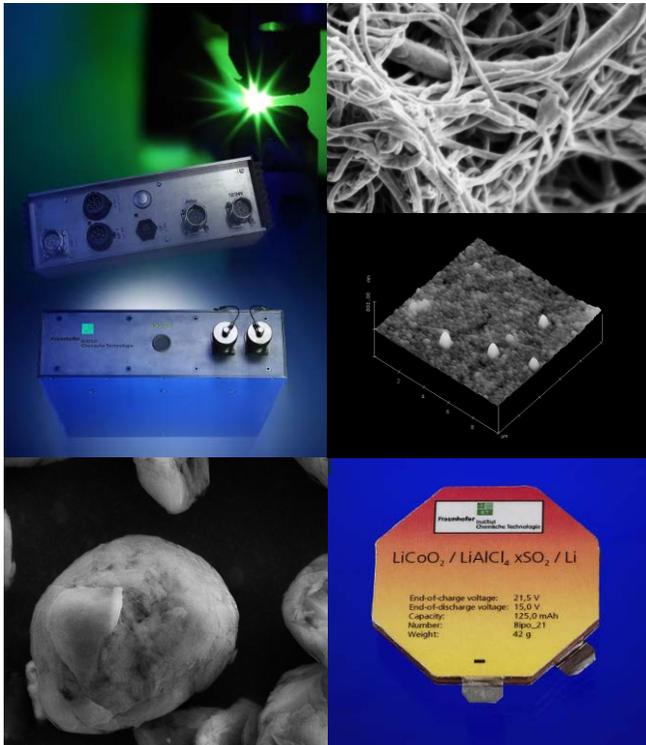

Elektrische Speicher



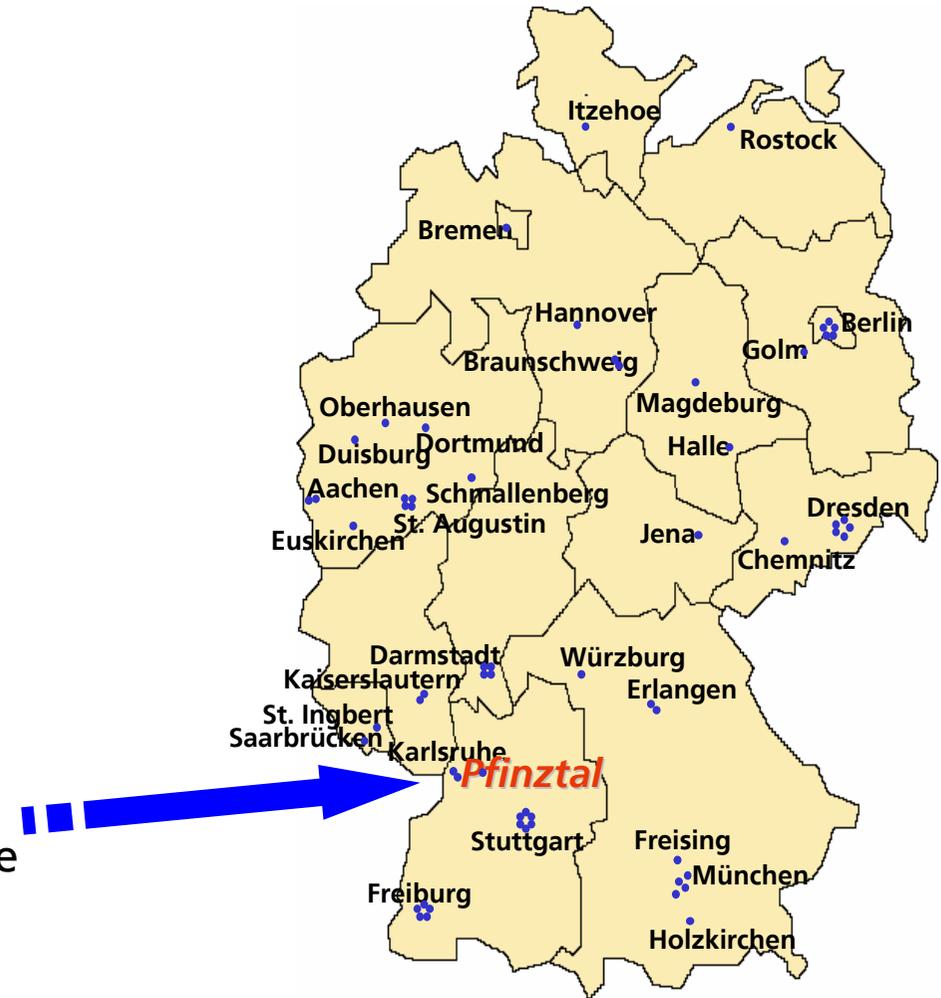
Stand und Perspektiven der Technik

J. Tübke
Fraunhofer-Institut Chemische Technologie
Pfinztal (Berghausen)

Fraunhofer Gesellschaft

- 12.500 Mitarbeiter
- > 80 Institute

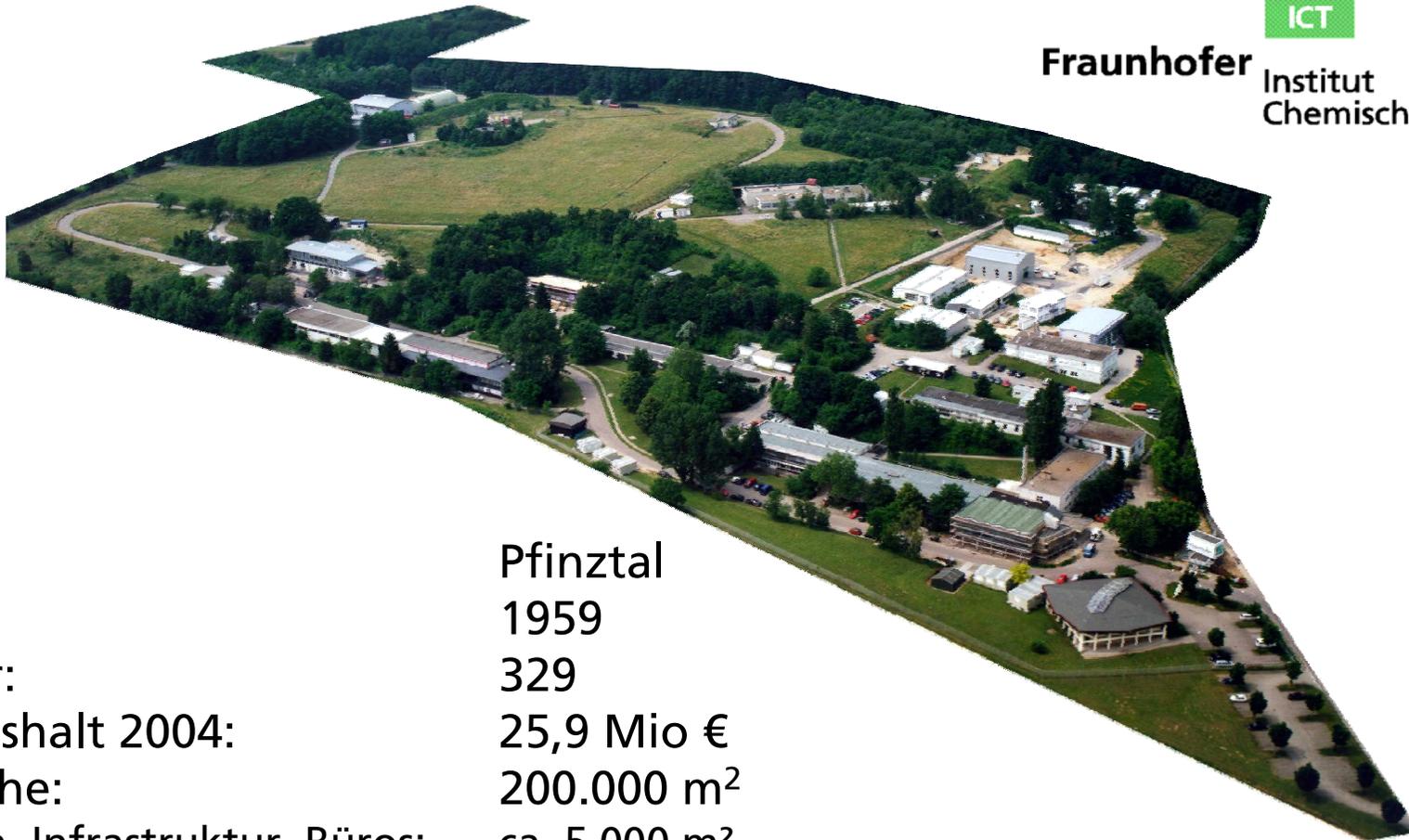
Fraunhofer ICT
Pfinztal bei Karlsruhe



Fraunhofer Institut Chemische Technologie



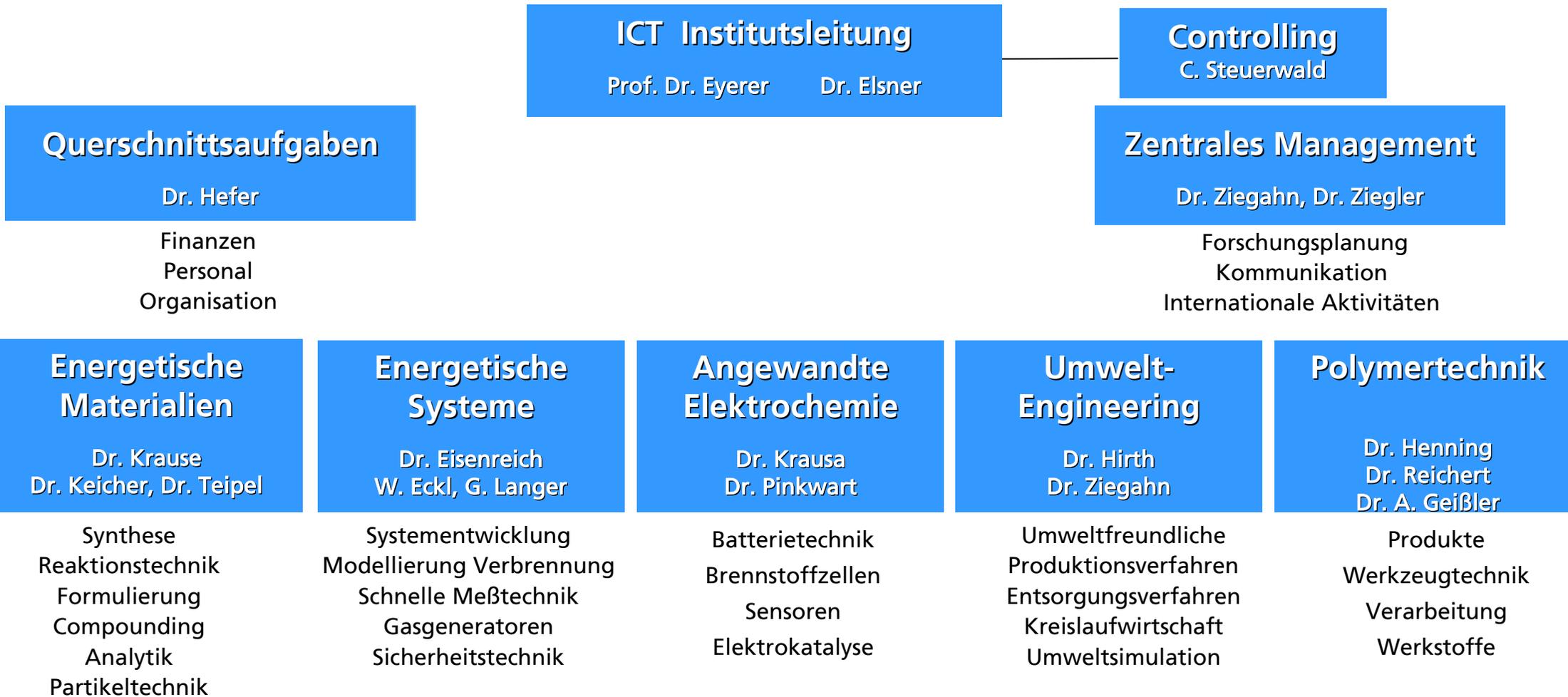
Fraunhofer
Institut
Chemische Technologie



