

Vergleich des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Akkus

**unter besonderer Betrachtung zyklischer Belastung durch Lade-
und Entladevorgänge**

vorgelegt von

Shamir Avakjan

Im Rahmen einer Facharbeit

Vom 01. Februar 2025 bis zum 04. Juli 2025



Zuständige Lehrkraft: Dr. Lüder Reimers

Tag der Einreichung: 04. Juli 2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....
2	Abstrakt.....
3	Theoretische Grundlagen.....
3.1	Galvanische Zellen.....
3.2	Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen Akkumulatoren.....
3.3	Lithium-Polymer-Akkus im Vergleich zu klassischen Li-Ionen-Zellen.....
3.5	Alterung von Akkus.....
4	Ziele und Umsetzung.....
5	Ergebnisse.....
6	Ausblick.....

Einleitung

Zur Sicherung des Klimaschutzes und Verhinderung der Auswirkungen des Klimawandels wurde im Pariser Klimaabkommen von 2015 eine Limitierung der globalen Erderwärmung von maximal 2 Grad, mit Bestrebung des Erreichens von maximal 1.5 Grad, gegenüber den vorindustriellen Werten, festgelegt. Die EU will dazu bis zum Jahr 2020 ihren CO₂-Ausstoß um mindestens 40 % gegenüber den Werten von 1990 verringern, um bis 2050 eine Verringerung von gar 80 % bis 95 % zu erreichen, wie es auch im deutschen Klimaschutzabkommen 2050 vorgeschrieben ist.¹

Für die Umsetzung dieser Ziele ist es notwendig, in den drei großen Emissionssektoren (Strom, Wärme und Verkehr) weniger auf fossile Energieträger, sondern stattdessen auf erneuerbare Energien, wie Wasserkraft, Geothermie, Biomasse und Photovoltaik zu setzen. Die daraus gewonnene Energie muss jedoch auch gespeichert werden, um umweltbedingte Schwankungen im Ertrag zu vermeiden. Hier kommen nun Batterien ins Spiel. Batterien werden durch den fortlaufenden Wandel von der Nutzung fossiler Energieträger zur Nutzung erneuerbarer Energieträger mit der Zeit immer wichtiger. Sie werden in Elektroautos benutzt, aber auch in portablen Geräten wie Handys und Laptops sind sie wiederzufinden, als sogenannte Akkumulatoren.

Im Laufe der Zeit wurden Lithium-Ionen-Akkus immer häufiger in Gebrauch für unsere Alltagsgeräte gesetzt, wie in unseren Handys.

Die Batterieforschung schreitet jedoch auch voran, und es wird stetig nach besseren Alternativen gesucht, wie dem Lithium-Polymer-Akku. Dieser Akku hat neben seiner hohen spezifischen Energiedichte durch den Einsatz leichter Elektrodenmaterialien auch eine höhere Lebensdauer, was ihn zur besseren Auswahl als den Lithium-Ionen-Akku machen soll. Doch inwiefern ist der LiPo-Akku nun besser als der Li-Ionen-Akku?

Abstrakt

Im Rahmen dieses Projekts wurde der Aufbau, die Funktionsweise und insbesondere das Alterungsverhalten moderner Lithium-basierter Akkumulatoren sowohl theoretisch als auch praktisch untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf einem Vergleich zwischen Lithium-Ionen- (Li-Ion) und Lithium-Polymer-Akkus (LiPo). Im theoretischen Teil wurde detailliert auf die elektrochemischen Grundlagen galvanischer Zellen eingegangen, gefolgt von einem vertieften Blick auf den Aufbau, die Materialstruktur sowie typische Alterungsmechanismen dieser beiden Akkutypen.

Im experimentellen Teil wurden ein Li-Ionen-Akku und ein LiPo-Akku systematisch über mehrere Lade- und Entladezyklen hinweg betrieben. Ziel war es, die Alterung der Zellen durch wiederholte zyklische Belastung zu erfassen und anhand der messbaren Kapazität zu quantifizieren. Die Zellen wurden dabei mit standardisierten Parametern betrieben, und die entnommene Kapazität nach verschiedenen Zyklen dokumentiert.

Trotz etwas ungenauer Arbeit waren signifikante Kapazitätsrückgänge von >25% in beiden Akkus zu ermitteln. Das Projekt wichtige Erkenntnisse über das Verhalten von Lithium-basierten Energiespeichern geliefert. Besonders wertvoll war das Verständnis für die komplexen elektrochemischen Vorgänge auf Teilchenebene und die Herausforderungen bei der Alterung dieser Akkus.

Theoretische Grundlagen

3.1 Galvanische Zellen

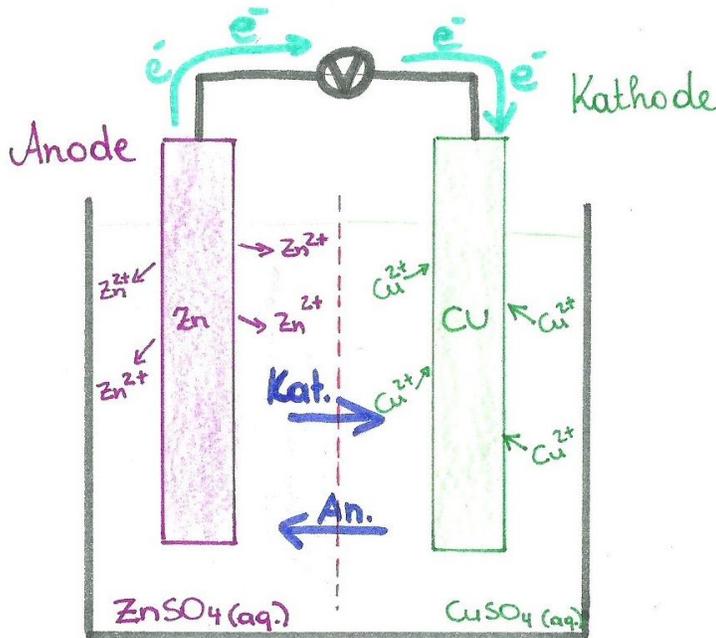


Abb. 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer galvanischen Zelle mit Interkalationsmechanismus beim Entladen im Beispiel mit Zink als Anode und Kupfer als Kathode. Die Kationen wandern von der Anode zur Kathode, und Anionen wandern zur Anode.

Eine galvanische Zelle ist ein chemischer Energiespeicher durch Desinterkalation chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Galvanische Zellen sind Hauptbestandteil von Batterien. Eine galvanische Zelle wird Primärzelle genannt, wenn sie nur ein einziges Mal entladen werden kann. Werden mehrere solcher Primärzellen zusammengeschaltet, nennt man das Ganze eine Batterie. Wenn eine galvanische Zelle durch Anschließen einer externen Stromquelle wieder aufgeladen werden kann, wird sie Sekundärzelle genannt. Mehrere zusammengeschlossene Sekundärzellen bilden den Innenbegriff des Akkumulators.

Die Hauptkomponenten einer galvanischen Zelle sind zwei Elektroden, die Anode

die Elektronen abgegeben werden) und die Kathode (welche die Elektronen aufnimmt). Diese Elektroden sind durch einen Separator räumlich voneinander getrennt und über ein ionenleitendes Medium – dem Elektrolyten sowie einem Elektronenleiter verbunden.

Zwischen den Elektroden befindet sich eine Differenz der Redoxpotentiale der Elektroden, die wir Spannung nennen. Redoxpotentiale sind eine physikalische Größe, welche die Affinität eines Stoffes gegenüber Elektronen beschreibt. Ein hohes Redoxpotential bedeutet, dass der Stoff energiegünstig, Elektronen aufnimmt. Im Kontrast dazu möchte ein Stoff mit niedrigem Redoxpotential seine Elektronen gerne abgeben, weil er dadurch stabiler wird. Somit haben wir einen Elektronengradienten von der Anode mit geringem Redoxpotential zur Kathode mit hohem Redoxpotential.

Jetzt kommt die Interkalation ins Spiel: Im aufgeladenen Ruhezustand der galvanischen Zelle sind in der Anode Kationen, also positiv geladene Ionen, verankert, die für eine Gleichmäßigkeit beim Ladungsverhältnis und der Anode sorgen. Durch die externe Verbindung der Anode mit der Kathode werden die in der Anode eingelagerten Kationen desinterkaliert, zum einen, weil die elektrostatische Kraft der Elektronen im Laufe des Entladeprozesses immer mehr abnimmt, zum anderen aber auch, weil weniger Kationen in der Anode benötigt werden, um das Ladungsverhältnis in der Anode auszugleichen. Die Anode wird oxidiert, und die Kationen bewegen sich aufgrund der elektrostatischen Kraft der Kathode auch dort hin. Die Anionen im Elektrolyten bewegen sich dann, abgebildet in Abb. 2, zur Anode, um die neuen Ladungsverhältnisse durch den "Verlust" der Kationen auszugleichen.

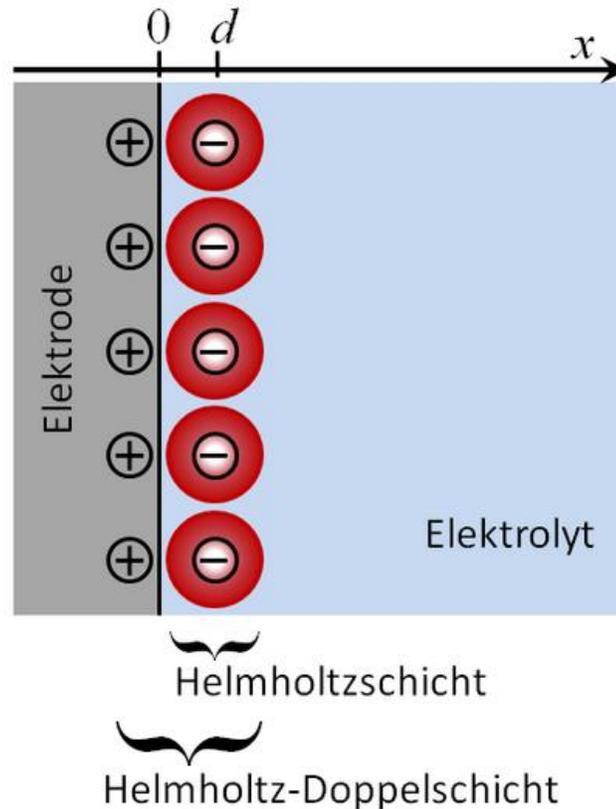


Abb. 3: Bildung einer Helmholtzschicht durch das zunehmende Gewicht der positiven Ladungsträger bzw. dessen elektrostatische Kraft im Ladungsverhältnis in der Anode.

