

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation dieser Arbeit

Heutzutage nimmt der Energiebedarf in unserer Bevölkerung und Wirtschaft stetig zu. Der Energieverbrauch kann in die Sektoren Elektrizität, Wärme und Mobilität aufgeteilt werden. Dieser wird großteils durch fossile Energieträger oder Kernenergie gedeckt. Jedoch sind fossile Energieträger begrenzt und Kernenergie ist aus Sicherheitsgründen ein Auslaufmodell. Eine Alternative stellen erneuerbare Energiequellen wie Solarenergie, Wind- und Wasserkraft dar. Diese Energiequellen fluktuieren jedoch und sind von äußeren Bedingungen abhängig, deshalb werden Energiespeicher benötigt. [1]

Besonders effizient sind dabei wiederaufladbare Lithium-Ionen-Zellen aufgrund ihrer hohen Energiedichte sowie ihres weiten Spannungsbereichs. Zudem bieten sich durch die flexible Bauweise und das geringe Gewicht viele mögliche Anwendungsbereiche für Lithium-Ionen-Zellen an. Dazu zählen Mobiltelefone, Laptops, Tablets und Power-Tools. [2] Elektro- und Hybridfahrzeuge bilden einen weiteren wachsenden Anwendungsbereich. Des weiteren können Elektrofahrzeuge als ortsverteilte Speicher eingesetzt werden. [3]

Lithium-Ionen-Zellen altern jedoch im Laufe der Zeit durch Lagerung und Benutzung. Dadurch erhöhen sich die Widerstände der Zelle und die Kapazität nimmt ab. Die Lithium-Ionen-Zelle hat ihr Lebensdauerende bei einer Restkapazität von 80% oder einer Innenwiderstandserhöhung von 100% erreicht. [2] Die meisten Zellen werden dann entsorgt oder recycelt. Die Herstellung und das Recycling von Lithium-Ionen-Zellen sind jedoch mit hohem Aufwand, hohen Kosten sowie

einer Umweltbelastung durch Schadstoffemissionen verbunden und daher nicht wirtschaftlich.

Umso wichtiger ist die Weiter- und Neuentwicklung von Wiederaufbereitungsmethoden von Lithium-Ionen-Zellen, um die Ersetzungs- und Recyclingsprozesse zeitlich zu verzögern. Selbst wenn die wiederaufbereiteten Zellen nicht mehr die ursprüngliche Leistung erzielen, können diese vielversprechend in Second-Life-Anwendungen eingesetzt werden. Mögliche Einsatzgebiete sind die Bereitstellung von Regelenergie zur Netzstabilisation und der Ausgleich von Lastspitzen [4]. Geeignete Wiederaufbereitungsmethoden verlängern die Lebensdauer der Zellen und somit auch die Nutzungsdauer. Ein weiteres Ziel wäre eine verbesserte Umweltbilanz.

1.2 Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Wiederaufbereitungsmethoden getestet, um die Zellparameter von gealterten Lithium-Ionen-Zellen zu verbessern. Die im Folgenden beschriebenen Punkte und Fragestellungen werden bearbeitet:

Durch welche Alterungsmechanismen sind die Zellen gealtert und wie können diese Alterungsmechanismen innerhalb der Zelle identifiziert werden?

Die wichtigsten Alterungsmechanismen beziehen sich auf die Elektroden- und die Elektrolytalterung. Die Elektrodenalterung macht sich besonders durch einen Kapazitätsverlust, die Elektrolytalterung durch eine Erhöhung des Innenwiderstands bemerkbar. Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf den Prozess der Elektrolytalterung. Zur Detektierung der Alterungsmechanismen werden drei verschiedene zerstörungsfreie Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Die Kapazität ist mit einer Kapazitätsmessung zu bestimmen. Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Stromsprung-Messung wird der Innenwiderstand gemessen. So kann der Einfluss der Alterungsmechanismen auf die Zellparameter festgestellt und quantifiziert werden.