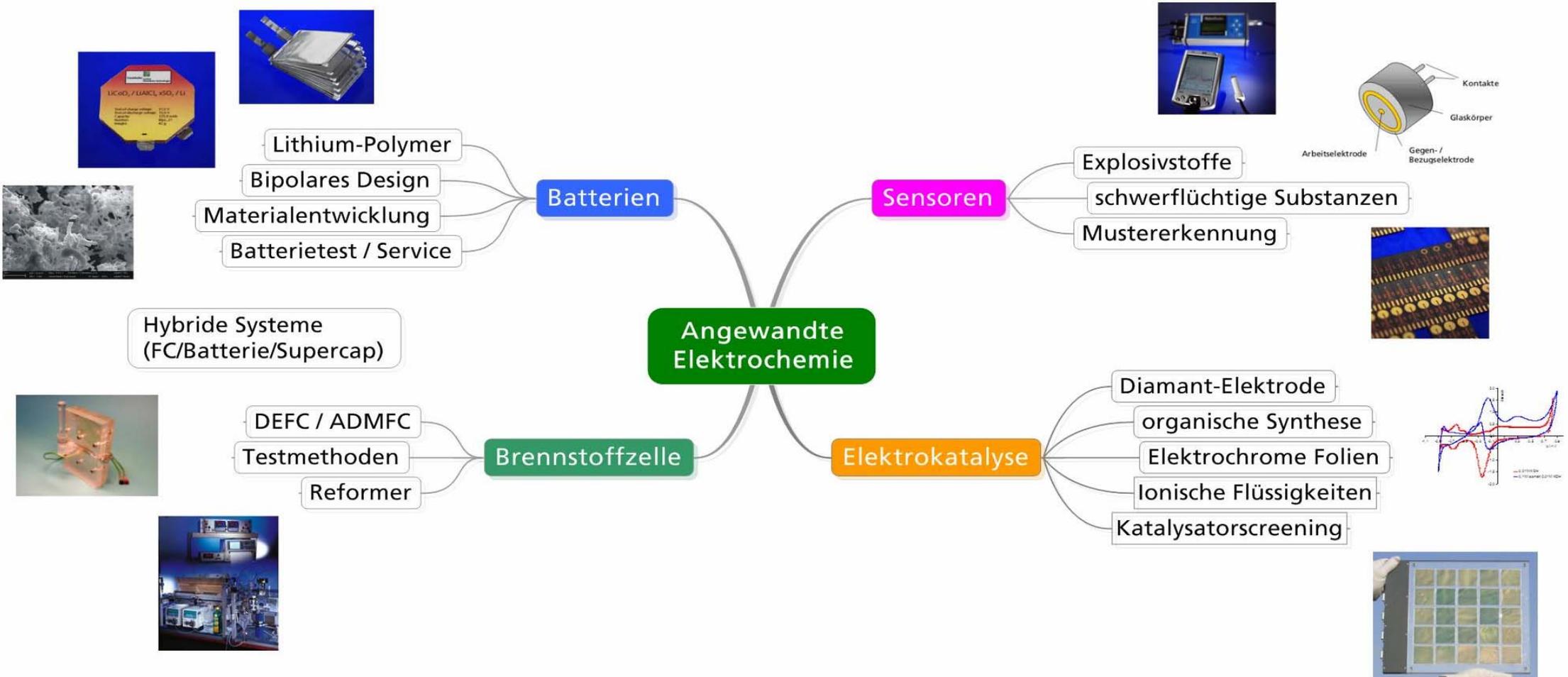
Sitz:	Pfinztal
Gegründet:	1959
Mitarbeiter:	329
Gesamthaushalt 2004:	25,9 Mio €
Gesamtfläche:	200.000 m ²
Laboratorien, Infrastruktur, Büros:	ca. 5.000 m ²
Technika, Prüfstände, Werkstätten:	ca. 5.000 m ²



Fraunhofer Institut Chemische Technologie



Angewandte Elektrochemie

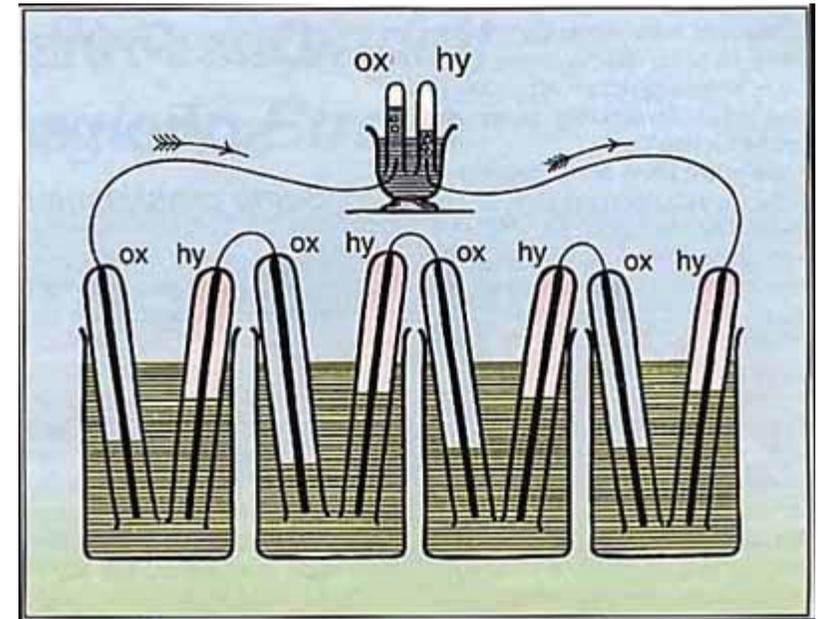


Übersicht

- Historie
- Grundlagen Batteriespeichertechnik
- Batteriesysteme
 - Technik
 - Vergleich
 - Entwicklungstrends

Geschichte der Energiespeicher (-wandler)

250 v. Chr.	„Batterie von Babylon“
1799	Volta Batterie (Cu/Zn)
1802	Ritter'sche Säule (erster Akkumulator)
1839	H ₂ /O ₂ -Brennstoffzelle
1859	Blei-Säure-Akkumulator
1865	Leclanche-Element (Alkali-Mangan)
1899	Ni/Cd Akkumulator
1949	alkalische Brennstoffzelle
1949	Li-Batterien
1960	NiMeH Akkumulator
1975	Li/MnO ₂ (kommerziell: 1990)
1980	Li-Polymer-Batterien



Geschichte der Energiespeicher (-wandler)

„Batterie von Bagdad“

1936 wurde bei Ausgrabungen des Irag-Museums am Hügel Khujat Rabu`a, südöstlich von Bagdad ein Tongefäß (300 v.Chr.) entdeckt, in dem ein Zylinder aus Kupferblech und in diesem wiederum ein Eisenstab steckte. Wenn man dieses Gefäß mit einer Kochsalzlösung füllt, erzeugt die somit entstandene primitive Zellenkonstruktion einen Strom von $250 \mu\text{A}$ bei einer Spannung von $0,25 \text{ V}$.