Wenn eine Elektrode in einen Elektrolyten taucht, entstehen elektrische Kräfte zwischen den freien Elektronen (bzw. geladenen Ionen) in der Elektrode und den Ionen im Elektrolyten. Aufgrund dieser Wechselwirkung lagern sich Ionen aus dem Elektrolyten direkt an die Oberfläche der Elektrode an – es bildet sich eine elektrische Doppelschicht, die Helmholtz-Doppelschicht. Die Helmholtzschicht, welche nur aus den freien Elektronen des Anodenmaterials besteht, hilft dann den Anionen des Elektrolyten, die Ladung im Bereich der Anode auszugleichen.

Die Desinterkalation der Kationen aus der Anode, bzw. Interkalation dieser in die Anode hinein, ist grundlegend wichtig für die galvanische Zelle, weil dieser Ein- und Auslagerungsprozess der Kationen für einen stabilen Elektronenfluss sorgt: Wenn es beispielsweise die Desinterkalation beim Entladen der Zelle nicht geben würde, würde der Elektronenfluss insofern davon beeinträchtigt werden, dass er immer langsamer werden würde. Die Ursache dafür wäre dann das von den Kationen entstehende, der Spannung entgegengesetzte elektrische Feld. Beim Ladevorgang wäre es dann genau so, nur andersrum, wobei man theoretisch auch die Laderate so hochstellt, so dass dieser

elektrostatische Effekt nicht wirklich relevant ist. Dies hat jedoch eine thermische Instabilität zur Folge, also der Akku wird verdammt heiß, was wiederum den Elektrolyten und die Struktur der Elektroden schädigt.

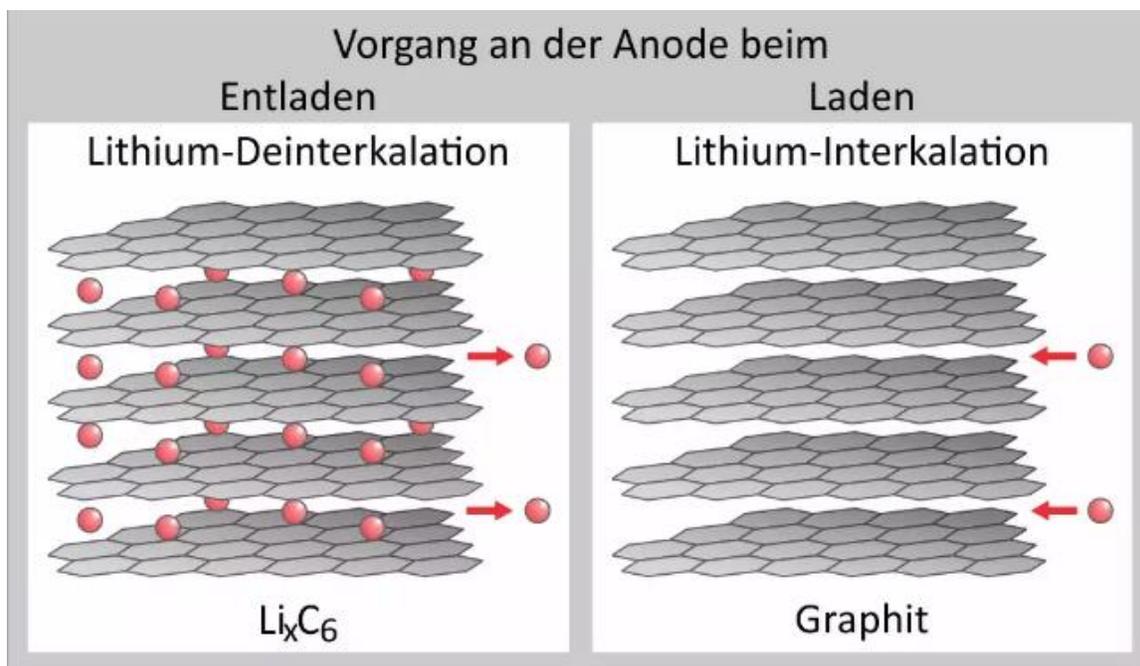


Abb. 4: Detaillierte Darstellung der Interkalation bzw. Desinterkalation von Kationen aus der Anode

Das bedeutet für die Redoxreaktionen (Oxidation und Reduktion), dass beim Entladeprozess die Anode oxidiert und die Kathode durch die Aufnahme von Elektronen reduziert wird. Aber das bedeutet auch, dass beim Ladeprozess die Anode bei der Aufnahme von Elektronen reduziert und die Kathode unter Abgabe von Elektronen oxidiert wird.

Die Potentialdifferenz ΔV bzw. Zellspannung U_0 zwischen den Elektroden lässt sich durch Gleichsetzen der chemischen Energie und elektrischen Energie im stromlosen Zustand berechnen.

$$U_0 = \Delta V = -\frac{\Delta G_f}{n \cdot F} \quad (1.1)$$

Dabei ist ΔG_f die Änderung der Gibbschen Energie und F die Faraday-Konstante (26Ah/mol). Die Gibbsche Energie ist eine thermodynamische, welche besagt, ob eine

chemische Reaktion freiwillig (exergon) oder nicht freiwillig (endergon) stattfindet. Wir können aus der Gleichung 1.1 entnehmen, dass erst wenn $\Delta G_f < 0$ ist, die Zelle eine Spannung U_0 hat. Sie wird auch Leerlaufspannung oder stromlose Klemmspannung bezeichnet. Die Anzahl der an der Redox - Reaktion beteiligten Elektronen ist hier als n versehen.

Die theoretische Kapazität der jeweiligen Elektrode

$$C_x = \frac{n \cdot F}{m_x} = \frac{I \cdot t}{m_x} \quad (1.2)$$

mit dem Material x kann über die Anzahl n an umgesetzten Elektronen, der molaren Masse m_x des Aktivmaterials und der Faraday-Konstante F berechnet werden.

Die theoretische spezifische Gesamtkapazität C_{Ges} einer Zelle berechnet sich über

$$C_{Ges} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_K} \quad (1.3)$$

aus den theoretischen Kapazitäten $\frac{1}{C_A}$ der Anode und $\frac{1}{C_K}$ der Kathode.

Der Entladestrom I wird oft in Verbindung mit dem sogenannten C-Faktor gebracht. Letztlich sagt der C-Faktor nur, mit welchem Vielfachen der Gesamtkapazität C_{Ges} die Zelle entladen wird. Somit wird der Entladestrom auf die Größenordnung der Kapazität umskaliert.

Die gravimetrische Energiedichte (Energieinhalt pro Masse) E_x ist das Produkt aus theoretischer Kapazität und durchschnittlicher Zellspannung und gibt den Wert der theoretisch speicherbaren Energie je Masse an.

6

$$E_x = C_x \cdot U \quad (1.4)$$

Die reelle Energiedichte, die tatsächlich entnommen werden kann, beträgt jedoch nur 10% - 50% des theoretischen Wertes. Dies liegt daran, dass beim Laden nicht jedes einzelne Li⁺ aus der Kathode der Zelle desinterkalieren kann, um zur Anode gelangen.

Die volumetrische Energiedichte ist das Produkt aus Zellspannung und die auf das Volumen bezogene Gesamtkapazität der Zelle. Die gravimetrische Leistungsdichte ist das Produkt aus Strom und Zellspannung, geteilt durch die Masse.

Eine Elektrode x hat typischerweise eine Porosität

$$\varphi_x = \frac{V_p}{V_x}, \quad (1.5)$$

Welche absichtlich in der Produktion der Elektroden durch Hinzufügen von Poren erzeugt wird, um den Ionentransport über den Elektrolyten zu beschleunigen, indem auch die dem Elektrolyten räumlich entferntesten Kationen schnell in Verbindung zum Elektrolyten kommen. Dadurch verringert sich aber auch die Energiedichte der Elektrode durch den Verlust von Aktivmaterialien, φ_x gibt an, welchen Anteil das Porenvolumen V_p zum Elektrodenvolumen V_x hat.

Der Elektrolyt einer galvanischen Zelle hat mehrere Komponenten: die von der Anode kommenden Kationen und auch die Kationen, die bereits im Elektrolyten waren, die im Elektrolyten vorhandenen Anionen und die einzelnen Lösungsmittel. Bei der Abbildung der Transportprozesse der Kationen im flüssigen Elektrolyten wird von der Theorie der konzentrierten Lösung im Elektrolyten ausgegangen, welche eine Erweiterung der Theorie der verdünnten Lösung ist.

Der Unterschied zwischen diesen Theorien ist, dass man bei der Theorie der verdünnten Lösung nur davon ausgeht, dass sich im Elektrolyten nur die von der Anode kommenden Kationen bewegen, und somit keine andere Komponente des Elektrolyten Einfluss auf diese Bewegung haben. Die Theorie der konzentrierten Lösung besagt aber, dass das Dasein jeder Komponente des Elektrolyten sich auf die lokale

7

Konzentration von Kationen auswirkt, wie vorher erwähnt, denn: Im Laufe des

Entladeprozesses wird die Anode wie erwähnt immer positiver, was bedeutet, dass aufgrund des Ladungsverhältnisses in der Anode der Elektronenfluss immer schwächer

wird. Zusätzlich kommt noch die Abstoßende Coulombkraft, die von den Kationen des Elektrolyten bewirkt werden. Man kann also den Gesamten Stromfluss innerhalb der galvanischen Zelle kategorisieren kann in Elektronenstrom und Ionenstrom, welcher durch die Desinterkalation von Kationen und Ansammlung von Anionen an der Anode ermöglicht wird.