Welche Wiederaufbereitungsmethoden werden im Rahmen dieser Arbeit getestet und können diese der Elektrolytalterung entgegenwirken?

Die erste Methode der Wiederaufbereitung ist die gezielte Tiefenentladung zur Zersetzung der verdickten Passivierungsschichten in den Zellen, die durch Elektrolytalterung entstehen. Die Bildung der Passivierungsschichten geht mit einem Kapazitätsverlust und einer Erhöhung des Innenwiderstands einher. Die Zersetzung dieser Schichten soll eine Reduzierung des Innenwiderstands bewirken. Bei der zweiten Methode soll ebenfalls der Innenwiderstand durch Zugabe von Elektrolyt reduziert werden. Die gealterten Zellen werden geöffnet und verschiedene Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zugegeben. Dabei sind Lösungsmittel und Leitsalzkonzentration zu variieren. Die Leitfähigkeit des gealterten Elektrolyts sowie der Innenwiderstand sollen dadurch verbessert werden.

1.3 Aufbau dieser Arbeit

Im Kapitel 2 werden die **Grundlagen** elektrochemischer Zellen, insbesondere der Lithium-Ionen-Zellen erklärt. Dazu gehören der Aufbau, die Bestandteile und die Funktion einer Zelle. Anschließend werden die Alterungsmechanismen und charakteristische Größen der Lithium-Ionen-Zellen mit zugehörigen Messmethoden erläutert. Das Kapitel 3 gibt einen Überblick über verwendete **Materialien und Geräte**. Des Weiteren wird auf die verschiedenen Charakterisierungsmethoden eingegangen. Die **Versuchsdurchführung** der Wiederaufbereitungsmethoden wird dokumentiert. Die **Ergebnisse mit Diskussion und Interpretation** sind im Kapitel 4 dargestellt. Abschließend fasst das Kapitel 5 die Arbeit zusammen und gibt einen **Ausblick** auf weitere Untersuchungen zur Wiederaufbereitung gealterter Lithium-Ionen-Zellen.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst allgemein die Grundlagen zu elektrochemischen Zellen und nachfolgend spezifiziert zu Lithium-Ionen-Zellen erklärt. Dabei werden auch die charakteristischen Größen der Lithium-Ionen-Zelle mit zugehörigen Charakterisierungsmethoden erläutert. Dieses Kapitel dient zum grundlegenden Verständnis der folgenden Kapitel 3, 4 und 5.

2.1 Elektrochemische Zellen

2.1.1 Definition

Die Elektrochemie verbindet die Elektrizitätslehre mit den chemischen Prozessen an der Phasengrenze zweier Medien. Dabei wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt und umgekehrt. [5] Das Grundprinzip elektrochemischer Speicher ist der Transport von Masse durch Redoxreaktionen. Eine Halbzelle ist das kleinste elektrochemische Element. Zwei Halbzellen bilden eine Zelle, ein sogenanntes galvanisches Element. [6] Bei der Entladung einer galvanischen Zelle liefert die chemische Reaktion elektrische Energie, die einem Verbraucher zugeführt werden kann [7]. Es wird zwischen Primär- und Sekundärzellen unterschieden. Primärzellen sind im Vergleich zu Sekundärzellen nicht wieder aufladbar. Mehrere Zellen werden zu Batterien verschaltet. Ein Akkumulator bezeichnet die Zusammenschaltung mehrerer Sekundärzellen. [2]

2.1.2 Aufbau und Bestandteile

Jede Zelle besteht aus zwei Elektroden, den Elektronenleitern, die in den ionenleitenden Elektrolyten eintauchen und so miteinander verbunden sind. Zwischen den Elektroden wirkt ein Separator als elektrischer Isolator. Zur elektrischen Kontaktierung verfügt die Zelle über Stromableiter an den beiden Polen. [8] [9] Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau einer elektrochemischen Zelle mit den genannten Bestandteilen.