Mobile Energieversorgung



Anforderungen an die mobile Energieversorgung

HOHE SPEZIFISCHE ENERGIE

- Batterien
- Brennstoffzellen

ABER: geringere spezifische Leistung

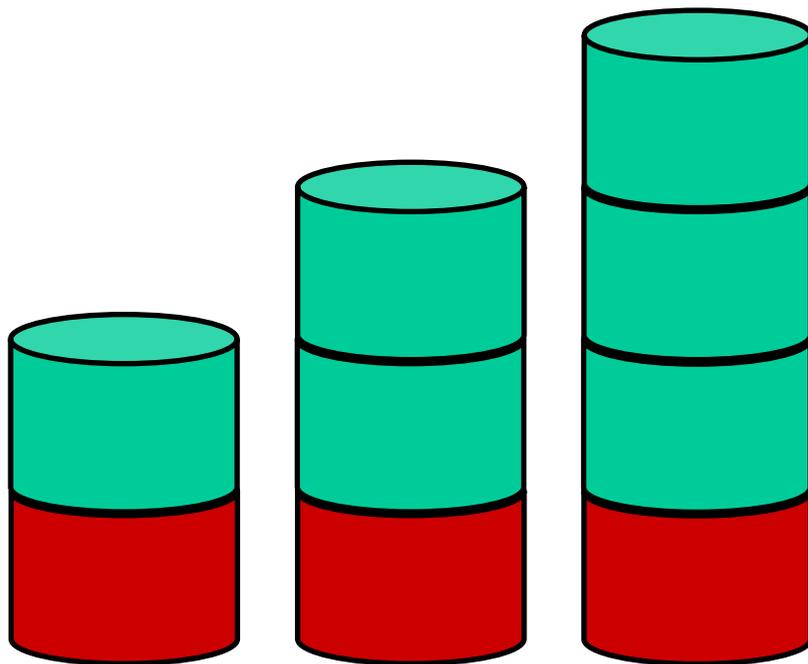
HOHE SPEZIFISCHE LEISTUNG

- Kondensatoren
- Superkondensatoren
- Batterien

ABER: geringere spezifische Energie

Vergleich von Speichersystemen

Brennstoffzellen

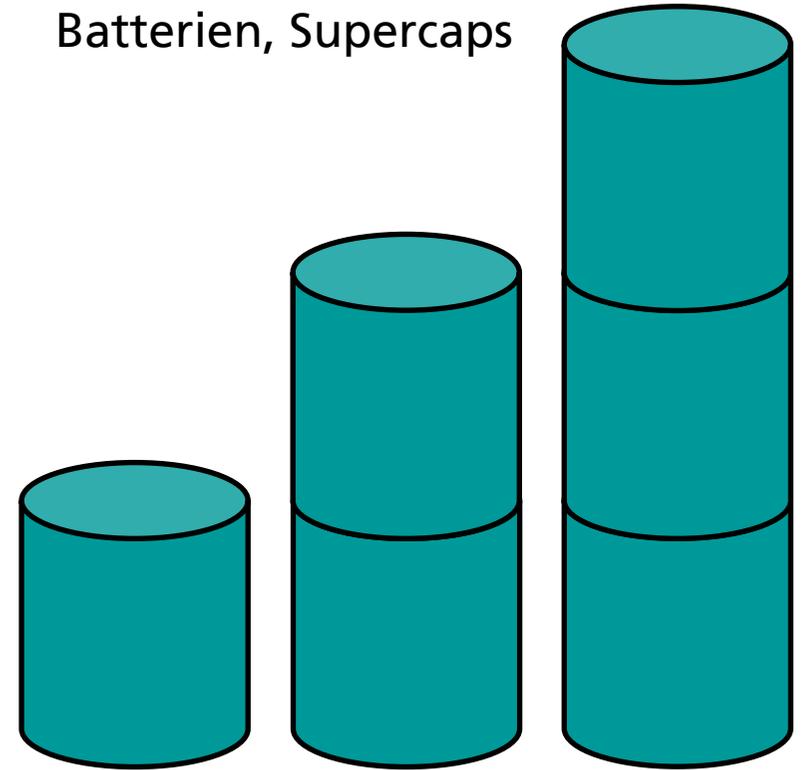


Energieinhalt

x2

x3

Batterien, Supercaps

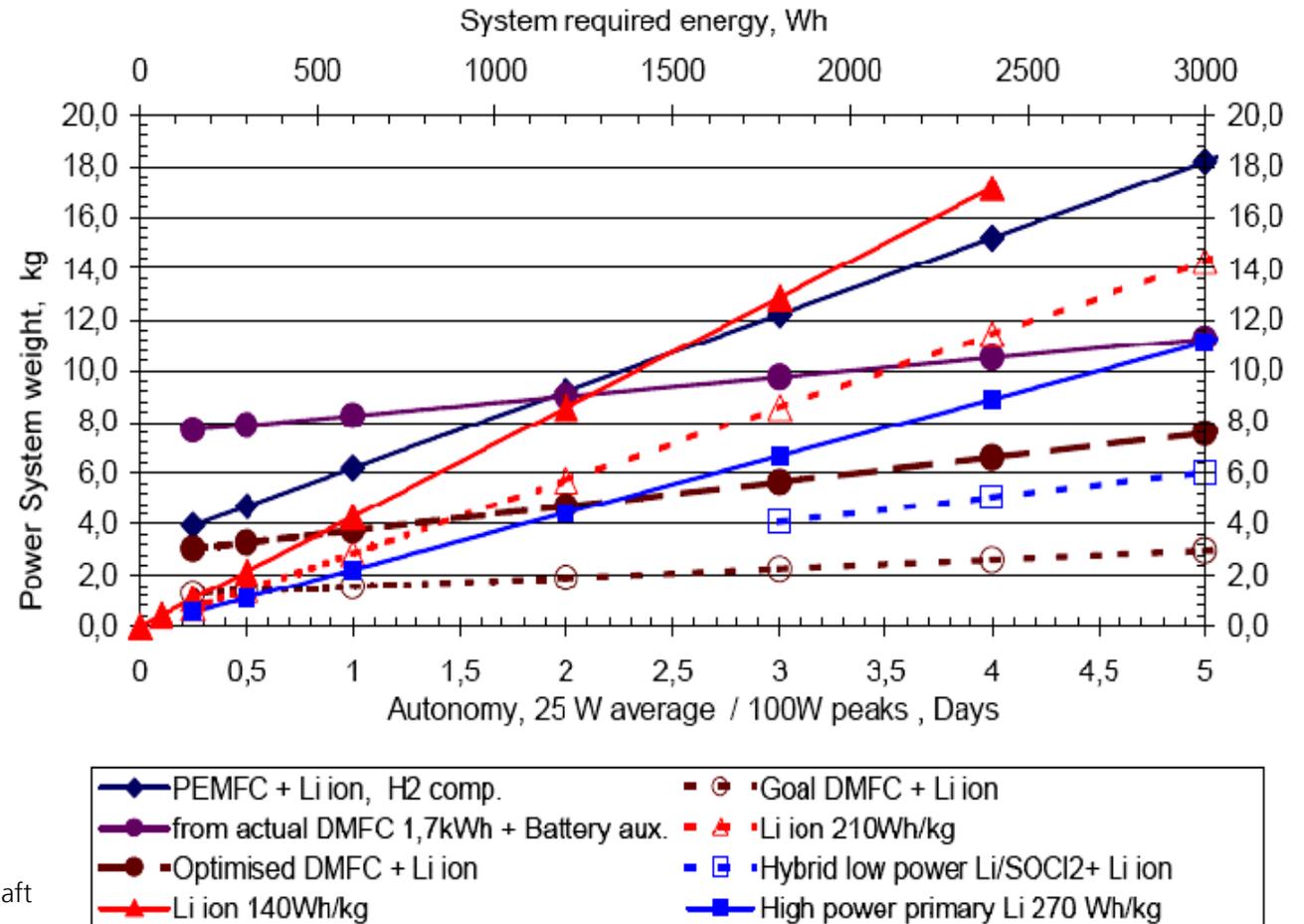


Energieinhalt

x2

x3

Vergleich von Speichersystemen



Quelle: Saft

Vergleich von Speichersystemen

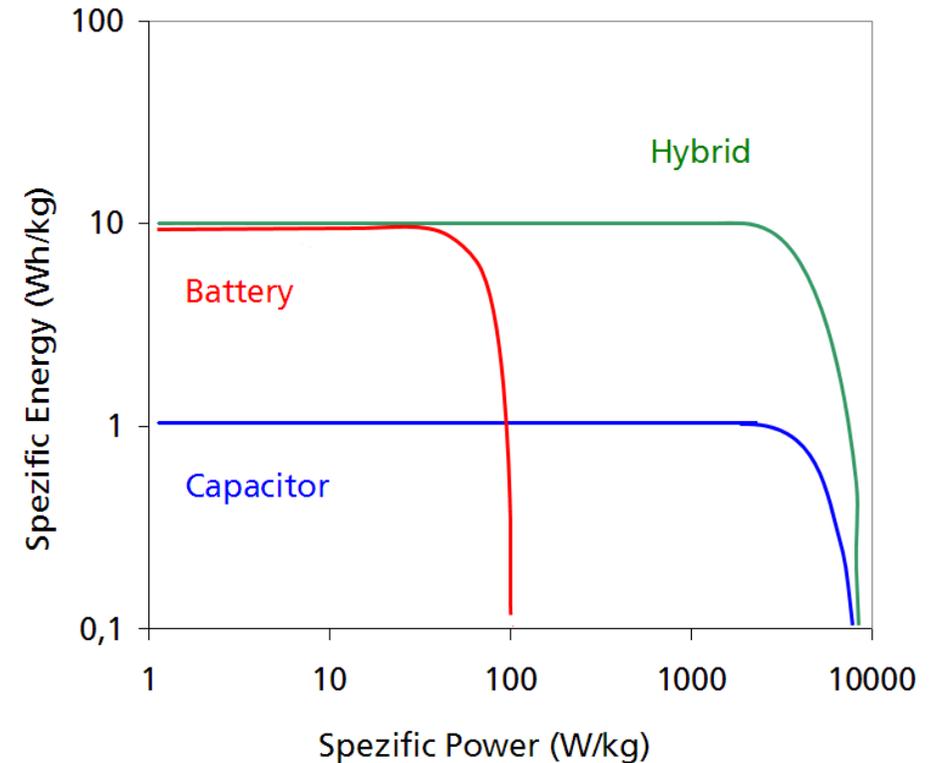
System	Systemgewicht bei 25 W und 100 W Peak	
	0,5 Tage (300 Wh)	3,0 Tage (1800 Wh)
high power primär Lithium Batterie	0,25	6,8
Li-Ion Akku; 140 Wh/kg	2,0	12,5
Li-Ion Akku; 210 Wh/kg	1,0	8,2
PEMFC (H ₂ komprimiert) + Li-Ion-Akku	4,0	12,2
DMFC (aktuell) + Li-Ion Akku	8,0	10,0
DMFC (angestrebt) + Li-Ion Akku	1,4	2,2

Vergleich von Speichersystemen

Kapazität	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap	Baugröße / Volumen	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap
Leistung	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap	Infrastruktur	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap
Gewicht	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap	Preis	<input checked="" type="checkbox"/> Brennstoffzelle <input checked="" type="checkbox"/> Akkumulator <input checked="" type="checkbox"/> Supercap

Hybride Systeme

- Kombination von Vorteilen verschiedener Speicher- und Wandlertechnologien
- z.B.:
 - Batterie / Brennstoffzelle
 - Batterie / Superkondensator
 - Batterie / Verbrennungskraftmaschine

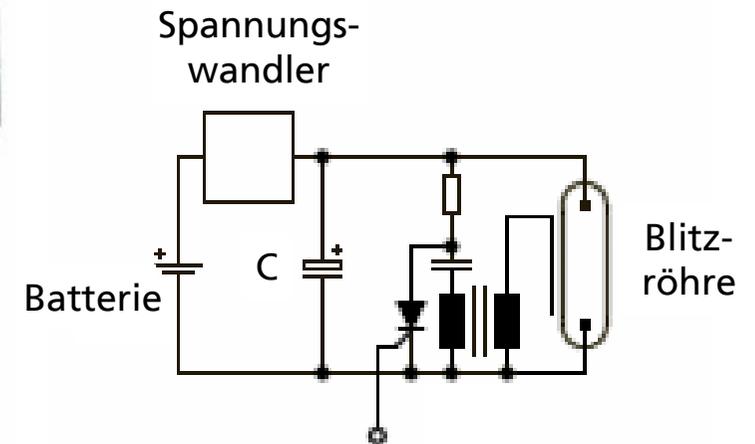


Hypothetisch optimiertes Hybridsystem
(Batterie und Superkondensator)

Hybride Systeme

■ Beispiele

- Blitzgerät (Kombination eines Akkumulators und Kondensators)



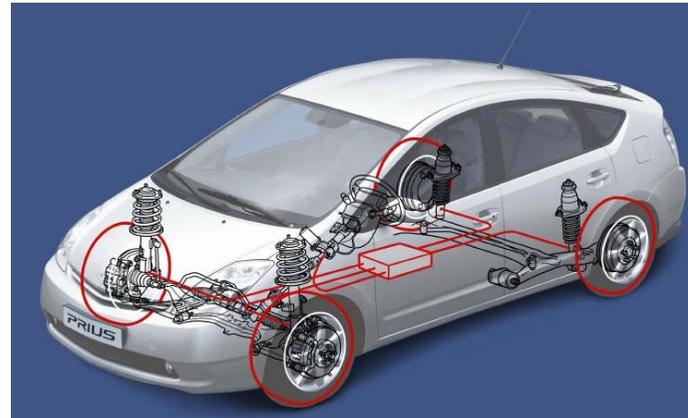
Blitzgerät und einfache Schaltung

Hybride Systeme

■ Beispiele

○ Hybrid-Fahrzeuge

- Toyota Prius
- Honda Civic IMA
- Ford Escape Hybrid
- Lexus RX 400 h



Prius I

38 Module enthalten je 6 Zellen à 1.2 V = 7.2 V (Gesamt: 273,6 V)
Kapazität: 1,8 kWh (rein elektrische Reichweite: 8 km)

Prius II

28 Module enthalten je 6 Zellen à 1.2 V = 7.2 V (Gesamt: 201,6 V)
Kapazität: 1,3 kWh (rein elektrische Reichweite: 3 km)

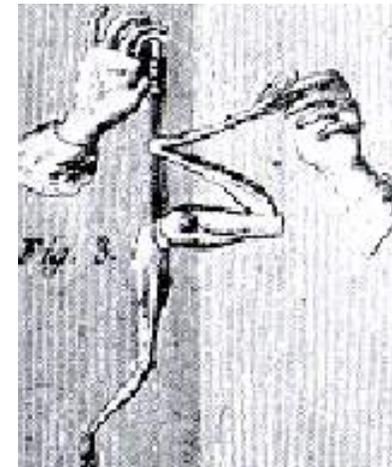
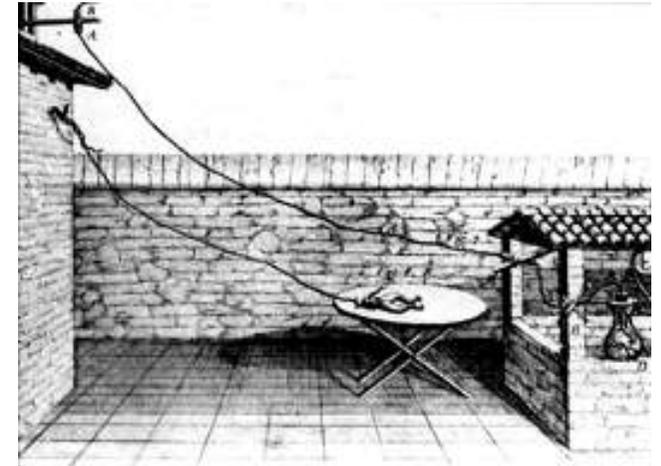
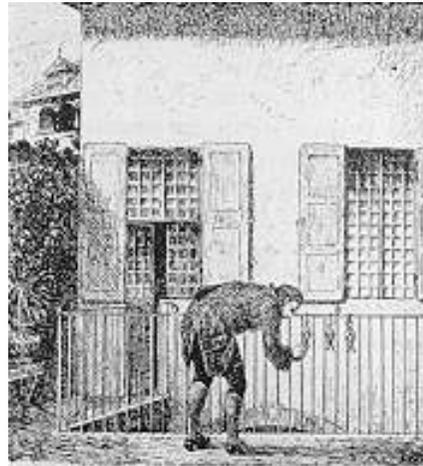
Hybride Systeme

- Volumen, Gewicht, Leistung, Energie, Zuverlässigkeit
 - Akkumulator / Brennstoffzelle
 - Akkumulator / Superkondensator
 - Akkumulator / Solarzelle
 - Akkumulator / Superkondensator / Solarzelle
 - ...

- Grundlagen Batteriespeichertechnik

Energiespeicher (-wandler)

Luigi Galvani (1737-1798; italienischer Physiologe und Physiker) beobachtet die Stromerzeugung durch ein System von Eisen/Kupfer-Elektroden und organischen Elektrolyten. Er führte auch das berühmte Experiment mit dem Froschschenkel durch.



Tab. 10.1. Elektrochemische Spannungsreihe von Metallen in saurer Lösung

reduzierte Form	⊖	oxidierte Form	+ x e ⁻	E _o [Volt]
Li	⊖	Li ⁺	+ e ⁻	-3,05
K	⊖	K ⁺	+ e ⁻	-2,93
Ca	⊖	Ca ²⁺	+ 2e ⁻	-2,87
Na	⊖	Na ⁺	+ e ⁻	-2,71
Mg	⊖	Mg ²⁺	+ 2e ⁻	-2,37
Be	⊖	Be ²⁺	+ 2e ⁻	-1,85
Al	⊖	Al ³⁺	+ 3e ⁻	-1,66
Mn	⊖	Mn ²⁺	+ 2e ⁻	-1,19
Zn	⊖	Zn ²⁺	+ 2e ⁻	-0,76
Cr	⊖	Cr ³⁺	+ 3e ⁻	-0,74
Fe	⊖	Fe ²⁺	+ 2e ⁻	-0,44
Cd	⊖	Cd ²⁺	+ 2e ⁻	-0,40
Co	⊖	Co ²⁺	+ 2e ⁻	-0,28
Ni	⊖	Ni ²⁺	+ 2e ⁻	-0,23
Sn	⊖	Sn ²⁺	+ 2e ⁻	-0,14
Pb	⊖	Pb ²⁺	+ 2e ⁻	-0,13
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
H ₂	⊖	2 H ⁺	+ 2e ⁻	±0,00
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Sb + H ₂ O	⊖	SbO ⁺ + 2 H ⁺	+ 3e ⁻	+0,21
Bi + H ₂ O	⊖	BiO ⁺ + 2 H ⁺	+ 3e ⁻	+0,32
Cu	⊖	Cu ²⁺	+ 2e ⁻	+0,34
Ag	⊖	Ag ⁺	+ e ⁻	+0,80
Hg	⊖	Hg ²⁺	+ 2e ⁻	+0,85
Pd	⊖	Pd ²⁺	+ 2e ⁻	+0,99
Pt	⊖	Pt ²⁺	+ 2e ⁻	+1,20
Au	⊖	Au ³⁺	+ 2e ⁻	+1,50

reduzierende Wirkung nimmt zu

oxidierende Wirkung nimmt zu

Tab. 10.2. Elektrochemische Spannungsreihe von Nichtmetallen in saurer Lösung

reduzierte Form	⊖	oxidierte Form	+ x e ⁻	E _o [Volt]
2 I ⁻	⊖	I ₂	+ 2e ⁻	+0,54
2 Br ⁻	⊖	Br ₂	+ 2e ⁻	+1,07
2 H ₂ O	⊖	O ₂ + 4 H ⁺	+ 4e ⁻	+1,23
2 Cl ⁻	⊖	Cl ₂	+ 2e ⁻	+1,36
2 F ⁻	⊖	F ₂	+ 2e ⁻	+3,06

Energiespeicher (-wandler)

Bestandteile:

- positive Elektrode (mehr oder weniger stark oxidierende Metalle, Oxide, Salze)
- negative Elektrode (oft Metallelektroden)
- Elektrolyt (Wasser mit Leitsalz, organische Lösungsmittel mit Leitsalz, andere Ionenleiter)

in der Praxis haben sich nur ein Dutzend verschiedener Systeme durchgesetzt:

- Verfügbarkeit von Materialien
- geringe theoretische Energiedichte
- technische Probleme
- zu hoher Forschungs- und Entwicklungsaufwand bis zur Serienreife

Selbst die Bleibatterie als eines der ältesten kommerziellen Akkumulatorsysteme ist heute noch in etlichen Belangen nicht vollständig verstanden.

Energiespeicher (-wandler)

Beschränkung der Strombelastbarkeit in der Praxis durch:

- begrenzte Geschwindigkeiten der Elektronen- und Ionentransfers innerhalb der Elektrode und an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt
- Ohmscher Innenwiderstand von Elektrode und Elektrolyt

Batterielektroden bestehen deshalb oft aus einem Komposit von feinpartikulären Aktivteilchen (Pulver oder Fasern), die mittels eines Binders so verbunden werden, dass

- eine möglichst einheitliche Nutzung des Aktivmaterials erfolgt und eine
- große Reaktionsfläche zum Elektrolyten gegeben ist.

Oberfläche, Porosität und Benetzungsverhalten mit dem Elektrolyten spielt bei Materialauswahl eine zentrale Rolle; aber: große Oberfläche und Porositäten sind auch immer mit hohem Anteil an inaktiven Komponenten verbunden, was die Energiedichte erniedrigt.

Energiespeicher (-wandler)

Ablaufende Elektrodenreaktionen müssen über Hunderte von Lade- / Entladezyklen hochreversibel bleiben.