Die Berücksichtigung dieser ionischen Wechselwirkungen wird durch die Stefan-Maxwell Multikomponentendiffusion beschrieben. Nach der Massen- und Ladungserhaltung und unter Anwendung der Stefan-Maxwell Diffusion kann die lokale Li-Ionenkonzentration c_l in den Poren der Elektrode in Abhängigkeit der Zeit beschrieben werden:

$$\varphi \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla(\varphi D_l \cdot \nabla c_l) + a_s \cdot i_n \cdot (1 - t_+^0) \quad (1.6)$$

mit $\varphi \cdot \frac{\partial c_l}{\partial t}$ als Änderungsrate der Kationenkonzentration in Abhängigkeit der Zeit innerhalb der Poren der Elektrode. D_l (m^2/s) ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kationen bei der Desinterkalation und

$$\nabla c_l = \left(\frac{\partial c_l}{\partial x}, \frac{\partial c_l}{\partial y}, \frac{\partial c_l}{\partial z} \right)$$

beschreibt die räumliche Änderungsrate der Konzentration der Kationen, also in 3 Dimensionen. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt also nur den Diffusions- bzw. Desinterkalations-Vorgang der Kationen aus der Anode heraus, oder auch herein. Ob die Kationen nun Desinterkalieren oder interkalieren, ist festgelegt durch das Vorzeichen der räumlichen Änderungsrate der Konzentration c_l der Kationen.

Der zweite Term $a_s \cdot i_n \cdot (1 - t_+^0)$ bezieht sich auf den Strom i_n , der durch die Interkalation bzw. Desinterkalation der Kationen und der Ansammlung von Anionen an der Anoden-grenzfläche, also bewegten Ladungsträgern, erzeugt wird und sich im Elektrolyten aufhält. Denn wir wissen:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Hierbei kann erneut durch das Vorzeichen von i_n abgelesen werden, ob die Zelle sich im Ladeprozess befindet, oder im Entladeprozess. Ist i_n kleiner als 0, so ist die Zelle im

Ladeprozess, weil die Kationen zurück an ihre ursprüngliche Position, der Anodenstruktur, zurückkehren.

$t_+^0 = \frac{i_+}{i_n} = 1 - \frac{i_-}{i_n}$, die Transportzahl, ist ein Maß dafür, wie viel Anteil des Ionenstroms i_n von den Kationen getragen wird. Dieser Maß kann Werte von 0 bis 1 erreichen. Der unrealistische Wert von $t_+^0 = 1$ bedeutet, dass 100% von i_n durch der Desinterkalation bzw. Interkalation der Kationen kommen. Daher, dass wir im Term $1 - t_+^0$ stehen haben, sehen wir, dass sich der gesamte Term auf die Ansammlung der Anionen bezieht.

Bei Einsetzen von t_+^0 folgt im Term: $a_s \cdot i_n \left(1 - 1 + \frac{i_-}{i_n}\right)$.

Physikalisch bedeutet der gesamte rechte Term also, dass die Änderung der Kationenkonzentration sowohl durch die Interkalation der Kationen bzw. Diffusion (weil die Kationen in den Elektrolyten hinein diffundieren), als auch von der Ansammlung von Anionen an der Anode abhängig ist.

Das durch i_n entstehende Magnetfeld B_i könnte auch die Räumliche Konzentration der Kationen durch die dadurch entstehende Lorentzkraft verändern, jedoch ist der Effekt von diesem Magnetfeld so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

3.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Akkumulatoren

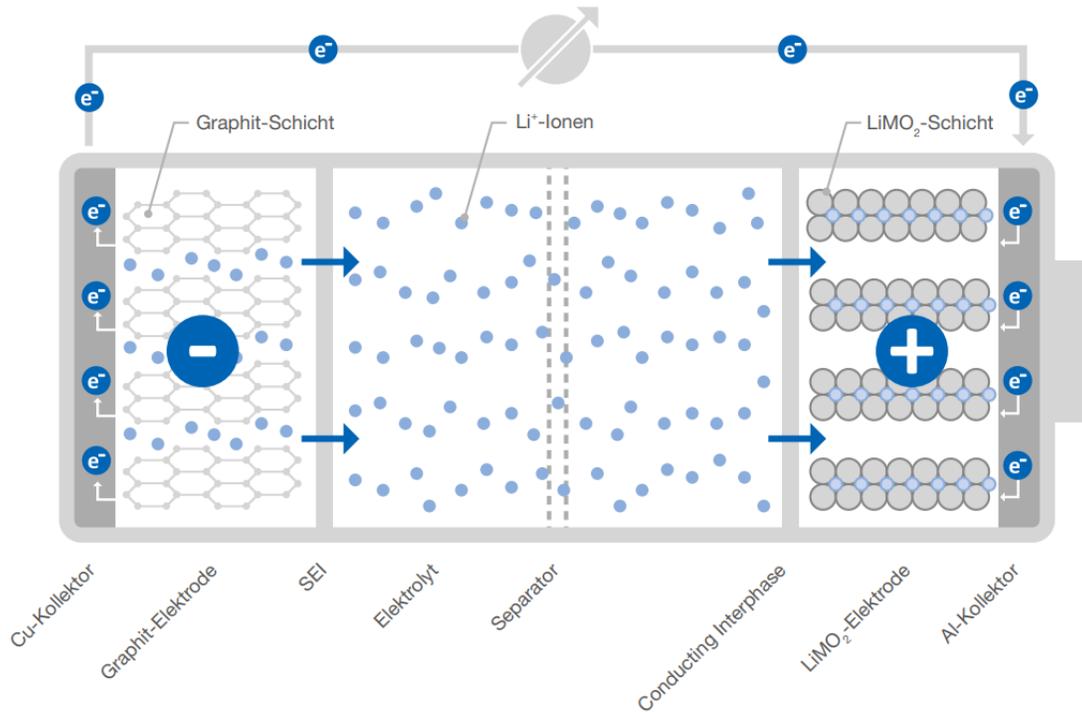


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators mit Interkalationsmechanismus und Kathode mit einer Spinellstruktur. Abgebildet ist der Prozess der Entladung, bei dem sich die Li-Ionen (blauer Pfeil) und die Elektronen (grauer Pfeil) von der Anode zur Kathode bewegen.

Lithium-Ionen-Batterien mit Interkalationsmechanismus haben eine sehr lange Lebensdauer und sind dadurch auch der am häufigsten eingesetzter Zelltyp.

- Bei der Entladung oxidiert die kohlenstoffbasierte Anode und die Li^+ (Lithium-Ionen) diffundieren aus der Anode in den Elektrolyten ($\text{LiC}_6 \rightarrow \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$). Die Kathode nimmt diese dann auf, sie interkalieren dann in die Spinellstruktur der $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Kathode: ($\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$).
- Während der Ladung werden von der Kathode Li^+ bereitgestellt ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$), die Gitterplätze in der Anode einnehmen, aber deren Struktur nicht wesentlich verändern ($\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$).

Die Gespeicherte Energiemenge steigt mit der Anzahl eingebauter Ionen.

10

Beim Entladen werden die Li^+ wieder in die Kristallstruktur der Kathode eingebaut, siehe Abb. 5. Da bei der Interkalation reine Festkörperreaktionen und keine chemischen Umwandlungen wie bei Konversionsbatterien auftreten, können hohe Lade- und

Entladerate von bis zu 1C verwendet werden. Lithium-Ionen-Batterien mit Interkalationsmechanismus bestehen typischerweise aus einer kohlenstoffhaltigen Anode mit einer spezifischen Kapazität von 372 mAh/g. meist in Form von Graphit. Vorteil der kohlenstoffbasierten Anoden ist das niedrige Potential von 0.1 V vs. Li/Li+, was bedeutet, dass diese kohlenstoffbasierten Anoden ungerne Elektronen aufnehmen. Zudem ist auch die geringe Volumenausdehnung bemerkenswert, da zu große Volumenänderungen zu mechanischem Stress oder konkret auf das Beispiel der Batterie bezogen, Rissbildungen im Separator herbeiführen können, indem sie für einen hohen Druck im Elektrolytraum sorgen, welcher dann den Separator belastet. Die Spannungen von Batterien mit Interkalationsmechanismus und Kohlenstoffanoden liegen zwischen 3.5V und 4.0V.

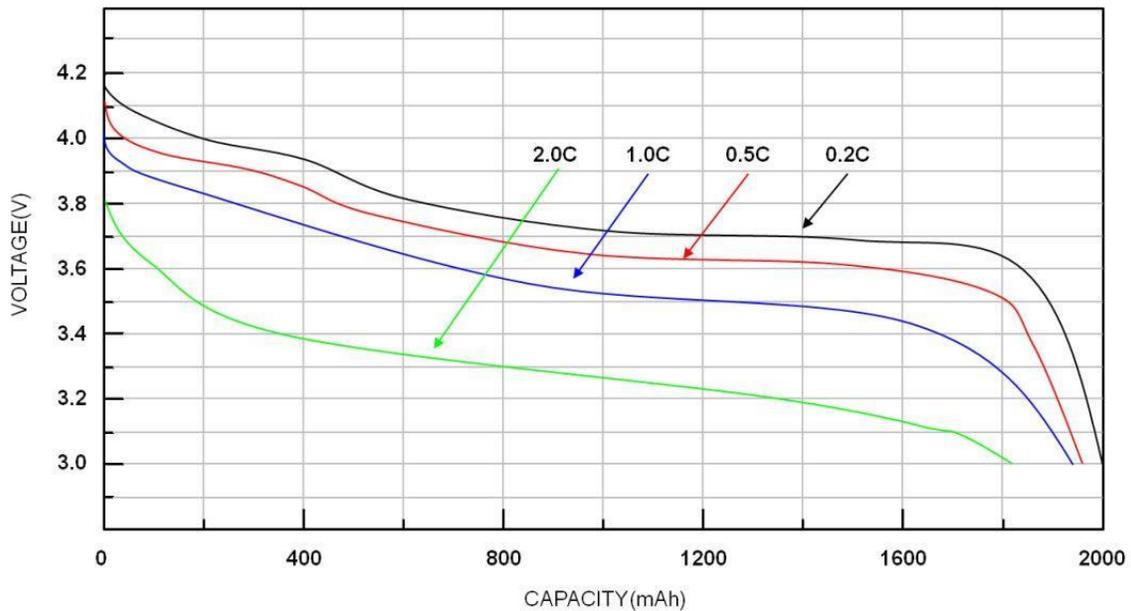


Abb. 6: Die Spannung über die im Zeitraum $t - t_0$ entnommene Kapazität durch Entladung, dargestellt bei verschiedenen Entladeraten. Der Akku wurde entladen, bis die Entladeschlussspannung (3.0V) erreicht wurde.

