

Aufgabe A 4.1:

Auswirkung von Elektrodenabständen auf die Stromdichte

Eine häufig verwendete Bauart von Lithium-Ionen-Batterien sind prismatische (quaderförmige), gewickelte Zellen, bei denen die Elektroden um einen flachen Kern herumgewickelt werden (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Im Gegensatz zu gewickelten Rundzellen führen quaderförmige Zellen zu einer besseren Platzausnutzung und erleichtern im Gegensatz zu Zellen, die aus Stapeln von Einzelelektroden aufgebaut werden, die Produktion. Beim Wickeln müssen die mechanischen Belastungsgrenzen bzgl. Biegeradius und Dehnung begrenzt bleiben. Der Elektrodenabstand im Bereich der Biegung ist produktionsbedingt kleiner als im Bereich ohne Biegung.

Vernachlässigen Sie im Folgenden alle Effekte, die zu unterschiedlichen Potenzialen und Stromdichten führen können außer dem Elektrodenabstand.

Berechnen Sie die Stromdichte A/cm^2 für zwei Bereiche unter der Annahme eines Elektrodenabstands von $25 \mu m$ und von $50 \mu m$. Die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten ist $8.5 mS cm^{-1}$, und die spezifische Kapazität der Elektroden $2,0 mAh/cm^2$, die bis zum Entladeende entnommen werden kann. Berechnen Sie Stromdichteunterschiede für eine Stromdichte von $0,01 A/cm^2$ bzw. $10 A/cm^2$.

Zeichnen Sie ein Ersatzschaltbild, mit dem die Aufgabe gelöst werden kann.

Unter der Annahme eines über die Entladedauer konstanten Entladestroms: Wieviel Kapazität hat der Bereich mit dem größeren Abstand noch am Ende der kompletten Entladung des Bereichs mit geringerem Elektrodenabstand? Ist eine derartige Extrapolation unter der Annahme konstanter Strombelastung zulässig? Zeichnen Sie auf, wie sich die Stromdichten über die Entladezeit verändern.

Lösung

Die in der Aufgabe genannten Stromwerte wurden leider ungünstig gewählt. Bei der spezifischen Flächenkapazität von $2 mAh/cm^2$ entspricht $0,01 A/dcm^2$ einer Stromrate von $5C$, der Wert von $10 A/cm^2$ aber einer Stromrate von $5000 C$, also einem völlig unrealistischen Wert. Die folgende Lösung wird deshalb für $0,01 A/cm^2$ wie angegeben und mit dem Veränderten Wert von $0,002 A/cm^2$, also einer Stromrate von $1C$ gelöst. Zur Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, dass diese Stromwerte für den Bereich der Biegung mit einem Elektrodenabstand von $25 \mu m$ gelten.

Das Ersatzschaltbild zur Berechnung der Stromdichteunterschiede ist in Abb. A4.1 dargestellt. Bei dem Ersatzschaltbild wird unterstellt, dass die positive und negative Elektroden, zwischen denen die elektrochemische Reaktionen stattfinden, überall das gleiche Potential besitzen und ihr Widerstand vernachlässigt werden kann. Dadurch kann die Stromverteilung über ein beliebiges Flächenelement berechnet werden, z.B. einen Quadratzentimeter. Zur Vereinfachung werden die Spannungsquellen und BV-Widerstände der beiden Elektrodenreaktionen zu einer Spannungsquelle mit einem BV-Widerstand zusammengefasst, was der Annahme gleicher Austauschstromdichten für beide Elektrodenreaktionen entspricht. Zur Verdeutlichung wird der Elektrolytwiderstand und der BV-Widerstand nicht zu einem

Widerstand zusammengefasst, obwohl das elektrotechnisch (Widerstände in Reihe können zusammengefasst werden) möglich wäre.

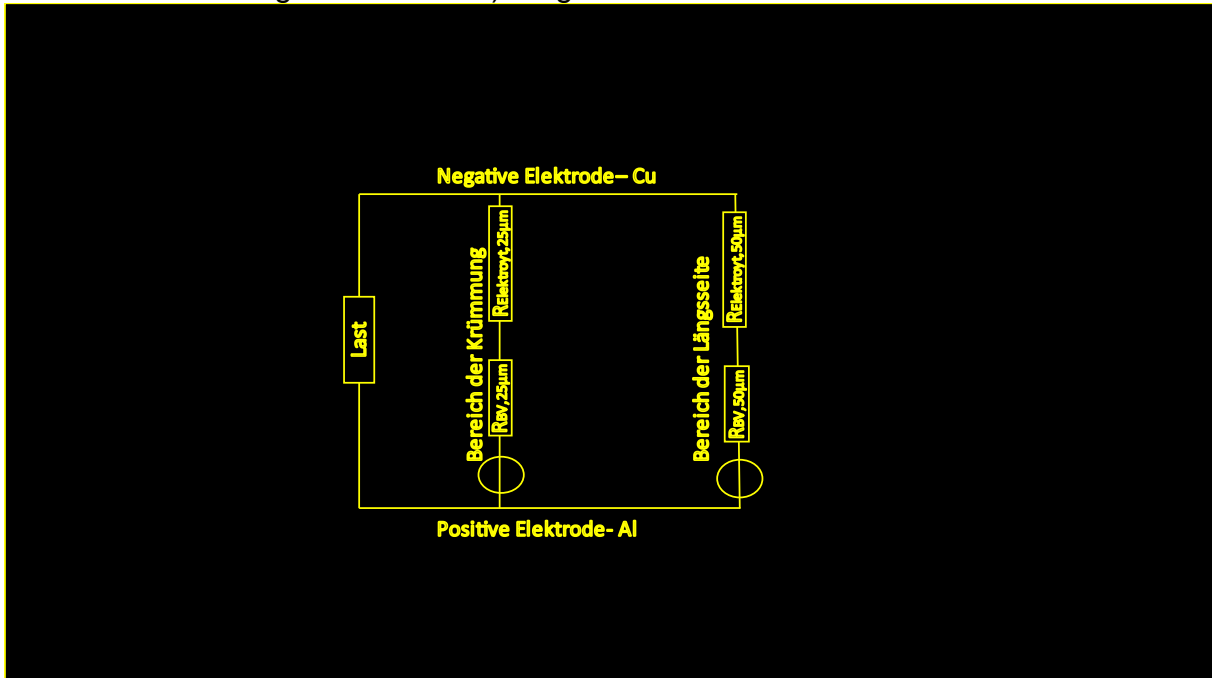


Abb. A4-1.1: Ersatzschaltbild zur Berechnung der Stromdichte von zwei Bereichen unterschiedlichen Elektrodenabstands

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten beträgt $8,5 \text{ mS cm}^{-1}$ entsprechend 118 Ohm cm , so dass bei einem Elektrolytabstand von $50 \mu\text{m}$ und einer Fläche von 1 cm^2 der Widerstand $R = 118 \times 0,05 = 5,9 \text{ Ohm}$ beträgt. Der Innenwiderstand von Zellen liegt im Bereich von mOhm und ist das Ergebnis der Parallelschaltung sehr vieler derartiger Flächenelemente.

Als ohmscher Widerstand ist der Wert stromunabhängig, so dass der Widerstand bei $25 \mu\text{m}$ die Hälfte, also $2,95 \text{ Ohm}$ beträgt.

Der BV-Widerstand ist dagegen stromabhängig, so dass eine genauere Berechnung notwendig ist.

Die Vernachlässigung von Potentialunterschieden zwischen den Bereichen durch unterschiedliche Längen der Strompfade in den Elektroden ist in dem gezeigten Ersatzschaltbild durch die unmittelbare Parallelschaltung der beiden Strompfade dargestellt. Die auf beiden Pfaden abfallende Spannung ist somit gleich. Ferner wird unterstellt, dass auch die Gleichgewichtsspannung der Spannungsquellen beider Strompfade gleich ist.

Die Summe der Spannungsabfälle über den BV-Widerstand und den ohmschen Widerstand des Elektrolyten muss auf beiden Strompfaden gleich sein:

$$E_{25\mu\text{m}} - E_o + R I_{25\mu\text{m}} = E_{50\mu\text{m}} - E_o + 2R I_{50\mu\text{m}}$$

$E - E_o$ kann aus der Butler-Volmer-Gleichung berechnet werden, wobei bei den unterstellten Strömen die Tafel-Approximation verwendet werden kann:

$$E - E_0 = a + b \ln I$$

Üblicherweise wird die Tafel-Approximation aus dem Ladestrom bei Vernachlässigung des Entladestroms abgeleitet. Da bei Akkumulatoren der Transferkoeffizient α als 0,5 angenommen werden kann, spielt es keine Rolle, ob die hier gestellte Aufgabe für die Entlade- oder Laderichtung gelöst wird. Im Folgenden wird die Tafelapproximation aber für die Entladerichtung gelöst, weil sich dann auch die Vorzeichen direkt korrekt ergeben.

$$I = -I_0 \exp(-(1-\alpha)zF/RT(E-E_0))$$

Der Austauschstrom ist als positiver Wert definiert, so dass, weil der Exponentialterm unabhängig vom Wert des Arguments immer positiv ist, der Batteriestrom einen negativen Wert hat.