Selbst bei Effizienz von 99% pro Zyklus, hätte die Kapazität der Batterie nach 100 Zyklen nur noch 37% des Anfangswertes, nach 500 Zyklen sogar weniger als 1%.

Da im Gegensatz zur Brennstoffzelle, die aktiven Materialien nicht „nachgefüllt“ werden können, ist eine hohe Zykleneffizienz der Batterie von sehr großer Bedeutung.

Bleiakkumulator

→ Nickel-Cadmium-Akkumulator

→ Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

Natrium-Nickelchlorid-Akkumulator / Natrium-Schwefel-Akkumulator

→ Lithium-Ion-Akkumulator

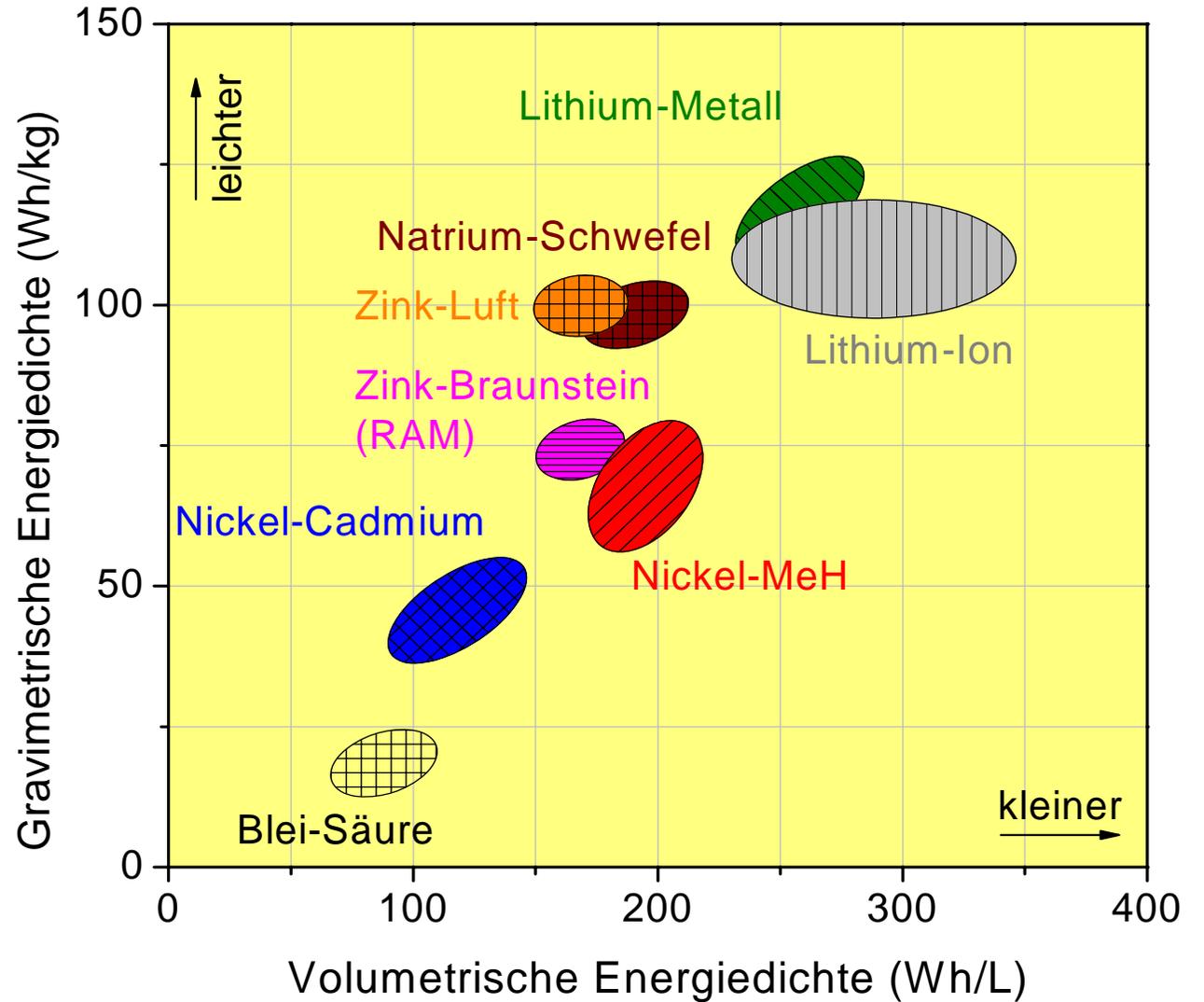
Zink-Luft-Batterie

Zink-Braunstein-Batterie

Energiedichte	Einheit	Blei	NiCd	NiMH	Li-Ion	Li-Polymer
Volumetrisch	Wh/L	70	180	300	350	270
Gravimetrisch	Wh/kg	35	50	70	140	150



Ragone-Plot



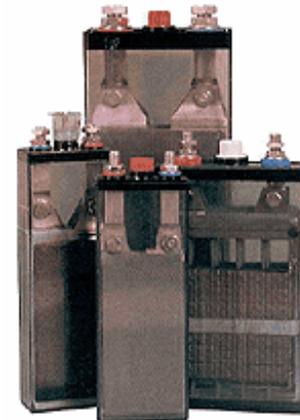
- Batteriesysteme
 - Technik
 - Vergleich
 - Entwicklungstrends

Nickel-Cadmium-Batterien

Gerätebatterien (als Knopfzellen, Rundzellen und in Form prismatischer Batteriepacks)

prismatische Batterien in offener Bauweise (wegen ihrer hohen Leistung und Kapazität vorwiegend in Notstromaggregaten und als Starterbatterie in der Luftfahrt)

Ni/Cd-Batterien werden mit *Kapazitäten* von 10 mAh (Knopfzelle) bis >300 Ah (offene Bauweise) gefertigt.

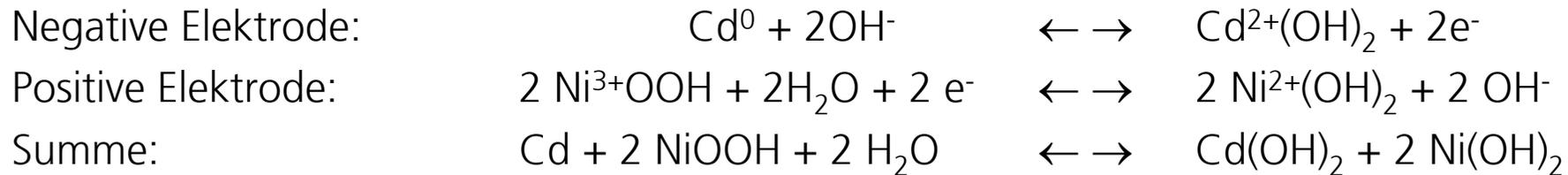


Nickel-Cadmium-Batterien

Vereinfachte elektrochemische Reaktionsgleichungen:

Entladen →

Laden ←



Als Elektrolyt wird Kalilauge mit einer Dichte von 1,19 – 1,30 g/cm³ verwandt. Höhere Konzentrationen bewirken eine größere Entladekapazität bei verringerter Lebensdauer.

Nickel-Cadmium-Batterien

Ni/Cd-System

Elektrolytlösung KOH

Leitfähigkeit (20 °C)

Gefrierpunkt

Leerlaufspannung

Spannung unter Nennlast

Betriebstemperatur

spez. Energie

(theoretisch 210 Wh/kg)

Energiedichte

Lebensdauer

(bei mittlerer Temperatur)

offen

Dichte 1,17 – 1,19 g/cm³

0,5 S/cm

1,35 V

1,2 V

- 20 bis 45°C

25 Wh/kg

bis 15 Jahre 1500 bis

4000 Zyklen je nach

Elektrodentyp

gasdicht

Dichte 1,24 – 1,3 g/cm³

0,63 S/cm

- 46°C

1,28 – 1,35 V

1,2 V

- 20 bis + 50°C, (60°C)

empfohlen: +10 - 45°C

40 Wh/kg, 25 bis 35 Wh/kg

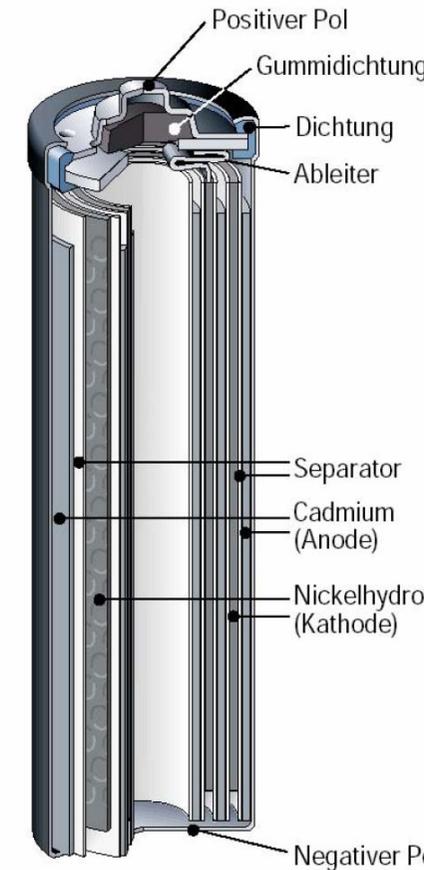
mit Faserstrukturelektroden

35 bis 100 Wh/l

ca. 4 Jahre, 1000 – 2000

Zyklen abhängig von der

Nutzung



Nickel-Cadmium-Batterien

Die Viskosität der Elektrolytlösung fällt stark mit der Temperatur ab. Bei tiefen Temperaturen und großen Lade/Entladeströmen können durch verminderte Diffusion Dichteunterschiede eintreten, die Potentialabfall und lokales Einfrieren bewirken.

Memory-Effekt: Ni/Cd-Zellen können u.a. durch wiederholte Teilentladung eine 2. Entladestufe entwickeln, die um 120 mV tiefer liegt. Es scheint, dass sich die Zelle daran erinnert vorher nur eine Teilkapazität abgegeben zu haben. Ursache ist die Kornvergrößerung des Cadmiums und Bildung einer intermetallischen Phase der Zusammensetzung $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$. Zur Beseitigung des Memory-Effektes muss die Zelle zunächst tiefentladen und anschließend mit Nennstrom und doppelter Ladezeit aufgeladen werden. Dadurch werden die aktiven Massen wieder vollständig aufgeladen.

Selbstentladung: Abhängig von Bauart und Temperatur. Bei -20 °C ca. 1% pro Monat. Bei Raumtemperatur ca. 15% Kapazitätsverlust /Monat, bei 45 °C ca. 80% in den ersten drei Monaten, danach ca. 3% / Monat.

Nickel-Cadmium-Batterien

Vorteile des Systems: Zuverlässig, langlebig, robust, tiefentladefähig, lange Standzeit im entladenen Zustand, auch bei tiefen Temperaturen entladefähig, Schnellladung bei bestimmten Bauarten möglich.

Nachteile des Systems:

Die Cadmiumbelastung der Umwelt in den Industriestaaten stammt weitgehend aus der Deponierung verbrauchter NiCd-Akkus. Das giftige Cadmium bildet lösliche Verbindungen und gelangt so ins Grundwasser. Trotz der Einführung der Batterieverordnung (BattV) im Jahr 1998 mit einer Rückgabepflicht der Verbraucher und einer Rücknahmepflicht der Hersteller ist die Rücklaufquote bei den kleineren Haushaltsbatterien schlecht. Die Europäische Union erwägt daher gegenwärtig die Produktion von NiCd-Akkus ab 2008 zu verbieten.

Nickel-Metallhydrid-Batterien

Das System enthält weniger Umwelt belastenden Stoffe und ist kompatibel mit dem Ni/Cd-System. Ein Ersatz von Nickel-Cadmium Akkumulatoren in Geräten ist überall möglich, wo es nicht auf extreme Hochstromentladung ankommt.

Man unterscheidet Hochdruck-Batterien, bei denen der Wasserstoff in einem Druckbehälter gespeichert ist und Niederdruck-Batterien, bei denen der Wasserstoff an eine Metallegierung gebunden ist. Hochdruckbatterien werden für sehr langlebige Stromversorgung von Satelliten verwendet.

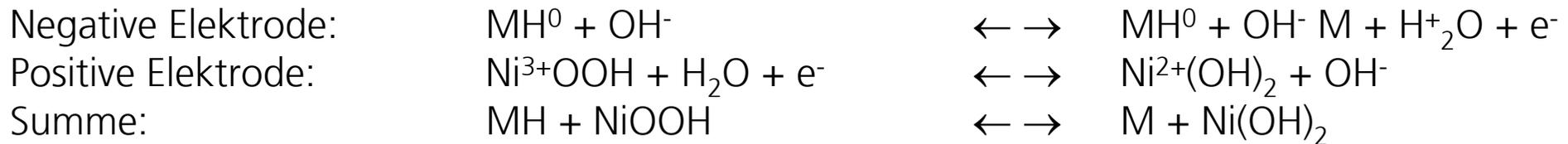
Große, prismatische Akkus werden als Traktionsbatterien eingesetzt.