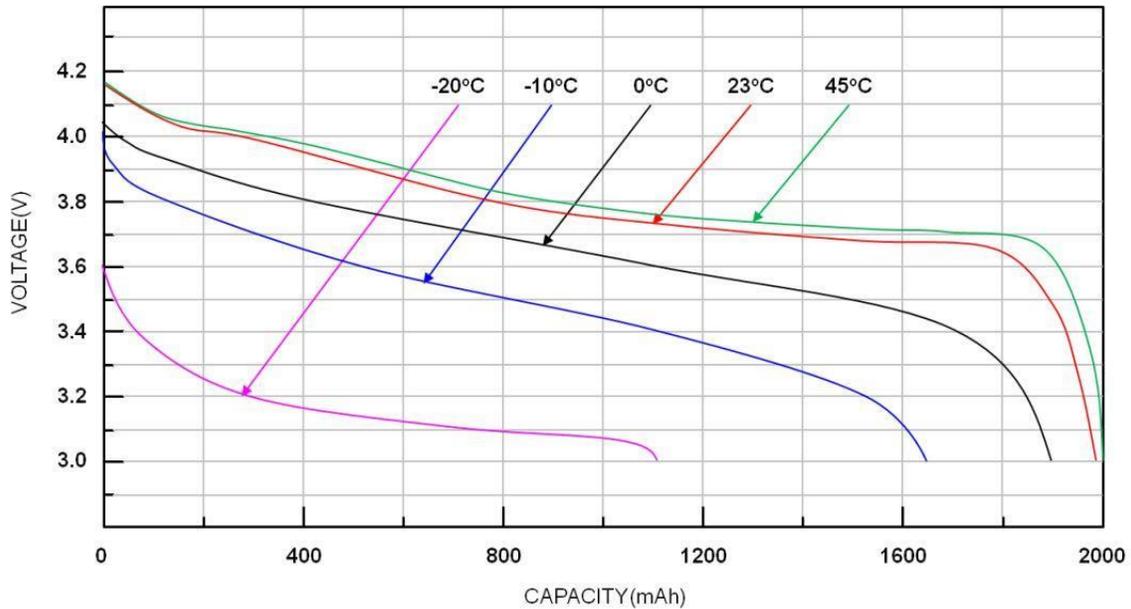


Abb. 7: Spannung U über im Zeitraum $t - t_0$ entnommene Kapazität durch Entladung. Entladeprozess fand bei verschiedenen Außentemperaturen von -20°C bis 45°C . Auch hier wurde so lang entladen, bis die Entladeschlussspannung erreicht wurde.

Die Spannung eines Li-Ionen-Akkus ist sowohl von der Temperatur als auch von der Entladerate abhängig, wie man in den Abbildungen 6 und 7 erkennen kann. Man sieht in Abbildung 4 keinen Widerspruch dazu, dass die maximal empfohlene Entladerate 1C beträgt. Bei einer Entladerate von 2C erkennt man deutlich, dass die Spannung sehr früh die Entladeschlussspannung erreicht. Es werden 1800 mAh Kapazität entnommen, bei einer Entladerate von 0,2C schon 2000 mAh. Bei der Abbildung 5 sind die Diskrepanzen der einzelnen Kurven noch massiver. Bei einer Temperatur von -20°C können grade einmal ca. 1100 mAh entnommen werden, wobei bei einer Temperatur von 45°C 2000 mAh entnommen werden können.

Klassifiziert werden die Kathoden nach ihrer Kristallstruktur, die entscheidend für die Dimension des Diffusions- bzw. Interkalationsweges und damit auch für die Geschwindigkeit der Li^+ verantwortlich ist, siehe Abbildung 8. Kathoden mit Olivinstruktur, wie vom Aktivmaterial LiFePO_4 , weisen 1-dimensionale Kanäle für die Li^+ auf. Bei Spinellkathoden, wie zum Beispiel bei Lithium-Mangan-Oxid, sind hingegen 3-dimensionale Diffusionskanäle vorhanden. Durch cleveres Dotieren (Verändern der Materialkomponenten zum Beispiel) kann die Spannung auf 5.0V angehoben werden. Der dritte Kathodentyp sind Schichtoxide, die aus Lithium-Metalloxiden bestehen.

12

Sie können mit der allgemeinen Formel LiMO_2 beschrieben werden, wobei M für Cobalt, Nickel, Mangan und Aluminium steht. Je nach Zusammensetzung erreichen die Zellen eine reelle Kapazität von 150 mAh/g. Die derzeit vielversprechendste Kombination ist NCM111

[Li Ni(1/3)Mn(1/3)Co(1/3)O₂], bei der Nickel, Mangan und Kobalt zu gleichen Teilen vorliegt.

Nickel sorgt für eine hohe Kapazität und somit auch für eine hohe Energiedichte, jedoch besitzt es eine relativ instabile Struktur. Hierbei ergänzen sich die Vorteile der einzelnen Metallkomponenten des Aktivmaterials, denn Mangan bildet stabile Strukturen aus und trägt zu einem niedrigen Zellinnenwiderstand bei, weil die 3-dimensionalen Diffusionswege der Li⁺ zu besserer Leitfähigkeit führen. Zudem zersetzen sich Manganbasierte Kathoden bei enormer Hitze, zum Beispiel bei 200 °C, langsamer als andere Aktivmaterial-komponenten, also hat sie eine bessere thermische Stabilität. Kobalt ermöglicht hohe Entladeraten und sorgt damit für hohe Leistungsdichten.

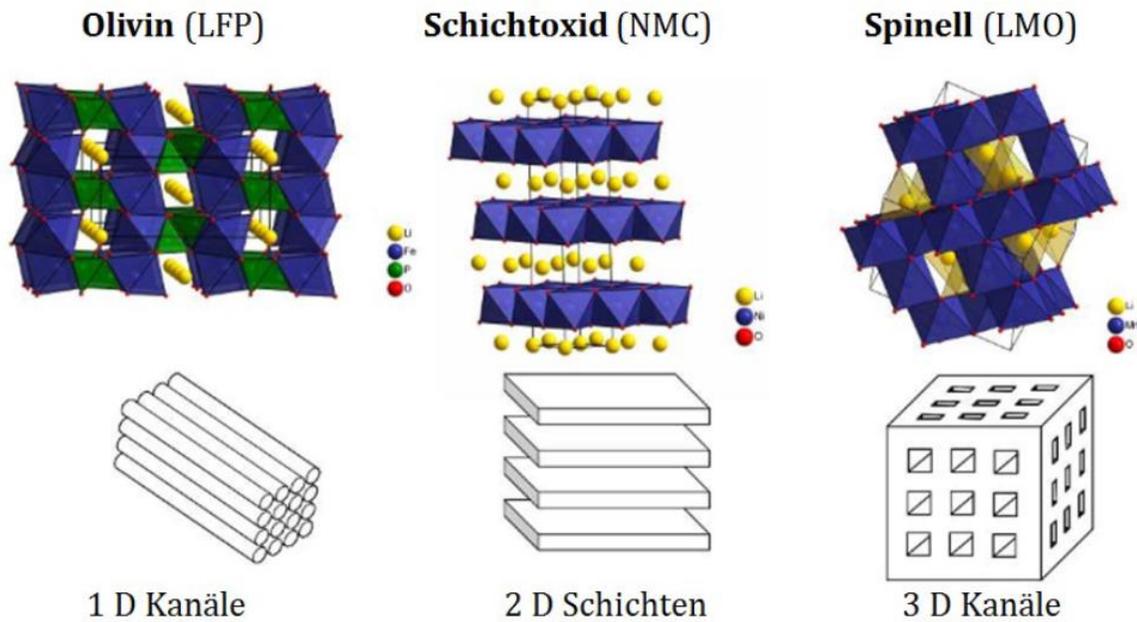


Abb. 8: Kristallstrukturen der Kathoden von Li-Ionen-Batterien. Darunter ist der Diffusionsweg der Li⁺ schematisch dargestellt.

Das heißt, wenn die Anode einer Li-Ionen Sekundärzelle aus Graphit besteht, so kann pro C₆-Molekül ein Lithiumatom eingelagert werden. Praktisch liegt die Rate bei

$$\frac{0,9 \cdot C_6}{Li^+}$$

Für LMR-Zellen, auf engl. Lithium-Mangan-Roundcells, werden aprotische, organische Lösungsmittel aus zyklischen und linearen Carbonaten im Elektrolyten eingesetzt. Das bedeutet nur, dass der Elektrolyt zum einen stabil ist, aber auch dünnflüssig und dementsprechend besser für den Li⁺-Transport. Siehe Abb. 9.

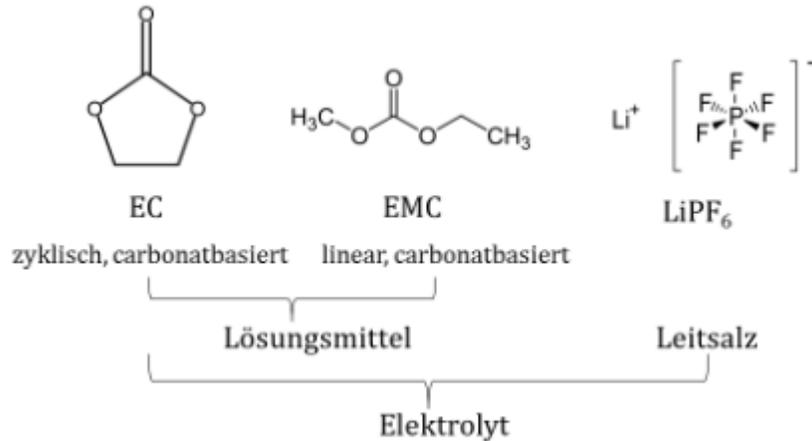


Abb. 9: Typische Zusammensetzung eines Elektrolyten für LMR-Zellen.

Aufgrund der sehr hohen Permittivität von 90 F/m wird in den meisten Fällen Ethylencarbonat (EC) genutzt. Um dessen hohe Viskosität, also dessen Dickflüssigkeit, auszugleichen, wird das Ethylencarbonat mit Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ehtylmethylcarbonat (EMC) vermischt.