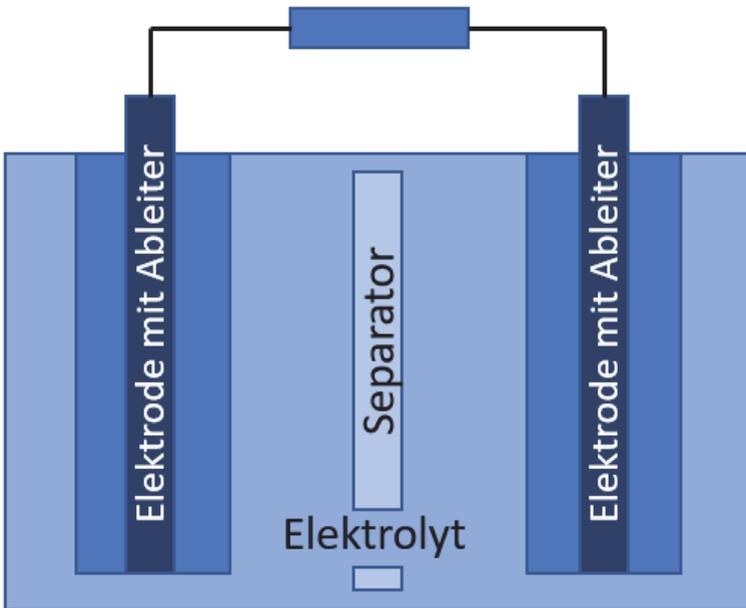


Abbildung 2.1: Aufbau und Bestandteile einer elektrochemischen Zelle, bestehend aus den Elektroden mit Stromableitern, Elektrolyt und Separator. In Anlehnung an [2].

2.1.3 Funktion

Die Elektroden einer elektrochemischen Zelle bilden ein Mehrphasensystem durch den Kontakt des elektrischen und des ionischen Leiters. Es wird zwischen Ionenelektroden (1. und 2. Art) und Redoxelektroden unterschieden. Eine Sonderform stellt die Interkalationselektrode dar. Diese wird in Kapitel 2.2.1 genauer erklärt.

Durch die Kombination einer Elektrode mit einem Elektrolyten entsteht eine Potentialdifferenz über der Phasengrenze. Die theoretische Spannung U^0 einer gesamten elektrochemischen Zelle ergibt sich aus der vorzeichenrichtigen Addition der unterschiedlichen Potentiale der einzelnen Phasen, also der Potentialdifferenz zwischen positiver und negativer Elektrode nach Gleichung 2.1.

$$U^0 = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}} \quad (2.1)$$

Verschiedene Elektrodenmaterialien erzeugen dabei unterschiedliche Spannungsdifferenzen. Das Potential jedes Elektrodenmaterials kann durch die Messung gegen eine Referenzelektrode bestimmt werden. In der elektrochemischen Spannungsreihe sind die Standardpotentiale der Redox-Paare, gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode, hinterlegt. [10]

Die Nernst-Gleichung beschreibt das Potential einer Elektrode und dessen Abhängigkeit von den Konzentrationen c der beteiligten Ladungsträger der Redox-Paare sowie der Temperatur T im elektrochemischen Gleichgewicht. Das Potential berechnet sich aus Gleichung 2.2 mit dem Standardelektrodenpotential U^0 , der Gaskonstanten R , dem Ladungsumsatz z und der Faraday-Konstante F . [10] [11]

$$U = U^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (2.2)$$

An der Phasengrenze finden Ladungsübertragungsvorgänge statt. Durch Redox-Reaktionen kommt es zum Ladungsdurchtritt an der Elektrodenoberfläche, indem Ionen durch die Phasengrenze in den Elektrolyten übergehen. Die dabei abgegebenen Elektronen werden zurückgelassen und über den äußeren Stromkreis abgeführt. An der anderen Elektrode werden diese Elektronen wieder von Ionen aufgenommen. [7] Die Abgabe von Elektronen wird als Oxidation bezeichnet, die Aufnahme von Elektronen als Reduktion. [12] [13] Gleichung 2.3 beschreibt diesen Zusammenhang. Die Oxidation läuft von links nach rechts ab, die Reduktion von rechts nach links.