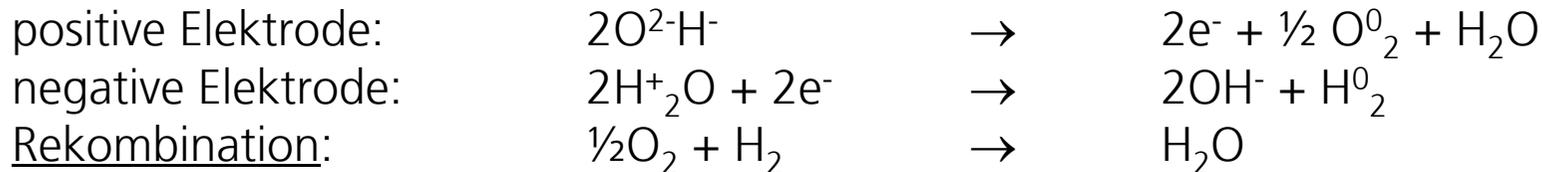
Nickel-Metallhydrid-Batterien

- M = Wasserstoff speichernde Legierung,
 (z.B. Typ AB₅: MmNi_{3,5}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}, Typ AB₂:
 V₁₅Ti₁₅Zr₂₀Ni₂₈Cr₅Co₅Fe₆Mn₆)
- Mm = Lanthanreiches Mischmetall mit 50% Lanthan, 30% Cer und 14% Neodym

Entladen →
 Laden ←

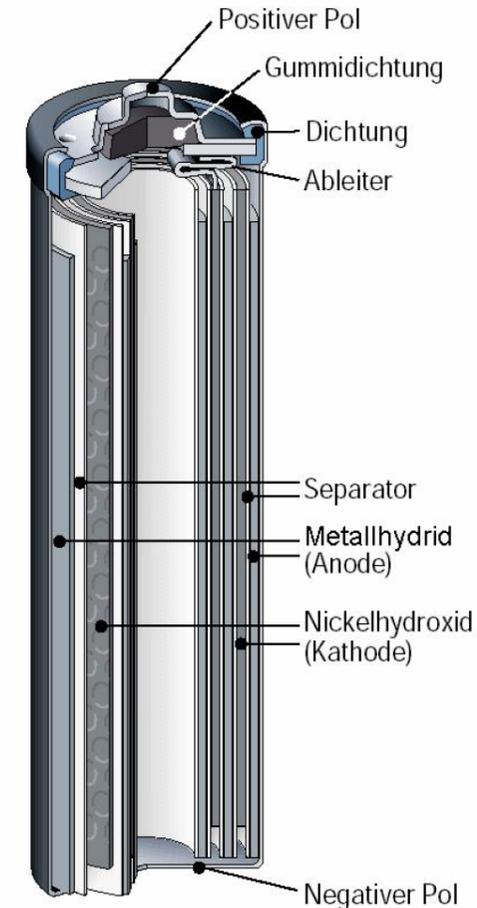


Überladung



Nickel-Metallhydrid-Batterien

Elektrolytlösung:	Kalilauge mit LiOH-Anteilen
Konzentration der Kalilauge:	26 bis 31 Gew.%, üblich 30 Gew.%
Leitfähigkeit (20 °C):	0,54 S/cm
Gefrierpunkt:	-46 °C
Nennspannung:	1,2 V
Leerlauf:	1,4 V
Arbeitsspannung:	1,25 bis 1,10 V
Entladeschluss:	1,0 V
Betriebstemperatur:	-20 bis 50 °C, empfohlen: Laden 10-35°C, Entladen 0-25°C
Theoretische spezifische Energie:	378 Wh/kg
Praktische spez. Energie:	50 bis 80 Wh/kg
Energieinhalt volumetrisch:	170 bis 200 Wh/l
Entladeprofil:	flach
Energiedichte:	mäßig bis hoch
Selbstentladung bei 20°C / Monat:	20 %
Lebensdauer:	2 bis 5 Jahre
Mögliche Zyklen:	300 bis 1000 Zyklen



Nickel-Metallhydrid-Batterien

Besonderheiten:

Im Gegensatz zum Ni/Cd-System kaum Memory-Effekt.

Wie beim Ni/Cd-System ist begrenzte Überladung im geschlossenen System möglich. Überschüssiges Elektrodenmaterial in der negativen Elektrode dient als Lade-Entladereserve und verzehrt das gegen Ende der Ladung und bei Überladung entstehende Sauerstoffgas.

Die Temperatur hat erheblichen Einfluss auf Kapazität, Spannungslage und Lebensdauer der Zelle.

Vorteile: Hohe spez. Energie, weniger Umwelt belastenden Inhaltsstoffe als NiCd, zuverlässig, langlebig, robust, tiefentladefähig, lange Standzeit im entladenen Zustand, auch bei tiefen Temperaturen entladefähig. Hohe Ströme möglich.

Nachteile: Höhere Kosten als NiCd, höhere Selbstentladungsrate als bei NiCd (besonders bei erhöhter Temperatur), geringere Lebensdauer.

Entwicklungspotential Nickel-basierte Batterien

- Selbstentladung durch Oxidationsprodukte (N-Verbindungen, Carbonate) des Separators (Polyamid, Polypropylen)
- oxidationsstabile Materialien aus umweltfreundlicher Produktion
- gleichmäßige Porenverteilung (Ladungsdichte), geschlossene Porenstruktur
- angeätzte, gebeizte Oberflächen (Corona-Behandlung)

- Polyamid: Elektrolytaufnahme und Rückhaltevermögen ist sehr gut
- Polypropylen: Oxidationsstabiler (höhere Dauergebrauchstemperaturen)

Lithium Akkumulatoren

Vielfältige Bauformen sind als Gerätebatterien im Handel. Der Preis für Li-Ion-Batterien betrug anfänglich ca. das Doppelte von NiMH-Batterien, ist aber in den letzten Jahren auf 0,6 bis 1,0 US\$/Wh gesunken.

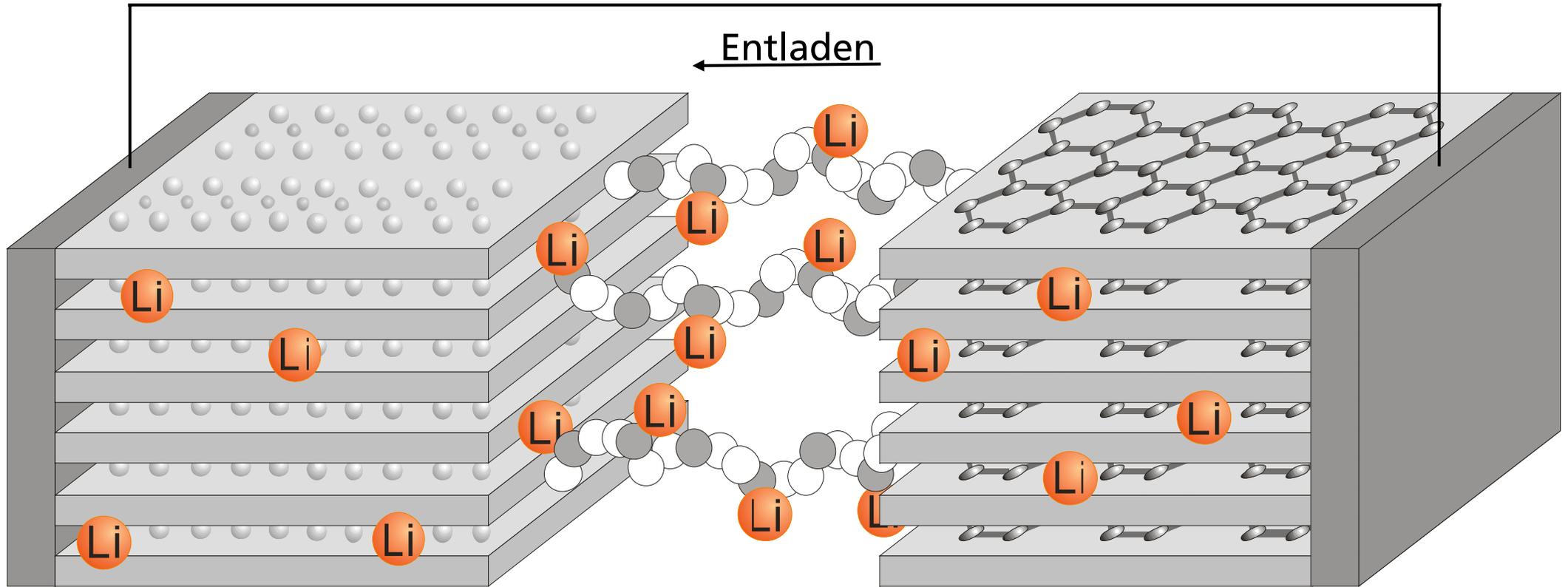
Die Anwendung erfolgt vor allem in tragbaren Geräten wo es auf minimalen Platzbedarf und hohen Energieinhalt ankommt, z.B: Videorecorder, Handys, Laptops und Notebooks.



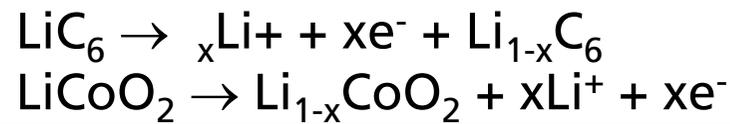
Lithium Akkumulatoren

Laden →

← Entladen



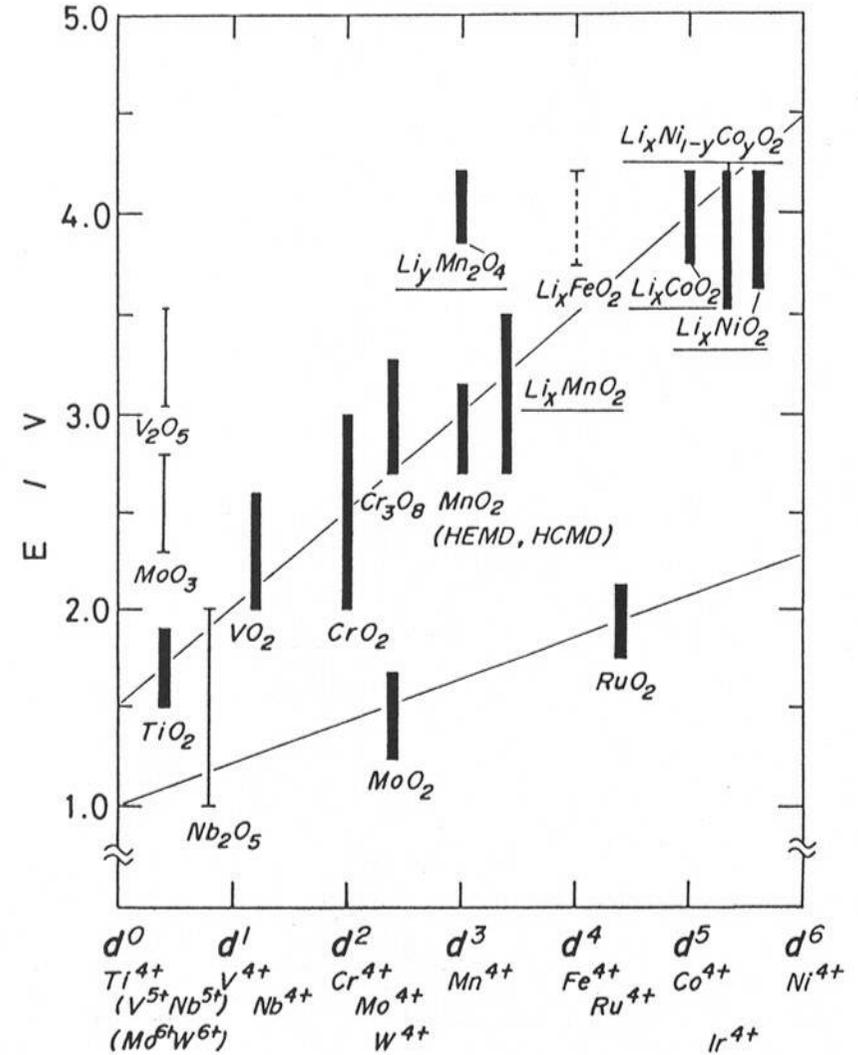
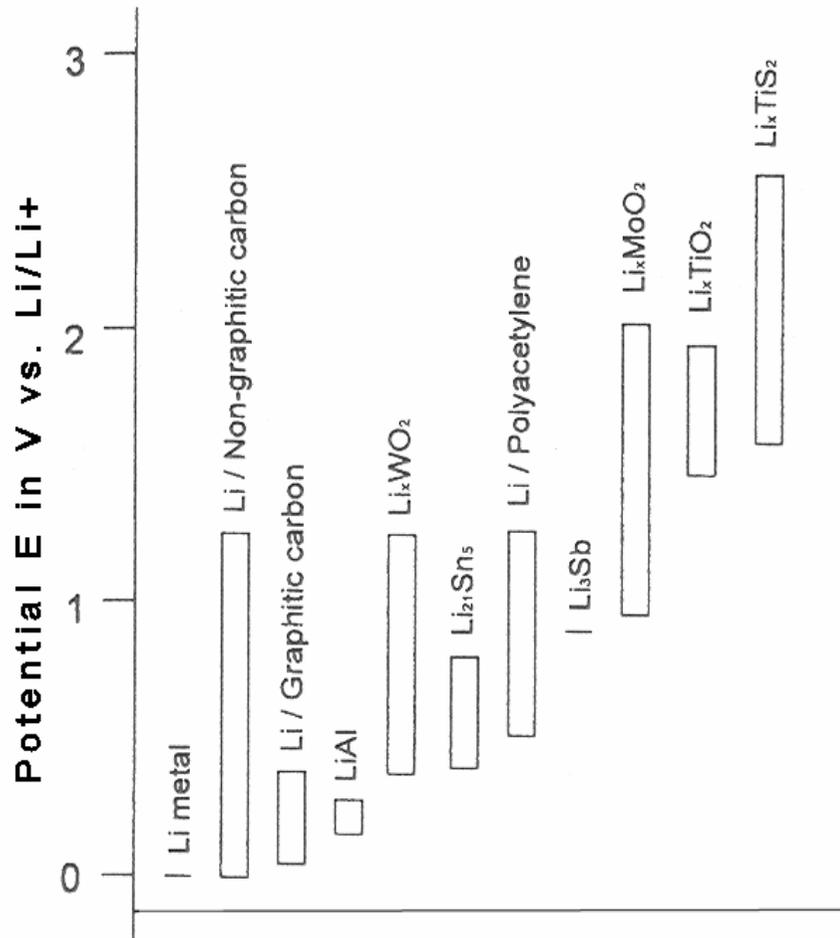
Kathode



