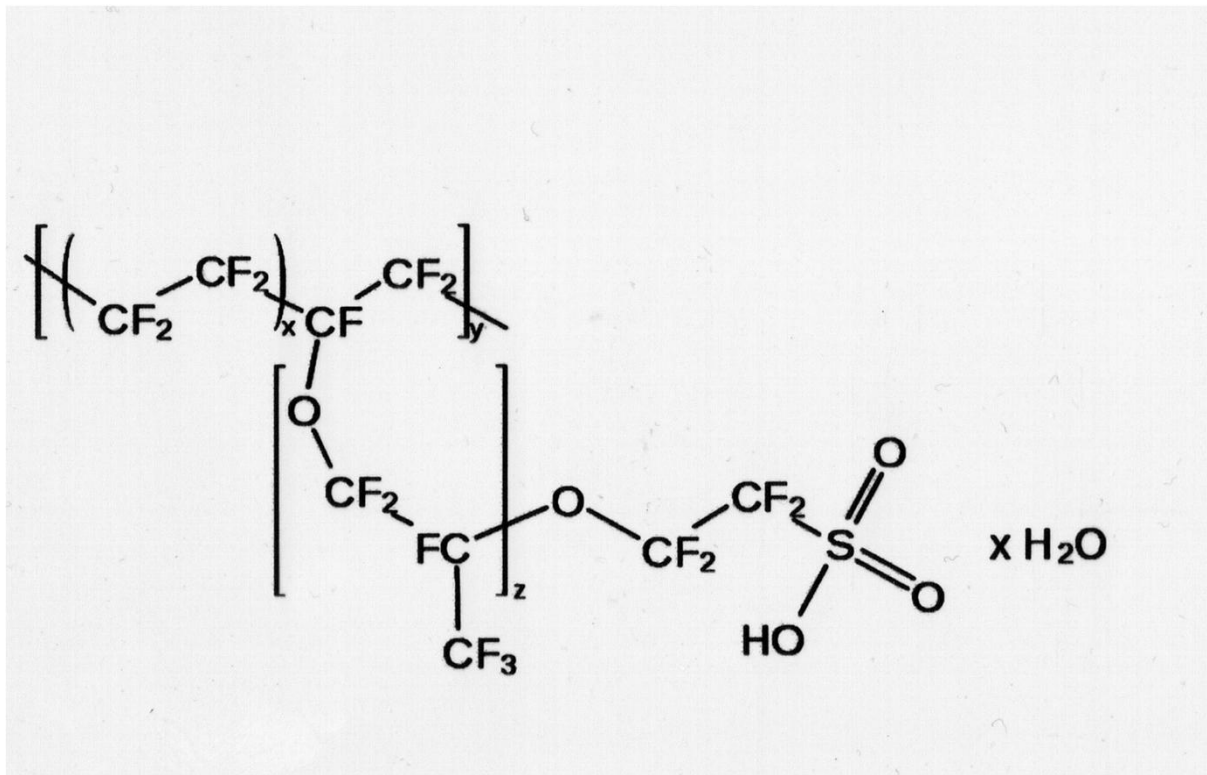


Schema des Entladevorgangs in einer Li-TiS<sub>2</sub>-Zelle



Besetzung der Oktaederlücken zwischen dichtest gepackten Schwefelschichten in LiTiS<sub>2</sub>

# PEM-System, Nafion (DuPont)



# Brennstoffzelle, Schema