Die Oxidation findet an der Anode statt, die Reduktion an der Kathode. Da sich die Elektronenübertragungsreaktionen beim Laden und Entladen umkehren, sind die Begriffe Anode und Kathode nicht feststehend. Im Entladefall ist die positive Elektrode die Kathode, die negative Elektrode entspricht der Anode. Diese Begriffsdefinition dreht sich im Ladefall um. [10] Im Folgenden wird standardmäßig die Begriffsdefinition des Entladefalls verwendet.

Neben der Ladungsdurchtrittsreaktion bildet sich am Grenzübergang von Elektrode und Elektrolyt eine kapazitive Raumladungszone aus, die sogenannte elektrolytische Doppelschicht oder auch Doppelschichtkapazität C_D . Es gibt eine starre und eine diffuse Doppelschicht. Alle in der Zelle auftretenden Doppelschichten werden reziprok addiert. Der durch die Redox-Reaktionen vorliegende Konzentrationsgradient der Ladungsträger im Elektrolyten führt zu einem Diffusionsprozess zwischen den Elektroden. [5]

2.2 Lithium-Ionen-Zellen

Derzeit sind wiederaufladbare Lithium-Ionen-Zellen aufgrund ihrer vielen Vorteile, wie der hohen Energiedichte und zahlreichen Anwendungsbereichen, anderen elektrochemischen Energiespeichern überlegen [2]. In diesem Unterkapitel werden die Funktion, die Bestandteile und weitere wichtige Aspekte der Lithium-Ionen-Zellen erklärt.

2.2.1 Funktion

In Kapitel 2.1.3 wurde bereits die allgemeine Funktion einer elektrochemischen Zelle erläutert. Bei der Lithium-Ionen-Zelle erfolgt die Energiespeicherung durch reversible Ein- und Auslagerungsprozesse der Lithium-Ionen in die Aktivmaterialien der Elektroden. Der Einlagerungsprozess der Ionen in das Wirtsgitter der Elektrode wird als Interkalation bezeichnet. [10] [14] Das Aktivmaterial wird dabei reduziert oder oxidiert. Beim Laden wird das positive Aktivmaterial oxidiert. Die Lithium-Ionen werden aus dem Wirtsgitter der positiven Elektrode ausgelagert und gehen in den Elektrolyten über. An der negativen Elektrode findet die Reduktion statt und die Lithium-Ionen werden in das Aktivmaterial eingelagert. Dabei fließen Elektronen von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode. Der Stromkreis schließt sich innerhalb der Zelle ionisch über den Elektrolyten und außerhalb der Zelle durch Elektronenfluss zwischen den beiden Elektroden. [9] Beim Entladen kehren sich alle

Prozesse um. Die Lithium-Ionen interkalieren in die positive Elektrode und deinterkalieren an der negativen Elektrode. Die Anode gibt hier Elektronen ab, die beim Kathodenmaterial wieder aufgenommen werden. [15] In Abbildung 2.2 ist die Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel des Entladefalls abgebildet. In der dargestellten Zelle bildet Graphit das negative Aktivmaterial und ein Übergangsmetalloxid das positive Aktivmaterial. Die Bewegungsrichtung der Ionen und Elektronen ist durch Pfeile angedeutet.