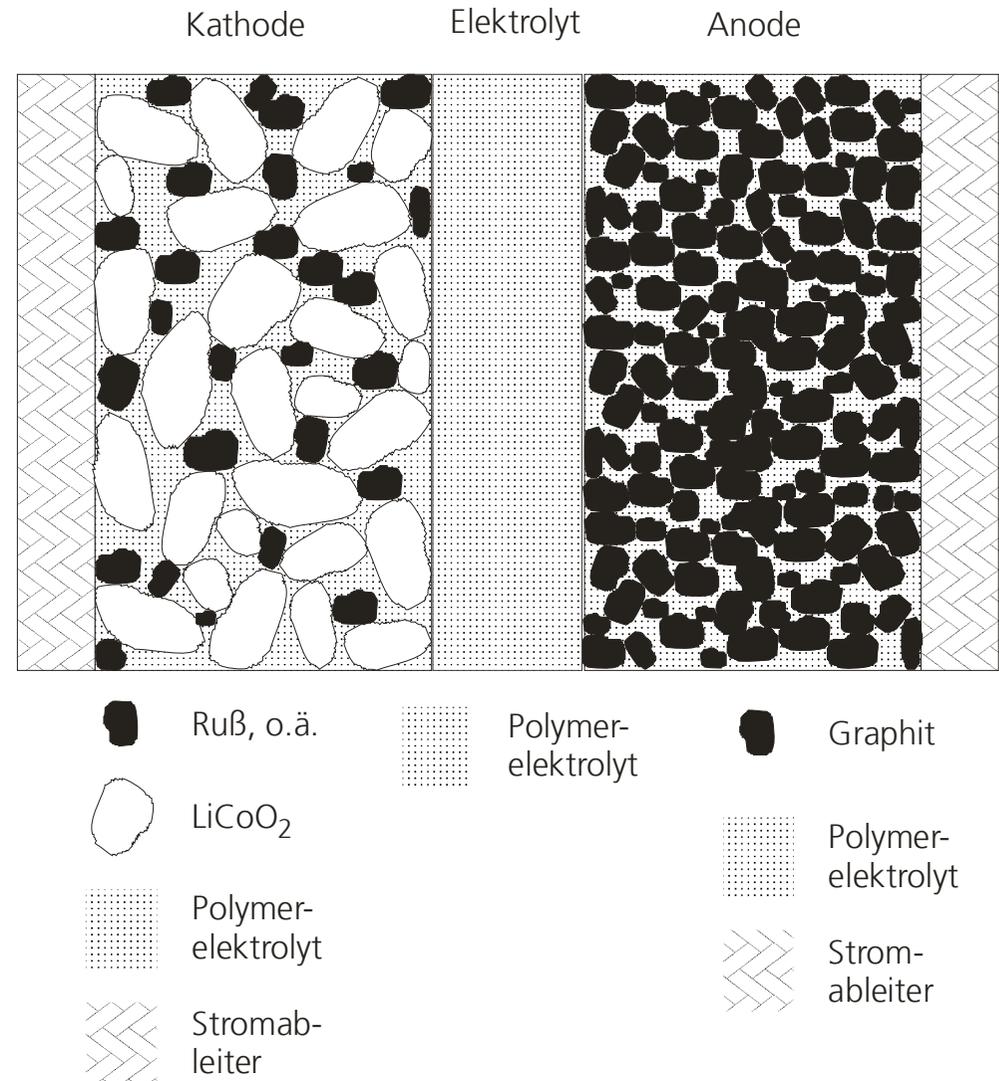
Anode



Lithium Akkumulatoren



Lithium Akkumulatoren



Lithium Akkumulatoren

Technische Daten Lithium-Ionen-Akkumulator:

Elektrolytlösung:

Die Elektrolytlösungen bestehen aus hochreinen, wasserfreien, organischen Lösemitteln wie z.B. Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC) oder γ -Butyrolacton in denen Leitsalze wie LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 (Triflat) gelöst sind.

Zusätze von niedrigviskosen Lösungsmitteln wie 1,2-Dimethoxyethan (DME), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) erhöhen die Ionenbeweglichkeit und entsprechend die Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit:	ca. 2 bis 5 mS/cm
Gefrierpunkt:	- 49°C (PC)
Nennspannung:	3,6 V
Leerlaufspannung:	4,2 V
Entladespannung:	3,6 bis 3,0 V
Entladeschlußspannung:	2,5 V
Betriebstemperatur:	-20 bis 55°C, optimal 18°C

Lithium Akkumulatoren

Technische Daten Lithium-Ionen-Akkumulator:

Theoretische spezifische Energie:	631 Wh/kg (Li(C) / LiCoO ₂)
Praktische spez. Energie:	90 bis 160 Wh/kg
Spezifische Kapazität:	35 bis 96 Ah/kg, stark temperaturabhängig
Energiewirkungsgrad:	70 bis 90 %
Entladeprofil:	abfallend
Energiedichte:	200 bis 300 Wh/l
Selbstentladung bei 20°C / Monat:	5 bis 10% /Monat, zu Beginn ca. 0,5%/Tag
Mögliche Zyklen:	500 bis 1200 Zyklen
Lagerfähigkeit:	5-10 Jahre
Baugrößen:	bis 1999 war die Standardbauform eine zylindrische Zelle mit den Maßen 18 mm Ø, 65 mm h, bei 1 bis 1,3 Ah. Seither kommen auch mehr prismatische Bauformen auf den Markt (günstigerer Formfaktor für Mobiltelefone und Notebooks).

Lithium Akkumulatoren

Technische Daten Lithium-Polymer-Akkumulator:

Elektrolytlösung:

Als Elektrolytträger werden z.B. Polyethylenoxid (PEO), Poly-Phenylene-Plastic (PPP), Polyvinylidendifluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer (PVDF-HFP) und Polymere mit molekular gebundenen Festionen eingesetzt. Als Ionenleiter werden u.a. genannt: LiCF_3SO_3 , $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, LiTaO_3 , SrTiO_3 , $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$, LiCl , LiBr , LiI .

Beispiele:

Polymerelektrolyt $\text{PEO}_9 \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ Schichtdicke: 80 – 200 μm (Folien)

Leitfähigkeit: ca. $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei 120°C

Polymerelektrolyt PVDF-HFP $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Schichtdicke einige 100 μm

Leitfähigkeit: $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, Restleitfähigkeit $3 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$

Betriebstemperaturbereich: - 20 bis 40°C ; bei PEO bis 120°C , vorzugsweise 80°C (hierbei ist die Leitfähigkeit gut und temperaturbedingte parasitäre Reaktionen finden noch nicht statt).

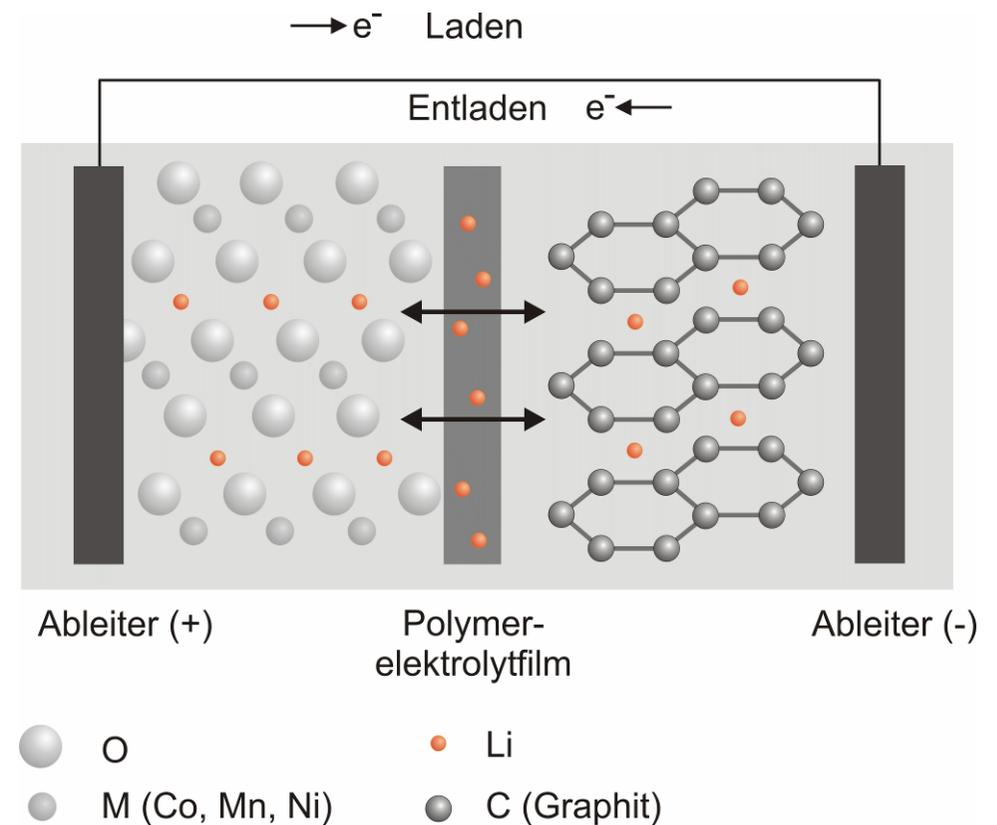
Lithium Akkumulatoren

Technische Daten Lithium-Polymer-Akkumulator:

Theoretische spezifische Energie:	450 - 900 Wh/kg
Praktische spez. Energie:	130 - 144 Wh/kg
Energiedichte:	230 – 410 Wh/l
Lebensdauer:	Nach 300 Zyklen noch 95% der Ausgangskapazität
Selbstentladung:	bei niedrigen Temperaturen gering
Leerlaufspannung:	4 V
Nennspannung:	3,7 V
Spezifische Ladung:	1157 Ah/kg (theoretisch), 680 Ah/kg Laborzellen, 372 Ah/kg in Gebrauch
Bauarten:	Verbraucherorientierte Abmessungen
Baugrößen:	500 mAh bis 60 Ah (PEO Li-Akkus)

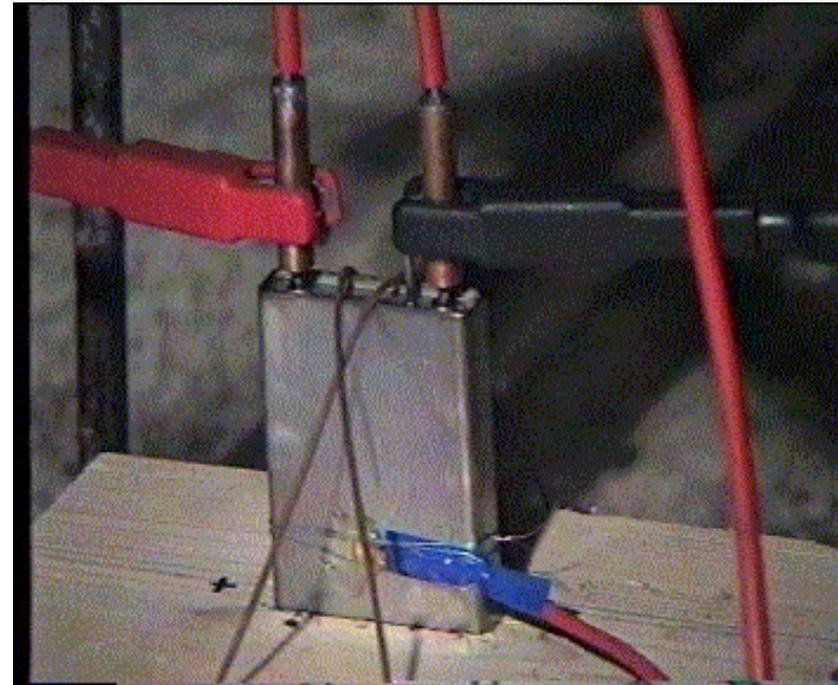
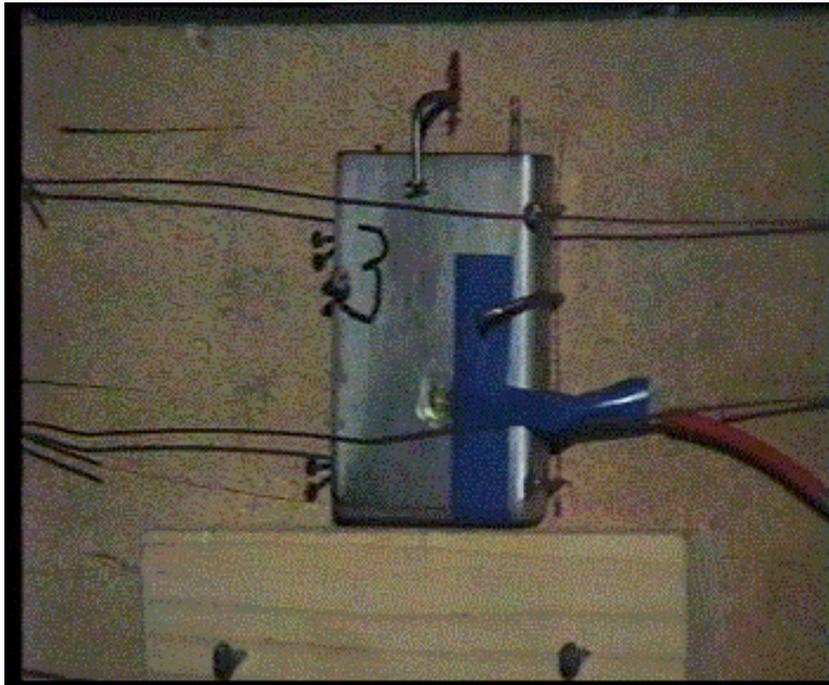
Kernpunkte für Leistung und Sicherheit

- Elektrodenmaterialien
- Separatoren
- flüssige / polymere Elektrolyte
- Batteriedesign
- Verpackung, Verbindungstechnik
- Sicherheitskomponenten



Gefahrenpotential

Mit wachsendem Energieinhalt wird die Reaktion einer unkontrollierten Zelle immer kritischer und gefährlicher.