Eine besondere Rolle bei LMR-Zellen mit Kohlenstoff-Anoden ist die Ausbildung einer Schutzschicht auf der Anodenoberfläche, die sogenannte *Solid Electrolyt Interphase* (SEI). Während der ersten Ladung wird die Elektrolytlösung an der Anodenoberfläche über die von der Kathode bereitgestellten Li⁺ reduziert und es entsteht an der Grenzfläche der

14

Anode eine dünne feste Schicht, also die SEI. Diese ist nichtleitend, zersetzt den Elektrolyten, und sorgt somit nur für unerwünschte Effekte, würde man meinen. Die Schicht zählt somit als eine der verschiedenen Alterungsmechanismen einer LMR-Zelle.

Trotz Dessen ist die SEI essenziell für die lange Lebensdauer der Zellen, denn sie schützt die Anode vor Strukturveränderungen und Zersetzungen. Diese können entstehen, weil die Li⁺ im Elektrolyten eine Solvathülle gebildet wird. Diese von der Solvathülle umgebenen Li⁺

können dazu führen, dass die mit der Solvathülle umgebenen Li^+ die Struktur des Graphits auseinanderdrücken, weil das Volumen durch die Solvathülle größer als das von einfachen Li^+ ist. Dieses Phänomen nennt man Exfoliation. Die SEI-Schicht schützt die Anode insofern, dass sie die Li^+ weiterhin durchlässt, um zur Anode zu gelangen, aber die Lösungsmittel-Moleküle der Solvathülle zerlegt. Somit wird die SEI-Schicht zwar immer dicker, aber es werden entscheidende Zerlegungseffekte in der Anodenstruktur verhindert. (Siehe Abb. 10)

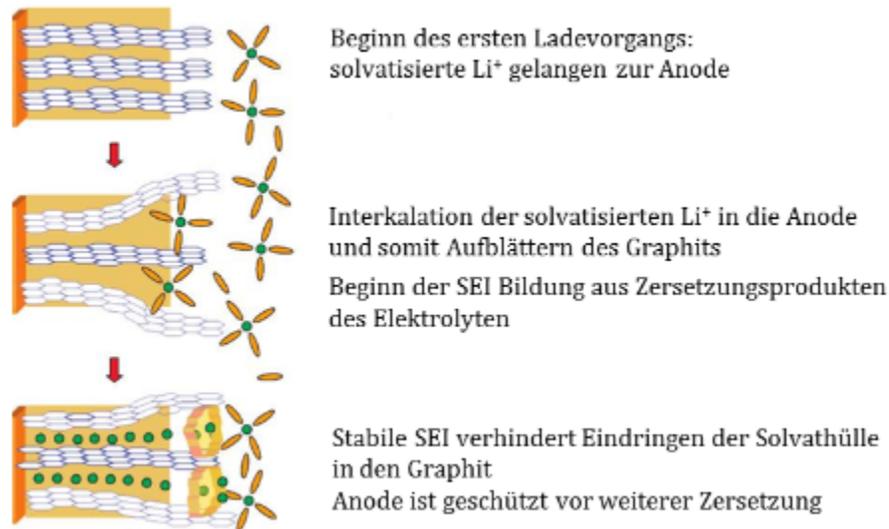


Abb. 10: Interkalation von solvatisiertem Li^+ vor der Ausbildung der SEI und von Li^+ ohne Solvathülle nach SEI-Ausbildung.

Wie bei allen anderen galvanischen Zellen entsteht auch bei den LMR eine Diskrepanz von reeller und theoretischer Energiedichte. Dies liegt daran, dass beim Ladevorgang nicht jedes einzelne Li^+ aus der Kathode der Zelle desinterkalieren kann, um zur Anode zu gelangen, weil die Kathode einige Li^+ benötigt, um ihre Struktur beizubehalten.

15

Bei Li-Ionen-Akkus mit LiMn_2O_4 -Kathode berechnet sich die theoretische Kapazität der Kathode zu ca. 268 mAh/g, jedoch werden nur 160 mAh/g als Kapazität entnommen. Somit kann man die Gesamtenergie der Anode nur beim ersten Entladevorgang verwenden, danach sinkt die Energiedichte der Anode selbst bei vollständigem Laden, da wie gesagt einige Li^+ noch in der Kathode „feststecken“. Die praktische Energiedichte in Li-Ionen-Akkus beträgt 150 – 270 Wh/kg.

3.3 Lithium-Polymer-Akkumulatoren im Vergleich zu klassischen Li-Ionen-Zellen

Lithium-Polymer-Akkus unterscheiden sich in mehreren zentralen Punkten von klassischen Lithium-Ionen-Zellen mit flüssigem Elektrolyten. Der auffälligste Unterschied ist der verwendete Elektrolyt: Während Li-Ionen-Akkus auf organischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) basieren, setzen Li-Po-Akkus auf gelartige Polymer-Elektrolyte. Diese bestehen häufig aus einem Polyacrylnitril- oder Polyvinylidenfluorid-Träger, der mit Lithiumsalzen wie LiPF_6 (Lithiumhexafluorophosphat) und einer kleinen Menge Lösungsmittel getränkt ist. Dadurch ergibt sich eine viskose bis feste Matrix, die den Elektrolyten mechanisch stabilisiert und gleichzeitig für gute Ionen-transport-Eigenschaften sorgt.

Diese veränderte Elektrolytstruktur hat zwei wesentliche Folgen: Erstens kann auf starre Metallgehäuse verzichtet werden, da das Auslaufen des Elektrolyten praktisch ausgeschlossen ist – was ultraflache, flexible Zellformen wie beim hier betrachteten Akku erst möglich macht. Zweitens ist jedoch die Ionenleitfähigkeit des Polymer-Elektrolyten bei Raumtemperatur geringer als bei flüssigen Elektrolyten, was Li-Po-Zellen empfindlicher gegenüber hohen Strombelastungen und Kälte macht. Die maximale Entladerate ist deshalb im Regelfall niedriger als bei vergleichbaren Li-Ionen-Zellen – allerdings lässt sich dies durch interne Zelldesigns und Additive kompensieren.

Bezüglich der Elektrodenmaterialien setzen viele Li-Po-Zellen insbesondere auf eine klassische Kombination aus Graphit-Anode (C_6/LiC_6) und Lithium-Cobalt-Oxid-Kathode (LiCoO_2). Im Gegensatz zur Spinellstruktur von LiMn_2O_4 bietet die lamellare (schichtartige) Struktur von CoO_2 -Ebenen nur eindimensionale Interkalationskanäle (auch hier können wir die schematische Darstellung in Abb. 2 für die Vorstellung der

16

Desinterkalation verwenden), allerdings mit höherer gravimetrischer Energiedichte – was bei begrenztem Zellvolumen, wie in Smartphones oder Drohnen, ein zentraler Vorteil

ist. Die theoretische Kapazität der LiCoO_2 -Kathode liegt bei etwa 274 mAh/g, wobei im realen Betrieb etwa 140–160 mAh/g erreichbar sind.

Ein weiterer Unterschied liegt in der thermischen Stabilität. Während Spinell-Kathoden (z. B. LiMn_2O_4) bei erhöhten Temperaturen (über 200 °C) relativ stabil bleiben, ist LiCoO_2 dafür bekannt, bei Überhitzung exotherm zu zersetzen – und genau dafür gibt es bei so gut wie jedem Li-Po-Akku auch ein Batteriemanagementsystem (BMS), welches eben dafür sorgt, dass die Entladeschlussspannung auch eingehalten wird. Dafür profitieren LiCoO_2 -Zellen von besonders gutem Zyklisierungsverhalten und hoher Zellspannung, was erneut bei tragbaren Geräten mit limitiertem Platz ein klarer Vorteil ist.

Was die SEI-Schicht betrifft, so bildet sich diese auch bei Li-Po-Zellen an der Anodenoberfläche aus, da der Elektrolyt ebenfalls organische Lösungsmittel enthält. Auch hier schützt sie vor Exfoliation des Graphits durch solvatisierte Li⁺-Ionen – allerdings kann die SEI infolge der eingeschränkten Wärmeableitung bei sehr dünnen Zellen schneller wachsen, was zu schnellerer Alterung führen kann, wenn die Zellchemie nicht genau abgestimmt ist.

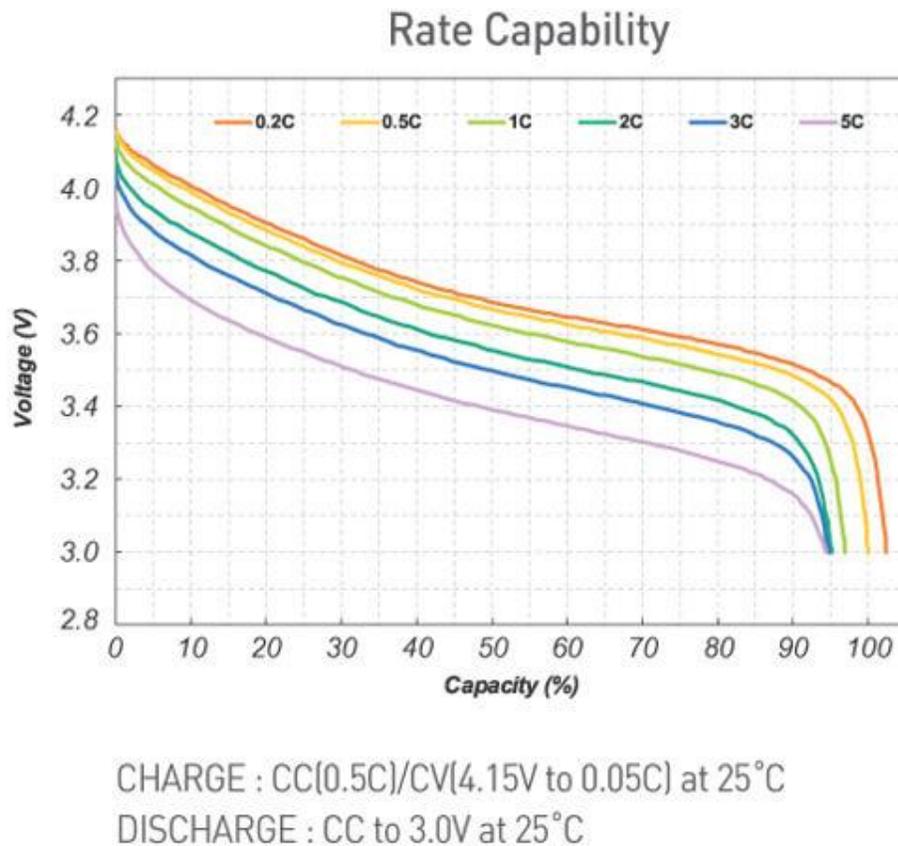


Abb. 11: Spannungskurven von Li-Po-Akkus unter verschiedenen Entladeraten.