Durch Umformen

$$-I = I_0 \exp(-(1-\alpha)zF/RT(E-E_0))$$

und logarithmieren

$$\ln(-I/I_0) = -(1-\alpha)zF/RT$$

$$-(E-E_0) = RT/(1-\alpha) zF \ln(-I/I_0)$$

ergibt sich wieder die übliche Schreibweise mit

$$-(E-E_0) = a + b \ln(-I) \quad \text{bzw.} \quad (E-E_0) = -a - b \ln(-I)$$

mit $a = -RT/(1-\alpha) zF \ln(I_0)$ und $b = RT/(1-\alpha) zF \ln(I)$

Einsetzen in die obige Gleichung ergibt somit

$$-a - b \ln(I_{25\mu m}) - RI_{25\mu m} = -a - b \ln(I_{50\mu m}) - RI_{50\mu m}$$

Bzw.

$$-b \ln(I_{25\mu m}) - RI_{25\mu m} = -b \ln(I_{50\mu m}) - RI_{50\mu m}$$

Die Lösung des Problems ist somit unabhängig von der Austauschstromdichte.

Bitte beachten Sie, dass die Werte auf beiden Seiten der Gleichung nicht der Spannungsabweichung von der Gleichgewichtsspannung bei stromlosen Zustand entsprechen, weil die Konstante a für die Berechnung weggelassen werden kann.

Die numerische Lösung zeigt, dass bei 0,01 A/cm² der Unterschied der Stromdichten vernachlässigbar ist (ca. 0,001%), während bei der um das fünffachen geringeren Stromdichte von 0,002 A/cm² der Unterschied 9,1 % beträgt.

Der Grund da für ist, dass der Einfluss des ohmschen Widerstands wegen des bei höheren Stroms abnehmendem BV-Widerstands immer kleiner wird. Bei geringeren Strömen wirkt sich dagegen der Unterschied des ohmschen Widerstands auf die Stromdichte wegen der Zunahme des BV-Widerstands deutlich aus.

Die Frage nach der entnehmbaren Kapazität und des Stromverlaufs muss wegen des marginalen Unterschieds bei 0,01 A/cm² entsprechend einer 5C-Stromrate nicht weiter beachtet werden. Bei der 1C-Stromrate dagegen ist die Kapazität im Bereich der Biegung bzw. des geringen Elektrodenabstands und geringer Elektrolytdicke um ca. 9 % der Zeit früher erschöpft als im Bereich des größeren Elektrodenabstands – wenn die Bedingungen konstant blieben. Durch die schnellere Abnahme der Kapazität im Bereich der geringen Elektrodenkapazität verändert sich aber der BV-Widerstand wegen der Abnahme der verfügbaren Reaktanden, so dass sich die Stromdichten gegen Ende der Entladung annähern. Trotzdem ist zu erwarten, dass

die lokal im Bereich des geringen Elektrodenabstands entnommene Ladungsmenge größer sein wird als die im Bereich des größeren Elektrodenabstands entnommene Ladungsmenge. Abb. A4.1.2 zeigt das schematisch unter der Annahme einer Entladung mit konstantem Strom.

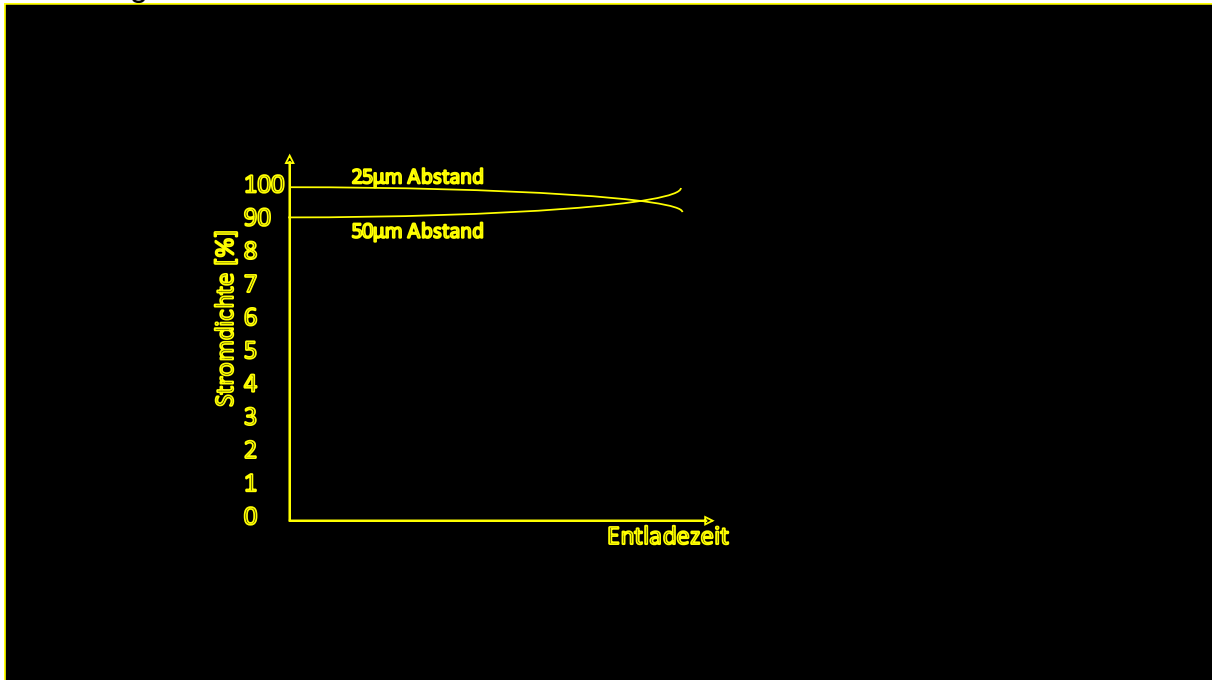


Abb.: A4.1.2: Schematische Darstellung der während der Entladung zu erwartenden Änderung der Stromdichten bei niedrigem und hohem Elektrodenabstand

Aufgabe A4.2:

Elektronenleitung im Stromkollektor und der Aktivmasse

Berechnen Sie für die Anode einer Lithium-Ionen-Batterie bestehend aus einer Kupferfolie von 25 µm Dicke und einer Aktivmassenbelag von 25 µm auf beiden Seiten den Widerstand pro cm Länge. Wieviel trägt die Aktivmassenschicht zur Verringerung des Widerstands bei?

Daten:

Leitfähigkeit von Kupfer: $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$

Leitfähigkeit des Anodenmaterials: $10^3 \Omega \text{ m}$

Lösung

Der Elektronenstrom fließt sowohl über die Kupferfolie wie auch über das Aktivmaterial. Beide Materialien können bzgl. des Elektronenstroms als parallele Widerstände betrachtet werden, über die über die Gesamtlänge die gleiche Spannungsdifferenz wegen der beiden ohmschen Widerstände auftritt. Die Aufteilung des Stroms entspricht somit dem Verhältnis der ohmschen Widerstände, das unabhängig von der Länge ist. Die Fläche der Aktivmasse beträgt das Doppelte der Kupferfläche, weil die Aktivmasse auf beiden Seiten aufgebracht ist.

$$R_{\text{Cu}}/R_{\text{AM}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \times L/F / 10^3 \times L/2F$$

Die Länge L und Fläche F kürzen sich weg, so dass das Verhältnis $0,85 \cdot 10^{-11}$ wird.

Der in der Aktivmasse fließende Strom kann also grundsätzlich vernachlässigt werden, der ganze Elektronenstrom fließt im Kupfer.

Bitte beachten Sie, dass das bei Bleibatterien völlig anders ist, weil dort die Aktivmassenbelegung im Verhältnis zum Stromableiter viel größer ist, und die Unterschiede der spezifischen Widerstände zwischen Stromkollektor und Aktivmassen deutlich geringer sind. An der negativen Elektrode beträgt der spezifische Widerstand bei vollgeladenen Elektroden ca. 50 % des Bleis des Stromkollektors, so dass der Anteil des Elektronenstroms über die Aktivmasse größer ist als der Anteil des Stroms im Stromkollektor. An der positiven Elektrode beträgt der spezifische Widerstand nur ca. 5 % des Bleis des Stromkollektors, so dass bei den meisten Konstruktionen der Anteil des Aktivmassenstroms etwas geringer ist als der des Stroms im Stromkollektor.

Aufgabe A4.3:

Kopplung der Elektronenleitfähigkeit der Stromkollektoren

Zeigen Sie unter Nutzung der Kirchhoffschen Gesetze, dass die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellten Ersatzschaltbilder äquivalent sind.