Anforderungen an die Energieversorgung

“Klassische” Anwendungen: PDA,
Funkgeräte, Handy, Laptop ...

- oft 100% Lade/Entladezyklen
- Lade-/Entladeströme um 1C
- moderate Umgebungsbedingungen
- Lebensdauer 2-3 Jahre

Mobile hybride Anwendungen

- oft geringerer Energiedurchsatz (5-10 % pro Zyklus)
 - hohe Stromraten und -peaks ($> 10C$)
 - typische Lebensdauer > 3 Jahre
 - kritische Umgebungsbedingungen ($-30^{\circ}C - 70^{\circ}C$, mechanische Belastung)
-

Sicherheitsstrategien

EINZELZELLE

- Materialien (nicht entflammbar, geringer Dampfdruck)
- Elektrode-Elektrolyt-Grenzflächen
- Verpackung, Sicherheitsventile
- shut-down Separator

BATTERIEPACK

- Überwachung der Einzelzelle (Überladen, Tiefentladen, Temperatur, Zellenausgleich)
- Batteriemangement
- thermische Sicherungen / Sensoren

BATTERIEMODUL

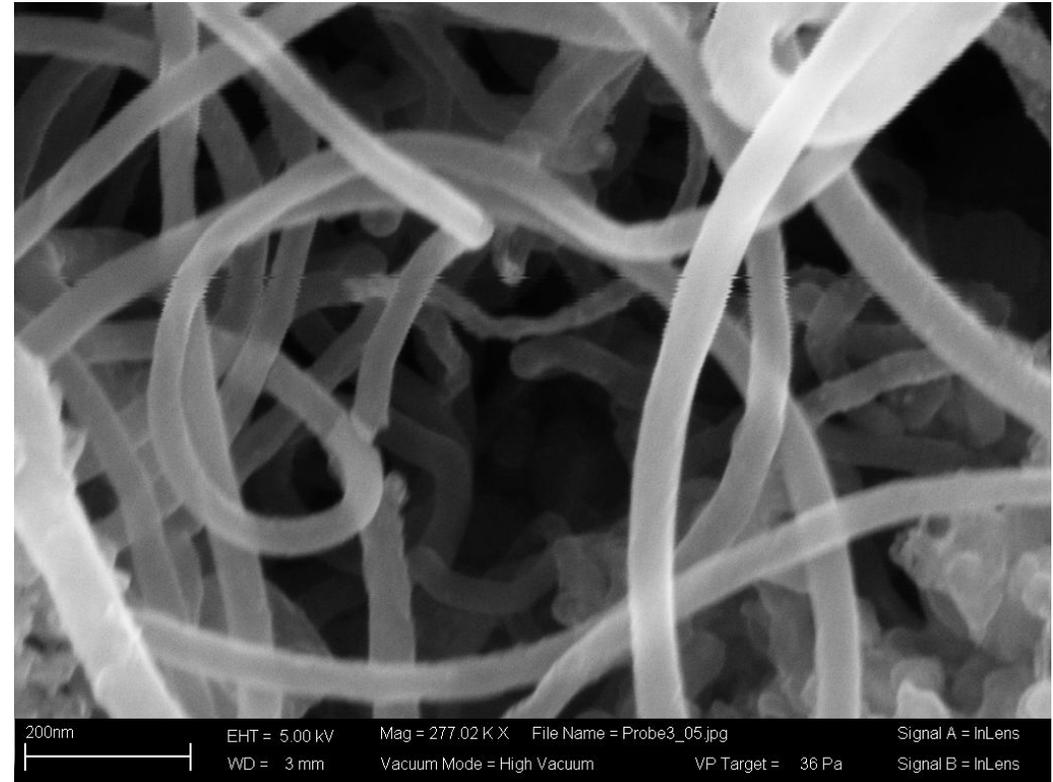
- Batteriemodulmanagement
 - aktive / passive Kühlung
 - thermische Sicherungen / Sensoren
-

Kernpunkte für Leistung und Sicherheit

- Elektrodenmaterialien
- Separatoren
- flüssige / polymere Elektrolyte
- Batteriedesign

Kohlenstoff-Nanotubes

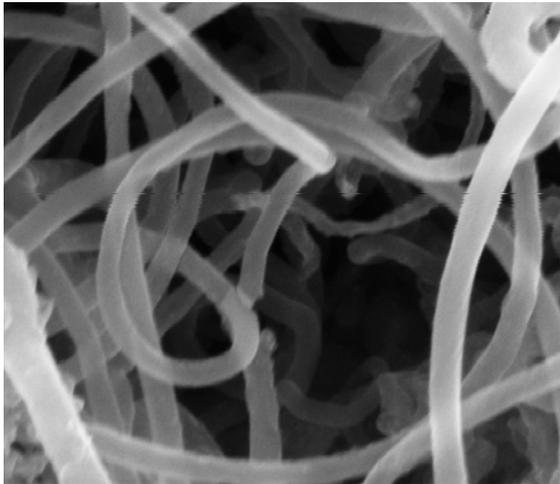
- Anodenmaterial
- Durchmesser 10 – 50 nm
- Kapazität > 600 mAh/g



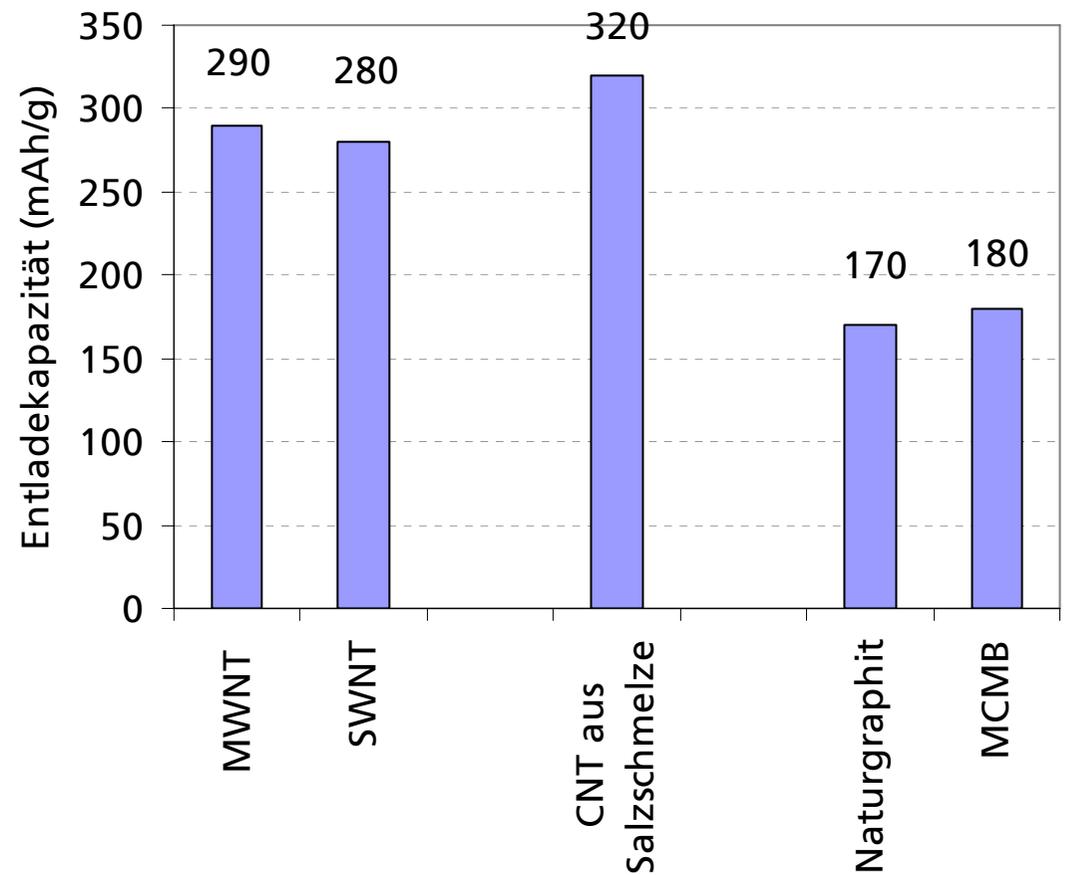
Kohlenstoff-Nanotubes hergestellt in der Salzschmelze aus Graphit

Kohlenstoff-Nanotubes

- SEI Bildung
- Selbstentladung
- Zyklenstabilität



CNT aus der Salzschnmelze



Entladekapazitäten verschiedener C-Anodenmaterialien

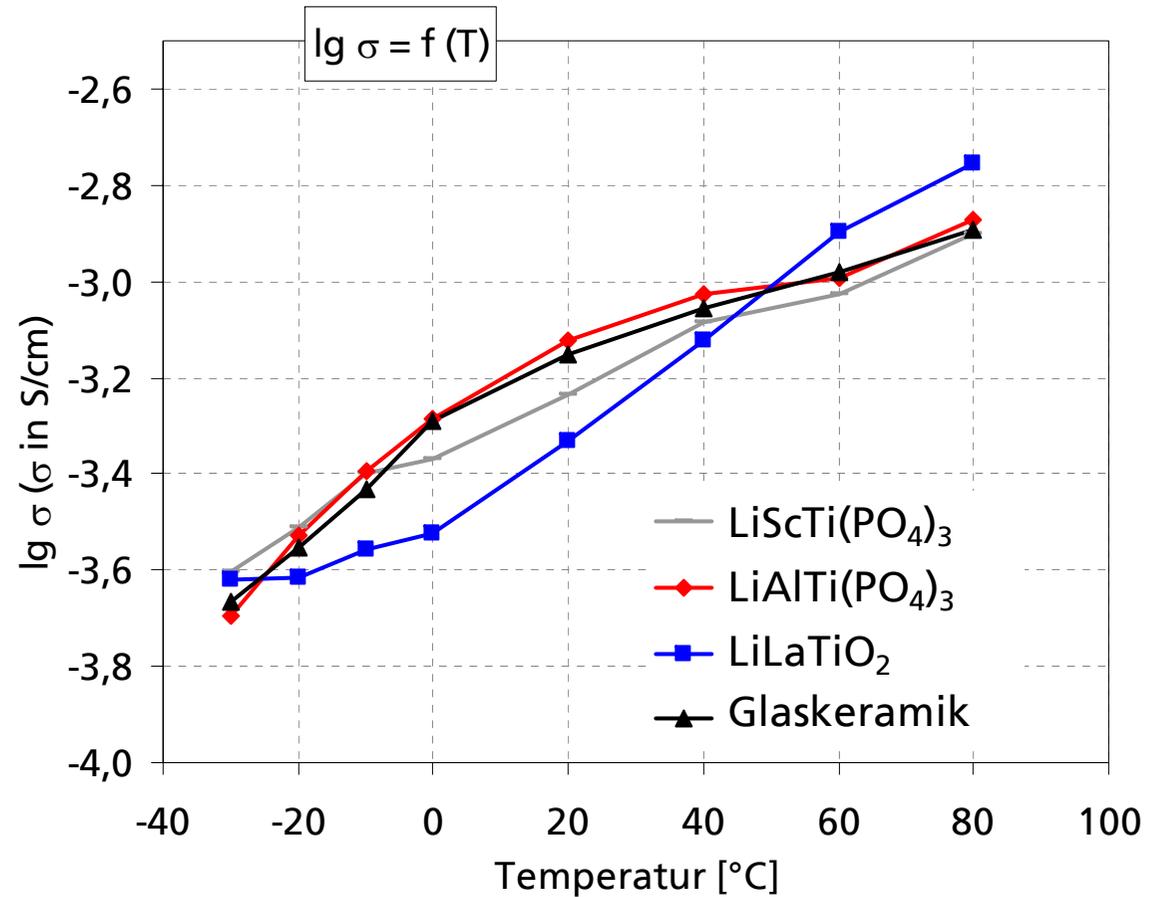
Separator und Elektrolyt

Aktuelle Konzepte für Separator – Elektrolyt Kombinationen

- poröser PE/PP Separator mit flüssigen organischen Elektrolyten
 - keramischer Separator mit flüssigen organischen Elektrolyten
 - polymere Elektrolyte mit flüssigen Elektrolytzusätzen
 - polymere Elektrolyte mit keramischen und flüssigen Elektrolytzusätzen
-
- flüssige Elektrolyte können ein Sicherheitsrisiko darstellen !!
(Entflammbarkeit, Dampfdruck, SEI, ...)