Wie besprochen, sind durch die Ähnlichkeiten der Elektroden-Aktivmaterialien auch Ähnlichkeiten in den Spannungskurven im Vergleich zu Li-Ionen-Akkus zu sehen, sowohl beim Bereich der Spannung (ca. 3,6V Nennspannung), als auch beim Verhalten des Graphen im Laufe der Zeit (ähnlicher Abfall). Insgesamt lassen sich Li-Po-Zellen als kompaktere, formflexiblere Varianten klassischer Li-Ionen-Zellen betrachten, mit identischem Interkalationsmechanismus, aber abgewandeltem Elektrolyten, anderem mechanischen Aufbau und teils anderen Anforderungen an das Zellmanagement. Sie eignen sich besonders für Anwendungen, bei denen Gewicht, Platzbedarf und Designfreiheit im Vordergrund stehen – etwa in Modellbau, tragbarer Unterhaltungselektronik oder Medizingeräten.

3.4 Alterung von Akkus

Mit zunehmender Anzahl an Zyklen unterliegen Lithium-basierte Akkus der sogenannten Zyklenalterung, insbesondere bei Anwendung hoher Spannungen. Eine Ursache der Zellalterung liegt in der Zersetzung der Kathode. Ein Teil der kathodischen Übergangsmetalle lösen sich ab und können in den Elektrolyten, bis hin zur Anode gelangen und damit dann auch nicht mehr zur Interkalation und Energiespeicherung beitragen. Bei Zellen mit LiMn₂O₄ (LMO) Kathode wird aufgrund von metallischen Ablagerungen auf der Anode die SEI zerstört. Der Schutz vor Elektrolytzersetzung verringert sich und die Kapazität nimmt ab. Werden dabei Mn²⁺ Ionen in die SEI eingelagert, so wird die Interkalation und Desinterkalation der Li⁺ gehemmt. Außerdem kann es dadurch zum Anwachsen der SEI kommen, dies sorgt aber für die Zersetzung der Elektrolytlösungen. Im Endeffekt führen beide Szenarien, die passieren könnten, zum Kapazitätsverlust. Zudem läuft während des Ladevorgangs parallel zur Interkalation auch die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode ab, weil sie auch Elektronen aufnehmen könnten, und somit wird $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ zu **Li**. Dieser Vorgang verursacht ebenfalls einen Kapazitätsrückgang.

Man kann den Kapazitätsrückgang R_c mit der Anfangskapazität C_A der Zelle und der Kapazität C_E , die der Akku nach vielen Lade- und Entladezyklen hat, berechnen:

$$R_c = \frac{C_A - C_E}{C_A} \quad (1.7)$$

Wobei $C_A \wedge C_E = I \cdot t$ ist und man somit nur die Zeit messen muss, die benötigt wird, um mit dem Entladestrom I in den komplett entladenen Zustand bringen.

Ziele und Umsetzung

Ziel des Versuchs war es, den Kapazitätsverlust von Lithium-Ionen-Akkus (Li-Ionen) mit und Lithium-Polymer-Akkus (LiPo) mit einer Anfangskapazität $C_{A1} = 2300 \text{ mAh}$ durch zyklische Be- und Entladung nachzuweisen und zu vergleichen. Wir kennen es alle in unserem Alltag. Der Akku vom Handy wird Jahr für Jahr immer schlechter, und man muss sich einen neuen Akku einbauen lassen.

Was wäre aber, wenn man diesen Prozess so effizient wie möglich hinauszögert? Ich persönlich bin sehr daran interessiert, an einer nachhaltigen Zukunft teil zu haben und auch Teil Dessen zu sein, das zu dieser nachhaltigen Zukunft führt. Ich habe mich über die theoretischen Grundlagen von Akkus intensiv informiert, und habe versucht, mein Wissen auf ein Experiment zu übertragen und eventuell werde ich meinen Mitschülern dieses äußerst Interessante Thema präsentieren. Es sollte ein praxisnaher Einblick in den elektrochemischen Alterungsprozess dieser beiden Zelltypen gewonnen werden.

Im praktischen Teil dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Lithium-basierte Akkumulatoren – ein Lithium-Ionen-Akku und ein Lithium-Polymer-Akku – unter identischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum zyklisch be- und entladen. Ziel des Experiments war es, den Kapazitätsverlust als Indikator für den Alterungsprozess beider Zelltypen zu quantifizieren und zu vergleichen.

Hierzu wurden beide Akkus mit einer konstanten Stromstärke (1C) geladen und entladen. Die Akkus sollten an ihre Grenzen gehen. Hierbei wurde auf die Dauer geschaut, die beim Entladen des jeweiligen Akkus gebraucht wird, um von der Ladeschlussspannung zur Spannung zu kommen, die der jeweilige Akku bei 30% verfügbarem Ladungsanteil der Gesamtkapazität hat. Die Ladeschlussspannung wurde hierbei auf 4,15V festgesetzt, da Li-Ionen-Akkus und Li-Po-Akkus eine eigentliche Ladeschlussspannung von 4,2V haben. Entladen wird durch simples zusammenschalten mit mehreren parallelzueinander geschalteten Glühbirnen, die einen teilweise konstanten Entladestrom erzeugen, der die Akkumulatoren entlädt. Vorerst war geplant, die Akkumulatoren auf einer Rate von ca. 0,68C zu laden bzw. zu entladen, und die Akkus bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung zu entladen. Dies hat sich schnell als unrealistische Methode gezeigt, da bis zur Abgabe der Arbeit nicht genug Zeit verlieb, um solch lang andauernde Ladezyklen zu übernehmen. Schlussendlich hat mit der verwendeten Lade- und Entlademethode einmal Laden und Entladen auf 2 Stunden hinausgestreckt.

Leider ist beim Transportieren der Materialien eine Glühbirne beschädigt worden, daher ist auch eine der Glühbirnen in Abb. 7 nicht am Leuchten. Während der Lade- und Entladezyklen funktionierte jedoch jede Glühbirne einwandfrei.

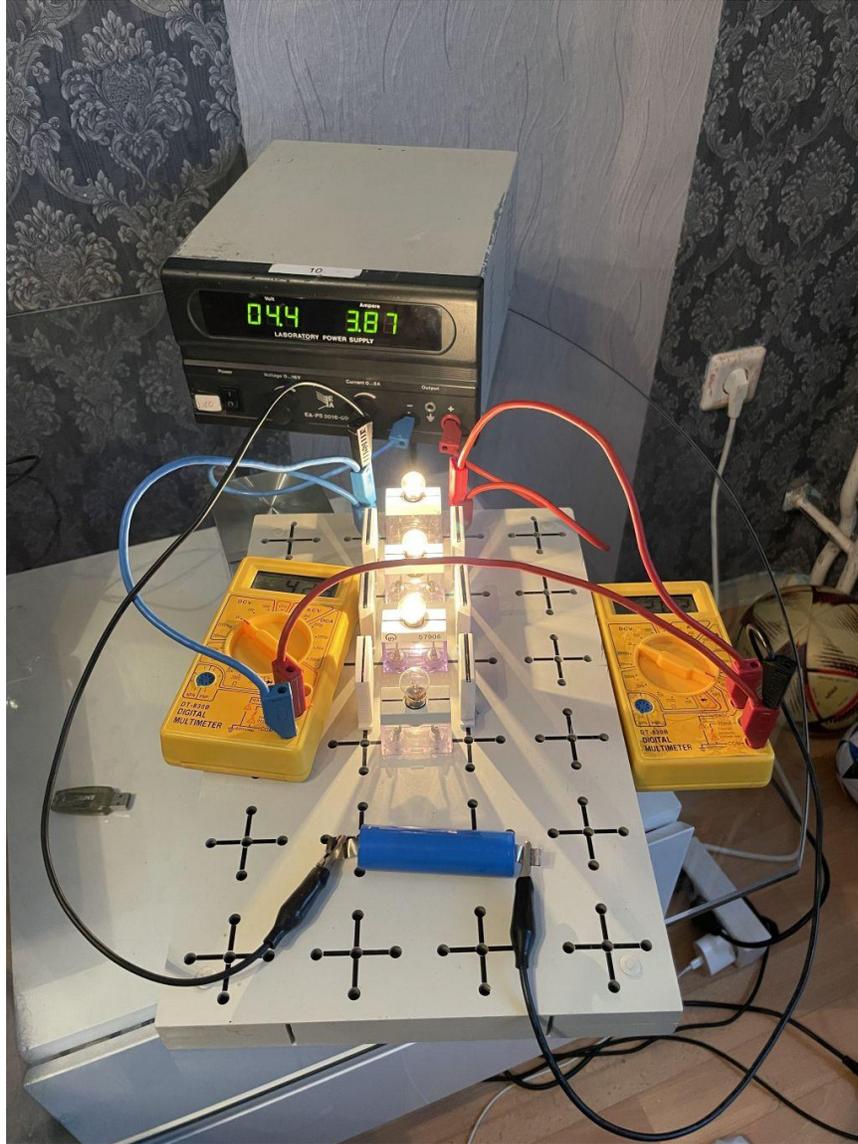


Abb. 12: Versuchsaufbau vom Lade- und Entladezyklus. Der im Bild zu sehende Akkumulator ist der Li-Ionen-Akku. Beim Li-Po-Akku sieht der Versuchsaufbau genau gleich aus, bloß mit dem anderen Akku an der Stelle des Li-Ionen-Akkus.