Lösung

Zur Verdeutlichung werden ausgehend von Abbildung 4.5 die Widerstände durchnummeriert. Die in Abbildung 4.5 gezeichneten Aktivmassenwiderstände, die parallel zu den Widerstandselementen des negativen Stromkollektors dargestellt sind, können dabei weggelassen werden, bzw. als parallele Widerstände zu einem Widerstand zusammengefasst werden.

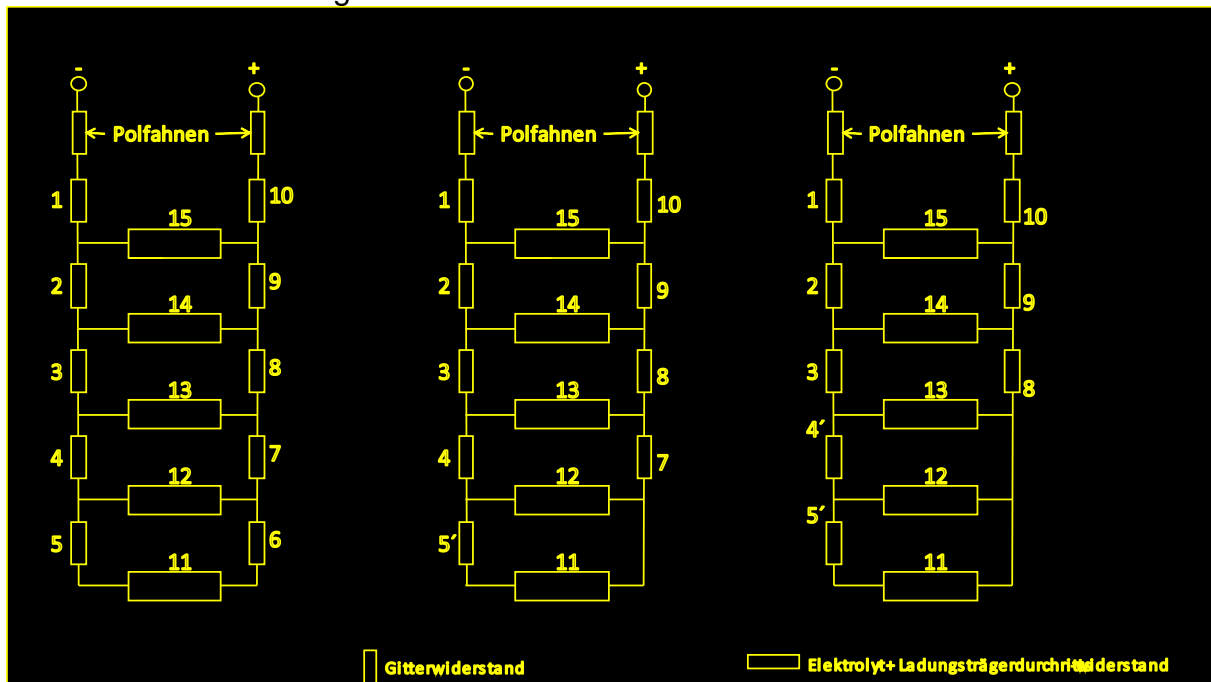


Abb. A4.3.1 Ersatzschaltbild zur Stromverteilung entlang Stromkollektoren: links mit allen Widerstandselementen des positiven Stromkollektors, mitte mit Zusammenführung eines und rechts mit Zusammenführung von zwei Widerstandselementen mit denen der negativen Elektrode

Beginnend von unten können die Widerstände 5 und 6 als Widerstände in Reihe zu einem Gesamtwiderstand $5'$ zusammengefasst werden. Der Widerstand 11, der den Elektrolyten und den Ladungsträgerdurchtrittswiderstand darstellt, könnte ebenfalls in diesen Widerstand 5 integriert werden. Dies erfolgt hier aber nicht, weil dieser Widerstand eine andere Ladezustandsabhängigkeit hat. Der Widerstand 7 wird sowohl vom Strom, der über die Widerstände $5'$ und 11 als auch über den Widerstand 4 und 12 fließt, durchflossen. Der Widerstand 7 kann deshalb mit dem Widerstand 4 zum Widerstand $4'$ zusammengezogen werden.

Entsprechendes gilt für die weiteren Widerstände 8, 9 und 10.

Die Konsequenz dieser Überlegung ist, dass zur Minimierung des Widerstands der Stromkollektoren die Optimierung nicht unbedingt für beide Stromkollektoren erfolgen muss, sondern entweder für die positive als auch für die negative Elektrode erfolgen kann,