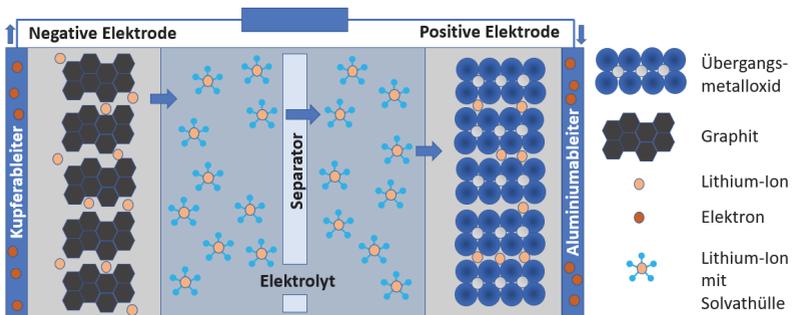


Abbildung 2.2: Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle. Hier ist der Entladefall dargestellt. Die Bewegungsrichtung der Ionen und Elektronen ist durch Pfeile angedeutet. Lithium-Ionen werden an der negativen Graphit Elektrode ausgelagert und diffundieren durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode. Dort interkalieren die Lithium-Ionen in das Wirtsgitter des Übergangsmetalloxids. Der Elektronenfluss schließt den Stromkreis außerhalb der Zelle. Der Separator verhindert einen internen Kurzschluss. In Anlehnung an [16].

2.2.2 Elektroden

Das Elektrodenmaterial besteht aus einem Aktivmaterial, das zusammen mit Leitruß und einem Bindemittel zu einer Elektrodenpaste (Slurry) gemischt wird. In Abbildung 2.3 sind die Bestandteile der Elektrodenpaste zusammengefasst. Der Leitruß verbessert die elektrische Leitfähigkeit und gewährleistet damit die elektrische Kontaktierung, dadurch werden inaktive Stellen in der Kompositelektrode vermieden. Der Binder erhöht die mechanische Stabilität und die Aneinander-

haftung der Partikel des Aktivmaterials. [2] [6] Die Kathode sowie die Anode sind Interkalationselektroden. Es sind verschiedene Materialkombinationen von negativer und positiver Elektrode möglich. Die einzelnen Potentiale der gewählten Materialkombination sollten möglichst weit auseinanderliegen, damit sich zwischen den beiden Elektroden eine hohe Spannung einstellt. Bei der Materialauswahl sind zudem die Aspekte Stabilität, Kapazität, Leitfähigkeit, Energiedichte, Sicherheit und Kosten zu berücksichtigen. [6] [10] Ein wichtiger Sicherheitsaspekt ist die Balancierung der Elektroden. Das Verhältnis der Anodenkapazität zur nutzbaren Kathodenkapazität ist hierbei entscheidend. Die beiden Elektroden müssen so dimensioniert werden, dass das entnehmbare Lithium der Kathode wieder vollständig in die Anode interkaliert werden kann. Deshalb fällt die Dimensionierung der Anode etwas größer aus als die der Kathode. Falls das vorhandene Lithium nicht wieder in die Anode eingelagert wird, kann es zur Lithiumabscheidung (Lithium-Plating) auf der Anode oder zur Dendritenbildung kommen. [2]

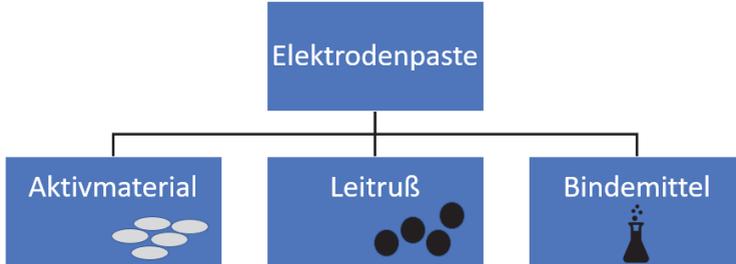


Abbildung 2.3: Bestandteile des Elektrodenmaterials einer Lithium-Ionen-Zelle. Dazu gehören Aktivmaterial, Leitruß und Bindemittel.

Positive Aktivmaterialien

Für die positive Elektrode werden Lithium-Übergangsmetalloxide als Kathodenmaterial eingesetzt. Die Metalloxide liegen dabei in verschiedenen Kristallstrukturen vor. Die Oxide mit Schichtstruktur sind zweidimensional und besitzen die Summenformel LiMO_2 . Es können Kobalt (Co), Nickel (Ni) oder Mangan (Mn) für das Metall (M) eingesetzt werden. [17] [18]