Der Entladestrom ist deswegen nur teilweise konstant, weil die Zellspannung eines Akkus im Laufe des Entladevorgangs wie besprochen abnimmt, und mit $U = R \cdot I$ mit dem konstanten ohmschen Widerstand der Glühlampen gilt dann auch, dass der Entladestrom abnimmt. Daher nehmen wir für die Berechnung der Kapazität C_E den mittleren Entladestrom zwischen $t = 0$ und dem Zeitpunkt, an dem der Akku 30% Ladezustand erreicht. Für diesen Entladestrom berechnen wir zuerst den Innenwiderstand des Akkus, setzen dann die Spannung, die der Akku bei 30% hat, in

$$I_{0,3C} = \frac{U_{0,3C}}{R_{innen}} \quad (1.8)$$

Mit $R_{innen}^1 = 2,46 \text{ Ohm}$ und $R_{innen}^2 = 2,4 \text{ Ohm}$ ein, und erhalten unseren Entladestrom zu dem Zeitpunkt, an dem die Zelle nur noch 30% der Gesamtkapazität hat. Wichtig ist zu erwähnen, dass bei der Berechnung der ohmschen Widerstände mit $I = 1,5A$ gerechnet wurde, da dieser Entladestrom auch in den folgenden Grafiken als "Schonender Entladestrom" für vernünftige Messwerte verwendet wurde.

Die Akkus werden mit einem Netzteil dann wieder auf die in dieser Arbeit festgesetzten Ladeschlussspannung aufgeladen. Die Temperatur beim Laden und Entladen wurde während des Versuchs kontrolliert bei Raumtemperatur gehalten, um thermische Alterungseffekte zu minimieren. Am vorher erwähnten Stromkreis sind auch ein Amperemeter und ein Voltmeter angeschlossen, um die Spannung und den Lade-/Entladestrom stets im Auge zu behalten. Ein Ziel für die Menge an Zyklen war es, mindestens 100 Lade- und Entladezyklen durchgeführt zu haben, bei einer Rate von 2 Zyklen pro Akku, pro Tag.

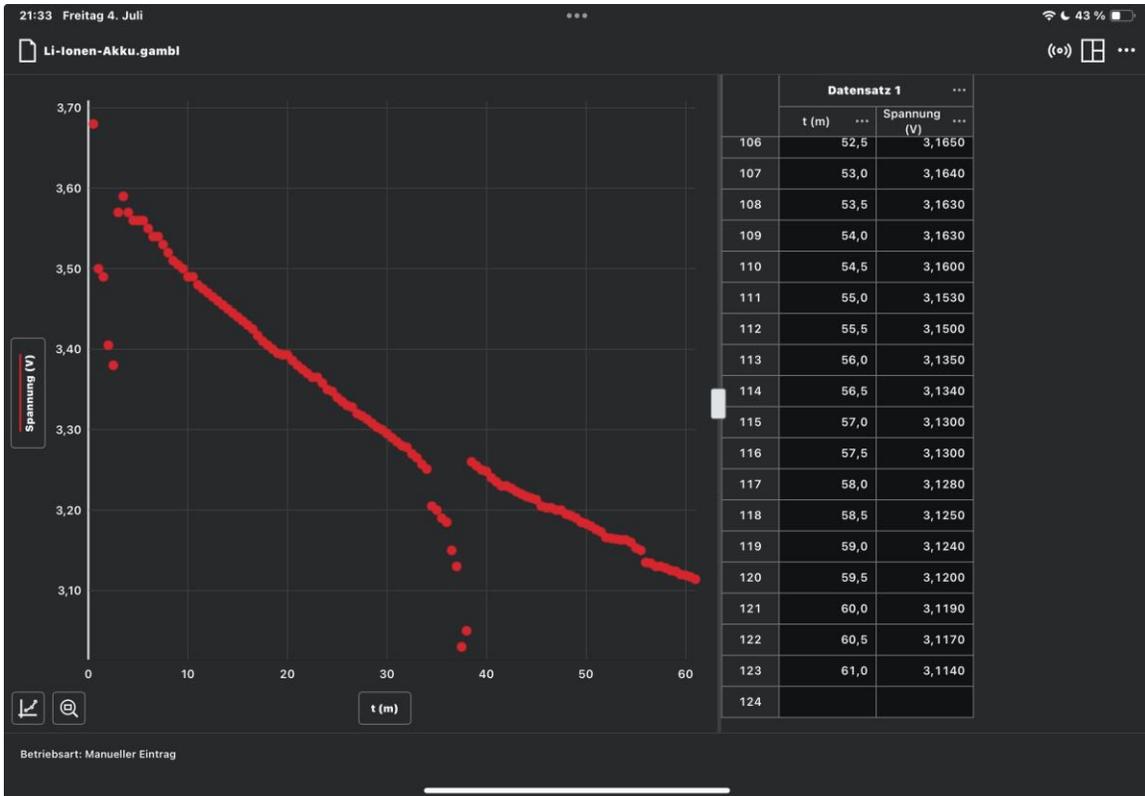
Ergebnisse

Im Versuch wurden bis zu 200 Lade- und Entladezyklen durchgeführt, 100 beim Li-Ionen-Akku, und 100 Zyklen beim Li-Po-Akku. Die Gleichung 1.7 lieferte uns eine hervorragende Methode, um im Rahmen der Messungenauigkeiten in der Schule einen Nachweis des Kapazitätsrückgangs zu liefern. Bedauerlicherweise ist es aufgrund unorganisierter Projektplanung nicht gelungen, eine Spannungskurve direkt am Anfang der Messreihe zu erstellen. Als Ersatz bzw. Annäherungswert dafür können wir hier die Werte der Abbildungen 6 und 11 betrachten. Die beim Entladen entnommene Kapazität der beiden Akkus beträgt

$$C_A = 2300 \text{ mAh} \cdot 0,7 = 1610 \text{ mAh} ,$$

Wenn wir die Spannungskurven in Abb. 6 und Abb. 11 betrachten, sehen wir, dass die Spannungen bei $t = 0$ deutlich höher sind als in Grafik 1 und 2. Daher werden wir

die Kurven der Abbildungen etwas nach unten verschieben, sodass diese 30% vorhandene Kapazität auch in den Abbildungen erst bei einer niedrigeren Spannung erreicht wird. Dies hat den Zweck, dass wir mit ungefähr gleichen Spannungseinbrüchen am Anfang rechnen, wie die in den Grafiken. Die dem Li-Ionen-Akku zugehörige Spannung bei einer Entladerate von 1C beträgt dann ungefähr 3,15V (aus Abb. 6 entnommen) und ungefähr 3,05V beim Li-Po-Akku (aus Abb. 11 entnommen).



Grafik 1: eigene Spannungskurve vom Li-Ionen-Akku, der für den Versuch verwendet wurde. Entladen wurde mit 1,5A

Wir sehen beim Li-Ionen-Akku eine interessante Spannungskurve, da zwei unerwartete Spannungseinbrüche zu sehen sind. Der erste ist intuitiv leichter zu verstehen, da jeder Akku durch seinen chemischen Aufbau auch einen gewissen Innenwiderstand hat, sowie dessen stromleitende Kontakte. Zudem wirkt auch noch die SEI-Schicht hierbei als "Widerstand". Dieser Ohm'sche Widerstand sorgt dann für einen Spannungsverlust, weil der Entladestrom gemäß dem ohmschen Gesetz einen Spannungsabfall über dem Innenwiderstand des Akkus verursacht.

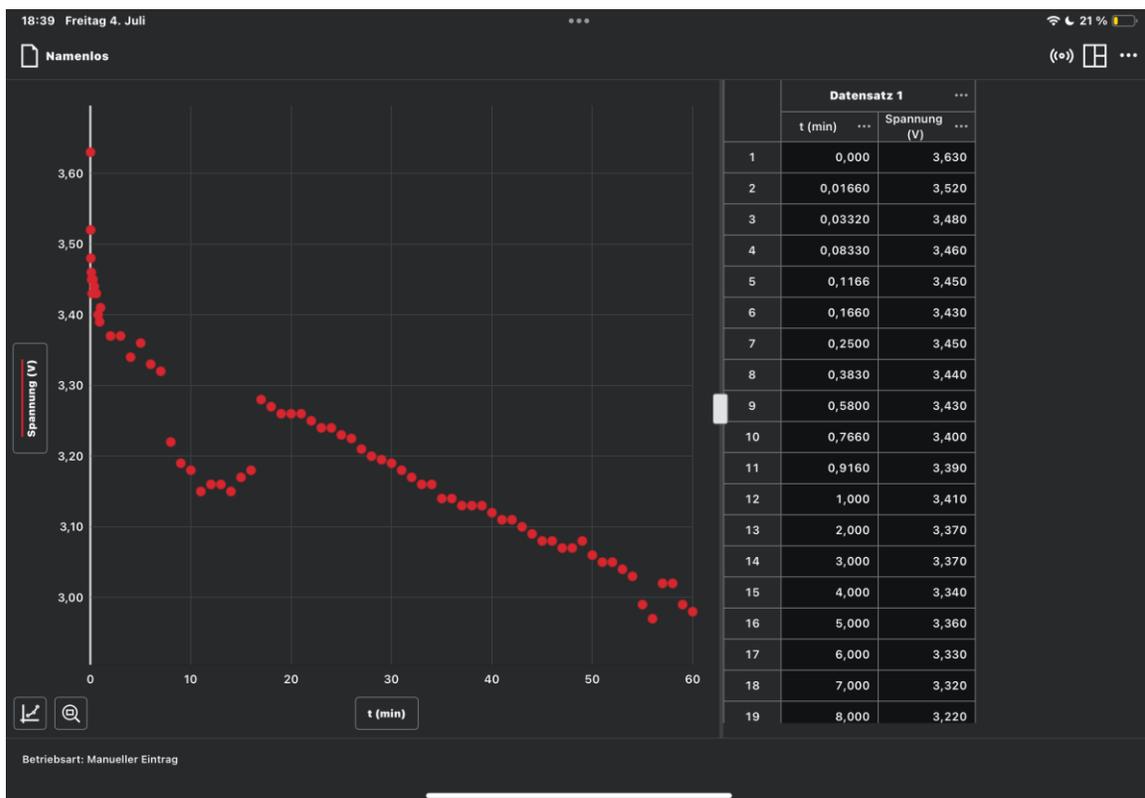
Der zweite Spannungseinbruch lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit klären. Es könnte an technischen Problemen liegen, oder an einer plötzlichen Veränderung im Akku auf Teilchenebene, wie eine unerwartete Wärmeentwicklung im Akku, welche dann (Siehe Abb. 7) zu einem besseren Stromfluss sorgt und damit dann den Innenwiderstand des Akkus

erhöht. Da wir wissen, dass die durch den Innenwiderstand verursachte Verlustspannung in der Zellspannung entgegengesetzter Richtung zeigt, wird die Spannung unter der Last, also die, die man dann unter Last messen kann, dementsprechend noch kleiner.

Der Li-Ionen-Akku erreicht die Spannung, bei der der Akku gemäß Abb. 6 zu 30% geladen ist (3,15V), bei $t = 55$ Minuten.

$$\Rightarrow C_{E1} = \frac{2300 \text{ mA} + 1280 \text{ mA}}{2} \cdot \frac{55}{60} \text{ h} = 1640,83 \text{ mAh}$$

$$\Rightarrow R_{C1} = \frac{2300 \text{ mAh} - 1640,83 \text{ mAh}}{2300 \text{ mA}} = 0,2866$$



Grafik 2: Spannungskurve des im Versuch verwendeten Li-Po-Akkus. Entladen wurde mit 1,5A

In der zweiten Grafik fällt ebenso besonders auf, dass es zwei Spannungseinbrüche gibt. Den ersten haben wir bereits beim Li-Ionen-Akku geklärt, beim zweiten kann man wieder nicht hundertprozentig beurteilen, was dafür die Ursache sein könnte. Man könnte nur Argumentieren, dass durch die hohe Entladerate im Akku automatisch mehr unerwünschte chemische Reaktionen, welche dann beispielsweise die Temperatur des Akkus senken oder erhöhen.

Der Li-Po-Akku erreicht die aus Abb. 11 entnommene Spannung $U = 3,05\text{V}$ bei $t = 51$ min

$$\Rightarrow C_{E2} = \frac{2300 \text{ mA} + 1271 \text{ mA}}{2} \cdot \frac{51}{60} \text{ h} = 1518 \text{ mAh}$$

$$\Rightarrow R_{C2} = \frac{2300 \text{ mAh} - 1518 \text{ mAh}}{2300 \text{ mAh}} = 0,34$$

Schlussendlich erkennt man einen deutlichen Kapazitätsrückgang mit fast 30% beim Li-Ionen-Akku und 34% bei Li-Po-Akku, wenn diese mit einer hohen Entladerate verwendet werden. Jedoch besteht die größte Ungenauigkeit bei diesen Ergebnissen darin, keine Referenzspannung bei 30% der Gesamtkapazität zu haben. Diese Rettung mit den Abbildungen ist zwar mathematisch nicht falsch, da deren Wert der Spannung bei 30% Ladezustand eine vertretbare Annäherung ist, jedoch ist sie methodisch unsauber. Zudem können die verschiedenen Zellchemien der Akkus aus den Abbildungen auch für andere Spannungsverläufe sorgen. Zudem hätte man anstelle meiner Methode, den Mittelwert der Entladeströme für einen konstanten Entladestrom zu bilden auch für mehr Genauigkeit eine Summe der Produkte aus den Entladeströmen und der dem jeweiligen Entladestrom zugehörigen Zeitpunkte bilden müssen, also eine numerische Integration:

$$C \approx \sum_{i=1}^{i_{max}} I_i \cdot t_i$$

Dennoch ist diese Methode meiner Meinung nach sinnvoll, da der Entladestrom nicht schwankte (wenn man die unerwarteten Spannungseinbrüche vernachlässigt, da der Rest der Spannungskurve sehr gut zueinander passte).

Nichtsdestotrotz denke ich, dass ein solcher Kapazitätsrückgang, wie er in dieser Arbeit ermittelt wurde, trotz der Ungenauigkeit eine gute Annäherung ist, weil besonders bei Lade- und Entladezyklen unter hoher Entladerate (1C) jeder Akku schnell alterungsempfindlich wird, da es derzeit in dem Aspekt nicht die "Game-Changer"-Technologie gibt. Tatsächlich liegen die Rückgangswerte auch in einer realistischen Größenordnung nach 3 Monaten und 100 Ladezyklen, wo die meisten Akkus bereits ca. 10-30% Kapazitätsverlust bei einer konstante Entladerate von 1C aufweisen, aber ein weiterer Faktor ist auch die Zellalterung durch Lagerung, welche man nicht verhindern kann. Ich habe die Akkus schließlich nicht ohne Pause Auf- und Entladen, sondern es gab auch zwischendurch "Pausen" in denen der Akku durch Lagerung auch einen Kapazitätsrückgang aufweist. Insbesondere Lithiumbasierte Akkus sind von der Elektrodenzersetzung und dem Elektrolytabbau bei höheren Strömen betroffen. Hinzu kommt bei diesen Akkus auch die aufgrund der hohen Entladerate rapide anwachsende SEI-Schicht. Zudem sieht man auch in den Grafiken, dass die Akkus schnell zu Spannungseinbrüchen kamen, was auf einen Defekt in der Zellchemie hinweist und damit auch einen Kapazitätsrückgang garantiert. Insbesondere der Einfluss äußerer Parameter wie Temperatur, Ladestrategie und Entladetiefe konnte im Rahmen der experimentellen Umsetzung so gut es ging

berücksichtigt werden, jedoch geht es natürlich mit genaueren Geräten immer besser. Was jedoch gegen diese Werte als "völlig durch die Zyklen verursacht" spricht, ist weiterhin der Fakt, dass der Kapazitätsrückgang auch durch Selbstentladung und ungewöhnlichem Lade- und Entladeverhalten beeinflusst wurde.

Ein Hinweis für mich selbst wäre es, für solche Messreihen lieber Akkus mit niedrigen Kapazitäten zu verwenden. So spart man Zeit bei den Zyklen, kann automatisch auch deutlich mehr Zyklen durchführen und dadurch hat man auch mehr Aussagekraft in den Messwerten.

Ausblick

Obwohl das Projekt wertvolle Erkenntnisse über die Alterung von Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Akkus durch zyklisches Laden und Entladen geliefert hat, bleiben einige zentrale Fragen offen, die für ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Degradationsprozesse von Bedeutung sind.

Ein zentraler Aspekt ist die **Temperaturabhängigkeit der Alterung**. Es ist bekannt, dass erhöhte Temperaturen sowohl chemische als auch mechanische Degradationsprozesse in Lithium-basierten Akkus beschleunigen können. Beispielsweise begünstigen höhere Temperaturen das Wachstum der SEI-Schicht (Solid Electrolyte Interphase) auf der Anode, was zur Verringerung der nutzbaren Lithium-Ionen und damit der Kapazität führt. Gleichzeitig erhöht sich bei niedrigen Temperaturen der Innenwiderstand der Zelle, was die Effizienz mindert und potenziell andere Alterungsmechanismen aktiviert. Da in diesem Projekt alle Lade- und Entladevorgänge bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, stellt sich die Frage, wie sich das Ergebnis bei **Temperaturschwankungen oder extremen Umweltbedingungen** verändert hätte. In einem zukünftigen Versuchsdesign könnten gezielte Temperaturprofile in die Zyklen integriert werden, um diesen Einfluss genauer zu analysieren.

Eine weitere offene Fragestellung betrifft die **Ladestrategie**, insbesondere im Hinblick auf die Laderate (C-Faktor) und das Ladeprofil (z.B. verschiedene Laderaten anstatt nur einer). Schnellladevorgänge führen zu einer stärkeren Wärmeentwicklung sowie zu möglichen Konzentrationsgradienten innerhalb der des Akkus, genauer gesagt in der Anode, was wiederum die mechanische Belastung auf die Anodenstruktur erhöht. In der Praxis zeigen sich daraus resultierende Effekte vor allem in einer beschleunigten Rissbildung der Elektrodenmaterialien oder der Zersetzung des Elektrolyten. Da im vorliegenden

Experiment mit einem konstanten Lade- und Entladestrom gearbeitet wurde, bleibt offen, ob und in welchem Maße abweichende Laderaten den Kapazitätsverlust beschleunigen oder verlangsamen würden. Dies wäre besonders relevant für Anwendungen wie E-Mobilität, in denen Schnellladung eine wichtige Rolle spielt.

Ebenfalls relevant, aber in dieser Arbeit nicht adressiert, ist der Einfluss der **Entladetiefe** (Depth of Discharge, DoD). Akkus, die regelmäßig vollständig entladen werden, zeigen tendenziell eine schnellere Alterung als solche, die nur in einem begrenzten Ladezustandsbereich betrieben werden. In der Industrie spricht man hier von „flachem Zyklieren“. Dies betrifft direkt die praktische Nutzungsdauer eines Akkus, da ein intelligentes Energiemanagementsystem gezielt die DoD begrenzen kann, um die Lebensdauer zu verlängern. Das Experiment lief mit vollständigen Lade-/Entladezyklen, was für Vergleichszwecke ideal ist, aber nicht wirklich was über die Lebensdauer unter realen Betriebsbedingungen aussagt. Zukünftige Versuche könnten an dieser Stelle ansetzen, um Unterschiede zwischen „tiefem“ und „flachem“ Zyklieren experimentell zu erfassen.

Die Stichprobengröße. Da im Rahmen des Projekts pro Akkutypen nur eine Zelle verwendet wurde, lässt sich keine handfeste Aussage über Fertigungstoleranzen oder Ausreißer treffen. Man müsste von jedem Akkutypen mehrere Zellen ins Experiment einbauen, am besten auch von verschiedenen Anbietern. Dies verhindert im Experiment aufkommende Werte, die eventuell nur Anbieterbedingt vorkamen

Insgesamt lässt sich also sagen, dass das Alterungsverhalten von Akkus ein hochkomplexes Phänomen ist, das weit über die reine Zyklenzahl hinausgeht. Eine Kombination aus systematischen Laborversuchen und realitätsnahen Anwendungsprofilen könnte helfen, die bestehenden Wissenslücken zu schließen und praxisrelevante Aussagen über die Lebensdauer moderner Energiespeicher zu ermöglichen.

Quellen:

1. Der Klimaschutzplan 2050 – Die deutsche Klimaschutzlangfriststrategie.
<https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/klimaschutzplan-2050/>