Polymere Elektrolyte mit Keramik

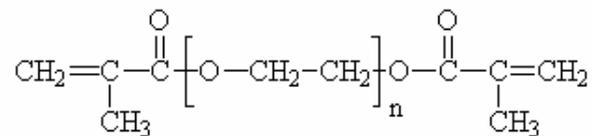
- Keramik-Leitfähigkeit (20°C)
 $7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm} - 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$



Polymere Elektrolyte

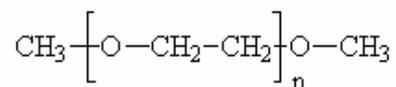
- **Monomer:**

Oligo(ethylen glycol)_n-
dimethacrylat (n=4; 16)



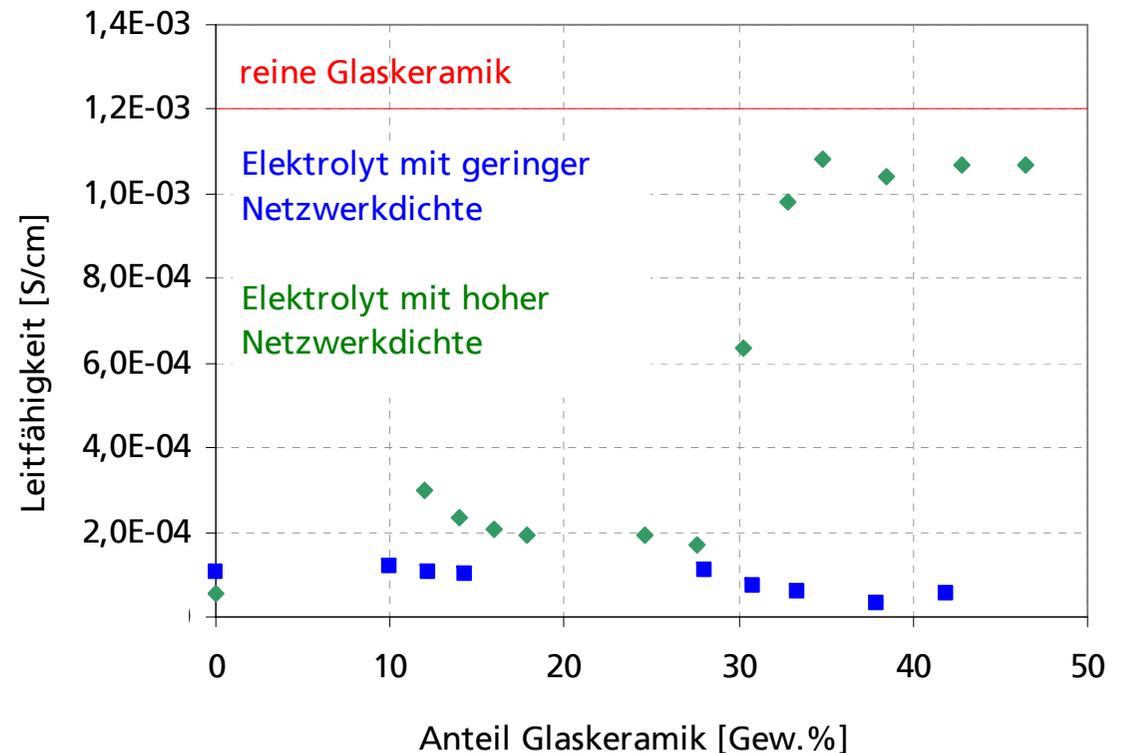
- **Weichmacher:**

Oligo(ethylen glycol)_n-
dimethylether (n=4; 11)



- **Salz:**

LiCF₃SO₃

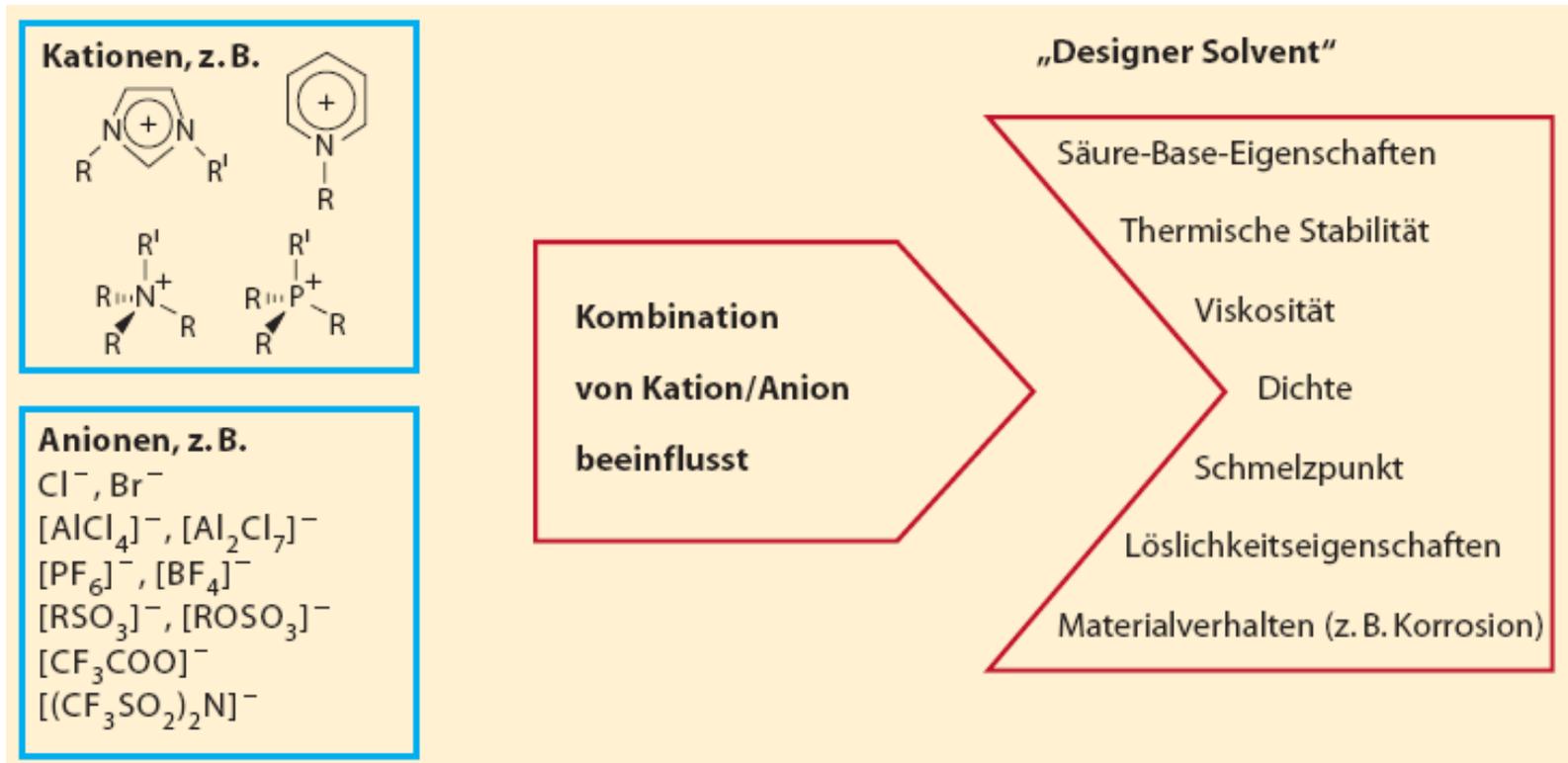


Ionische Leitfähigkeit eines polymeren Elektrolyten mit hoher Netzwerkdicke (EG₄DMA/EG₅DME/Lithiumtriflat) und eines polymeren Elektrolyten mit geringer Netzwerkdicke (EG₁₆DMA/EG₁₁DME/ Lithiumtriflat) mit unterschiedlichen Anteilen Glaskeramik

Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

- nicht-wässrige flüssige Elektrolyte für verschiedene elektrochemische Anwendungen
- weites elektrochemisches Fenster
- geringer Dampfdruck, nicht entflammbar
 - N-Butyl-N-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
 - N-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
 - 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborat
 - 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium trifluormethansulfonat

Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt



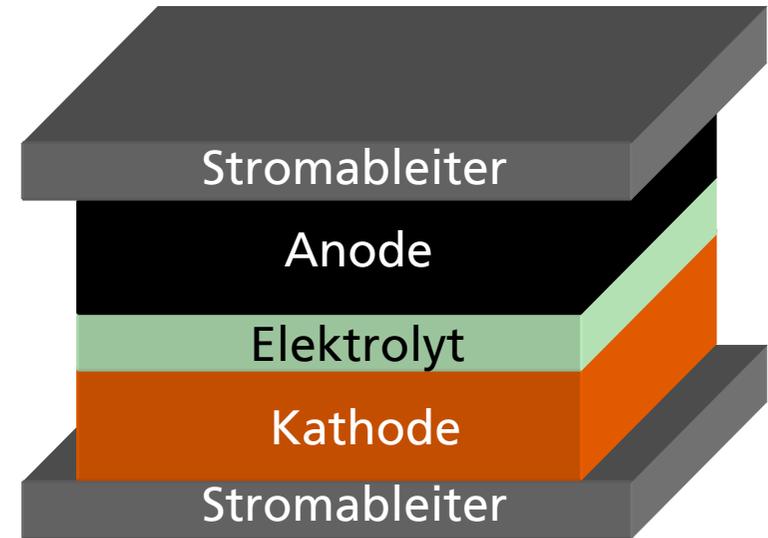
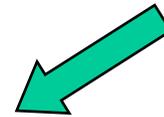
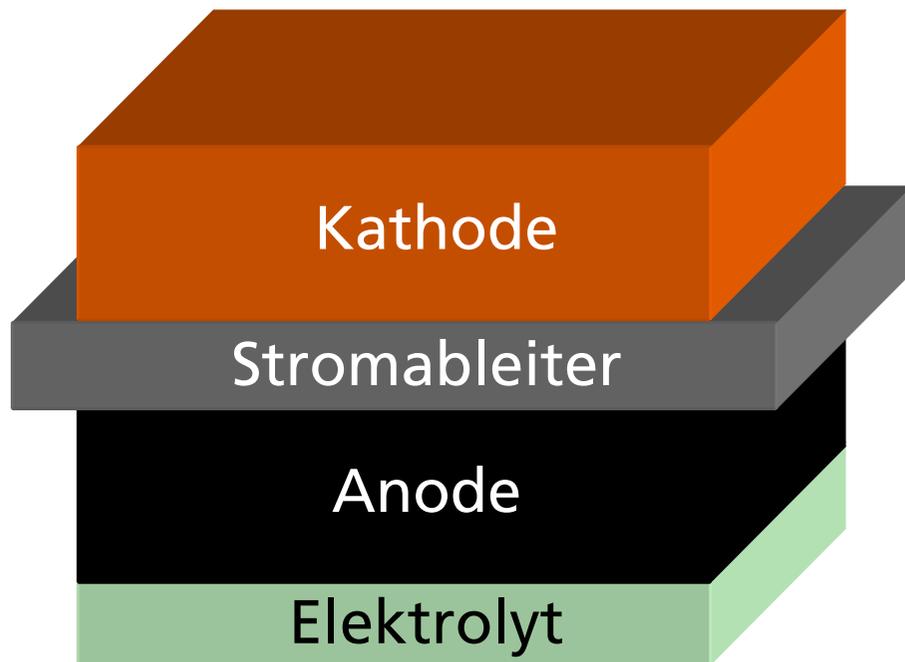
Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

■ Ionische Leitfähigkeit

	Leitfähigkeit (mS/cm) *
Organischer Standardelektrolyt	8.4
<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -trimethyl-ammonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	1.0
<i>N</i> -Butyl-1-methyl-pyrrolidiniumbis-(trifluoromethylsulfonyl)imid	2.2
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat	6.3
1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumtrifluoromethansulfonat	3.6

* mit 1M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (25°C)

Bipolares Zelldesign



Bifunktionale Elektrode:

- negative Elektrode
- z.B. Bimetall
- positive Elektrode

Bipolares Zelldesign

Vorteile:

- Stromfluss quer zum Stromableiterblech
- geringerer Innenwiderstand
- höhere Lade/Entladeströme möglich
- kompaktere Bauweise
- höhere Energiedichte

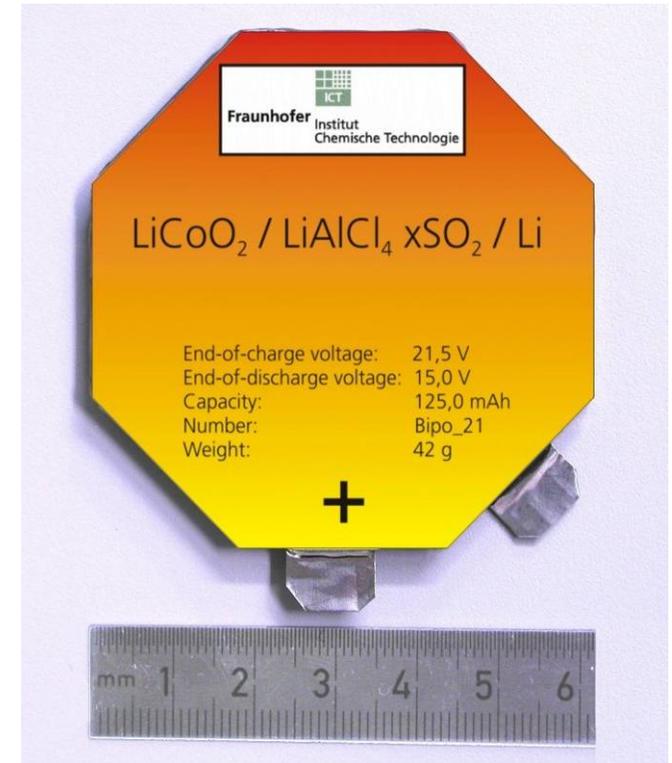
Probleme:

- Abdichtung der Einzelzellen (polymere Elektrolyte)
- Einzelzellen können überladen werden (verschiedene Managementsysteme)



Bipolares Zelldesign

- bipolare Einzelzellen: 5
- Elektrodenfläche: 25 cm²
- Batteriehöhe: 4,5 mm
- Batteriegewicht: 33 g
- Ladeschlußspannung: 21,5 V
- Kapazität: 125 mAh
- Innenwiderstand: 0,86 Ω
- Max. Stromdichte: 0,24 A/cm²
- Max. Leistung: 83 W
- Max. Betriebstemperatur: 40°C
- Spezifische Leistung: 4000 W/kg
- Spezifische Energie: 72 Wh/kg



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !