

Einfluss von Material- und Strukturparametern zur Performancesteigerung von Lithium-Luft-Batterien

vorgelegt von
M. Sc.
Dennis Meiling

an der Fakultät IV – Elektrotechnik und Informatik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
-Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Ronald Plath
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Julia Kowal
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Philipp Adelhelm
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. August 2021

Berlin 2021

Wenn alles gegen dich zu laufen scheint, erinnere dich daran, dass das Flugzeug gegen den Wind
abhebt, nicht mit ihm.

Henry Ford

Für die Wissbegierde

Für den Glauben an mich

Für Euch

Jörg, Heike und Sylvia

Danksagung

An erster Stelle danke ich meiner Doktormutter **Prof. Dr. -Ing. Julia Kowal** für die Möglichkeit im Fachgebiet EET mein Forschungsprojekt zu Lithium-Luft-Batterien zu bearbeiten und meine Dissertation anzufertigen. Vielen Dank für die vielen kleinen und großen Hilfestellungen und dafür, dass du immer zur Stelle warst, um mit mir die zahlreichen Probleme dieses Projektes zu diskutieren und mit großem Einsatz aus der Welt zu schaffen.

Ich danke **Prof. Dr. Philipp Adelhelm** für die Übernahme des Zweitgutachtens und **Prof. Dr. Thomas Turek** für die Übernahme des Drittgutachtens.

Ich danke **Dr. Stefan Berendts** dafür, dass er mir sein Labor zur Verfügung gestellt hat, damit ich meine zahlreichen Kohlenstoff- und Nanopartikelsynthesen durchführen konnte. Auch wenn ich den einen oder anderen Abzug über längere Zeit unaufgeräumt hinterlassen, einen Kalzinierungssofen zur „Weißglut“ getrieben und den einen oder anderen Feueralarm ausgelöst habe, du warst immer hilfsbereit und mir eine solide Stütze beim Bewältigen dieses Projektes.

Ich danke außerdem **Dr. Raphael de Lima** für die permanente Bereitschaft zur Klärung wissenschaftlicher Phänomene und die Hilfe bei der Synthese und Charakterisierung der einen oder anderen Materialprobe.

Ich möchte mich auch bei **Christoph Fahrenson** für die sehr gut gelungenen REM-Aufnahmen bedanken. Das stundenlange Fokussieren, Hinein- und Herauszoomen waren nie langweilig und jedes Mal sehr unterhaltsam.

Zudem danke ich **Dr. Jan Dirk Epping** für die Hilfe zu chemischen Fragestellungen und der Unterstützung bei den NMR-DOSY Experimenten.

Ein großes Dankeschön geht ebenso an meinen Projektpartner **Markus Osenberg**, der mithilfe der Tomographieuntersuchungen und Rekonstruktionen einiges zu diesem Projekt beisteuern konnte.

Ich danke zudem **David Dahnke**, aus dem Fachgebiet der Bauchemie, der mir durch die Quecksilberporositätsmessungen einen Großteil der Materialcharakterisierung der Kohlenstoffe ermöglicht hat.

Vielen Dank auch an **Lars Krüger**, der mit seinem permanenten Einsatz für das Wohl des Fachgebietes und mit seinem großen Engagement eine riesige Hilfe ist. Danke für die vielen lehrreichen Gespräche zwischendurch. Danke für deine stets offene Tür und deine Unterstützung bei allen kleinen und großen Problemchen.

Ich bedanke mich besonders bei meinen studentischen Hilfskräften und Abschlussarbeitenden, die ich während dieses Projektes betreuen durfte.

Jennifer Netes, danke für deine Vorarbeiten zum Design und der Fertigung von Gasdiffusionselektroden. Erst durch deinen Einsatz konnte das Projekt erst so richtig an Fahrt aufnehmen. Deine Erkenntnisse flossen bis zuletzt in den Bau der zahlreichen Testzellen ein, die für die Bearbeitung des Projektes gefertigt wurden.

Tae Hyung Kang, dir danke ich besonders für unsere konspirativen Meetings und die massive Unterstützung bei der Erstellung des Simulationsmodells. Durch unsere Zusammenarbeit hatte ich das Gefühl, dass Theorie und Praxis ineinander übergehen können. Nur durch deine Zuarbeiten, da bin ich mir sicher, konnte das Projekt so weit vorangebracht werden.

Zudem bedanke ich mich bei all den anderen Hilfskräften und Studierenden, die ich betreuen durfte. Danke an **Jan Reininger**, **Noah Pütz**, **Aktham Abhulsun** und **Phillipp Grundmann**.

Danke an **Kai Kriebel** und **Dirk Fischer** für die Hilfe bei den Werkstattarbeiten, für die Anfertigung der kleinen und großen Stanz- und Presswerkzeuge und die unterhaltsamen Gespräche bei der Arbeit und auf den Gängen.

Besonders danke ich meinen direkten Kollegen im „EET-Teilzeitbüro“ mit denen ich eine großartige Zeit voller Witz und Wissbegierde verleben durfte. Danke an **Julian Marscheider**, der mich mit seinen kleinen und großen *hacks* so häufig unterstützt hat, dass ich ohne dich wohlmöglich noch heute an meinem ersten LATEX-Dokument sitzen würde. Danke an **Paul Martin Luc**, für den einen oder anderen Tipp, der besonders beim Fertigen der Testzellbatterien besonders hilfreich war. Danke auch an **Robert-Franke Lang**, der mir nicht nur durch seine fachliche Kompetenz zu Metall-Luft-Batterien einen weiteren interessanten Wissenschaftszweig offenbart hat, sondern mit dem auch die MABIC-Tagung umso einiges erträglicher war. Danke für die gemeinsame Zeit.

Ein großes Danke gilt auch meinen anderen Kollegen im EET-Team. Besonderen Dank an **Pablo Korth**, **Pereira Ferraz**, **Steven Neupert** und **Felipe Salinas**. Ich möchte mich bei Euch für Eure Hilfsbereitschaft bedanken.

Und zu guter Letzt danke ich meiner Freundin **Sylvia**, **meinen Eltern** und **meinen Freunden**, die mich seelisch und moralisch so immens unterstützt haben. Ohne Euch stünde ich heute nicht da, wo ich jetzt stehe. Ich danke Euch für eure Zuversicht und Motivation. Danke, dass ihr immer für mich da seid!

Kurzfassung

Lithium-Luft-Batterien galten seit ihrer erstmaligen Veröffentlichung 1996 als der Allheilsbringer aller menschlichen Energieprobleme. Durch die Verwendung von metallischem Lithium anstelle von Interkalationsmaterialien, wie bei konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren, und Sauerstoff, der direkt aus der Umgebungsluft bezogen werden könnte, sind theoretische Energiedichten im Bereich von bis zu 13000 Wh/kg erreichbar. Trotz großer Forschungsanstrengungen und zahlreicher Forschungsarbeiten zum Thema scheint allerdings der technische Stand gleichzubleiben. Noch immer sorgen die Bildung von Nebenprodukten, die Elektrolytzersetzung, die Bildung von hochreaktiven Sauerstoffspezies für vielschichtige Probleme beim Betrieb der Zellen und es scheint, sobald ein Problem gelöst wurde, würden sich zwei neue auftun.

Trotz ihres Potentials zeigen Lithium-Luft-Batterien bis heute große Probleme bei der Wiederaufladbarkeit, einem starken Kapazitätsverlust bei fortschreitender Zyklenzahl und eine schlechte Rundumeffizienz.

Diese Doktorarbeit befasst sich mit der Identifikation von Material- und Strukturparametern zur Performancesteigerung von Lithium-Luft-Batterien. Hierfür wurde ein Finite-Elemente-Simulationsmodell erstellt, um Parameter zu identifizieren, die die Zellperformance beeinträchtigen und zu eruieren, welche baulichen oder materialspezifischen Änderungen vorgenommen werden müssten, um die Zellperformance zu verbessern.

Zusätzlich wurden Testzellen im Knopfzellformat gefertigt und unter reiner Sauerstoffatmosphäre getestet. In einer Parameterstudie wurde der Einfluss von initialer Porosität, der Art des Katalysators, die Variation der Stromdichte und die Art des aprotischen Elektrolyten auf die Zyklenlebensdauer und die generelle Zellperformance untersucht. Die Prognosen des Simulationsmodells und die Ergebnisse der Zelltests wurden miteinander verglichen und Verbesserungsvorschläge gemacht. In anschließenden *post mortem* - Untersuchungen wurden sowohl ganze Testzellen als auch Zellbestandteile mittels Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Tomografie charakterisiert.

Die Untersuchungen zeigten, dass die schlechte Rundumeffizienz und der hohe Kapazitätsverlust der Lithium-Luft-Zellen hauptsächlich auf die Anode zurückzuführen sind, deren Struktur sich im laufenden Batteriebetrieb umzubauen scheint. Durch die Stromstärke des Betriebsstroms wird die Metalloberfläche während des Entladevorgangs degradiert und im Ladevorgang wird elementares Lithium an der Anodenoberfläche erneut abgeschieden. Die Stromstärke beeinflusst diesen Vorgang, so dass sich die Oberflächenstruktur und die Rauigkeit der Lithiumoberfläche von Zyklus zu Zyklus stark ändert. Das Lithiumreservoir, welches die Entladekapazität bestimmt, variiert dementsprechend und sorgt für starke Kapazitätsänderungen im Verlauf der Zyklierung. Zusätzlich expandiert das Anodenmetall, was die Zelle auf mechanische Art und Weise altern lässt.

In Tomografieschnittbildern der Kathode konnten kristalline Ablagerungen innerhalb der porösen Gasdiffusionselektrode beobachtet werden, der Einfluss der initialen Porosität auf die Zellperformance konnte ebenfalls abgeschätzt werden.

Die identifizierten Probleme können einige wenige Fragestellungen zu der schlechten Performance von Lithium-Luft-Batterien beantworten. Dennoch dürfte noch viel zu tun sein, um die Zelle wirklich zum Allheilsbringer aller menschlichen Energieprobleme zu erheben.

Abstract

Since it was first published in 1996, lithium-air batteries have been considered to be the solution for all human energy problems. By using metallic lithium instead of intercalation materials, as used in conventional lithium-ion batteries, and oxygen, which can be obtained directly from the ambient air for battery reaction, theoretical energy densities in the range of up to 13,000 Wh /kg can be achieved. However, despite great research efforts and numerous research projects on the subject, the technical status seems to remain the same. The formation of by-products, the decomposition of electrolytes and the formation of highly reactive oxygen species still cause complex problems in the operation of cells and it seems that as soon as one problem was solved, two new ones would arise.

Despite their potential, lithium-air batteries still have major problems with rechargeability, a large loss of capacity with increasing number of cycles and poor all-round efficiency.

This doctoral thesis deals with the identification of material and structural parameters to increase the performance of lithium-air batteries. For this purpose, a finite element simulation model was created to identify parameters that impair cell performance and to determine which structural or material-specific changes would have to be made in order to improve cell performance.

In addition, test cells were manufactured in button cell format and tested in a pure oxygen atmosphere. In a parameter study, the influence of initial porosity, the type of catalyst, the variation of the current density and the type of aprotic electrolyte on the cycle life and the general cell performance was investigated. The prognoses of the simulation model and the results of the cell tests were compared and suggestions for improvement were made. In subsequent post mortem examinations, whole test cells as well as cell components were characterized by means of scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and tomography.

The investigations showed that the poor all-round efficiency and the high loss of capacity of the lithium-air cells are mainly due to the anode, the structure of which seems to change during battery operation. Due to the strength of the operating current, the metal surface is degraded during the discharging process and elemental lithium is deposited again on the anode surface during the charging process. The current strength influences this process, so that the surface structure and the roughness of the lithium surface changes significantly from cycle to cycle. The lithium reservoir, which determines the discharge capacity, varies accordingly and ensures large changes in capacity in the course of cycling. In addition, the anode metal expands, which mechanically ages the cell.

In tomographic cross-sectional images of the cathode, crystalline deposits could be observed within the porous gas diffusion electrode, and the influence of the initial porosity on the cell performance could also be estimated.

The identified problems can answer a few questions about the poor performance of lithium-air batteries. Nevertheless, there is still much to be done in order to really elevate the cell to the solution of all human energy problems.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VII
Kurzfassung	X
Abstract	XI
Abkürzungsverzeichnis	XVI
1. Einleitung und Motivation	17
2. Grundlagen	19
2.1 Galvanische Zelle	19
2.2 Elektrochemische Grundlagen	20
2.3 Kapazität, Energie und Leistung	22
2.4 Historische Betrachtungen	25
3. Metall-Luft-Batterien.....	29
3.1 Aufbau und Funktion der Lithium-Luft-Batterie.....	30
3.1.1 Kathode	30
3.1.2 Katalysator.....	31
3.1.3 Anode	31
3.2 Elektrolyte und Bauarten	31
3.2.1 Aprotischer Elektrolyt.....	31
3.2.2 Wässriger Elektrolyt	32
3.2.3 Feststoffelektrolyt	32
3.2.4 Hybridbatterie	32
3.3 Elektrochemie der aprotischen LAB	33
3.4 Problematik der LAB- Technologie und aktuelle Forschung	36
3.4.1 Katalysatorforschung.....	36
3.4.2 Elektrolytforschung	40
3.4.3 Forschung zu Kathodenmaterialien.....	49
3.4.4 Forschung zu Anodenmaterialien.....	55
3.4.5 Stand der Forschung zu Lithium-Luft-Simulationsmodellen	57
3.4.6 Fazit und Forschungsausblick	58
4. Analytik.....	60
4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	60
4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	62
4.3 Tomografie	64
5. Simulationsmodell.....	66

5.1 FEM-Modell	66
5.1.1 Finite Elemente Methode (FEM)	66
5.1.2 Makroskopische Modellierung.....	67
5.2 Eigentliches Simulationsmodell.....	68
5.2.1 Modellgeometrie.....	68
5.2.2 Modellannahmen	70
5.2.3 Modellgleichungen	70
5.2.4 Parameterübersicht.....	77
5.3 Simulationsergebnisse.....	78
5.3.1 Entladevorgang in 1D- und 2D- Geometrie	78
5.3.2 Simulation der Zyklisierung	79
5.4 Ergebnisse der simulierten Parameterstudie.....	80
5.4.1 Elektrolyt	81
5.4.2 Initiale Porosität	84
5.4.3 Katalysator.....	85
5.4.4 Stromdichte	88
6. Betriebsparameter	90
6.1 Ladeverfahren	91
6.2 Fehlerbetrachtungen.....	91
7. Experimentalteil	93
7.1 Materialsynthese.....	93
7.1.1 Templatsynthese nach Stöber ^[STÖ68]	93
7.1.2 Synthese des Kohlenstoffes.....	96
7.2 Vom Kohlenstoff zur Gasdiffusionselektrode.....	99
7.2.1 Katalysator.....	99
7.2.2 Binder	100
7.2.3 Leitruf	100
7.2.4 Ableiter	100
7.2.5 Hydraulisches Pressverfahren	100
7.3 Materialcharakterisierung der Gasdiffusionselektroden	102
7.4 Zellaufbau.....	105
7.4.1 Verwendete Gasdiffusionselektroden.....	106
7.4.2 Verwendete Anodenmaterialien	106
7.4.3 Spacermaterial.....	107
7.5 Experimentalübersicht	107

8. Auswertung und Diskussion	108
8.1 Ergebnisse der Zelltests.....	108
8.2.1 Elektrolyttests.....	109
8.2.2 Einfluss der Porosität.....	113
8.2.3 Einfluss des Katalysators	117
8.2.4 Einfluss der Stromdichte	119
8.3 Aussagekraft des Simulationsmodells	123
8.3.1 Elektrolyt	123
8.3.2 Porosität	124
8.3.3 Katalysator.....	125
8.3.4 Stromdichte	126
8.3.5 Fazit	127
8.4 <i>post mortem</i> - Analyse der Anode.....	127
8.4.1 Tomographieuntersuchungen an der Anode	130
8.5 <i>post mortem</i> - Analyse der Gasdiffusionselektrode	134
8.6 Lösungsansätze.....	138
9. Ergebnisse und Zusammenfassung	141
10. Ausblick.....	143
11. Literaturverzeichnis.....	CXLV
12. Appendix.....	CLVI

Abkürzungsverzeichnis

NHE	n ormal h ydrogen e lectrode potential – Normalwasserstoffpotential = 0 V
GDE	Gasdiffusionselektrode
LiTFSI	Lithium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Leitsalz)
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat (Leitsalz)
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat (Leitsalz)
PTFE	Polytetrafluoroethylen (Binder)
LAB	<i>lithium-air-battery</i>
ORR	<i>oxygen-reduction-reaction</i>
OER	<i>oxygen-evolution-reaction</i>
SEI	<i>solid electrolyte interface</i> - Passivierungsschicht zwischen Elektrolyt und Lithiummetall
TEGDME	Tetraethylenglycoldimethylether (Lösungsmittel)
DMSO	Dimethylsulfoxid (Lösungsmittel)
EC	Ethylencarbonat (Lösungsmittel)
DMC	Dimethylcarbonat (Lösungsmittel)
DMA	Dimethylacetamid (Lösungsmittel)
EMK	Elektromotorische Kraft (Potential zwischen zwei Aktivmassen)
ROS	radical oxygen species
FEM	Finite Elemente Methode (Simulationsmethode)
BET-Isotherme	B runauer- E mmet- T eller-Isotherme (Verfahren zur Bestimmung der aktiven Oberfläche)
CC-CV-Ladeverfahren	(<i>c</i> onstant <i>c</i> urrent - <i>c</i> onstant <i>v</i> oltage): Ladeverfahren, bei dem erst der Strom und anschließend die Spannung konstant gehalten wird.

1. Einleitung und Motivation

Im Zuge der Energiewende und der damit verbundenen Bedeutungssteigerung von erneuerbaren Energien, sowie der steigenden Nachfrage im Sektor der Elektromobilität, haben elektrochemische Speicher eine besondere Bedeutung, aber einen ebenso großen Forschungsbedarf. Gerade für die Elektromobilität weisen alle kommerziell verfügbaren Batterien eine zu niedrige gravimetrische und auch volumetrische Energie- und Leistungsdichte auf. Aber auch bei zukünftigen mobilen Endgeräten werden sich die Anforderungen bezüglich der Energiedichte von Speichern erhöhen. Metall-Luft-Batterien und insbesondere Lithium-Luft-Batterien haben eine hohe theoretische Energiedichte und sind daher prädestiniert für eine neue Batteriegeneration. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Komplexität sind jedoch viele Fragen zu ihrer Funktionsweise trotz steigender Forschung weiter unbeantwortet. Ein wesentliches Problem der Lithium-Luft-Batterie ist die vergleichsweise schlechte Wiederaufladbarkeit. Die Zellen verlieren während eines Lade-/Entladezyklus viel Kapazität und sind bereits nach nur wenigen Zyklen am Lebensdauerende angelangt.

Trotz der zahlreichen Probleme, die die Technologie mit sich bringt, wurde sich intensiv in dieser Ausarbeitung mit Lithium-Luft-Batterien auseinandergesetzt. Um identifizieren zu können, welche Betriebs- und Materialparameter für den Betrieb einer Lithium-Luft-Zelle essenziell sind und wie stark der Parametereinfluss ist, war Ziel dieser Arbeit.

Entsprechende Grundlagenforschung zu den ablaufenden Prozessen innerhalb der Batterie wurde daher nötig, um Probleme zu erkennen, vorherzusagen und zu beseitigen. Ein wichtiger Schritt für die Vorhersage des Batteriezustands und -verhaltens war die Erstellung eines Simulationsmodells, das die ablaufenden physikalisch-chemischen und elektrischen Prozesse möglichst genau abbilden kann.

Ein physikalisch-chemisches Modell liefert das größte Verständnis und die höchste Genauigkeit bei einer guten Extrapolation. Ortsauflösung ist vergleichsweise einfach realisierbar und liefert ebenfalls eine gute Genauigkeit. Dafür wird jedoch das Wissen über den inneren Aufbau der Batterie und die verwendeten Materialien einschließlich aller ablaufenden Prozesse benötigt. Einzelheiten über das dieser Arbeit zu Grunde liegende Simulationsmodell können dem Kapitel 5 entnommen werden.

Das Simulationsmodell simuliert die ideale Zelle, es werden Materialparameter aus einschlägigen Literaturstellen und die Zellmaße vorgegeben. Das Modell berechnet dann Entladekapazitäten und Betriebsparameter.

Die mit dem Simulationsmodell berechneten Ergebnisse wurden anschließend mit den realen Testzellen verglichen, wie dem Kapitel 8 entnommen werden kann.

Um zum einen die Aussagekraft des Simulationsmodells bewerten zu können, zum anderen welche Material- und Betriebsparameter für die Unterschiede verantwortlich sind, wurden anschließend in einer Parameterstudie einzelne Parameter aufgegriffen und variiert, um den Einfluss auf die Performance besser abschätzen zu können.

Eine Möglichkeit Wissen über den inneren Aufbau und die Materialzusammensetzung zu erlangen, bietet die Tomografie. Die Tomografie basierend auf Röntgenstrahlung oder Neutronen ermöglicht als innovative Messmethode in Hinblick auf Batterien eine zerstörungsfreie und nicht-invasive Erfassung von dreidimensionalen Strukturgrößen wie etwa Partikel- und Porengrößenverteilungen.

Gleichzeitig konnten die Aktivmaterialien bei verschiedenen Zwischenzuständen in- bzw. ex-situ ortsaufgelöst analysiert werden, ohne dass sie aufwändig aus dem Gehäuse präpariert werden mussten. Dadurch war es möglich, strukturelle, morphologische und chemische Veränderungen an ein und demselben Material während des Be- und Entladens sowie über zahlreiche Zyklen hinweg, ohne den störenden Einfluss von Präparationsartefakten quantitativ zu untersuchen.

Zusätzlich konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie die verbauten Batteriekomponenten *post mortem* charakterisiert werden, um Strukturänderungen oder Ablagerungen auf der Materialoberseite zu charakterisieren und festzustellen aus welchen chemischen Elementen die Ablagerung besteht.

Am Ende dieser Arbeit wurden Probleme identifiziert, weshalb die Technologie noch so viele Probleme mit sich bringt. Zusätzlich werden Lösungsvorschläge formuliert, um die Zelle zu verbessern, damit diese Technologie in den nächsten Jahrzehnten vielleicht doch noch zur Anwendung gebracht werden kann.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Grundverständnis der galvanischen Zelle und elektrochemische Grundlagen erläutert sowie abschließend eine historische Betrachtung zur Batterieentwicklung durchgeführt.

2.1 Galvanische Zelle

Der Begriff Batterie, den wir heutzutage allgemein für die Bezeichnung elektrochemischer Energiespeicher verwenden, entstammt einem militärischen Kontext und bezeichnet eine Anzahl mehrerer Untereinheiten von z.B. gefechtsbereiten Einheiten oder Formationen. In der Tat besteht eine Batterie aus Untereinheiten, die man als elektrochemische Zellen bezeichnet. Der erste Naturforscher, der sich mit dem Phänomen der „thierischen Elektrizität“ ^[PER92] beschäftigte und damit den Grundstein für die Entwicklung elektrochemischer Energiespeicher legte, ist Luigi Galvani, der 1789 das berühmte Froschenkelexperiment durchführte und einen neuartigen Forschungsschub in Gang setzte. Nach ihm wird die Grundeinheit einer jeden elektrochemischen Zelle, das galvanische Element, bezeichnet.

Das Wirkungsprinzip der elektrochemischen Zelle dient dem Umwandeln von chemischer in elektrische Energie. Wenn heutzutage auch die unterschiedlichsten Größen und Bauarten von Batterien eingesetzt werden, ist der prinzipielle Aufbau immer identisch: Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator bilden ein galvanisches Element.

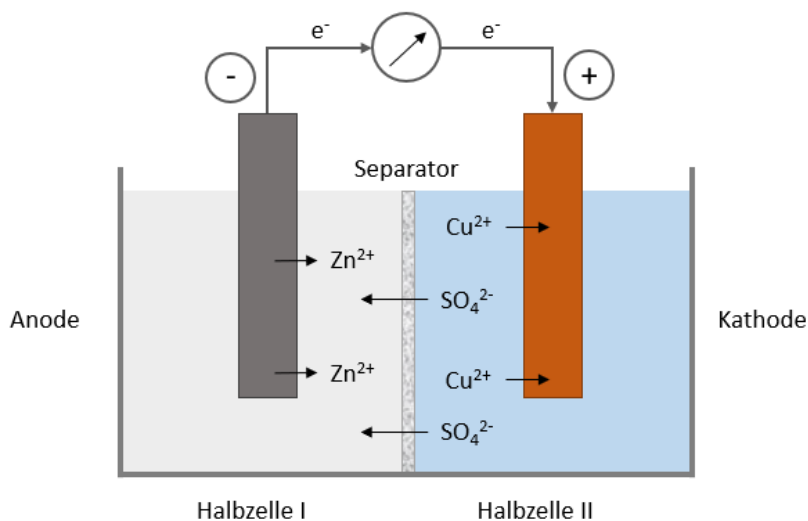


ABBILDUNG 2.1: Aufbau und Funktion eines galvanischen Elements während des Entladevorgangs am Beispiel des Daniell-Elements von 1836

Das Zusammenbringen von zwei chemisch unterschiedlichen Aktivmassen, die über einen leitfähigen Elektrolyten miteinander kontaktiert sind, führt zu einer elektrochemischen Triebkraft, die auf einer Redoxreaktion beruht und solange bestehen bleibt, bis sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. Würden nach diesem Prinzip die Aktivmassen in Kontakt gebracht werden, würde sich dieses Gleichgewicht sehr schnell einstellen und die chemischen Prozesse abrupt ablaufen. Um vor allem

einen technischen Nutzen aus dieser Zelle ziehen zu können wird zusätzlich ein Separator, der nur von bestimmten Ionen passiert werden kann und gleichzeitig einen Elektronenisolator darstellt, in die Zelle eingebracht um den Ort der Oxidation (Anode) von dem der Reduktion (Kathode) zu trennen. Erst eine externe Verbindung der Aktivmassen mit einem Draht komplettiert die Separation von Ionen- und Elektronenfluss und somit das galvanische Element.

Das galvanische Element wird somit formal in zwei Halbzellen aufgeteilt, zwischen denen die chemische Reaktion abläuft. So kann der separierte Elektronenfluss von einem elektrischen Verbraucher abgegriffen werden. Ist die räumlich getrennt ablaufende chemische Reaktion exergonisch ist eine Zellspannung messbar die adäquat die Triebkraft der Reaktion widerspiegelt. Je unterschiedlicher das Redoxpotential der Aktivmassen, desto höher ist die Potentialdifferenz der galvanischen Zelle, die häufig auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet wird.

$$\Delta E \text{ (EMK)} = E^{\circ}_{Kathode} - E^{\circ}_{Anode} \quad (2.1)$$

Im Falle einer endergonisch ablaufenden Zellreaktion kann durch Stromzufuhr die Zellreaktion erzwungen werden, in diesem Fall spricht man von dem Prozess der Elektrolyse, der zum Beispiel zur großtechnischen Darstellung von elementarem Lithium eingesetzt wird. ^[HOL102]

2.2 Elektrochemische Grundlagen

Die Richtung des Elektronenflusses¹ im galvanischen Element wird durch das Bestreben der Elemente Elektronen abzugeben definiert. Die Lösungstension der einzelnen Redoxsysteme kann durch eine elektrochemische Messung bestimmt werden. Als Bezugselektrode wird die Normalwasserstoffelektrode (NHE) verwendet und auf 0 V definiert. ^[RIE10] Das Standardpotential, welches aus dem entsprechenden Element und einer Lösung mit der Konzentration von 1 mol/L seiner Ionen bei 25°C besteht, wird gegen die Referenzelektrode gemessen. Die Redoxsysteme unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lösungstension. „Unedlere Metalle“ wie zum Beispiel Zink oder Lithium geben bereitwilliger Elektronen ab und weisen deswegen ein negatives Standardpotential auf, während „edlere Metalle“ wie Kupfer oder Platin ein geringeres Bestreben haben, Elektronen abzugeben und somit ein positives Standardpotential aufweisen. ^[RIE10] Somit resultieren unterschiedliche Standardpotentiale, die in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgetragen werden.

Bei abweichenden Standardbedingungen kann die EMK durch die Nernstgleichung berechnet werden, die sich aus thermodynamischen Gegebenheiten herleiten lässt:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad (2.2)$$

E° entspricht dem Standardpotential, R beschreibt die ideale Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante und z die Anzahl der umgesetzten Elektronen.

¹ unabhängig von der Stromrichtung wird bei Batterien bei der elektrochemischen Betrachtung für Anode und Kathode immer der Entladefall betrachtet

$$E = E^\circ + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,15 \text{ K}}{z \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (2.3)$$

Die Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus führt zu folgendem Zusammenhang:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (2.4)$$

Für die Aktivitäten a_i hat man sich auf folgende Konventionen geeinigt:

- in sehr stark verdünnten Lösungen lassen sich für a_i die Konzentrationen c_i einsetzen
- für Gase gilt im Standardzustand der Partialdruck von 1,013 bar = p° , sonst p/p°
- für reine Phasen ist die Aktivität $a = 1$

Betragen die Aktivitäten $a_i = 1$ oder liegen alle beteiligten Stoffe in den Standardzuständen vor, so ist $E = E^\circ$. [RIE10, KMAC07]

Die mit der Nernstgleichung berechnete Zellspannung bezieht sich hingegen nur auf die eigentliche Aktivmasse und stellt nur einen theoretischen Wert dar, der beim Laden oder Entladen der Batteriezelle nicht erreicht werden kann. Die Ruhespannung muss um Überspannungsanteile ergänzt werden, die gemäß dem ohmschen Gesetz von der Stärke des Lade- bzw. Entladestroms abhängen. Beim Entladevorgang sind die ohmschen Verluste negativ beim Ladevorgang positiv und müssen zu der eigentlichen Ruhespannung hinzuaddiert werden. Die Verluste resultieren aus dem Zellaufbau und sind daher von Zelltyp und -technologie und den verwendeten Batteriematerialien abhängig. Generell lässt sich die reale Klemmenspannung aus folgenden Anteilen zusammensetzen:

$$U_{\text{Klemme}} = U_{\text{EMK}} + U_{\Omega\text{-Widerstand}} + U_{\text{Diffusion}} + U_{\text{Reaktion}} \quad (2.5)$$

$U_{\Omega\text{-Widerstand}}$ berücksichtigt den direkten Spannungsabfall aufgrund des Widerstandes an den Polen, Ableitern und im Elektrolyten und ist direkt proportional zum Lade- bzw. Entladestrom. $U_{\text{Diffusion}}$ beschreibt den Überspannungsanteil, der aufgrund der Ausbildung einer Nernst'schen Diffusionsschicht an der Elektrodenoberfläche resultiert. Es bildet sich eine Diffusionsschicht aus, durch die die Reaktanden nur durch Diffusion transportiert werden können. Besonders bei hohen Stromdichten kann es zu einer starken Verarmung oder einem großen Überangebot an Reaktanden kommen, deren Kinetik im Grenzfall nur von der Diffusion abhängig ist. [WED18] Diese Potentialdifferenz wird durch den Term $U_{\text{Diffusion}}$ beschrieben. Erst wenn neue Reaktionspartner wieder an die Elektrode diffundiert sind, kann die Batteriereaktion ablaufen.

Die Reaktionsüberspannung U_{Reaktion} entsteht durch die Lade- bzw. Entladereaktion an den beiden Elektroden und kann durch die Butler- Volmer- Gleichung (2.6) beschrieben werden:

$$I = A \cdot I_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right) \quad (2.6)$$

Wobei I den Strom, der in die Elektrode fließt, A die aktive Oberfläche der Elektrode, I_0 die Austauschstromdichte, η das Potential der Helmholtz'schen Doppelschicht und α den Symmetriefaktor der Batteriereaktion beschreibt. Er liegt zwischen ($0 < \alpha < 1$). Ist er größer oder kleiner als 0,5 läuft zum Beispiel die Hinreaktion im Gegensatz zur Rückreaktion bevorzugt ab, was einen großen Einfluss auf die Lebensdauer und Alterung der Zelle haben kann.

Die Überspannungsanteile können in der folgenden Abbildung 2.2 veranschaulicht werden.

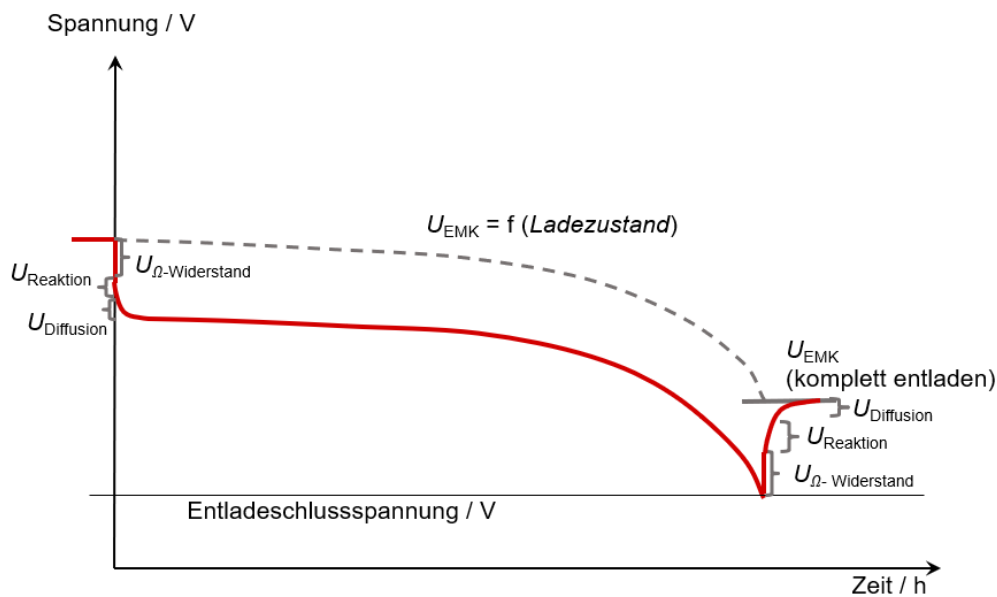


ABBILDUNG 2.2: Spannungsverlauf während einer Konstantstromentladung mit den Überspannungsanteilen

2.3 Kapazität, Energie und Leistung

Während die Redoxsysteme der galvanischen Zelle die Triebkraft und somit auch die maximale Zellspannung bestimmen, wird die maximal nutzbare Energie von der Änderung der freien Gibb'schen Energie ΔG_0 der verwendeten Aktivmassen bestimmt. Die freie Reaktionsenthalpie ergibt sich aus dem Produkt der folgenden Einflussgrößen:

$$\Delta G_0 = -z \cdot F \cdot E_0 \quad (2.7)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße von elektrochemischen Energiespeichern stellt die Energiedichte dar.

Die theoretische Energiedichte eignet sich, um die Energiedichte eines Speichers abzuschätzen und entspricht der maximal nutzbaren Energie der Batteriereaktion pro molare Masse der verwendeten Aktivmasse:

$$E_{theoretisch} = -\frac{\Delta G_0}{M} \quad (2.8)$$

Die Energiedichte hat die Einheit $\text{Wh} \cdot \text{g}^{-1}$. Die Berechnung der theoretischen Energiedichte liefert erfahrungsgemäß große Zahlenwerte, weil man davon ausgeht, dass keine parasitären Nebenreaktionen stattfinden die die freie Reaktionsenthalpie vermindern und dass die Batteriezelle nur aus Aktivmaterial besteht, welches komplett an der Batteriereaktion teilnimmt.

Realistischere Werte werden mit der praktischen Energiedichte erreicht:

$$E_{praktisch} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \quad (2.9)$$

Real ermittelte Messwerte wie Zellspannung, Entladestrom und Entladezeit fließen in die Rechnung mit ein. Da die Zelle neben dem Aktivmaterial auch noch aus anderen Bestandteilen zusammengesetzt ist, wird im Gegensatz zur theoretischen Energiedichte die Gesamtmasse der Zelle ins Verhältnis gesetzt.

Spezifische Energiedichten werden entweder auf eine Masse oder ein Volumen bezogen, woraus dann die gravimetrische oder die volumetrische Energiedichte resultiert.

Um analog die Leistungsdichte einer Batterie zu berechnen, kann das Produkt aus Spannung und Strom auf die entsprechende Bezugsgröße wie zum Beispiel die molare Masse, um die gravimetrische Leistungsdichte zu erhalten:

$$P = \frac{U \cdot I}{m} \quad (2.10)$$

Die volumetrische Leistungsdichte erhält man auf analogem Weg. Die Kapazität einer Batterie entspricht der Menge an Ladungsträgern, die der Zelle entnommen werden können und lässt sich wie folgt berechnen:

$$C = \int_{\text{leer}}^{\text{voll}} |I_{\text{Batterie}}| \cdot dt \quad (2.11)$$

Sie ist vom Entladestrom, der Entladeschlussspannung, der Temperatur und von den verwendeten Aktivmaterialien abhängig. Die Einheit ist $\text{A} \cdot \text{h}$ und kann ebenfalls ins Verhältnis zu einer Bezugsgröße

gesetzt werden. Wird die Entladekapazität zum Beispiel auf die Masse des Aktivmaterials bezogen, so erhält man die spezifische Entladekapazität mit der Einheit $A \cdot h \cdot g^{-1}$.

Ladezustand und Wirkungsgrad

Der Ladezustand einer Batteriezelle (engl. *state of charge*, SOC) ist eine Zustandsgröße, die meistens im Verhältnis zur Zellkapazität angegeben wird. Eine vollgeladene Batterie weist einen SOC von 100% auf. Ist die Zelle bei der Entladeschlussspannung angelangt ergibt sich ein Ladezustand von 0%.

Weitere wichtige Kenngrößen sind der Coulomb'sche Wirkungsgrad und die Energieeffizienz eines Energiespeichers.

Ersteres entspricht dem Verhältnis von entnommener zu eingespeister Energie und wird in Prozent angegeben. Wird der Wirkungsgrad auf das Verhältnis von entnommener zu eingespeister Kapazität bezogen, so spricht man vom Coulomb'schen Wirkungsgrad (2.12).

$$\eta_{Ah} = \frac{Ah_{\text{entnommen}}}{Ah_{\text{eingespeist}}} \quad (2.12)$$

Betrachtet man das Verhältnis von entnommener zu eingespeister Energiemenge, so spricht man vom Energetischen Wirkungsgrad (2.13).

$$\eta_{Wh} = \frac{Wh_{\text{entnommen}}}{Wh_{\text{eingespeist}}} \quad (2.13)$$

Aufgrund von hohen Ladeüberspannungen, die zum Beispiel durch hohe Innenwiderstände im Zellinneren zustande kommen, kann sich der Wirkungsgrad einer Batterie verschlechtern. Während Lithium-Ionen-Batterien einen Wirkungsgrad von $\geq 95\%$ aufweisen^[KOR13], erreichen einige Lithium-Luft-Batterien nur einen Wirkungsgrad von etwa 70%^[MIT11].

2.4 Historische Betrachtungen

Elektrochemische Energiespeicher sind aus unserer Gesellschaft und dem Leben des modernen Menschen kaum mehr wegzudenken. Viele unserer Lebensbereiche oder die Güter, die wir konsumieren, benötigen viel Energie und erfordern eine fortwährende Versorgung mit elektrischer Energie. Auch wenn stationäre Kraftwerke genug Energie erzeugen und einen Großteil der Menschen mit Elektrizität versorgen können, ist der Bedarf an mobilen Energiespeichern gigantisch und wächst von Jahr zu Jahr.

Die Anwendungsbereiche von elektrochemischen Energiespeichern variieren stark und ermöglichen erst den fortschrittlichen Lebensstil des Menschen im 21. Jahrhundert. Auf der einen Seite dienen sie zum Beispiel der elektrischen Netzstabilisierung, auf der anderen Seite sichern sie die Stromversorgung für sensible Bereiche, wie zum Beispiel in der Gesundheits- und Informationsbranche. Zusätzlich ermöglichen sie eine unabhängige Energieversorgung der vielen mobilen Endgeräte und gelten als das zentrale Element bei der Bewältigung des Klimawandels und der Konzeptionierung der Mobilität von morgen.

Dabei ist die „Batterie“ gemessen an dem historischen Horizont der Menschheit eine sehr junge Erfindung. Die ersten maßgeblichen Untersuchungen zum Thema Elektrizität gehen in das Jahr 1789 zurück, als Luigi Galvani Experimente an Froschschenkeln zum Studium der Elektrizität durchführte. Diese Experimente, in denen er unterschiedliche Metalle, die durch einen Draht miteinander verbunden waren, in Froschextremitäten steckte und Zuckungen beobachten konnte, führten seinerzeit zu der Annahme, dass Amphibien Elektrizität erzeugen könnten. Was aus unserer heutigen Sicht eher aberwitzig erscheint, kann als Ausgangspunkt zur Entwicklung zu elektrochemischen Energiespeichern gesehen werden, denn Galvani hatte damit unwissentlich die erste elektrochemische Zelle erzeugt und wurde somit zum berühmten Namensgeber für die Anordnung bestehend aus zwei Elektroden, Elektrolyt und Separator. [GRS13, PER92a]

Alessandro Volta, ein italienischer Physiker, war ganz begeistert von Galvanis Entdeckung und beschäftigte sich intensiv mit dem Thema der „thierischen Elektrizität“. In zahllosen Experimenten zerstückelte er Frösche und andere Kleinstlebewesen, weitete seine Versuche auch auf größere Nutztiere aus, um die Ursachen, die diesem Phänomen zugrunde liegen, beschreiben zu können. [OET00] 1792 postulierte er:

„Es ist klar, dass in allen diesen Versuchen nur die Nerven erregt werden, ja es werden sogar nur wenige Punkte auf kurzer Strecke berührt, die vom elektrischen Strome durchsetzt wird, es ist klar, dass die Ursache dieses elektrischen Stromes die Metalle selbst sind: sie sind im eigentlichen Sinne Erreger und Motoren der Elektrizität, während das tierische Organ, ja die Nerven selbst passiv sind.“ [OET00]

Er forschte zunehmend an dem Verhältnis der Metalle zueinander und konnte einige Jahre später bereits Aussagen über die Wertigkeit der Metalle treffen und stellte als einer der ersten die Urform der elektrochemischen Spannungsreihe auf, in dem er die Metalle anhand des Geschmackes klassifizierte. [OET00] Damit legte er den Grundstein für die moderne Batterietechnik, denn bereits 1799 präsentierte er seine Voltasche Säule, die als die erste Primärbatterie in die Geschichte eingehen sollte und für die er einige Jahre später sogar von Napoléon Bonaparte mit einer Ehrenmedaille ausgezeichnet wurde.

"The principal of these results, which comprehends nearly all the rest, is the construction of an apparatus... which should have an inexhaustible charge, a perpetual action or impulse on the electric fluid. The apparatus was formed exclusively of a large number of non-electric bodies, chosen from among those which are the best conductors, and therefore the most remote, as has hitherto been believed, from the electric nature." ^[PER92b]

Dass er einen Entwicklungsschub ungeahnten Ausmaßes angestoßen hatte, konnte Volta zu seinen Lebzeiten nicht erraten. 1802 kam der deutsche Physiker Johann Wilhelm Ritter schließlich auf die simple Idee, anstelle einer alternierenden Anordnung von Kupfer- und Zinkplatten, wie beim Aufbau von Volta, nur Kupferplatten übereinander zu schichten, die durch mit Salzlösung getränkte Pappstücke voneinander isoliert wurden. Nach Einprägen eines Stroms in seinen Aufbau konnte die nach ihm benannte Rittersäule im Gegensatz zur Voltasäule die Spannung halten, anschließend den Strom wieder abgeben und dieser Prozess mehrfach hintereinander wiederholt werden.

Damit hatte er den Grundstein für die Urform des Akkumulators gelegt. ^[GRS13, EUL94] Durch Variation der Plattenanzahl konnte die abgreifbare Spannung, durch Vergrößerung der Plattenoberfläche, die Stromstärke erhöht werden. ^[SAT71] Schnell kommt es zu einer fortwährenden Überbietung in Säulenanzahl und -größe. Doch all diese Batterien hatten ein und dasselbe Problem gemein: nach einiger Zeit wurde ein Absinken der Batteriespannung beobachtet.

Erst 1836 gelingt es dem englischen Chemiker John Frederick Daniell ein Element zu bauen, welches die Zellspannung über einen längeren Zeitraum konstant halten konnte. Er teilte erstmals den Zellenraum in zwei Halbzellen auf und konnte durch Verwendung eines Diaphragmas den Ionenstrom vom Elektronenstrom separieren. ^[WHI12] Seine Nasselemente waren für die damalige Zeit ein Durchbruch und fanden zugleich einen immer größeren Absatzmarkt. ^[SAT71] Das Aufkommen der Morsetechnik und der Ausbau des elektrischen Telegraphennetzes erforderten außerhalb der Ballungsgebiete eine unabhängige Stromversorgung. ^[NIS99] Während Daniells konstantes Zink-Kupfer Element als Primärzelle bereits zur Anwendung kommt, erfindet 1854 Wilhelm Joseph Sinsteden durch Anordnung von Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure den ersten Bleiakкумулятор. ^[EUL94] Er beobachtet, dass sich beim Einprägen eines Stroms die negative Elektrode auflockert und sich an der Kathode Bleioxid bildet. ^[EUL94] Seine Batterie hat nur eine sehr geringe Kapazität und an die technische Verwendung seiner Entdeckung denkt der Feldarzt bei weitem nicht. 1859 erfindet Gaston Planté den Bleiakкумулятор zum zweiten Mal. ^[EUL94] Allerdings gibt es um diese Zeit kaum Anwendungspotential und Planté widmet sich wieder anderen wissenschaftlichen Fragestellungen. Das Konzept des Akkumulators wird erst Jahre später wieder aufgegriffen. Erst mit der Erfindung der Glühbirne und des Dampfdynamos im Jahre 1882 durch Thomas Alpha Edison steigt das Interesse, Energie zwischenspeichern. ^[EUL94]

Bis dahin wird weiter an der Optimierung von Primärzellen gearbeitet. 1867 präsentiert Georges Leclanché sein neuartiges Primärelement, bestehend aus den Aktivmassen Braunstein und Zink und mit Salmiaklösung (NH_4Cl) als Elektrolyt. Der Vorteil ist, dass die eingesetzten Materialien günstig zu beschaffen waren und die Zelle eine hohe Lebensdauer hatte, selbst nach Wochen konnte Leclanché keine Änderung im Verhalten Strom abzugeben, feststellen. ^[SAT71] Nach der Darbietung auf der Pariser Weltausstellung 1867 beginnt die Serienfertigung des Leclanché- Elementes und viele Techniker und Wissenschaftler sind mit der ständigen Optimierung beschäftigt. Der einzige große Nachteil dieses Nasselementes war das Problem der Austrocknung, so dass viel experimentiert wurde, um ein trockenes Element zu schaffen. Der Augenarzt Carl Gassner schafft es schließlich 1886 durch das

Beimischen von Gips den Elektrolyten zu binden, das Optimum gelingt allerdings erst 10 Jahre später dem deutschen Unternehmer Paul Schmidt, der durch Verwendung von Weizenmehl die gewünschten Eigenschaften erzielen kann.

Schmidt, der bereits ein Patent für die Taschenlampe hält, kann somit ein massentaugliches batteriebetriebenes Alltagsgerät herstellen. Die Massenproduktion macht ihn zum Millionär. ^[SAT71] Allerdings bleibt es bei der Anwendung in Kleinstelektronik, denn durch die geringe Leistungsdichte bleibt die Trockenbatterie ein Nischenprodukt. Auch wenn in Design und Fertigungstechnik bis in die heutige Zeit die Trockenbatterie ständig verbessert wurde, bleibt es im Kern bei der Zellchemie des Leclanché- Elementes. Die heute noch verwendete Zink-Kohle Batterie basiert direkt auf Leclanchés Erfindung. Erst in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde der Elektrolyt durch einen alkalischen mit besserer Leitfähigkeit ersetzt, diese auslaufsicheren und ultimativ einsetzbaren Primärzellen stellen bis heute die meist verwendete Primärzellentechnologie dar. ^[GRS18]

Durch die hohe Nachfrage für medizinische, militärische und vor allem konsumgüterelektronische Anwendungen wurde seit den 1960ern intensiv an neuartigen Batterietechnologien geforscht. Die Verwendung von metallischem Lithium in einem aprotischen Batteriesystem brachte den technischen Durchbruch. Die geringe Masse bei vergleichsweise hoher spezifischer Energiedichte (3860 mAh/g) ^[PLA17] und einem Zellpotential von etwa -3,05 V (vs NHE) ermöglichte hohe Zellspannungen und erlaubte bei gleichbleibender Batteriekapazität ein immer kleiner werdendes Zelldesign. Das führte bereits Anfangs der 1970er Jahre zu einer Explosion am Konsumgütermarkt als zum Beispiel die ersten elektronischen Uhren und Fotokameras für die breite Masse aufkamen. Aber auch im medizinischen Bereich gab es großes Anwendungspotential. Das Lithium-Iod Batteriesystem fand ab 1972 Anwendung in Herzschrittmachern und löste die umweltschädlichen Zink-Quecksilberoxid Systeme ab. ^[PLA17] Viele verschiedene Kathodenmaterialien wurden mit metallischem Lithium kombiniert, eines der vielversprechendsten Systeme stellt bis heute die Lithium-Mangandioxid-Zelle dar.

Beflügelt von dieser technischen Revolution stieg auch das Interesse wiederaufladbare Systeme mit metallischem Lithium zu realisieren. ^[WHI12] Den Durchbruch erzielten so genannte Interkalationsmaterialien, die ab den späten 70ern verfügbar waren und ab 1976 als erste Sekundärbatterien auf den Markt gebracht wurden. Allerdings wurden diese Batterien schnell wieder vom Markt genommen, da erhebliche Sicherheitsrisiken bestanden.

Beim Ladevorgang wurde die ungleichmäßige Ablagerung von metallischem Lithium auf der Metallanode beobachtet, die zur Bildung von Lithiumdendriten und somit zu internen Kurzschlüssen, thermischen Durchgehen und Akkubränden führten. ^[PLA17, YOS12] Diese Problematik besteht bis heute, liegt weiterhin im Fokus der Wissenschaft und wird als die Herausforderung schlechthin gesehen, Batterien mit noch höheren Energiedichten zu realisieren.

Das Lithiummetall wurde unter Inkaufnahme einer geringeren Energiedichte alsbald durch sicherere Materialien ersetzt. 1980 entdeckten Goodenough et al. eine neue Klasse von Kathodenmaterialien; geschichtete Übergangsmetalloxide wie zum Beispiel LiCoO_2 ^[PLA17, YOS12]. 1982 demonstrierten Yazami und Touzian erstmals die elektrochemische Ein- und Auslagerung von Lithium in Graphit. ^[YOS12] Basierend auf diesen technologischen Erfolgen konnte 1991 die erste Lithium-Ionen-Batterie präsentiert werden, welche bis heute einer der meistverwendeten elektrochemischen Energiespeicher darstellt.

Seitdem steigt die Nachfrage an Energiespeichern mit noch höherer Energiedichte kontinuierlich an. Die Lithium-Ionen-Batterie wird ständig weiter optimiert und auch an anderen vielversprechenden Lithium-Batteriesystemen, wie zum Beispiel der Lithium-Schwefel Batterie oder anderen post-Lithium-Ionen-Technologien, in denen anstelle von Lithiumionen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} Ionen interkaliert werden können, wird unentwegt geforscht. ^[PLA17]

Eine weitere bahnbrechende Erfindung stellt der erstmals 1996 vorgestellte Lithium-Luft-Akkumulator dar, der innerhalb der Metall-Luft Batterien die größte theoretische Energiedichte erzielt.

3. Metall-Luft-Batterien

Hohe Energie- und Leistungsdichte bei gleichzeitig geologisch verfügbaren Ausgangsstoffen zu realisieren, treibt viele Batteriekonzerne an neuartige Energiespeichersysteme zu entwickeln. Gleichzeitig gilt es die Folgen des Klimawandels zu bewältigen und eine Wirtschaftstransformation gekoppelt mit dem Umstieg von fossiler hin zu nachhaltiger Energieerzeugung, mit der Möglichkeit dezentral erzeugte Energiemengen zwischenspeichern, zu gestalten. Zudem steht eine Transformation des Verkehrssektors bevor, den Verbrennungsmotor durch elektrisch angetriebene Fahrzeuge mit stetig steigenden Reichweiten zu realisieren.

Metall-Luft-Batterien eignen sich neben ihrer hohen gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten, der hohen Verfügbarkeit der Anodenmaterialien für diese Anwendungen besonders, da sie den „Treibstoff“ für die Batteriereaktion aus der Umgebungsluft beziehen. Dies ermöglicht zudem ein offenes Zelldesign und vermindert das Gewicht der Batteriezelle, was der Reichweitensteigerung von Elektrofahrzeugen zusätzlich zuträglich ist.

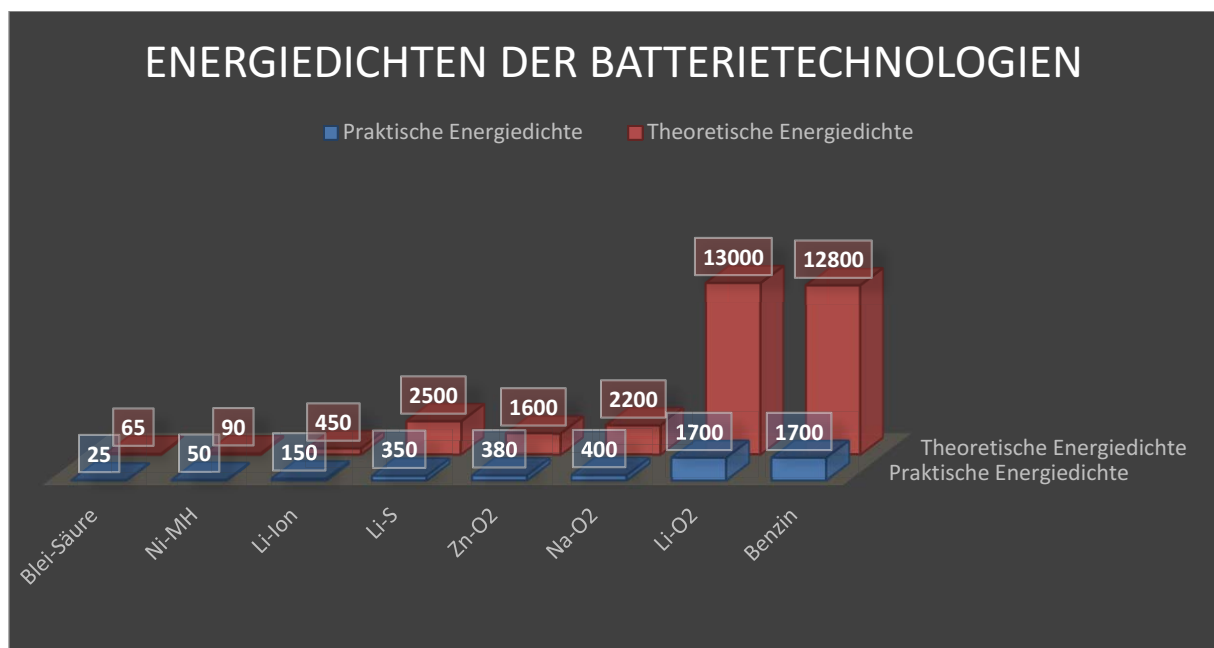


ABBILDUNG 3.1: Vergleich verschiedener Batterietechnologien bezüglich ihrer gravimetrischen Energiedichte in Wh/kg mit Werten aus [ELI16, GIR10, ZHA14]

Es gibt viele Varianten dieser offenen Zelltechnologie. Neben Lithium-Luft-Batterien, die mit ihrer theoretischen spezifischen Energiedichte von etwa 13000 Wh/kg [GIR10] mit fossilen Brennstoffen konkurrieren können und damit alle anderen elektrochemischen Energiespeichertechnologien zweifelsfrei übertrumpfen, gibt es noch drei weitere prädestinierte Vertreter unter den Metall-Luft-Batterien, die unter anderen für die Gestaltung der Post-Lithium-Ära interessant werden könnten.

Hierzu zählen Aluminium-Luft- (8100 Wh/kg [ELI16]), Magnesium-Luft- (6800 Wh/kg [ZHA14]) und Zink-Luft-Batterien (1600 Wh/kg). Bis auf Zink-Luft-Batterien, welche bereits seit Jahrzehnten kommerziell verfügbar sind und zum Beispiel in Hörgeräten zum Einsatz kommen, befinden sich alle anderen genannten Vertreter noch im grundlegenden beziehungsweise fortgeschrittenen akademischen Forschungsstadium. Die Vorteile, die Metall-Luft-Batterien versprechen, werden das wissenschaftliche Parkett noch einige Jahrzehnte dominieren.

3.1 Aufbau und Funktion der Lithium-Luft-Batterie

Die wiederaufladbare Lithium-Luft-Batterie wurde ursprünglich als Hochtemperaturbatterie konzipiert und von Semkow und Sammels 1987 vorgestellt.^[SEM87] Erst 1996 wurde von Abraham und Jiang ein System präsentiert, welches bei Raumtemperatur betrieben werden konnte.^[ABR96] Lange galt die Lithium-Luft- Sekundärbatterie (LAB) als der Heilsbringer für alle Energiespeicherprobleme. Doch scheinbar unlösbare Probleme reduzierten die Forschungsaktivitäten in den letzten Jahren. Doch immer bedeutungsvoll werdende Probleme wie die Lösung des globalen Klimaproblems sowie die Realisierung von E-Autos mit deutlich höherer Reichweite lassen das Interesse an dieser Technologie nicht abebben. Die folgende Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines aprotischen Lithium-Luft Akkumulators. Der Aufbau der LAB unterscheidet sich nicht wesentlich von dem, anderer Batterien und gliedert sich in Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt.

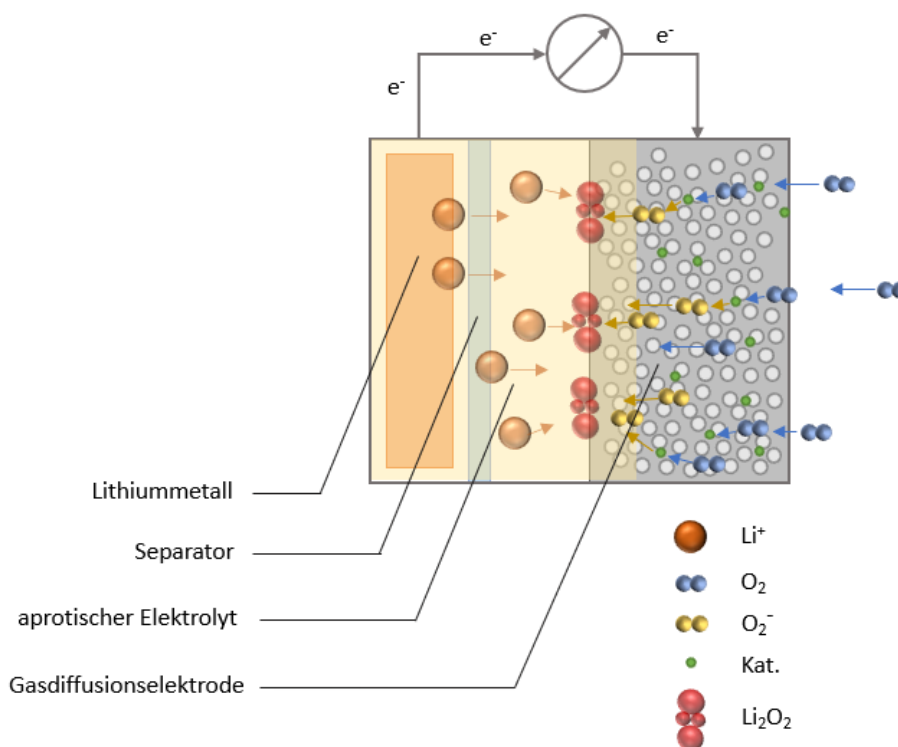


ABBILDUNG 3.2: Prinzipieller Aufbau des aprotischen Lithium-Luft Akkumulators

3.1.1 Kathode

In der Lithium-Luft-Batterie läuft die kontrollierte Reaktion zwischen Luftsauerstoff und metallischem Lithium ab. Die Kathode nimmt hierbei eine besondere Rolle ein, da sie als feste Komponente eine Dreiphasengrenze zwischen der Luftatmosphäre und dem Elektrolyten ermöglicht. Sie ist der Reaktionsort für die Bildung und Auflösung des Li_2O_2 , welches das Hauptprodukt der Entladereaktion darstellt. Für die Herstellung einer Gasdiffusionselektrode (GDE) wird in den meisten Fällen poröses Graphit verwendet. Durch Zugabe von Bindern wie zum Beispiel PTFE bleibt die GDE elastisch und behält ihre poröse Struktur. Die Zugabe von Leitruß kann die Leitfähigkeit erhöhen, oftmals wird noch ein geeigneter Katalysator beigemischt, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu optimieren. Die Porosität ermöglicht eine große Reaktionsoberfläche, welche die Zellkapazität definiert. Ein häufiges

Problem ist das Zusetzen der GDE-Poren während des Batteriebetriebes, was auf der einen Seite die Kapazität reduziert und zu höheren Überspannungen führt. Diese Thematik wird im Kapitel zur Forschung an Kathodenmaterialien noch weiter vertieft.

3.1.2 Katalysator

Die Entlade- und Ladereaktion wird durch die Verwendung eines Katalysators beschleunigt und kann so den Wirkungsgrad der Batterie optimieren. Die ORR (*oxygen reduction reaction*) bei der Entladung und die OER (*oxygen evolving reaction*) beim Ladevorgang stellen die beiden Hauptprozesse der LAB dar.

Geeignete Katalysatormaterialien stellen zum Beispiel Übergangsmetalloxide oder verschiedene Kristallstrukturen dar und werden im Kapitel Katalysatorforschung ausführlich diskutiert. Da ein Katalysator meistens nur einen bestimmten Prozess optimal katalysiert, ist die Realisierung eines bifunktionalen Katalysators, der sowohl ORR als auch OER katalysiert, Gegenstand aktueller Forschung. Der Katalysator kann einen großen Beitrag leisten, um die hohen Überspannungen während des Ladevorgangs zu senken und langfristig die Lebensdauer der Batteriezelle zu steigern.

3.1.3 Anode

Eine hohe Ladungsdichte aufgrund seines geringen Atomradius von 167 pm und seines niedrigen Potentials von -3,05 V (vs. NHE) machen metallisches Lithium zu einem sehr attraktiven Anodenmaterial für Lithium-Luft Batterien. Es ist das unedelste Metall des Periodensystems und kann in Kombination mit einem anderen Redoxpartner hohe Zellspannungen erreichen. Ein Hauptproblem bei der Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial ist die Ausbildung von Dendriten, die im schlimmsten Fall zu Kurzschlüssen und einem thermischen Durchgehen (*thermal runaway*) in der Batteriezelle führen können. Im Kapitel zu den Anodenmaterialien wird dieser Sachverhalt näher beleuchtet.

3.2 Elektrolyte und Bauarten

Die LAB kann mit unterschiedlichen Elektrolytarten betrieben werden, daher stehen derzeit vier verschiedene Architekturen der Lithium-Luft Batterie im Fokus der Forschung. Je nach Elektrolytart ändert sich der Zellaufbau geringfügig, um einen optimalen Betriebsrahmen zu schaffen. Abbildung 3.3 illustriert die Unterschiede in der Architektur der Batteriezelle.

3.2.1 Aprotischer Elektrolyt

Die derzeit am häufigsten verwendete und demnach am meisten studierte Variante stellt die der Verwendung eines aprotischen (wasserfreien) Elektrolyten dar. Meist werden organische Lösungsmittel wie Carbonate, Ether, Amine, Sulfoxide oder Nitrile verwendet. Zusätzlich wird noch ein Leitadditiv wie zum Beispiel Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) oder Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)-imid (LiTFSI) in verschiedenen Konzentrationen hinzugegeben.

Die Verwendung aprotischer (wasserfreier) Lösungsmittel stellt die einfachste Bauform der LAB dar, allerdings bilden sich während der Entladung Reaktionsprodukte, die im aprotischen Elektrolyten nur zu einem sehr geringen Maß löslich sind und sich an der Gasdiffusionselektrode anlagern. Da die Rückbildung zu den Edukten nicht komplett reversibel stattfindet, kann es zu einem Verstopfen der Gasdiffusionselektrode kommen. Dieses „*pore clogging*“ vermindert die aktive Oberfläche der Kathode

und reduziert somit im zunehmenden Betrieb die Batteriekapazität. Zudem sorgt der sich bildende Film für einen zunehmenden Innenwiderstand, der zu hohen Überspannungen führen kann. Aprotische Lösungsmittel sind meist nur bis etwa 4 V stabil und können sich bei zu hohen Ladeüberspannungen zersetzen und für eine stärkere Alterung der Batteriezelle sorgen.

3.2.2 Wässriger Elektrolyt

Diese Batterievvariante kann einen Vorteil gegenüber der Verwendung von aprotischen Elektrolyten darstellen, da sich die Entladeprodukte sich zu einem großen Anteil im wässrigen Elektrolyten lösen und das „*pore clogging*“ erst nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze eintritt. Um eine Lithiumanode in diesem System einbringen zu können, muss diese vor dem Einbau speziell geschützt werden, da Lithium aufgrund seines pyrophoren Verhaltens heftig mit Wasser reagiert. Dadurch resultiert allerdings ein höherer Innenwiderstand und auch *in puncto* Leitfähigkeit und Diffusionsverhalten sind diese Materialien noch nicht weitgehend optimiert.

3.2.3 Feststoffelektrolyt

Diese Variante steht gerade im Hauptfokus der Forschungsaktivitäten, da LAB's mit Feststoffelektrolyten die Nachteile der obigen Varianten ausräumen. Der verwendete Festkörperelektrolyt vereinigt Separator und Elektrolyt in einem und schützt die Anode vor direktem Kontakt mit zum Beispiel CO₂, H₂O oder O₂ und führt dazu, dass so gut wie keine Nebenprodukte entstehen können. Allerdings kommt bei dieser Bauart wieder das Verstopfen der GDE zum Tragen; zudem resultieren aufgrund der Verwendung von ausschließlich festen Bestandteilen hohe Kontaktwiderstände. Zudem sind die für diesen Einsatz geeigneten Festkörpermateriale nur in einem gewissen Spannungsbereich leitfähig. Diese LAB- Bauart wird auch noch in der Zukunft einen wichtigen Forschungsgegenstand darstellen.

3.2.4 Hybridbatterie

Hier werden die Vorteile der aprotischen Bauart an der Anodenseite und die der wässrigen Architektur an der Kathodenseite kombiniert. Der Aufbau der Zelle ist im Vergleich zu den anderen Realisierungsformen um einiges herausfordernder, da die Batteriereaktion durch zwei chemisch unterschiedliche Bereiche mit den entsprechenden Grenzflächen ablaufen muss. Dieses System optimal einzustellen, erfordert derzeit noch einiges an Forschungsaufwand^[HE16, SAF17, KIM17] und wird nur der Vollständigkeit halber in dieser Arbeit erwähnt.

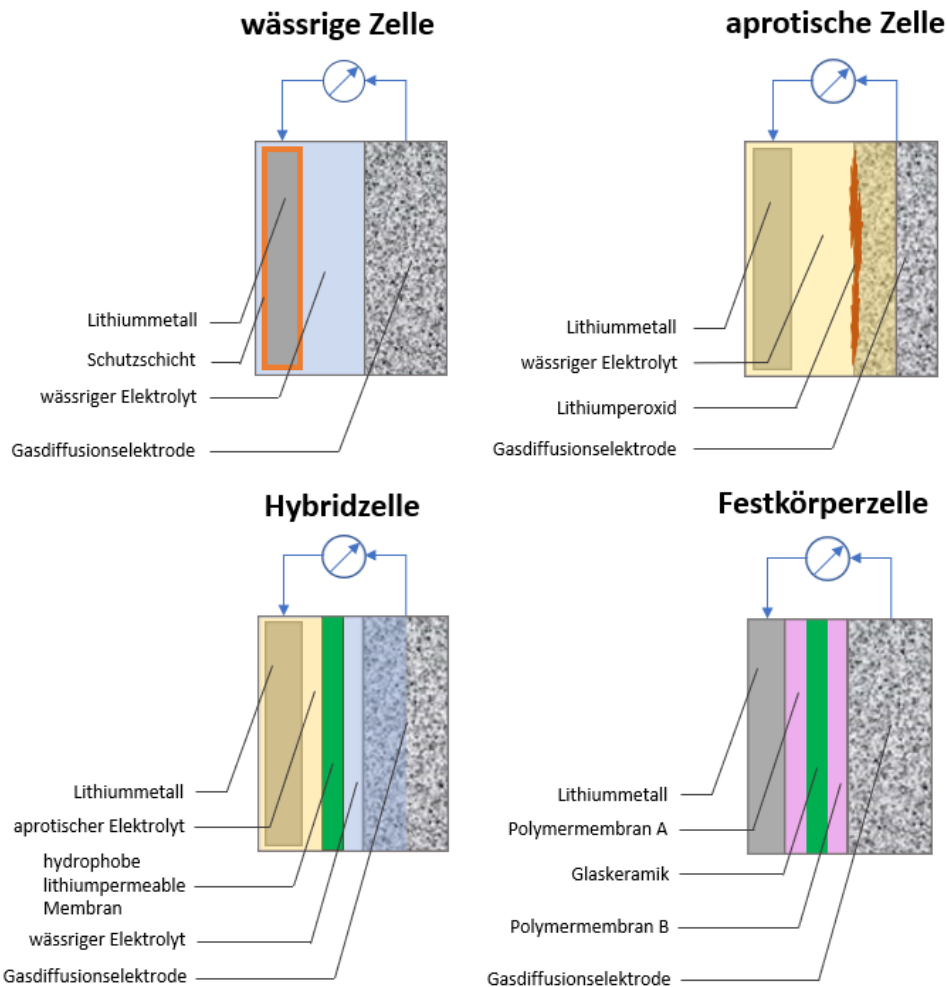


ABBILDUNG 3.3: Verschiedene Architekturen der Lithium-Luft-Batterie

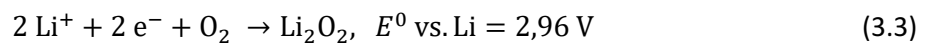
3.3 Elektrochemie der aprotischen LAB

Gegenstand dieser Arbeit ist der aprotische Lithium-Luft Batterie Typ. Um ein besseres Verständnis für die zellinternen chemischen Prozesse zu schaffen, wird in diesem Abschnitt ein Fokus auf die elektrochemischen Vorgänge gelegt. Grundsätzlich reagieren in der LAB Luftsauerstoff und metallisches Lithium unter Verwendung eines aprotischen Elektrolyten miteinander. Auf der Anodenseite wird das metallische Lithium via (3.1) oxidiert, der in der Gasdiffusionselektrode adsorbierte Luftsauerstoff unter Aufnahme eines Elektrons gemäß der ORR- Reaktion (3.2) reduziert. Hierbei handelt es sich um einen 1-Elektronen-Transfer-Prozess.



Gemäß den obigen Reaktionsgleichungen (3.1 und 3.2) entstehen während des Entladevorganges Lithium-Kationen und eine einfach negative Sauerstoffspezies, die auch als Superoxidanion bezeichnet wird. Das metallische Lithium geht im Laufe der Entladereaktion in Lösung und diffundiert in Form von Lithiumkationen durch den Elektrolyten zur kathodenseitigen Gasdiffusionselektrode und reagiert dort zu einem Lithiumoxid.

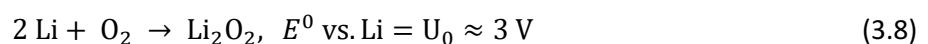
Generell sind zwei Mechanismen denkbar. Bei einem 2-Elektronen-Transfer resultiert Lithiumperoxid (3.3) als Produkt. Bei einem 4-Elektronen-Transfer wird Lithiumoxid (3.4) als Endprodukt gebildet. [YAM14]



Nur das Lithiumsuperoxid (3.5) stellt ein Zwischenprodukt dar und reagiert entweder via Disproportionierung (3.6) zu Lithiumperoxid und Sauerstoff oder durch weitere Reduktion (3.7) ab. [ABR10]



Führende Forschungsgruppen gehen derzeit davon aus, dass das Lithiumperoxid das Hauptprodukt der Entladereaktion darstellt. [ABR10, GIR10, BRU11, EIN11]. Somit resultiert in vereinfachter Darstellung folgende Entladereaktion:



Anders als bei anderen Batteriesystemen, läuft der Ladevorgang nicht komplett reversibel ab. Es wird im Gegensatz zu der Entladereaktion kein neues Lithiumsuperoxid gebildet. [IMA14, BRU11] Somit wird angenommen, dass bei einem weiteren 2-Elektronen-Transfer (3.9) das Lithiumperoxid direkt zu Lithium und Sauerstoff zersetzt wird. Während der gebildete Sauerstoff das Batteriesystem wieder verlässt, lagert sich das Lithium an der Metallelektrode ab.



Aus kinetischer Sicht läuft der Ladevorgang schneller als die Entladung ab, da keine Intermediatbildung von Lithiumsuperoxid und anschließender Disproportionierung erfolgt. ^[BRU12] Daraus resultiert eine hohe Energiebarriere, die während der OER überwunden werden muss und sorgt für eine hohe Überspannung im Ladeprozess. Somit kann im folgenden Cyclovoltogramm schematisch eine Differenz zwischen Lade- und Entladekurve der sich durch eine Spannungslücke (*voltage gap*) beobachtet werden. ^[BRU12] Die OER-Überspannung ist ein Indikator für die OER-Effizienz und die Absenkung dieses Überpotentials ist Gegenstand der Forschung, mitunter kann durch geeignete Elektrokatalysatoren die Effizienz erhöht werden. ^[KIM14]

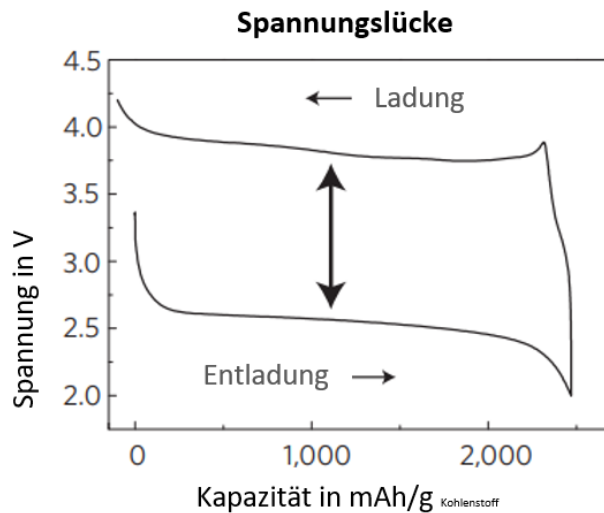


ABBILDUNG 3.4: Spannungslücke zwischen dem Entlade- und Ladeprozess; Abbildung nach ^[BRU12]

Eine andere Erklärung für die große Spannungslücke könnte die Bildung von Singulett-Sauerstoff während des Ladevorgangs sein. Sauerstoff besitzt einen diradikalischen Charakter aufgrund der Besetzung des antibindenden π^* -Molekülorbitals. Gemäß Hundt'scher Regel sind die beiden Valenzelektronen für die Triplett-Variante parallel ausgerichtet. Triplett-Sauerstoff stellt die energetisch stabilste und langlebigste Modifikation dar.

Für die Singulett-Variante ergibt sich ein etwas höheres Energieniveau und eine parallele Anordnung der Spins im antibindenden π^* -Molekülorbital. Die Lebensdauer ist deutlich niedriger und der Singulettzustand des Sauerstoffs deutlich reaktiver.

In einigen Studien ^[SCR11, WAN16] konnte belegt werden, dass während der OER Reaktion geringe Mengen von Singulett-Sauerstoff gebildet werden, während die Sauerstoffspezies, die an der ORR Reaktion beteiligt sind, vorrangig Triplett-Sauerstoffe sind. ^[SCR11] Die Energiebarriere könnte ebenso groß sein, da der Übergang von Singulett zu Triplett gemäß der Hundt'schen Regel spin-verboten ist, nur spontan stattfindet und somit kinetisch gehemmt ist. Wenn die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett Transformation geringer als die der OER Reaktion ist, kann eine Potentialdifferenz aufgebaut werden. Der Potentialunterschied zwischen Singulett und Triplett entspricht mehrere hundert Millivolt und könnte einen großen Beitrag zur Bildung der beobachteten Spannungslücke leisten. ^[BRU12]

3.4 Problematik der LAB- Technologie und aktuelle Forschung

Die Lithium-Luft Technologie weist nach wie vor eine Reihe von Problematiken auf, die viele Forscher seit langem intensiv beschäftigt. Vor allem die geringe „*round-trip-efficiency*“, der massive Kapazitätsverlust nach wenigen Zyklen und viele Degradationsmechanismen im Batteriebetrieb sorgen zunehmend dafür, dass die Technologie aufgrund der Masse an Problemen trotz ihrer hohen theoretischen Energiedichte und ihrem Image als Allheilsbringer aller menschlichen Energieprobleme zunehmend nicht über eine theoretische Konzeptionierung hinausgehen wird. Auch intensive Forschungsanstrengungen brachten nicht die gewünschten Erfolge, so dass bereits proklamiert wurde, dass die Lithium-Luft Batterie wohlmöglich nie über den Forschungsstatus hinausreichen könnte. Seitdem geht das globale Forschungsaufkommen zurück, wird aber nicht komplett eingestellt. In diesem Kapitel soll auf den Stand der Technik, die Probleme und die Lösungsansätze verschiedener Forschungsgruppen eingegangen werden.

3.4.1 Katalysatorforschung

Ein großes Problem beim Betrieb von Lithium-Luft-Batterien ist der geringe Wirkungsgrad. Insbesondere beim Ladevorgang werden hohe Überspannungen beobachtet, die vielerlei Ursachen haben können. Zum einen bildet sich während des Entladeprozesses ein elektrisch isolierendes Reaktionsprodukt, welches die Leitfähigkeit der Elektrode mindert. Um diesen während der Batteriereaktion zunehmenden Widerstand zu überwinden, werden Ladespannungen von über 4 V benötigt, um die Zelle wieder laden zu können. Diese Bedingungen haben weitere negative Auswirkungen auf das Batteriesystem, da sich bei diesem Spannungsniveau sowohl der Elektrolyt als auch die Kohlenstoffelektrode durch Oxidationsprozesse zersetzen können. Diese parasitären Nebenreaktionen altern die Zelle in dem Maße, dass sie bei zunehmender Zyklenzahl massive Kapazitätseinbußen verzeichnet und bereits nach wenigen Zyklen unbrauchbar wird.

Zusätzlich ist die Bildung des Reaktionsproduktes nicht reversibel, das bedeutet, dass nach abgeschlossenem Ladevorgang Lithiumperoxid auf der Oberfläche der GDE verbleibt und dauerhaft Aktivmasse in Form von Lithiumoxiden gebunden wird. Diese Alterungsprozesse sind von immenser Bedeutung und werden neben anderen Problemfeldern dieser Technologie mit als zentrales Forschungsspektrum betrachtet. Schon zu Beginn der Veröffentlichung der Lithium-Luft Technologie Anfang der 2000er Jahre, ging man davon aus, dass die oben geschilderte Problematik sich durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren die Überspannungen verringern, die Zyklenstabilität verbessern und den Wirkungsgrad der LAB steigern lassen können.

Edelmetall-Katalysatoren

Edelmetalle sind allseits bekannt für ihre gute katalytische Aktivität und werden in vielen industriellen Verfahren vielseitig eingesetzt. Auch im Bereich der Brennstoffzellentechnik wurden verschiedene Edelmetalle bereits erfolgreich eingesetzt. ^[SHA12] Untersuchungen zeigten, dass Gold die ORR, und Platin die OER zu katalysieren vermag. ^[SHA12] Durch die einzigartige Elektronenstruktur sind Edelmetalle in der Lage, die Aktivierungsenergie für chemische Prozesse herabzusetzen und somit die jeweilige

Reaktion zu beschleunigen. Da ein Katalysator meist nur für eine spezifische Reaktion eine hohe katalytische Aktivität aufweist, wurden häufig Mischungen verschiedener Katalysatoren, Komposite oder Legierungen aus mehreren Edelmetallen zur Katalyse eingesetzt, wie zum Beispiel eine Pt-Au-Legierung, welcher die Ladeüberspannung besonders bei hohen Entladeströmen absenken konnte. ^[LU11] Allerdings ist die geringe geologische Verfügbarkeit und damit preisintensive Anwendung der Edelmetalle ein wesentlicher Nachteil, um diese Technologie dem breiten technischen Anwendungsfeld zugänglich zu machen.

Übergangsmetalloxid- Katalysatoren

Auch Übergangsmetalloxide konnten ein erhebliches katalytisches Potential gegenüber der OER und ORR zeigen. Viele verschiedene Übergangsmetalloxide wurden hinsichtlich einer möglichen Anwendung in LABs untersucht. Die besten Eigenschaften hierbei zeigte neben Co_3O_4 $\alpha\text{-MnO}_2$. ^[SHA12, ZAH19] Der Einsatz von Co_3O_4 - Nanopartikeln als bifunktionaler LAB-Katalysator ermöglichte Stromdichten von bis zu 160 mA/g und eine bessere Langzeitbeständigkeit als das bis dahin häufig verwendete Pt/C. ^[SUN14] Neben der elektrischen Konfiguration dieser Übergangsmetall-verbindungen scheint auch die Morphologie und Oberflächenstrukturierung der Katalysatorpartikel einen fundamentalen Einfluss auf die Aktivität zu haben. ^[ZAH19] DFT-Kalkulationen zeigten, dass Oberflächendefekte in den verwendeten Cobaltoxidpartikeln zu einer örtlich veränderten elektronischen Delokalisierung führen, welche die Adsorptions- und Aktivierungseigenschaften an der Katalysatoroberfläche verbessern. ^[ZHA18] Zhang et. al. entwickelten einen Prozess, um während der Katalysatorherstellung zusätzliche Defekte zu erzeugen. Durch die Defekte konnten mehr katalytische Zentren mit höherer Leitfähigkeit erzeugt werden. Die *turn-over-frequency*, also die Angabe, wie häufig ein Katalysator eine Reaktion katalysieren kann, konnte um das 10-fache erhöht werden. ^[ZHA18]

Eine weitere Möglichkeit die Aktivität des Katalysators weiter zu steigern, ist die Vergrößerung der Oberfläche. Mit verschiedenen Verfahren wie der ALD (*atomic-layer-deposition*) lassen sich zum Beispiel Nanoröhren mit noch größerer Oberfläche erzeugen. So wurde das schon häufig in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte NiCo_2O_4 in Form von Nanodrähten synthetisiert und in LABs eingesetzt. Stromdichten von bis zu 200 mA/g und eine reversible Kapazität von bis zu 13250 mAh/g konnten erzielt werden. ^[SUN13] Aber auch ein ähnlich strukturiertes Material wie MnCo_2O_4 wurde sowohl in Form von auf Graphit- imprägnierten Nanopartikel ^[WAN12b] als auch in Form eines multiporösen Materials ^[MA13] als bifunktionaler Katalysator eingesetzt. Durch die Herstellung eines multiporösen MnCo_2O_4 - Materials konnte die aktive Oberfläche noch weiter gesteigert werden und erstmals ein edelmetallfreier Katalysator mit höherer Aktivität als Pt/C synthetisiert werden. ^[WAN12b] Stromdichten von bis zu 250 mA/g über mehr als 50 Zyklen bei gleichbleibend erniedrigter Überspannung konnten erzielt werden. ^[MA13]

Katalysatoren mit Perowskit-/Spinellstruktur

Eine bessere Alternative in der Übergangsmetalloxidklasse im Vergleich zu den Edelmetallen könnte die Verwendung von Katalysatormaterialien mit Perowskit- oder Spinellstruktur darstellen. Hierbei bedient man sich Materialien der Zusammensetzung AB_2O_4 (Spinell) oder ABO_3 (Perowskit).

Perowskit- Katalysatoren

Aufgrund besserer Umweltverträglichkeit, hoher Leitfähigkeit, einzigartiger 3d-Elektronenstruktur und einer ähnlich hohen katalytischen Aktivität wie zum Beispiel IrO_2 oder Pt/C gelten Perowskit Katalysatoren als attraktive Katalysatorklasse für die OER/ORR. ^[ZHO13] Viele dieser Systeme wurden für Brennstoffzellentechnologien entwickelt, da Wasserstoffperoxid und Lithiumperoxid chemisch ähnliche Verbindungen sind, testete man Perowskite auch für den Einsatz in LABs.

Eine LAB mit einer auf CaMnO_3 -basierten Elektrode zeigte während der Zyklisierung mit einer Stromdichte von 50 mA/g eine niedrigere Spannungslücke von 620 mV auf. ^[HAN14] Perowskit-Katalysatoren weisen komplizierte Strukturdefekte auf, schaffen somit mehr katalytische Zentren und weisen daher eine erhöhte Aktivität für die ORR und OER auf. Um das Potential weiter auszuschöpfen, berichten Zhang et. al. über ein Beschichtungsverfahren von $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.6}$ mit Ni_3S_2 . Die Perowskit Struktur schafft die große Oberfläche mit einzigartiger Morphologie und das Ni_3S_2 sorgt für die effiziente OER/ORR Katalyse. ^[ZHA19a] Hierbei konnte das Überpotential auf 680 mV abgesenkt und damit eine Kapazität von 12800 mAh/g bei etwa 120 Zyklen realisiert werden. ^[ZHA19a] Ein großer Vorteil der Perowskit Materialien ist, dass sich die Atompositionen durch verschiedene Kationen und Anionen austauschen lassen. Dies ermöglicht ein Finetuning und ermöglicht die perfekte Einstellung auf das entsprechende elektrochemische System. So wurde $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) als effizienter Katalysator in aprotischen LABs untersucht. Durch Dotierung mit Eisen und Mangan konnten $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCM) erhalten werden. LSCF stellte sich hierbei als effizienteste Variation heraus, 156-mal konnte eine entsprechende Zelle bei einer Stromdichte von 400 mA/g an Umgebungsluft zyklisiert werden. ^[CHE18]

Spinell- Katalysatoren

Ähnlich den Perowskiten kommen auch Festkörper mit Spinell-Struktur als bifunktionelle Katalysatoren zum Einsatz. Oxospinelle welche Nickel, Cobalt oder Mangan enthalten, wurden schon häufig als potenzielle Katalysatormaterialien für Zink-Luft-Batterien gehandelt. Sie zeigten eine erhöhte Aktivität für die OER und ORR. CoMn_2O_4 ist ein Halbleiter mit guter katalytischer Effektivität und hoher Elektronenleitfähigkeit. Die Zyklisierung einer entsprechenden LAB zeigte im Vergleich zu einer Referenzzelle ohne Katalysator, die 1 V aufwies nur eine Spannungslücke von etwa 300 mV auf. ^[GOO11] Auch CuCo_2O_4 ^[CHU14, Li16a] oder NiCo_2O_4 ^[YAN14] zeigen Performanceverbesserungen, niedrigere Überspannungen und bessere Round-Trip-Effizienzen.

Weiterer Forschungsausblick

Auch wenn, wie in vielen Forschungsarbeiten veröffentlicht, sich die Performance der aprotischen LAB durch neuartige Katalysatormaterialien optimieren lässt, müssen zunächst die grundlegenden physikochemischen Eigenschaften dieses elektrochemischen Systems genauer untersucht werden, um ein gezielteres Katalysatordesign zu ermöglichen, um langfristig eine generelle Performancesteigerung zu erzielen.

Grundsätzlich ist das aprotische LAB-System herausfordernd, da das Entladeprodukt Li_2O_2 ein unlöslicher Feststoff ist, der sich auf der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode abscheidet und elektrisch isolierend ist. ^[ZAH19] Dadurch wird die Leitfähigkeit der Elektrode vermindert und katalytische Zentren, die in der Lage wären im Ladevorgang das Lithiumperoxid wieder zu zersetzen, werden überdeckt und somit deaktiviert.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das OER Potential für amorphes Li_2O_2 mit 4,65 V sehr viel höher liegt, als elektrochemisch abgeschiedenes Li_2O_2 mit 3,2- 4,5 V. ^[SHA12] Es wird vermutet, dass dies auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffoberfläche und Lithiumperoxid zurückzuführen ist. Auch die Nukleationsgröße der abgeschiedenen Peroxidpartikel hat einen bedeutenden Einfluss auf die Zyklenlebensdauer – kleinere Agglomerate können sehr viel schneller aufgelöst werden als große Kristallite oder durchgängige Oxidfilme, ^[SHA12] analog zur Sulfatkristallbildung in Bleiakkumulatoren. Durch die Vergrößerung der Katalysatoroberflächen, die synthetisch durch die Schaffung von Nanodrähten oder das Einbringen von mehr Defekten in die Kristallstruktur realisiert werden kann, ist es vor allem die Elektrodenbeschaffenheit, die ausschlaggebend für die Morphologie des Entladeproduktes ist. Durch die Schaffung einer hochporösen GDE-Oberfläche, kann auf der einen Seite die Sauerstoffdiffusion durch das Elektrodenmaterial optimiert und somit die katalytische Aktivität voll ausgeschöpft werden, auf der anderen Seite bietet eine Hohlraumstruktur auch genügend Platz für die Ablagerung der Oxidprodukte. ^[ZAH 19]

Das Verhältnis zwischen Kohlenstoffanteil und Porosität muss ebenso berücksichtigt werden. Ein höherer Kohlenstoffanteil verringert die Porosität, die verminderte Porosität, hemmt die Reaktionskinetik und somit auch die spezifische Entladekapazität. ^[ZAH19] Das Einstellen der Porosität ist ebenso essenziell wie das Katalysatordesign und wird gesondert in einem anderen Kapitel betrachtet.

Zur perfekten Katalysatoreinstellung bedarf es zuerst eines stabilen Systems ohne unerwartete Degradationsmechanismen, wie zum Beispiel der Elektrolytzersetzung. Zudem sollte es gelingen unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken und dafür zu sorgen, dass neben dem Lithiumperoxid keine weiteren Nebenprodukte, wie zum Beispiel Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat durch den Eintrag von CO_2 und H_2O in die Zelle, auf der GDE gebildet werden, da nur Li_2O_2 reversibel in die Edukte zersetzt werden kann.

Eine weitere Optimierung könnte dadurch erzielt werden, dass ein Elektrokatalysator verwendet wird, der die ORR- bzw. OER Reaktion katalysiert und nur auf den Defektstellen des Festkörpers aufgetragen wird, um das Kosten-Nutzen-Verhältnis weiter zu steigern.

Viele Erkenntnisse der Katalysatorforschung sollten allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da viele Forschungsarbeiten zu einem Zeitpunkt durchgeführt wurden, in denen Carbonat-haltige Lösungsmittel in LABs eingesetzt wurden. ^[SHA12] Da es sich bei der Verwendung dieses Elektrolyttypen nicht um ein stabiles Batteriesystem handelt, könnte es sein, dass Erkenntnisse und Trends bei der Verwendung anderer Elektrolyten hinfällig sind. Hierzu wird genauer im Kapitel Elektrolyte eingegangen.

Nur das Zusammenspiel vieler Forschungsbereiche und das Einbeziehen vieler Erkenntnisse, zum Beispiel aus der Brennstoffzellentechnologie, können diese Technologie zur kommerziellen Reife verhelfen, da das Reaktionsverhalten von H_2O_2 und Li_2O_2 ähnlichen Gegebenheiten unterworfen sein

dürfte. ^[SHA12] Aber auch das „Abkupfern“ aus der Natur könnte ein wichtiger Schritt sein, da Biokatalysatoren hocheffizient biochemische Prozesse beschleunigen können. ^[CHE12a]

Zudem ist dieses System herausfordernd, da es sich stetig verändert und schwierig ist für jeden Zustand die optimalen Material- und Betriebsparameter zu finden und einzustellen. Nur wenn das Zusammenwirken von Kathodenstruktur und katalytischer Aktivität optimiert werden kann, können die benötigten hohen Stromdichten erzielt werden, die es braucht, um den Lithium-Ionen-Akkumulator vollends durch Lithium-Luft-Akkumulatoren zu ersetzen.

3.4.2 Elektrolytforschung

Die Hauptanforderungen an den Elektrolyten sind eine hohe Leitfähigkeit für Lithiumionen, hohe Sauerstofflöslichkeit und eine optimale Viskosität, um den Kontakt zwischen Gasdiffusionselektrode und Lithiummetallanode zu garantieren. Das verwendete aprotische Lösungsmittel sollte gleichzeitig aber nicht zu volatil sein, damit die Batterie im fortlaufenden Betrieb oder bei erhöhten Temperaturen nicht austrocknet. Zusätzlich ist in der Literatur oftmals von Anodenkompatiblen Elektrolyten die Rede, die mit dem metallischen Lithium eine stabile *Solid Electrolyte Interface* (SEI), eine Schicht aus zersetztem Elektrolyten und Lithium, die nur für Lithiumionen durchlässig ist und die metallische Anode vor Degradation schützt, bildet. Besonders an den Elektrolyten in LABs werden hohe Erwartungen gestellt, da er neben den oben genannten Eigenschaften auch eine Beständigkeit im stark oxidativen Milieu aufweisen sollte, um eine gute Zyklenstabilität zu ermöglichen.

Im aprotischen LAB-Typen kommen Elektrolyten zum Einsatz, welche aus einem organischen Lösungsmittel und einem Leitsalz bestehen. Im Betrieb stellte sich schnell heraus, dass viele Elektrolyte sich im Betrieb der Batterie zersetzen. Die Hauptursache für die Zersetzung der aprotischen Lösungsmittel wird dem Superoxidradikalanion $O_2^{\cdot-}$ zugeschrieben, da es sich sowohl um ein sehr starkes Nucleophil handelt, es als starke Base Protonen abstrahieren und durch seinen radikalischen Charakter homolytische Bindungsbrüche einleiten kann. ^[SCR11] Diese Zersetzungsprozesse stellen ein Kernproblem der LAB-Forschung dar und werden für die schlechte Zyklierbarkeit und den massiven Kapazitätsverlust nach nur wenigen Zyklen verantwortlich gemacht. Auf der Suche nach einem stabilen Elektrolyten wurden folgende Eigenschaften als Kernanforderungen definiert. Hohe Dielektrizitätskonstante, hohe Löslichkeit für das Leitsalz, geringe Viskosität, hohe Beständigkeit gegenüber Abbauprodukten und Sauerstoffradikalen und den daraus resultierenden Neben- und Abbauprodukten, geringer Dampfdruck, geringe Toxizität und ökonomische Aspekte wie Preis und Verfügbarkeit. ^[LIU15]

Deshalb wurden unterschiedlichste Elektrolyte sowohl in Laborexperimenten als auch in theoretischen Kalkulationen auf ihre Stabilität getestet. Dieses Kapitel soll einen Einblick in die chemische Struktur verschiedener Elektrolytlösungsmittel, ihre Reaktivität und Beständigkeit geben, um deren Vor- und Nachteile aufzeigen und einen Forschungsausblick zu ermöglichen.

Aprotische Elektrolyte - Carbonate

Die ersten aprotischen Lithium-Luft-Akkumulatoren verwendeten Carbonat-haltige Elektrolyte, da sie bereits in Lithium-Ionen-Batterien verwendet wurden und eine gute Performance zeigen konnten. Ein großer Vorteil von Alkylcarbonaten als Lösungsmittel sind hohe Siedepunkte und eine hohe Ionenleitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass Carbonate während der Entladung in oxidativem Milieu durch Sauerstoffradikale irreversibel zersetzt werden können. [LIU15]

Die folgende Abbildung 3.5 zeigt den Zersetzungsmechanismus am Beispiel von Diethylcarbonat (DEC) aus dem eine Vielzahl an Zersetzungsprodukten resultieren können. Das hochreaktive Superoxidradikalanion kann nucleophil am O-Alkylkohlenstoff angreifen und eine Reihe weiterer Zersetzungsmechanismen einleiten, die zur vollständigen Zersetzung des aprotischen Lösungsmittels sorgen. [BRY11]

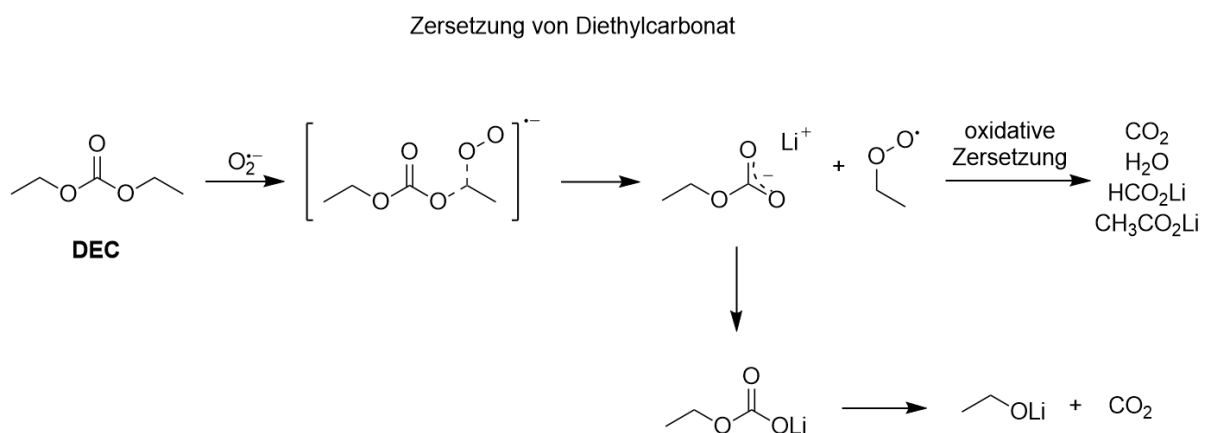


ABBILDUNG 3.5: Zersetzungsmechanismus von Alkylcarbonat-haltigen Elektrolyten; Abbildung nach [FRE11]

Als Hauptzersetzungsprodukte werden neben Lithiumcarbonat verschiedene Lithiumalkylcarbonate, Wasser und CO_2 gebildet. Letztere führen wiederum zu separaten Zersetzungsprozessen wie der Bildung von LiOH oder Li_2CO_3 die aufgrund ihrer chemischen Reaktivität der Zellperformance nachhaltig verschlechtern. Somit müssen Carbonate für den Einsatz in LABS als ungeeignet eingestuft werden. Bereits 2010 stellten Mizuno et al. fest, dass LABs, die Carbonate als Lösungsmittel verwenden, primär Li_2CO_3 als Hauptentladeprodukt gebildet wird und die favorisierte Bildung von Li_2O_2 gar nicht zustande kommt. [MIZ10]

Aprotische Elektrolyte - Ether

Aufgrund des Fehlens elektronenziehender Gruppen in ihrer Molekularstruktur rückten Ether wie Dimethylether (DME) oder Triethylenglycoldimethylether (TEGDME) in den Fokus geeigneter Elektrolytklassen. Da sie keine Carbonylfunktion aufweisen, sind sie nucleophil sehr schwer anzugreifen, was sie zeitweise als interessante Alternative zu Carbonaten machte. Bei den ersten Zyklentests konnte die Bildung von Lithiumperoxid beobachtet werden. Allerdings sinkt die Li_2O_2 -Fraktion von Zyklus zu Zyklus und ab dem 5. Zyklus konnte kein Li_2O_2 mehr detektiert werden. [LIU15] Dieser Vorgang wurde auch durch Gasanalytik bestätigt, dass mit zunehmender Zyklenzahl mehr und mehr CO_2 detektiert wurde, im Idealfall sollte die OER eine reine Sauerstofffraktion liefern. [MCC11]

Weitere Tests ergaben, dass Ether besonders anfällig für Autooxidationen sind. Dabei wird durch die radikalische Natur des Superoxidradikalanions das α -Proton durch einen homolytischen Bindungsbruch abstrahiert. Die neu gebildeten Radikale können anschließend zufällig mit anderen Radikalen rekombinieren, neue Peroxide bilden, für Veresterungen oder Polymerisationen führen.

[YA016] Die folgende Abbildung 3.6 illustriert den Zersetzungsmechanismus von Ether-haltigen Elektrolyten.

Ether sind in der organischen Synthese ein Standardlösungsmittel und haben neben ihrer großen Verfügbarkeit und geringen Kosten viele weitere nützliche Eigenschaften wie eine geringe Volatilität, höhere Oxidationsbeständigkeit und eine Kompatibilität mit metallischem Lithium, was zu einer stabilen SEI-Bildung führt. Allerdings sind Ether nicht langzeitstabil und somit nicht für die Anwendung in LABs geeignet. Um die Elektrolyten zu stabilisieren, können die reaktiven Zentren, die besonders anfällig für die jeweiligen Zersetzungsprozesse sind, sterisch abgeschirmt werden, wie zum Beispiel bei der Methylierung der α -Protonen in autooxidationsanfälligen Ethern. Hierfür werden innerhalb der

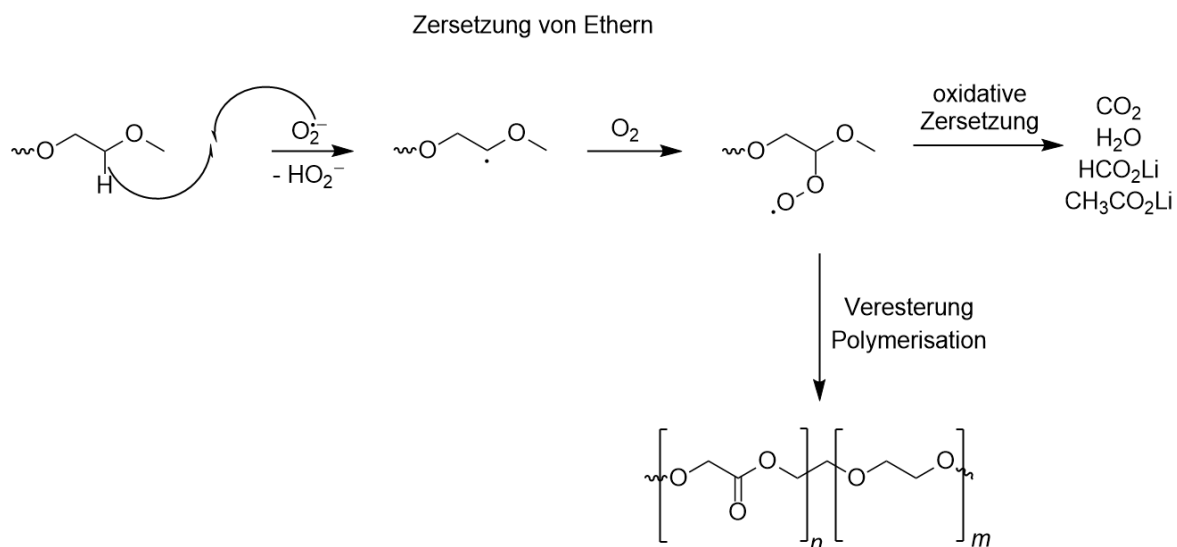


ABBILDUNG 3.6: Zersetzungsmechanismus von Ether-haltigen Batterieelektrolyten; Abbildung nach [BRU11a]

Lösungsmittelklasse die Aktivierungsenergien berechnet, die durch die Interaktion mit dem Superoxidradikalanion zum C-H-Bindungsbruch führen, um eine Aussage über die Autooxidationsbeständigkeit zu treffen. Diese Rechnungen können helfen besonders anfällige Zentren zu identifizieren und zu schützen, um langlebigere LABs zu realisieren. [BRY12]

Aprotische Elektrolyte - DMSO

Nach Carbonaten und Ethern stand DMSO lange im Fokus geeigneter Elektrolytlösungsmittel, da es gegenüber nucleophilen Angriffen und Autooxidationen eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweist. Die geringe Volatilität, Viskosität, hohe Sauerstofflöslichkeit und hohe Leitfähigkeit für Lithiumionen wird einzig und allein dadurch konterkariert, dass DMSO mit metallischem Lithium reagiert, keine stabile SEI gebildet werden kann und dadurch eine geringere Lebensdauer der LAB zur Folge hat. ^[LIU15, EIN14] Eine XRD-gestützte Analyse konnte zeigen, dass bei LABs, welche DMSO als Elektrolyten verwenden, bei zunehmender Entladung die vermehrte Bildung von LiOH in Gegenwart von Li₂O₂ beobachtet werden konnte. Mechanistische Studien konnten zeigen, dass das Lithiumperoxid mit dem DMSO unter der Bildung von DMSO₂ zu LiOH abreagiert. ^[SHA14] Die folgende Abbildung 3.7 zeigt den vermuteten Zersetzungsmechanismus von DMSO. Die reduzierten Sauerstoffspezies sind im aprotischen Milieu stark basisch und können besonders gut die in α-Positionen befindlichen Protonen abstrahieren. Der elektronenziehende Effekt der Sulfonfunktion erhöht zusätzlich die Acidität und fördert die Deprotonierung. ^[YAO16] Somit eignet sich auch DMSO nicht für die Verwendung in LABs.

Zersetzung von DMSO

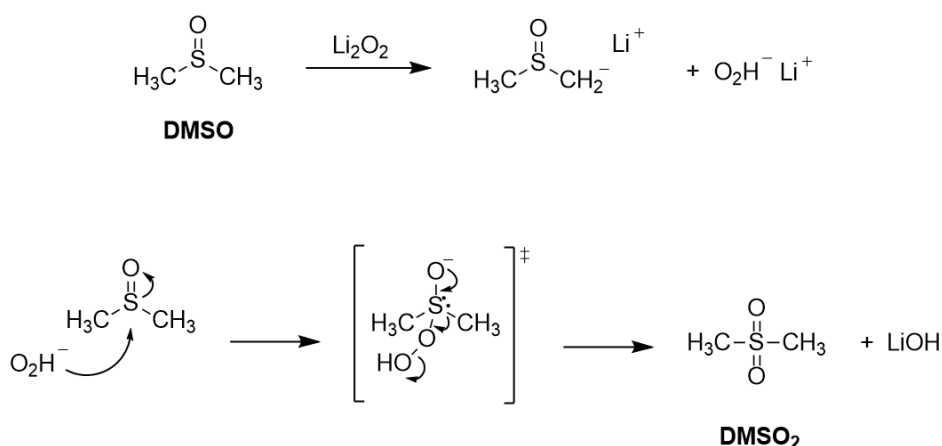


ABBILDUNG 3.7: Zersetzungsmechanismus von Dimethylsulfoxid ^[SHA13]

Aprotische Elektrolyte - DMA

Dimethylacetamid (DMA) ist als polares aprotisches Lösungsmittel besonders in stark oxidativem Milieu beständig und kommt somit auch als LAB-Elektrolyt in Betracht. ^[EIN14] Auch computergestützte Kalkulationen, in denen die freie Reaktionsenthalpie für den erforderlichen C-H Bindungsbruch berechnet wurde, zeigten, dass Amide eine hohe Oxidationsstabilität gegenüber O₂-Radikalanionen aufweisen. ^[BRY13] Die hohe Oxidationsbeständigkeit wird ähnlich wie beim DMSO durch die hohe Reaktionsfreudigkeit gegenüber metallischem Lithium konterkariert. Diese Problematik lässt sich lösen, indem durch die Zugabe von LiNO₃ als Additiv die Lösungsmitteldegradation aufgehalten werden kann, da die Zugabe dieses Additivs für die Bildung einer beständigen SEI führen kann. Auch bei unterstützenden Gasanalysen konnte einzig und allein die Bildung von O₂ während des Ladevorgangs beobachtet werden. ^[WAL13] Die Elektrolytstabilität ermöglicht eine hohe Zyklenzahl, bei einer

Stromdichte von 0,1 mA/cm² konnte eine LAB mit verwendetem 1M LiNO₃/DMA Elektrolyt 80-mal zyklisiert werden. ^[WAL13] Die hohe Oxidationsbeständigkeit ist auf den inerten Kern der Molekülstruktur zurückzuführen. Abbildung 3.8 illustriert einen möglichen Mechanismus wie Dimethylacetamid oxidativ zersetzt werden kann.

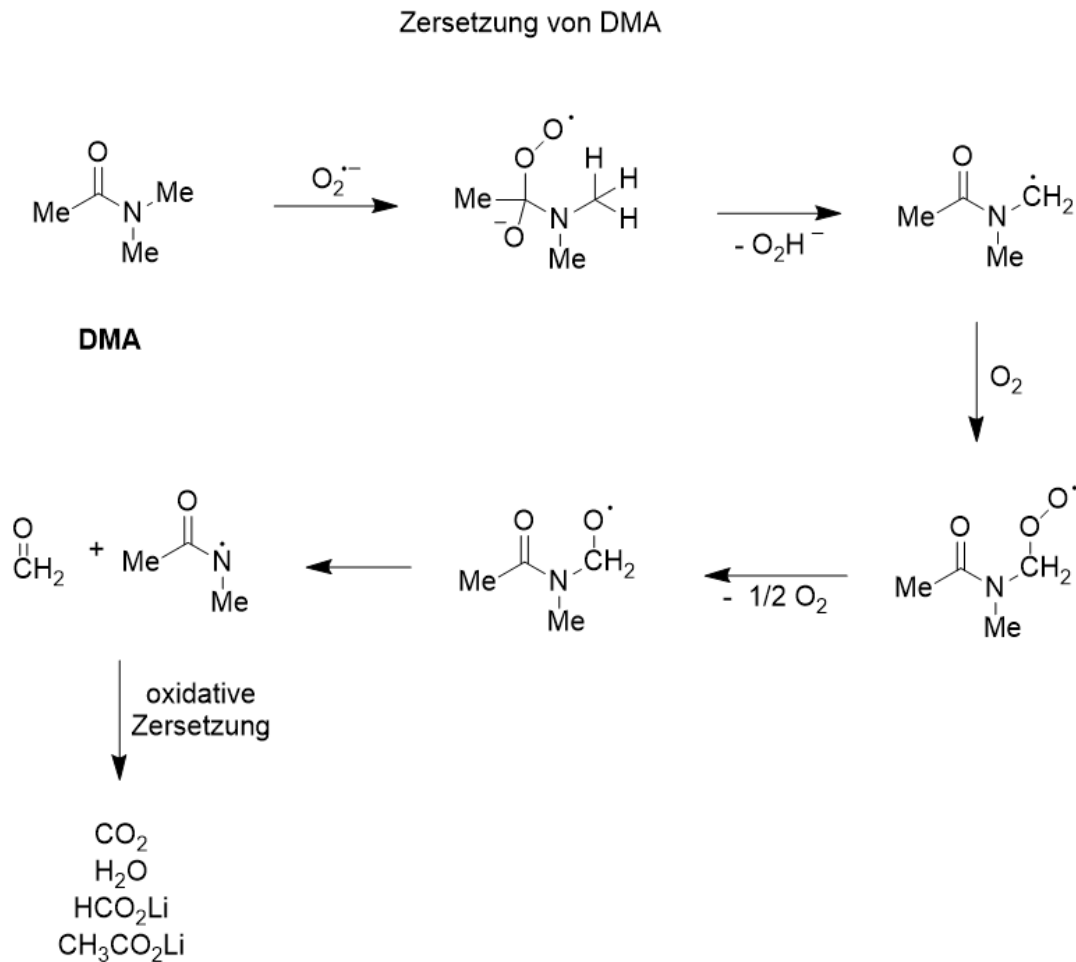


ABBILDUNG 3.8: Zersetzungsmechanismus von Dimethylformamid; Abbildung nach ^[KWA20]

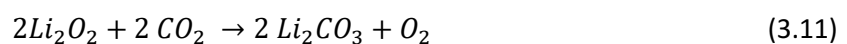
Elektrolytmischungen

Viele der bisher verwendeten Elektrolyte haben nachweislich Vor- und Nachteile, so weisen einige Verbindungen eine schlechte Löslichkeit für Lithiumleitsalze auf, während andere eine hohe Oxidationsbeständigkeit gegenüber den reduzierten Sauerstoffspezies zeigen, doch gleichzeitig mit dem anodischen Lithium abreagieren. Somit liegt die Vermutung nahe positive Synergieeffekte durch das Mischen mehrerer Lösungsmittelklassen miteinander zu erzielen. ^[EIN14] So konnten Wang et. al. zeigen, dass die Mischung von DMA und Sulfolan in verschiedenen Verhältnissen einen geeigneten oxidationsstabilen Elektrolyten ergeben. LABs, die den neuen “*engineered electrolyte*” verwendeten, zeigten im Vergleich zu DMSO eine höhere Batteriekapazität und konnten die gesteigerte Performance über 200 Zyklen beibehalten. ^[WAN17] Ein Vorteil dieser Elektrolytmischung ist, dass die Viskosität perfekt eingestellt werden kann. Ein höherer Anteil von DMA weist eine niedrigere, ein höherer Anteil von Sulfolan hingegen, eine höhere Viskosität auf. ^[WAN17]

Bildung von Lithiumcarbonat

Viele Literaturstellen berichten von der Bildung eines elektrisch isolierenden Films auf der GDE-Oberfläche, der den Innenwiderstand beim Ladevorgang erhöht und daher die großen Überspannungen erfordert, um das Entladeprodukt Li_2O_2 wieder zu zersetzen. Die beobachtete Spannungslücke (Abbildung 6) wird hauptsächlich hierauf zurückgeführt.

Peng et. al. gehen davon aus, dass nicht nur das Entladeprodukt Li_2O_2 , sondern auch das Nebenprodukt Li_2CO_3 für einen Großteil dieser Überspannungsdifferenz verantwortlich ist. ^[PEN18] Wie bei der Verwendung von Carbonat-haltigen Lösungsmitteln bevorzugten Bildung von Li_2CO_3 anstelle von Li_2O_2 vermuten die Forschenden, dass die Bildung von Li_2CO_3 eine der Hauptursachen für die schlechte Effizienz der LAB verantwortlich ist. Denn in jedem bisher verwendeten Elektrolyten mit aprotischem Lösungsmittel bildet sich, wenn auch in unterschiedlichen Masseanteilen, zuverlässig Lithiumcarbonat. ^[PEN18] Selbst in vielversprechenden Lösungsmitteln wie TEGDME oder DMA wird die Bildung beobachtet. Dabei ist es nicht nur der Elektrolyt, der sich oxidativ zersetzt und als Quelle des isolierenden Nebenproduktes angesehen werden kann. Auch die kohlenstoffbasierte Gasdiffusionselektrode scheint in dem oxidativen Milieu nicht komplett inert zu sein und sich bei den hohen Überspannungen von etwa 4,5 V oxidativ zu zersetzen, da auch die Bildung von Lithiumcarbonat aus Sauerstoff und Kohlenstoff thermodynamisch begünstigt ist. ^[PEN18] Eine weitere Eingangspforte für das störende Nebenprodukt ist das in der Umgebungsluft vorhandene CO_2 , welches in die Zelle diffundiert und dort gemäß den folgenden Gleichungen (3.10) und (3.11) entweder mit dem Luftsauerstoff (22) oder dem auf der GDE abgeschiedenen Li_2O_2 (23) zu Li_2CO_3 abreagiert. ^[PEN18] An dieser Stelle wird deutlich, dass nicht nur die Wahl und Weiterentwicklung des Elektrolyten, sondern auch die Zellkonstruktion unter Verwendung von semipermeablen Membranen eine Kernaufgabe darstellt, um die Lebensdauer von LABs zu steigern.



Ionische Flüssigkeiten

Da aprotische Elektrolyten über unterschiedliche Mechanismen zersetzt werden können und nicht die gewünschten Anforderungen an einen stabilen und langlebigen Elektrolyten erfüllen können, rücken seit einigen Jahren immer weiter ionische Flüssigkeiten in den Fokus der Forschungsaktivitäten. Vor allem auf Pyrrolidinium- oder Piperidinium-Kationen basierende ionische Flüssigkeiten qualifizieren sich aufgrund der hohen Radikalstabilität in LABs. ^[XIN19] Des Weiteren, verhindern sie durch ihre Hydrophobie ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Zelle und ein vernachlässigbarer Dampfdruck sorgt dafür, dass die Zelle im fortlaufenden Betrieb nicht mehr austrocknen kann. ^[LIU15]

Viele verschiedene Polymere wie zum Beispiel Polyethylenoxid (PEO), Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyvinylacrylat (PMMA) wurden mit verschiedenen Lithium-haltigen Leitsalzen wie LiTFSI oder LiPF_6 kombiniert, um die hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften mit der höheren Sicherheit der Polymerelektrolyte zu kombinieren. ^[BAI17]

Allerdings haben ionische Flüssigkeiten eine geringere Sauerstofflöslichkeit und weisen geringere Diffusionskonstanten auf, was derzeit die Entladekapazität immer noch begrenzt. ^[LIU15] Einzeln betrachtet, erscheinen die aprotischen Lösungsmittelklassen ungeeignet für den Einsatz in LAB's zu sein, doch eine Kombination aus einem Ether und einer ionischen Flüssigkeit konnte eine dreifache Performancesteigerung bewirken. ^[CHO13, CEC12]

Neuartige Batterieelektrolyte auf der Basis ionischer Flüssigkeiten basieren meist auf einem fluorierten Polymer in Kombination mit einem Lithium-haltigen Leitsalz. Das Polymer Polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen (PVdF-HFP), welches bereits in Lithium-Ionen-Batterien mit eingesetzt wird, könnte aufgrund seiner positiven Eigenschaften wie zum Beispiel, geringe Entflammbarkeit, hohe Leitfähigkeit, hohe thermische und elektrochemische Stabilität, auch für Lithium-Luft-Akkumulatoren geeignet sein. In Kombination mit der ionischen Flüssigkeit EMITFSI, können Ionenkanäle im Material gebildet werden, welche die elektrochemischen Eigenschaften weiter verbessern. ^[BAI17]

So konnte gezeigt werden, dass die Kombination von (PVdF-HFP) mit Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI) und 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (EMITFSI) in verschiedenen Mischungsverhältnissen als geeigneter Elektrolyt für quasi-Festkörper LABs darstellt. Dieser Elektrolyt verbindet die Vorzüge von sowohl festen (mechanische und thermische Stabilität) als auch vom flüssigen Aggregatzustand (besserer Kontakt und höheres Diffusionsvermögen). Durch das Einstellen des Massenverhältnisses zwischen den Komponenten lässt sich die Kristallinität der Polymermatrix und somit die Ausprägung vieler homogener vernetzter Poren erzeugen, die die Leitfähigkeit für Lithiumionen verbessern. Der auf ionischen Flüssigkeiten basierende Polymerelektrolyt zeigt eine gute Kompatibilität mit der Lithiumanode und weist eine gute Zyklenstabilität auf, die Überspannungen konnten vermindert und die Zellkapazitäten optimiert werden. ^[BAI17]

Synergieeffekte

Neben der Optimierung einer Zellkomponente wie zum Beispiel des Elektrolyten, lassen sich Performance und Leistungssteigerung vor allem durch Synergieeffekte ausnutzen. Hierbei kommen alle positiven Leistungsparameter zum Tragen. Dies erfordert auf der einen Seite eine immense Feineinstellung des Batteriesystems, allerdings lässt sich somit ein riesiges Optimierungspotential ausschöpfen.

Die Forschergruppe um Asadi et. al. berichtete über ein LAB System, welches bei der Entladung von etwa 500 mAh eine deutlich höhere Zyklenlebensdauer von bis zu 700 Zyklen erreichen konnte. ^[ASA18] Die Zelle bestand aus einer mit Li_2CO_3 -geschützten Anode, einer Kathode aus Molybdändisulfid-Nanoflakes (MoS_2) und einer Elektrolytmischung, die aus einer ionischen Flüssigkeit und DMSO zusammengesetzt war. Zuvor wurde der größtmögliche Synergieeffekt zwischen den einzelnen Batteriekomponenten unter Ausschluss bekannter Störfaktoren berechnet. Auf diese Weise können Systeme designt werden, um noch höhere Leistungsdichten zu realisieren.

Xing et. al. konnten unter Verwendung von Pt_3Co Nanodrähten als Kathodenmaterial und eines auf einer SiO_2 -basierenden ionischen Flüssigkeit bestehenden Elektrolyten, ein LAB System realisieren, welches bei einer Entladung von 500 mAh bis zu 300 Zyklen an Umgebungsluft überstehen konnte. ^[XIN19] Durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit konnte das Problem der Elektrolytzersetzung

komplett umgangen werden. Ein weiterer Vorteil ist die hydrophobe Eigenschaft des Elektrolyten, welcher dafür sorgt, dass keine Luftfeuchtigkeit in die Zelle diffundiert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass selbst bei Temperaturen zwischen 60°C und 80°C der Elektrolyt eine gute thermische Beständigkeit bei einer deutlich geringeren Zyklenanzahl aufweisen konnte. ^[XIN19] Die hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten zeigt, dass die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in LABs zu stabileren Systemen führen kann.

Festkörper/Quasi-Festkörper- Elektrolyte

Neben der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in LAB-Systemen wurden auch einige Fortschritte in der Erforschung neuartiger Feststoffelektrolyte erzielt. Diese Materialien sind leicht, haben eine hohe chemische und thermische Beständigkeit und verhindern die Bildung von Lithiumdendriten, was eine Schwachstelle in der Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial bedeutet. Dadurch werden die Zellen langlebiger und sicherer und können sehr dünn mit verschiedenen Beschichtungsverfahren auf die Batteriekomponenten aufgetragen werden, was auch einen produktionstechnischen Vorteil darstellt. Lithiumionen-leitende anorganische Keramiken und organische Polymere (in Form von Quasi-Feststoffen) kommen für diese Anwendung in Betracht.

Ein großer Vorteil von keramischen Materialien als Feststoffelektrolyt ist die Membranwirkung, die unerwünschte Komponenten wie Wasser oder CO₂ nicht in die Zelle hineindiffundieren lässt und gleichzeitig eine Austrocknung verhindert werden kann. ^[EIN14] Die hohe thermische Stabilität der Materialien macht auch Hochtemperaturanwendungen möglich. Allerdings weisen diese Feststoffe eine nur sehr schlechte Leitfähigkeit auf, die zum Beispiel durch Dotierung mit LiO₂ oder BN verbessert werden kann. Dadurch soll der Innenwiderstand gesenkt und die elektrochemische Kompatibilität mit der Metallanode gesteigert werden. ^[KUM09, KUM10]

Ein weiteres Problem ist der Kontaktwiderstand zwischen dem Feststoffelektrolyt und den Aktivmassen, der zu großen Leistungseinbußen führt. Da der Feststoffelektrolyt starr ist, können schon bei kleinsten Strukturveränderungen in den Aktivmassen aufgrund von zum Beispiel mechanischem Stress oder Elektrodenalterung Störstellen entstehen, die die gesamte Leistungsperformance verschlechtern. ^[THO20]

Die Verwendung einer Feststoff-Polymermatrix stellt aufgrund der Flexibilität einen besseren Kontakt zu den Aktivmassen her, aber hier ist die Langzeitstabilität fraglich. ^[EIN14] Auch hier kann die Leitfähigkeit durch Zugabe verschiedenster Additive wie zum Beispiel TiO₂, Al₂O₃ in dem Material verteilt werden. Die Realisierung lokaler elektrischer Felder innerhalb des Materials, um die Lithiumdiffusion zu beschleunigen, ist Gegenstand der Forschung. ^[LIU15]

Eine zentrale Herausforderung bleibt die Steigerung der Ionenleitfähigkeit. Aktuelle Forschungsvorhaben beschäftigen sich weiterhin mit der Steigerung der thermischen und chemischen Stabilität von Quasi-Feststoffelektrolyten. ^[XIN19] Einer dieser Komposit-Polymerelektrolyte stellt Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) dar, welcher in einer Polyethylenoxidmatrix eingebunden ist und gute thermische und elektrochemische Eigenschaften aufweist. ^[THO20] LLZO hat aufgrund seiner sowohl mechanischen als auch oxidativen Beständigkeit ein breites elektrochemisches Anwendungsfenster und eignet sich vor allem in LABs, um im radikalischen Superoxid-Milieu dauerhaft Stand zu halten. Derzeitige Forschungsarbeiten konzentrieren sich hierbei darauf, die Stabilität weiter zu erhöhen, den

Kontaktwiderstand und die kinetischen Parameter der OER/ORR Reaktion zu optimieren und multifunktionale Katalysatormaterialien für die reversible Zersetzung von Li_2O_2 , LiOH und Li_2CO_3 in der Festkörperstruktur zu verankern. Vor allem die Materialverteilung im Festkörperelektrolyten muss weiter optimiert werden, um die Lithiumleitfähigkeit und die elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern. ^[SHU18]

Fazit Elektrolyte

Das bei der ORR-Reaktion freigesetzte Radikalanion $\text{O}_2^{\cdot -}$ kann auf verschiedene Art und Weise mit den Elektrolytmolekülen wechselwirken und es sind bis heute 5 Wege der Elektrolytzersetzung bekannt. Dazu gehören a) nucleophile Angriffe, b) Autooxidation, c) Säure-Base-Reaktionen, d) Protonenvermittelte Reaktionen und e) Reduktionen durch metallisches Lithium. ^[YAO16]

Die Elektrolytklassen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber den „*radical oxygen species* (ROS)“ und ihrer Kompatibilität gegenüber der Metallanode. DMSO und Amide bilden keine stabile SEI-Schicht und zersetzen sich daher durch den Kontakt zur Anode. Dieses Problem könnte man umgehen, indem Festkörperelektrolyte auf die Lithiumanode gewachsen werden könnten, um als künstliche SEI zu fungieren.

Auch die Zersetzungsprodukte stellen ein Problem dar. Während Li_2O_2 oder Li_2CO_3 elektrisch isolierend wirken, verursachen andere wie in situ gebildetes Wasser oder Kohlenstoffdioxid eine neue Zersetzungskaskade. Daher reicht es nicht nur semipermeable Membranen in das Zelldesign zu integrieren. Auch intern muss die Bildung dieser Spezies vermieden werden.

Computer-gestützte Simulationen werden genutzt, um möglichst stabile Elektrolyte zu finden oder funktionelle Gruppen zu identifizieren, welche besonders reaktiv gegen über den ROS sind. Durch Modifikationen am Kohlenstoffgerüst, wie zum Beispiel der Methylierung an Ethermolekülen, kann durch sterische Abschirmung der reaktiven Zentren die Stabilität gesteigert werden. Die Substituenten dürfen aber nicht zu voluminös sein, da dies das Diffusionsverhalten der Lithiumionen negativ beeinflussen kann und wiederum für hohe Überspannungen sorgen kann. ^[YAO16] Alternativ können auch neuartige „*engineered electrolytes*“ konzipiert und synthetisiert werden, dies dürfte aber mit einem riesigen Kostenaufwand verbunden sein.

Das Austauschen des aprotischen Elektrolyten durch Festkörperelektrolyte oder Polymerelektrolyte kann *in puncto* Oxidationsbeständigkeit eine deutliche Verbesserung bringen, bedeutet aber ein aufwendigeres Zelldesign. Alternativen zeigen bisher nicht die gewünschte Lithiumionenleitfähigkeit oder Sauerstofflöslichkeit. Diese neuartigen Materialien ermöglichen allerdings die Realisierung sicherer und langlebigerer LABs. Hohe chemische und thermische Stabilität ermöglichen Anwendungen im Hochtemperaturbereich.

Ein weiteres Problem bleibt nach wie vor die Bildung von Lithiumdendriten auf der Anodenseite. Dieses Problem könnte beseitigt werden, wenn man das metallische Lithium durch Lithium-haltige Interkalationsmaterialien, wie sie bei Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, ersetzt was hingegen die gravimetrische Energiedichte der LAB reduzieren würde.

Zuletzt muss immer das Gesamtsystem betrachtet werden, da sich die Einzelkomponenten auch gegenseitig limitieren können. Beispielsweise kann ein Katalysator die Bildung von Lithiumperoxid

optimieren, wenn die Kathodenstruktur aber nicht genügend Oberfläche bietet, verstopfen die Poren und die prognostizierte Leistungssteigerung bleibt aufgrund der großen Ladereaktionsüberspannung aus.

3.4.3 Forschung zu Kathodenmaterialien

Die Kathode in LABs ist aus elektrochemischer Sicht die wichtigste Zellkomponente, da an der Dreiphasengrenze, an der die Kathode bestehend aus Kohlenstoff, Katalysator und Binder, mit den gasförmigen Komponenten der Umgebungsluft und dem flüssigen aprotischen Elektrolyten zusammenkommen. Viele Parameter werden an diesem Hauptreaktionsort wichtig, damit die Batteriereaktion problemlos abläuft und die Batteriezelle ihr ganzes Potential ausschöpfen kann.

In erster Linie muss die Kathodenoberfläche so gut es geht maximiert werden, um auf der einen Seite möglichst viel Sauerstoff zu adsorbieren, der für die ORR-Reaktion nötig ist, gleichzeitig muss aber auch genug Platz vorhanden sein, um die unlöslichen Entladeprodukte wie Li_2O_2 und andere Nebenprodukte zwischenzulagern, ohne die Oberfläche komplett zuzusetzen und die Sauerstoffdiffusion zum Erliegen zu bringen. Zusätzlich müssen in dem porösen Material genug katalytisch aktive Zentren vorhanden sein, um zuverlässig die Bildung und rückstandslose Zersetzung von Lithiumperoxid in die Ausgangsstoffe Lithium und Sauerstoff zu gewährleisten. In diesem Kapitel wird neben dem „*pore clogging*“ auf verschiedene Forschungsvorhaben eingegangen, die die Kathode in vielerlei Hinsicht optimieren sollen, um eine möglichst große Effizienz und Lebensdauer der LAB zu erreichen.

Als Kathodenmaterial wird häufig ein poröser Kohlenstoff verwendet, der aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit, großem Porenvolumen und großer Oberfläche, geringer Produktionskosten und großer Verfügbarkeit besonders geeignet ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Struktur des Kohlenstoffes synthetisch angepasst werden kann, um noch größere Oberflächen zu schaffen und die Kapazität der Batteriezelle weiter zu steigern. Im Anwendungsfeld der Lithium-Luft-Batterien herrscht allerdings ein Reaktionsklima vor, dass den Kohlenstoff auf verschiedenen Ebenen zusetzt.

Zum einen bildet sich während des Entladevorgangs eine Schicht aus oxidischen Entladeprodukten auf der Elektrodenoberfläche, die die Porenstruktur zusetzen. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als „*pore clogging*“. Da die Bildung und Auflösung von Lithiumperoxid nicht komplett reversibel ablaufen, verbleibt ein Teil des Produktes immer auf der GDE. Mit jedem neuen Zyklus wächst die Entladeproduktfraktion immer weiter an, bis die ganze reaktive Oberfläche zugesetzt ist und die Batterie einen Großteil ihrer Kapazität verloren hat.

Dadurch, dass die oxidischen Ablagerungen im Elektrolyten unlöslich und elektrisch nichtleitend sind, entsteht ein hoher Innenwiderstand. Mit zunehmender Zyklenzahl wird die Oxidschicht immer dicker und der hohe Widerstand bleibt bestehen. Um die Batteriezelle wieder aufzuladen zu können, müssen hohe Ladespannungen von bis zu 4 V beim Ladevorgang in Kauf genommen werden, was der Zelle zusätzlich zusetzt. Auf der einen Seite sind die aprotischen Elektrolyten nicht stabil genug, um in diesem elektrochemischen Milieu dauerhaft bestehen zu können. In diesem Spannungsbereich zersetzen sich zunehmend die Elektrolyte und die resultierenden Zersetzungsprodukte stören die Zellchemie nachhaltig. Zum einen steigt der Innenwiderstand, da die Kontaktierung durch den Elektrolyten abnimmt, gleichzeitig können Intermediate stattfindender Zersetzungsmechanismen

neue Nebenreaktionen initiieren, die zu anderen noch stabileren Ablagerungen führen und aktive Reaktionsoberfläche oder Lithiumionen dauerhaft an sich binden und somit die Kapazität absenken.

Die hohen Überspannungen können dazu führen, dass der Kohlenstoff im stark oxidativen Milieu zu CO_2 oxidiert wird. Somit bildet sich nicht nur Lithiumcarbonat, welches die Zellchemie nachhaltig stört, sondern auch die Elektrodenerosion kann zu einer strukturellen Änderung des Zellaufbaus führen, aus dem neue Kontaktwiderstände und Kapazitätsverluste resultieren können. Generell gilt es zu bemerken, dass die Kohlenstoffelektrode ständig unter mechanischem Druck steht, da während des Batteriezklus in den Poren Ablagerungsprodukte eingelagert werden, die die Porenstruktur aufdehnen und dadurch beschädigen können. ^[KWA20]

Somit resultieren mehr oder weniger drei zentrale Forschungsfelder im Bereich der Gasdiffusionselektrode, die Kapazität zu steigern und die Zelle langlebiger zu gestalten:

- durch synthetische Strukturierung die aktive Oberfläche zu erhöhen und so große Poren zu schaffen, dass das Lithiumoxid genug Platz hat, um sich abzuscheiden, ohne die poröse Struktur der GDE zu beschädigen,
- den Kohlenstoff thermisch zu behandeln oder chemisch zu veredeln, dass er nicht mehr oxidativ zersetzt werden kann,
- oder die Realisierung kohlenstofffreier Gasdiffusionselektroden die der elektrochemischen Zersetzung den Nährboden entziehen.

Kommerzielle Materialien wie verschiedene Aktivkohlen oder Ruße wurden häufig aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit und großen Oberfläche in LABs eingesetzt.

Um die Zellen weiter zu verbessern, werden auch funktionelle Kohlenstoffmaterialien verwendet. Dazu zählen zum Beispiel Graphen und mesoporöse Kohlenstoffe, aber auch Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und Kohlenstofffasern (CNF). Diese Materialien eignen sich besonders aufgrund ihrer hohen Oberfläche und einer großen Anzahl an Strukturdefekten, die für die katalytische Wirksamkeit essenziell sind. Daher werden Kohlenstoffruße auch als Katalysator eingesetzt

Graphen

Graphen ist bedeutsam aufgrund seiner großen Oberfläche, hohen Leitfähigkeit und sowohl chemisch als auch thermisch hohen Stabilität. LABs mit Graphenelektroden konnten sowohl hohe Entladekapazitäten als auch eine hohe Gesamteffizienz erreichen. ^[MA15] Diese Eigenschaften werden einer dreidimensionalen Dreiphasengrenze und vielen Diffusionskanälen für Lithium- und Sauerstoffionen zugeschrieben. Mit Entladekapazitäten von bis zu $8705 \text{ mAh/g}_{\text{Kohlenstoff}}$ konnten die kommerziell weitverbreiteten Kohlenstoffe nicht mithalten.

Graphen ist ein Kohlenstoffallotrop mit sp^2 -Hybridisierung, welche durch eine planare Kohlenstoffstruktur mit guten thermischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert wird. Durch

die große Oberfläche können die Lade- und Entladekapazitäten von Batterien erhöht werden. Allerdings gibt es derzeit noch keinen Prozess Graphen kostengünstig herzustellen. Dreidimensional angeordnete Graphenstrukturen können noch mehr aktive Oberflächen zur Verfügung stellen, um die Kapazität zu steigern. Auch funktionalisierte Graphenmaterialien kommen zum Einsatz, in denen der Einbau funktioneller Gruppen die elektronischen Eigenschaften verbessert. Diese Materialien können sich je nach Modifikation auch als metallfreie Katalysatoren eignen. ^[ZAM20]

Dreidimensionale Netzwerke aus Graphen mit bimodalen porösen Strukturen konnten eine Entladekapazität von 15000 mAh/g erzeugen. ^[ME11] Die spezielle Porosität, die aufgrund der tunnelförmigen Struktur resultiert, kann ausreichend Sauerstoff speichern und eine größere Dreiphasengrenze erzeugen, was zu einer Kapazitätssteigerung führen kann. Zudem konnte herausgefunden werden, dass die Li_2O_2 -Partikel einzig und allein auf den Defekten der Struktur gebildet werden konnten. ^[XIE19]

Mesoporöse Kohlenstoffe

Mesoporöse Kohlenstoffe, also Materialien mit einer Porengröße zwischen 2 nm und 50 nm, werden mit Hilfe von Templaten, also strukturfesten Platzhaltern, synthetisiert. So kommen zum Beispiel Siliziumdioxid-Nanopartikel oder verschiedene Tenside zum Einsatz, die nach der Strukturierung wieder komplett entfernt werden können. Der Abdruck des Templates verbleibt in der Kohlenstoffstruktur und führt zu einer Oberflächenvergrößerung. So lassen sich Materialien mit besonders hohen spezifischen Oberflächen, bei gleichzeitig exzellenter elektrischer Leitfähigkeit erzeugen.

Generell wird angenommen, dass ein Kathodenmaterial mit großer Oberfläche essenziell für eine hohe Entladekapazität ist. Die zahlreichen Ecken und Kanten, die durch die Oberflächenvergrößerung erzeugt werden, schaffen genug Raum, damit sich die Entladeprodukte ablagern können. Allerdings hat die Oberfläche allein nicht generell einen positiven Effekt auf die Zellperformance. Es gibt auch einige Performance-limitierende Faktoren, besonders die Porengröße und deren Verteilung im Material. Wenn die Porengröße sehr klein ist, schafft man formal zwar extrem viel Oberfläche, hier wirkt die Porengröße allerdings als Performance-limitierend, da sich kleine Poren schneller zusetzen als große. Somit kann die Performance allein durch das Einstellen der Porengröße nicht optimiert werden. Eher ist es die Kombination aus vielen Faktoren.

So konnten Ma et. al. belegen, dass Mesoporen effektiver als Mikroporen sind. Die Entladekapazität einer mit uniform mesoporöser Strukturierung war 10-mal höher als die einer Elektrode die ausschließlich mikrostrukturiert war. ^[MA13] Makroporöse Nanoschäume konnten eine noch höhere Entladekapazität als die Mesoporen liefern, obwohl diese eine noch geringere spezifische Oberfläche hatten. Die durchschnittliche Porengrößenverteilung hat einen größeren Einfluss auf die Entladekapazität als die reine spezifische Oberfläche oder das Porenvolumen. ^[CHE13] Diese Erkenntnisse sollten in die Konstruktion von Elektrodenmaterialien einfließen. Zhang et. al. konnten nachweisen, dass Poren mit einem Durchmesser von 10-300 nm besser für die Ablagerung von Feststoffen sind als Poren, die kleiner als 10 nm sind. ^[ZHA13d] Lin et. al. fanden heraus, dass Materialien mit 100 nm Porendurchmesser eine bessere Performance als Materialien zeigen, welche etwa 400 nm haben. ^[YU13]

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden mesozellulare Kohlenstoffschäume mit riesigem Porenvolumen hergestellt, welche eine höhere Entladekapazität zeigen konnten, als kommerziell verfügbare Materialien. ^[YAN09]

Zhai et. al. konnten feststellen, dass die Morphologie des Kohlenstoffes auch Einfluss auf die Bildung der Entladeprodukte haben kann. ^[AMI13] Durch aufwändige Kohlenstoffstrukturierung konnten Guo et. al. sowohl die Lithium- als auch die Sauerstoffdiffusion verbessern, was eine verbesserte Ablagerung und Auflösung von Li_2O_2 zur Folge hatte. ^[GUO13] Ideal sollte nach Beendigung des Entladevorgangs maximal die Hälfte aller Poren zugesetzt sein. Es konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen Porenvolumen und Entladekapazität besteht. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass sich manche Mesoporen für die Speicherung von Li_2O_2 gar nicht eignen. ^[DIN14] Die derzeitige Forschung fokussiert sich auf die Performanceverbesserung der LABs, indem Materialien mit hierarchischen Strukturen wie Meso- und Makroporen geschaffen werden. Die optimale Porengröße sollte neben einer guten O_2 -Permeabilität auch die Ablagerung der Entladeprodukte ermöglichen. ^[ZAM20]

Heteroatomdotierung

Ein anderer weitverbreiteter Ansatz ist die Heteroatomdotierung von Kohlenstoffen, die die chemische und elektronische Natur des Materials verändern, um die Zellperformance zu verbessern. In zahlreichen Experimenten konnten N-dotierte Kohlenstoffe eine noch bessere elektrochemische Performance zeigen. N-dotierte Kohlenstoffe sind vor allem im Bereich der Superkondensatoren und Brennstoffzellentechnik weitverbreitet und werden immer häufiger auch für die Anwendung in LABs gehandelt. Um diese Materialien herzustellen, werden die Kohlenstoffe in stickstoffreicher Atmosphäre erhitzt. Higgins et al. konnten zeigen, dass ein N-dotiertes Graphen mit 20 Gewichts-% eine Entladekapazität von bis zu $11750 \text{ mAh/g}_{\text{Kohlenstoff}}$ liefern konnte. ^[HIG13] Heteroatomdotierung ist eine attraktive Methode zur Kapazitätssteigerung. 161 Zyklen konnten mit einer Elektrode erzielt werden, welche aus einem N-dotierten Material in Kombination mit Makrokanälen und Mesoporen bestand. ^[WEI14] Die beobachtete Kapazitätssteigerung beruht auf der Manipulation der lokalen elektronischen Struktur durch Heterodotierung, dabei wird aber nicht nur Stickstoff eingesetzt. Schwefel-dotierte Materialien sorgen für eine bessere Zyklenlebensdauer aufgrund der stabileren C-S-C und C=S Bindungen im Vergleich zu C-N Bindungen. ^[ITO16]

Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und Kohlenstoffnanofasern (CNF)

Neben amorphen Kohlenstoffen wird auch oftmals auf Carbon-Nanotubes (CNT) als Kathodenmaterial gesetzt, da so die Oberfläche, Leitfähigkeit und katalytische Aktivität gesteigert werden können. ^[GRA15] Shao-Jorn et. al. untersuchten die Bildung und Morphologie von Li_2O_2 und den Zusammenhang zwischen Kathodenmaterial und Li_2O_2 Bildung. ^[SHA13a] Man kann generell zwischen verschiedenen Materialien unterscheiden. Eindimensionale Kohlenstoffstrukturen wie CNTs oder CNFs, zweidimensionale Strukturen wie Graphen oder multidimensionale Strukturen wie zum Beispiel mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (*multiwalled carbon nanotubes* (MWCNTs)). Die extrem hohe Kapazität von 34600 mAh/g bei einer Stromdichte von 500 mA/cm^2 konnte auf diese Art erreicht werden. Interessanterweise kann die Wachstumsrichtung dieser Drähte synthetisch gesteuert werden und somit neuartige Materialien je nach Bedarf hergestellt werden. ^[XIE19]

Beständigkeit des Kohlenstoffs

Da besonders im Ladevorgang hohe Überspannungen erforderlich sind, wurde beobachtet, dass auch der Kohlenstoff in der Kathode nur eine begrenzte Beständigkeit zeigt. Das stark oxidative Milieu und der Spannungsbereich von mehr als 4 V sorgen für die Oxidation des Kohlenstoffes zu CO_2 und somit zu der Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Tran et. al. erkannten einen Zusammenhang zwischen Porengrößenverteilung und Entladekapazität und konnten feststellen, dass Kohlenstoffe mit großen Poren für die Ablagerung von Li_2O_2 besser geeignet sind als kleinere. Die Oberflächenbeschaffenheit ist ein weiterer Faktor, der die Performance von LABs beeinflussen kann. ^[TRA10] Es wird angenommen, dass mit zunehmender Graphitisierung das Material fester und beständiger wird, gleichzeitig die Kapazität aufgrund des Verlusts an aktiver Oberfläche abnimmt. Dennoch bleiben die Porosität und die Graphitisierungsrate einzig und allein intrinsische Faktoren, die die elektrochemischen Eigenschaften des Materials ausmachen.

Hierzu wurden verschiedene Kohlenstoffmaterialien auf verschiedene Temperaturen (1600°C – 2800°C unter Schutzgasatmosphäre) erhitzt und Kohlenstoffe mit unterschiedlicher Kristallinität erhalten. ^[JUN19] Es konnte gezeigt werden, dass hochkristalliner Kohlenstoff resistenter gegenüber der Kathodenoxidation ist als niedrigkristalliner. Somit ist die hochkristalline Variante besser für hohe Zyklenlebensdauern geeignet, der stabilste Kohlenstoff zeigte aber die geringste Kapazität. ^[BAE16, HUA14]

Zudem konnte herausgefunden werden, dass die Kristallinität von Li_2O_2 von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Es wird angenommen, dass die Oberflächenbindungsaffinität je nach Material verschieden ist. Ein Material mit geringer Bindungsaffinität bildet große Oxidpartikel mit hoher Kristallinität, während eine hohe Bindungsaffinität zu einem Li_2O_2 -Film mit geringer Kristallinität führt. ^[ZHA17f]

Alternative Kathodenmaterialien

Trotz der vielseitigen Vorteile des Kohlenstoffes als Kathodenmaterial bleibt die Anfälligkeit gegenüber dem oxidativen Milieu. Um diese Problematik zu beheben, wurden alternative Elektrodenmaterialien entwickelt und getestet.

Häufig wurde mit Metallschäumen oder Metallcarbiden experimentiert, wie zum Beispiel Nickel- oder Aluminiumschäumen, die eine bessere Beständigkeit zeigten. Allerdings ist die Bildung von passivierendem NiO oder Al_2O_3 auf den Metalloberflächen ein großes Hindernis. Ähnliche Erkenntnisse lieferten die Versuche mit Tantal oder Titan als Kathodenmaterial. ^[XIE19]

Das Beschichten der Kathodenoberfläche mit In_2O_3 oder TiN , um den direkten Kontakt zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zu unterbinden, konnte erfolgreich die Überspannung absenken. ^[JUN18]

Neben vielen Materialvariationen konnte sich neben Mo_2C ^[ZAV15] vor allem TiC -Nanopuder als alternatives Kathodenmaterial behaupten. ^[KOZ16, KWA20] Es konnte eine hohe Kapazitätsretention von über 98% bei 100 Zyklen erreicht werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die vollständige Oxidation von Li_2O_2 eine saubere TiC -Oberfläche zurücklassen konnte, was auf eine höhere Beständigkeit gegenüber Li_2O_2 schließen lässt. Durch die inerten Eigenschaften des Carbid kann eine höhere Stabilität gegenüber den Sauerstoffradikalen erreicht werden, die Halbleitereigenschaften des

Materials können allerdings dafür sorgen, dass bei einer zu großen Schichtdicke die ORR-Kinetik negativ beeinflusst wird. Eine dünne TiC-Schicht könnte als Schutzfilm auf bestehenden Kohlenstoffkathoden aufgebracht werden. [KOZ16]

Fazit Kathode

Nach wie vor eignet sich poröser Kohlenstoff besonders aufgrund seiner guten Absorptionseigenschaften, großen Oberfläche und guter Leitfähigkeit als Kathodenmaterial für LABs. Auch wenn der Kohlenstoff bei einem hohen Spannungsbereich instabil wird und zu oxidieren beginnt, zeigt er in Kombination mit geeigneten Katalysatoren und stabilen Elektrolyten eine gute Zellperformance. Auch hier wird deutlich, dass es nicht ausreicht, nur eine Zellkomponente zu optimieren, sondern dass das Batteriesystem im Ganzen betrachtet werden sollte.

Alternative Kathodenmaterialien könnten für langlebigere Zellen verwendet werden, aber die Performance ist derzeit noch nicht gut genug, um den reinen Kohlenstoff komplett abzulösen.

Die ideale LAB-Elektrode sollte aus einem porösen Kohlenstoff mit unterschiedlichen Porengrößen mit hoher Porengrößenverteilung bestehen, die auf der einen Seite die Ablagerung von Lithiumoxiden ermöglicht, gleichzeitig aber auch eine gute Benetzbarkeit mit dem Elektrolyten an der Dreiphasengrenze gewährleistet. Der Einsatz eines bifunktionellen Katalysators, der die Ablagerung und Auflösung von Li_2O_2 optimiert und die Morphologie und die Ablagerungen auf der Gasdiffusionselektrode beeinflusst, ist zusätzlich erforderlich.

Eine thermische Behandlung des Kohlenstoffs kann die Oxidationsbeständigkeit des Kohlenstoffs steigern, Kohlenstoffe, die zu hoch erhitzt worden sind, zeigen aufgrund thermischer Strukturmodifikationen niedrigere Kapazitäten.

Kohlenstofffreie Kathoden aus Gold, Nickel oder Aluminium liefern hohe Kapazitäten und haben eine höhere Leitfähigkeit. Der technische Einsatz ist aber noch nicht ausgereift und die Materialien sind nicht gerade kosteneffizient, was eine Anwendung in LABs ebenso schwierig gestalten dürfte. Anorganische Kathoden wie Metalloxide/Carbide/Nitride haben eine große elektrochemische Beständigkeit aber gleichzeitig eine niedrige Leitfähigkeit. Die Materialien könnten in Zukunft eine wichtigere Rolle spielen, sind momentan aber noch teuer und unpraktikabel. [JUN19]

Ein weiteres Forschungsfeld stellt der Einsatz von Redoxmediatoren dar, in denen organische Moleküle eingesetzt werden, die die Redoxreaktionen in der Lithium-Luft-Batterie vermitteln und die Entstehung von Nebenprodukten komplett verhindern sollen. [BRU11, BER14]

3.4.4 Forschung zu Anodenmaterialien

Aufgrund des hohen Standard-Redoxpotentials von Lithium ($-3,06\text{ V vs. NHE}$) lassen sich Batteriezellen mit einer relativ hohen Zellspannung realisieren. Mehr dazu wird eingangs im historischen Hintergrund erläutert. Die bisher meistverwendete Zelltechnologie des Lithium-Ionen-Akkumulators verwendet Interkalationsmaterialien, die eine höhere Stabilität und Lebensdauer besitzen. Da die Interkalationsmaterialien aber nur eine begrenzte Zahl an Lithiumionen speichern können, ist deren Energiedichte begrenzt.

Um Energiespeicher mit noch höheren Energiedichten zu realisieren, wird metallisches Lithium als Anode verwendet. Dieser Überschuss an potenziellen Lithiumionen birgt allerdings auch ein Sicherheitsrisiko, welches in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts zu zahlreichen Akkubränden und zur Verbreitung der sichereren Lithium-Ionen-Technologie beigetragen hat.

Während der Entladereaktion geht das metallische Lithium in Lösung und scheidet sich umgekehrt im Ladevorgang wieder an der Anode ab. Gemäß der Nukleationstheorie bilden sich auf der metallischen Oberfläche erst kleine Agglomerate und Inseln aus metallischem Lithium aus. Die Distanz den die Ionen auf dem Weg zurück zur Anode legen ist entscheidend. Somit ist die Nukleation an den bestehenden Inseln bevorzugt als zur ursprünglichen Lithiumoberfläche.

Somit kommt es im fortlaufenden Betrieb der Batterie zu nadelförmigen Aufwachsungen (Dendriten), die die Zelle schließlich kurzschließen können. Dieses Problem des Dendritenwachstums ist bei der Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial schon lange bekannt und wurde bereits intensiv studiert.

Um die vielversprechenden hohen Energiedichten des Lithium-Luft-Akkumulators zu erreichen, wird man um die bekannte Problematik nicht herumkommen. Diese Kapitel beschäftigt sich mit der Forschung zu alternativen Anodenmaterialien oder Ideen, wie man das Dendritenwachstum langfristig unter Kontrolle bekommen kann.

Additive

Durch die Verwendung von Additiven konnte in Laborversuchen die Lebensdauer und die coulomb'sche Effizienz der Zellen verbessert werden. Armand et. al. schlussfolgerten aus ihren Experimenten, dass die Nukleation und das Dendritenwachstum in direktem Zusammenhang mit der Oberflächenbeschaffenheit der Lithium-Metalloberfläche stehen. Additive, die auf der Metalloberfläche abgelagert werden und die SEI stabilisieren, können zu einer Performancesteigerung der LAB führen. ^[ARM18]

So konnte die Zyklisierungsstabilität beispielsweise durch den Einsatz einer Schutzschicht bestehend aus Al_2O_3 und Polyvinylidenfluoridhexafluoropropylen (PVdF-HFP) optimiert werden. ^[LEE13] Die Forscher folgerten, dass die Bildung von Aufwachsungen und Dendriten die Metalloberfläche vergrößert und die Passivierung dieser stetig wachsenden Metalloberfläche übermäßig Elektrolyt konsumiert, was sich in sinkenden Kapazitäten zeigte. Die Passivierung der Metalloberfläche sei der entscheidende Schritt, um die Zellperformance zu steigern und die Sicherheit der Zelle zu erhöhen.

Generell ist die Ausbildung einer stabilen und für Lithiumionen durchgängigen SEI- Schicht entscheidend für eine lange Zellenlebensdauer. Das stellt sich bei der Lithium-Luft Technologie allerdings als große Herausforderung dar, da während des Zellbetriebs eine Vielzahl von Elektrolyt-Zersetzungsprodukten entstehen und sich auch auf der Lithiumanode abscheiden können. Das erschwert und stört die Ausbildung der SEI-Schicht. Um dieses Problem zu lösen, muss also auch ein stabiler Elektrolyt gefunden und verwendet werden. Eine andere Herangehensweise, um das Dendritenwachstum zu verhindern, ist der Einsatz von Nanogitterstrukturen, in die sich das Lithium einlagert und die massive Volumenexpansion kontrolliert werden könnte. Analog zu den Interkalationsmaterialien, wie sie im Lithium-Ionen-Akkumulator verwendet werden, dürfte dies auch zu großen Kapazitätseinbußen führen. ^[KWA20]

Aber nicht nur die Bildung von Dendriten stellt die Technologie vor große Herausforderungen. Durch XRD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Umwandlung metallischen Lithiums in Lithiumhydroxid während des Zyklisierens erfolgt. Dieser Prozess ist so gut wie nicht reversibel, sodass die LiOH-Schicht in fortschreitender Zyklenzahl immer dicker und undurchlässiger wird. Dieser Prozess wird besonders durch in die Zelle eindringende Luftfeuchtigkeit oder Wasser aus der resultierenden Elektrolytzersetzung verstärkt. Der Lithium-Ionen Transport bleibt so lange gewährleistet, bis die gesamte Lithiumanode aufgebraucht und zu LiOH umgewandelt wurde. Der Kapazitätsverlust könnte vielmehr auf die Degradierung der Anode als auf das Dendritenwachstum an sich zurückgeführt werden. ^[SHU13]

Lithiumlegierungen und metallfreie Elektroden

Da das metallische Lithium zu reaktiv ist, um eine langlebige Zelle zu realisieren, ist die Verwendung von Lithiumlegierungen vielversprechend. So wurden Silizium, Aluminium, Zinn oder Kohlenstoff vor der Verwendung als Anode lithiiert und als Anodenmaterial getestet. Als vielversprechendstes Material konnten sich Li-Si-Legierungen bewähren. ^[KWA20] Allen Legierungen gemein ist allerdings ein Kapazitätsverlust, da sie weniger Lithium als das Reinmetall enthalten. Zusätzlich treten bei der Verwendung von Legierungen Nebenreaktionen auf, deren Abbauprodukte auf der Kathode abgeschieden werden und so die Gesamtperformance beeinflussen. ^[KWA20]

Aber auch metallfreie Komposite wurden getestet, um die Zellperformance zu verbessern. So wurden unter anderen Kohlenstoffsiliziumkomposite (Li-Si-C) eingesetzt. Auch wenn die Kapazität und Zellspannung mit 2,4 V entscheidend niedriger ausfiel, konnte eine sichere Zelle gebaut werden, da eine Dendritenbildung nicht mehr möglich war. ^[HAS12] Aleshin und Mitarbeiter konnten die Performance optimieren, in dem sie eine keramische Schutzschicht auf die Metalloberfläche aufgebracht haben, die aus einem Lithium-Aluminium-Germanium-Phosphat (LAGP) bestand. ^[ALE11]

Ferner ist die Realisierung von schützenden Membranen Forschungsgegenstand, welche das Dendritenwachstum verhindern und gleichzeitig die hohe Zellspannung und Kapazität beibehalten sollen. ^[GRA15] Die Verwendung dieser schützenden Membranen sorgt allerdings für einen höheren Innenwiderstand und sorgt somit für einen kontraproduktiven Kapazitätsverlust. Zudem ist die Leitfähigkeit dieser schützenden Materialien noch nicht optimal und es bedarf noch großer Forschungsanstrengungen, bis das Optimum gefunden ist.

3.4.5 Stand der Forschung zu Lithium-Luft-Simulationsmodellen

Um die Ursachen für die schlechte Allroundperformance und den schlechten Wirkungsgrad von Lithium-Luft-Batterien zu erforschen, bedient man sich zunehmend auch der Modellierung. In der letzten Dekade wurden einige Forschungsarbeiten veröffentlicht, in denen man mit Hilfe von unterschiedlichsten Simulationsmodellen den Einfluss verschiedener Parameter auf die Batteriekapazität oder Entladeperformance besser studieren konnte. Sandhu et al. haben ein diffusionslimitierendes Modell erstellt, mit dem es möglich ist, verlässliche Prognosen bezüglich erzielbarer spezifischer Kapazität aufzustellen, wenn Porendurchmesser der GDE, der Sauerstoffpartialdruck die Stromdichte und die Elektrodendicke variiert werden. [SAN07] Sahapatsombut et al. haben in ihrem Modell die Bildung von Li_2CO_3 berücksichtigt und so die Elektrolytzerersetzung, welches ein zentrales Problem der Lithium-Luft-Batterie darstellt, zu implementieren. Die Zyklenverschlechterung wurde in dem Modell durch die irreversible Bildung von Li_2CO_3 simuliert, welche einen zunehmenden Widerstand darstellt. Es wurde beobachtet, dass die Ladespannung von Zyklus zu Zyklus ansteigt, wenn die Fraktion von Li_2CO_3 kontinuierlich ansteigt. Das Verstopfen der Poren war für die Beobachtungen nicht ursächlich, da am Ende des Entladevorgangs noch immer ein großer Anteil an freien Poren vorlag. [SAH13]

Um eine realistischere Prognose des Modells zu erhalten, sollte die Gasdiffusionselektrode besser orts aufgelöst werden, um die dort ablaufenden Prozesse besser simulieren und die Aussagekraft steigern zu können. So haben Xue et al. ein multiskaliertes Modell erstellt, welches die Porenverteilung berücksichtigt. Auch die Morphologie des Lithiumperoxides, welches sich im Laufe der Entladereaktion bildet und als Film in den Hohlräumen abscheidet wurde berücksichtigt. Durch die Filmbildung nimmt die aktive Oberfläche ab, der Radius der Poren wird während der Entladung kleiner. Die kleinen Poren setzen sich schneller zu und die entstandenen Li_2O_2 Ablagerungen stellen einen zusätzlichen Innenwiderstand dar. Das Ende der Entladung ist erreicht, wenn alle Poren am Sauerstoffeinlass komplett zugesetzt sind. Als Schlussfolgerungen aus diesem Modell zeigen Kohlenstoffe mit einer größeren Oberfläche eine bessere Performance, da aufgrund der höheren Oberfläche es länger dauert, bis die Poren vollständig zugesetzt sind. [XUE14]

Aber auch das dreidimensionale Modell von Gwak und Ju ermöglichte ein besseres Verständnis über die Li_2O_2 -Bildung und die komplexen Wechselwirkungen des Peroxides mit anderen elektrochemischen Spezies. Das Modell lieferte die Aussage, dass bei steigendem Volumenanteil von Lithiumperoxid die Entladespannung absinkt und dass die Elektrodendicke und der Füllstand des Elektrolyten ausschlaggebend für eine gute Performance sind. [GWA15] Yoo et al. haben sich mit der besseren Auflösung der Dreiphasengrenze in Lithium-Luft-Batterien beschäftigt. Mitarbeiter haben ein porenskaliertes Transportmodell erstellt, dass sowohl Ladungs- als auch Stofftransport sowie die Reaktionskinetik an der Dreiphasengrenze simulieren konnte. Das Modell sagte voraus, dass die Entladekapazität bei steigendem Porenvolumen aufgrund einer Steigerung des Nanosphärenabstandes von 4 nm auf 36 nm um 35 % gesteigert werden konnte. [YOO17] Sergev und Mitarbeiter haben in ihrer Arbeit das Augenmerk auf die Variation der Porengrößenverteilung gelegt. Die zentrale Annahme war, dass der begrenzte Massentransport in der Lithium-Luft-Batterie auf die zunehmende Produktablagerung zurückzuführen ist. Sie konnten zeigen, dass die Porengrößenverteilung und die Porenarchitektur der GDE ausschlaggebend für den

Entladekurvenverlauf ist. Wird eine Porengrößenverteilung implementiert, die zu 50% aus großen Poren besteht, kann die Kapazität um den Faktor 5 gesteigert werden. [SER16]

Aber auch der Einfluss des Elektrolyten auf die Zellperformance wurde in einer Arbeit von Sereev et al. untersucht. Es wurde ein numerisches Modell erstellt, welches den Massentransport in der Batterie berücksichtigt. Es wurden unterschiedliche Sauerstofftransportparameter verschiedener aprotischer Lösungsmittel implementiert und das Modell mit Stromstärken bis zu 3 mA/cm^2 simuliert. Eines der Ergebnisse war, dass eine Optimierung der Kathodenstruktur die Performance der Batterie steigert, wenn die Sauerstofftransportwege so kurz wie möglich gehalten werden. [SER15]

Aber auch andere Erkenntnisse konnten durch die Forschung mit Simulationsmodellen erzielt werden. Huang und Faghri haben ein 2D-Simulationsmodell erstellt, um zu untersuchen wie sich der Elektrolytspiegel innerhalb einer Lithium-Luft-Knopfzelle verhält. Sie konnten herausfinden, dass der Stand des Elektrolytspiegels entscheidend für die Performance der Batterie ist und dass die Aussage anderer Simulationsmodelle fehlerbehaftet ist, wenn die Evaporation des Elektrolyten nicht berücksichtigt wird. Ihre Arbeit konnte zudem auch zeigen, dass das Entladeprodukt über den gesamten GDE-Querschnitt verteilt ist und dass eine Luftkammer im Simulationsmodell eingebracht werden sollte, um die Evaporation des Lösungsmittels zu verhindern. [HUA16]

In den meisten Simulationsmodellen wird die Lithium-Luft-Batterie mit Sauerstoff zyklisiert, interessante Erkenntnisse konnte die Arbeit von Sahapatsombut et al. zeigen. Ihr ursprüngliches 1D-Modell, in dem der Einfluss der Stromdichte bei festgelegten Löslichkeitsgrenzen für O_2 und Li_2O_2 simulierte, einen zeitabhängigen Massentransport und konnte bei einer Stromdichte von $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ eine Kapazität von 802 mAh/g erzielen. [SAH13] Das gleiche Modell wurde später mit Umgebungsluft simuliert, was zu einer deutlich geringeren Kapazität führte. Mit diesem Modell konnten das Verhalten zwischen Zellperformance, Elektrolytzersetzung und die Bildung von Entladeprodukten untersucht werden, zudem wurde prognostiziert, dass die Verwendung von O_2 -selektiven Membranen eine deutliche Performancesteigerung zur Folge haben kann. [SAH14]

3.4.6 Fazit und Forschungsausblick

Seit ihrer Ankündigung im Jahre 1996 gilt die Lithium-Luft Batterie als der Heilsbringer für die Entwicklung neuartiger Energiespeicher um Treibhausgasemissionen zu senken, die Energiewende zu stemmen oder eine massentaugliche E-Mobilität zu realisieren. Trotz ihrer vielen Vorteile steckt die Technologie weiter in den Kinderschuhen. Es scheint fast so als würde die Lösung eines Problems zwei neue entstehen lassen. Auf dem Gebiet der Lithium-Luft-Batterien wurde in den letzten beiden Dekaden so massiv geforscht, dennoch scheint eine Markteinführung noch in den Sternen zu stehen.

Neben der Optimierung der einzelnen Zellkomponenten bleibt die Realisierung eines stabilen und langlebigen Zellsystems oberste Priorität, da sich die Komponenten gegenseitig stark beeinflussen. So wurden auf dem Gebiet der Katalyse große Fortschritte erzielt und Katalysatoren eingesetzt, die die Zellperformance deutlich verbessern. Da in vielen dieser Experimente aber Carbonat-haltige Elektrolyten eingesetzt wurden, die, wie sich später zeigte, aufgrund ihrer hohen Volatilität und Instabilität nicht für den Einsatz in LABs geeignet sind, sind auch die Optimierungspotentiale der Katalysatoren fraglich. Viele Kathodenmaterialien wurden hinreichend untersucht und das „pore

clogging“ als zentrales Problem ausgemacht. Ein aufwändiges Kathodendesign kann dieses Problem beheben. Die Oxidationsanfälligkeit von Kohlenstoff stellt ein weiteres Problem dar, sodass über die Realisierung kohlenstofffreier Kathodenmaterialien nachgedacht wird. Diese weisen dann aber eine weit schlechtere Zellperformance auf, sodass das ideale Kathodenmaterial stets ein Abwägen zwischen zwei Vorteilen bleiben wird.

Die Lithium-Luft Zelle kann die hohe prognostizierte Energiedichte nur erreichen, wenn metallisches Lithium als Anodenmaterial eingesetzt wird. Das Problem des Dendritenwachstums und die Bildung des passivierenden Lithiumoxidfilms auf der Oberfläche sind noch lange nicht behoben. Alternative Materialien wie Interkalationsmaterialien würden wiederum die Energiedichte senken, sodass man ähnlich den Kathodenmaterialien einen großen Nachteil wohl in Kauf nehmen müssen wird, um eine funktionstüchtige Zelle realisieren zu können. Langlebige und sichere LABs können einzig und allein durch die Verwendung von (Quasi-) Festkörperelektrolyten realisiert werden. Bisher sind die Materialien in puncto Leitfähigkeit noch nicht optimal, zumal sich die Herstellung aufwendig und kostenintensiv gestaltet. Sollte es durch materialchemischen Fortschritt oder technische Neuerungen im Bereich der Materialproduktion Verbesserungen geben, könnte dies auch die Entwicklung von langlebigeren und sichereren LABs voranbringen.

Eine andere Schlüsseltechnologie für LAB dürfte die Entwicklung wasserdichter permeabler Membranen sein, welche den Eintritt von Luftfeuchtigkeit und CO₂ ausschließen, gleichzeitig aber den Sauerstoff in die Zelle diffundieren lassen. Bisher wird die gewünschte Performance noch nicht erreicht, die Erforschung von Membranmaterialien aus anderen Forschungsfeldern könnten auch in der LAB Entwicklung wichtig werden. ^[ZAM20] Die Suche nach geeigneten semipermeablen Membranen, um nur einen Luftbestandteil in die Zelle gelangen zu lassen oder zwischen Anode und Separator nur die Lithiumionen passieren zu lassen, sind intelligente Ansätze, um die Zellperformance nachhaltig zu steigern. Es dürfte sich aber als große Herausforderung darstellen funktionale Membranen zu finden, da die Permeabilität von Sauerstoff schlechter als die von Wasser ist. Gleichzeitig sollen diese Materialien eine gute Leitfähigkeit aufweisen, da deren Verwendung sonst zu hohen Innenwiderständen und Kapazitätseinbußen führt. ^[GIR10]

Simulationsmodelle können einen Beitrag dazu leisten ohne Laboraufwand zellinterne Prozesse aufzulösen und physikochemische Prozesse abzubilden. Es wurden bisher eine Reihe unterschiedlichster Simulationsmodelle erstellt, die mit einem unterschiedlichen Fokus Prozesse an einzelnen Zellkomponenten oder komplette Zellen simuliert und den Einfluss verschiedener Betriebs- und Materialparameter auf die Zellperformance untersucht haben. Eine Aufgabe für zukünftige Arbeiten könnte die Kombination mehrerer unterschiedlicher Modelle sein, um Abhängigkeiten aufzuzeigen, ein anderer Fokus stellt eine verbesserte Simulationsauflösung dar, mit der zum Beispiel die poröse Struktur der Gasdiffusionselektrode besser aufgelöst und Reaktions- und Alterungsmechanismen besser aufgelöst werden können. Somit können noch präzisere Prognosen zur Batteriekapazität und -performance erstellt werden.

4. Analytik

Dieses Kapitel beschreibt das Grundprinzip der durchgeführten Analytik zur Material- und Testzellcharakterisierung. Alle Rasterelektronenaufnahmen und EDX-Messungen wurden vom ZELMI der TU Berlin durchgeführt. Die Durchführung und Aufnahme der Tomogramme wurde vom Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) in Berlin-Wannsee übernommen.

4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie können Materialien auf ihre chemische Zusammensetzung und Morphologie an der Probenoberfläche untersucht werden. Der Elektronenstrahl rastert dabei Zeile für Zeile über die Probe. Die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und der zu charakterisierenden Probe wird dazu genutzt, eine Aufnahme zu erstellen, die dem Betrachter eine räumliche Vorstellung der Probenoberseite vermitteln kann.

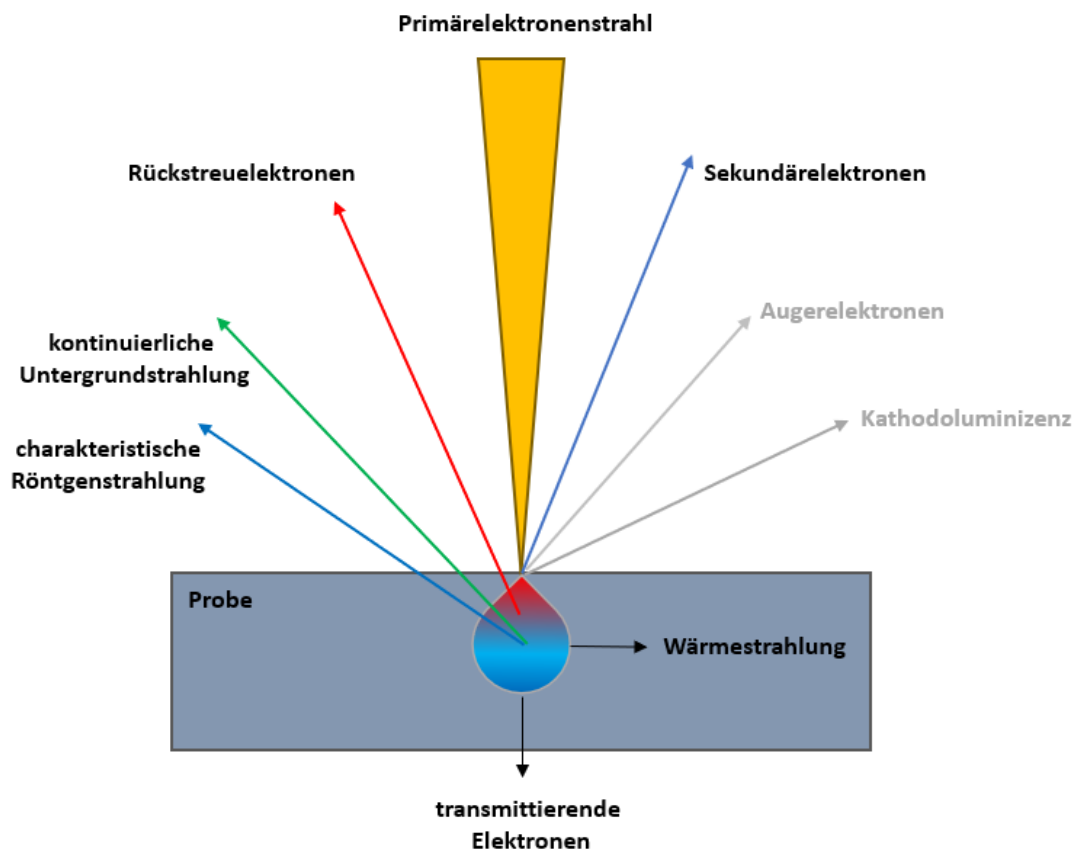


ABBILDUNG 4.1: Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probe

Während früher mit Hilfe von Glühkathoden die Elektronen erzeugt wurden, kommen in moderneren Geräten hingegen andere Verfahren zum Einsatz. Ein heutzutage weitverbreitetes Verfahren ist das Verwenden einer Feldemissionskathode, bei der durch Anlegen einer sehr hohen Extraktionsspannung aus der Kathode Elektronen emittiert und durch eine ringförmige Anode beschleunigt werden. Durch Magnetlinsen und elektrische Felder werden die emittierten Elektronen zu einem Strahl gebündelt und auf die Probe projiziert. Um die Wechselwirkungen zu minimieren, findet dieser Prozess im Hochvakuum statt. Je nach Bauart des Mikroskops sind Auflösungen von wenigen Nanometern

möglich. Trifft der Strahl auf die Probe, so kann dieser mit der Probe auf verschiedene Art und Weise wechselwirken und kann von verschiedenen Detektoren detektiert und anschließend verarbeitet werden. In Abbildung 4.1 werden der Vollständigkeit halber mehr Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probe dargestellt, als für die Probencharakterisierung am Rasterelektronenmikroskop nötig sind. Denn die am häufigsten verwendeten Informationen sind die der Sekundärelektronen (SE) und die der rückgestreuten Elektronen (*back scattered electrons*, BSE).

Die Sekundärelektronen sind Elektronen, die aus den Atom- und Molekülorbitalen des Probenmaterials herausgelöst werden und mit Hilfe eines elektrischen Feldes abgesaugt werden. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist vergleichsweise gering und lässt die Probe je nach Intensität des Primärelektronenstrahls gleichmäßig hell erscheinen.

Ein häufig beobachtetes Phänomen bei der Auswertung des SE-Signals ist der Kanteneffekt, in dem Ecken und Kanten der Materialprobe heller erscheinen als planar ausgerichtete Bereiche der Probe. Ursache hierfür ist verglichen mit Abbildung 4.1 das halbe Wechselwirkungsvolumen im Kantenbereich, wodurch es aufgrund der höheren Oberfläche für die Sekundärelektronen einfacher ist aus der Probe auszutreten.

Dadurch können im Kantenbereich mehr Elektronen gezählt werden und deshalb werden diese Bereiche heller dargestellt. Bis auf diesen Effekt ist es mittels Detektion der SE-Elektronen nicht möglich Aussagen über die Probenoberfläche zu treffen.

Um die Oberflächenmorphologie charakterisieren zu können, stellt die Detektion der BSE-Elektronen ein geeignetes Bildgebungsverfahren dar. Im Gegensatz zu den SE-Elektronen wechselwirken die BSE-Elektronen mit den positiv geladenen Atomkernen. Elemente mit höherer Kernladungszahl wechselwirken stärker mit dem Primärelektronenstrahl und sorgen aufgrund ihrer größeren Masse für eine stärkere Ablenkung und stärkere Rückstreuung als Elemente mit niedrigerer Kernladungszahl.

So kann es vorkommen, dass zum Beispiel Partikel von Schwermetallen heller dargestellt werden, als Bereiche in denen leichtere Elemente vorkommen. Somit können auch grobe Rückschlüsse über die Materialverteilung der Probe getroffen werden.

Statische Aufladungen des Materials können den Sekundärelektronenkontrast beeinflussen, was die Verwendung von unterschiedlichen Detektoren erforderlich machen kann. Wenn die Beschaffenheit des Materials die Aufladungen erzeugt, können auch unterschiedliche Beschichtungsverfahren verwendet werden oder das Einbringen von mehr Gasmolekülen in das Hochvakuum, um die Aufladungen zu vermeiden.

4.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Um Aussagen zur Elementzusammensetzungen der Probe treffen zu können, eignet sich besonders das Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

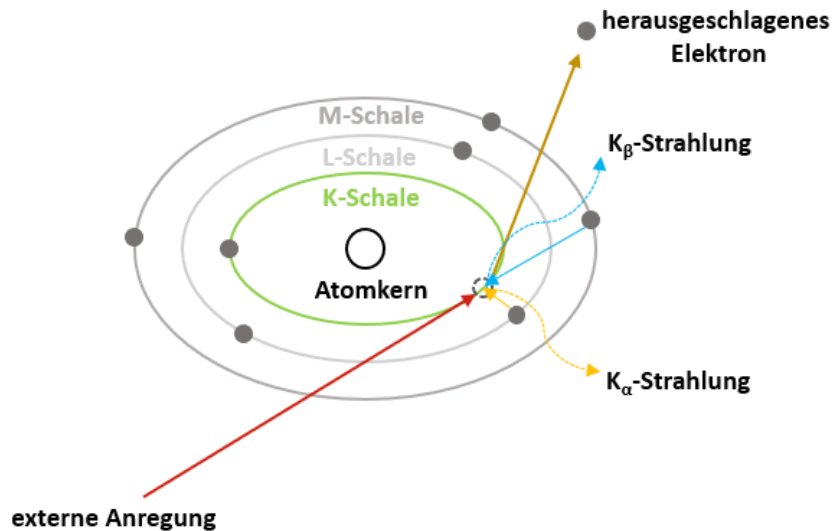


ABBILDUNG 4.2: Modell der Röntgenemission

Mit einer Beschleunigungsspannung im kV-Bereich werden kernnahe Elektronen aus den Atomorbitalen geschlagen, und eine Leerstelle erzeugt. Diese Lücke stellt einen instabilen Zustand dar, die unmittelbar von einem Elektron einer kernferneren Schale besetzt wird. Dabei wird eine Energiedifferenz in Form eines Röntgenquants frei, welches charakteristisch für das Element und die Schale des Atoms ist.

Wenn zum Beispiel ein Elektron aus der L-Schale die K-Lücke besetzt, wird die charakteristische K_{α} -Linie des Elements im Röntgenspektrum abgebildet. Die Häufigkeit des Elements im Material ist dabei entscheidend für die „Stärke“ der Linie. Die Lage der Linie im Spektrum ist charakteristisch für das entsprechende Element. Zusätzlich muss beachtet werden, dass sich die Linien mehrerer Elemente überlagern können, was den genauen Nachweis erschwert.

Zusätzlich muss zwischen der charakteristischen Röntgenstrahlung und der kontinuierlichen Untergrundstrahlung differenziert werden. Letztere stellt die Bremsstrahlung der beschleunigten Elektronen dar, die beim Auftreffen der Elektronen auf die Atomkerne der Probenoberfläche resultiert.

Die freiwerdende Energie, die proportional zur kinetischen Energie der Primärelektronen ist, wird im Röntgenspektrum als kontinuierliches Untergrundrauschen überlagert. Steigert man die Beschleunigungsspannung, um schwerere Elemente nachzuweisen, steigt auch das Untergrundsignal.

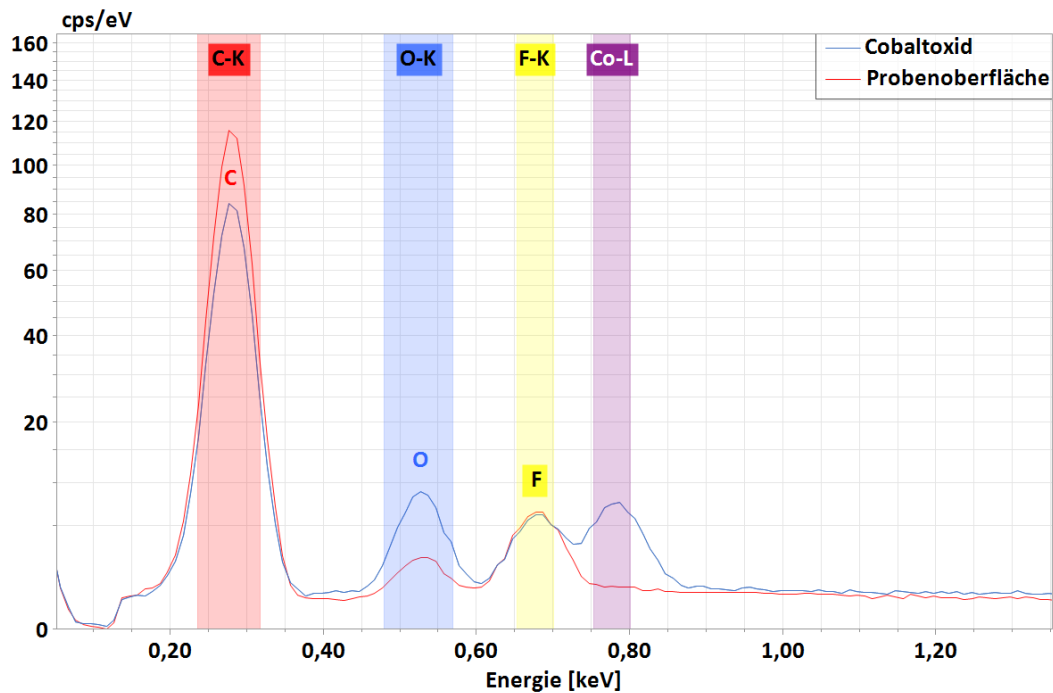


ABBILDUNG 4.3: Röntgenemissionsspektrum mit charakteristischen Peaks für die detektierten Elemente, der Untergrund von etwa 5 cps/eV ist deutlich zu erkennen

Da die Röntgenemission der leichteren Elemente eine noch geringere Energie aufweist, die leichter absorbiert werden kann, war mit älteren Geräten ein verlässlicher Nachweis erst von Elementen ab der Ordnungszahl 11 (Natrium) möglich. Heutzutage ist es ohne große Probleme möglich, auch Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor, mit spezielleren Zusätzen am Detektor sogar Bor und Beryllium, nachzuweisen, auch wenn die Fehlertoleranz hier höher als bei den Elementen mit höherer Ordnungszahl liegt.

Zusätzlich wird die Auflösung durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das Material begrenzt. Um eine deutlichere Linie im Röntgenspektrum zu erreichen, kann die Beschleunigungsspannung erhöht werden. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Materialoberfläche werden die Elektronen allerdings so stark gestreut, dass die emittierten Röntgenstrahlen in einem birnenförmigen Volumen in der Materialoberfläche entstehen. Dieser Bereich kann einige hundert Nanometer groß sein und somit die Auflösung begrenzen. Die Auflösung kann verbessert werden, indem die Beschleunigungsspannung gedrosselt wird, um damit das Streuvolumen zu verkleinern. Ein Nachteil ist, dass mitunter Peaks höherer Energie nicht angeregt werden und daher entsprechende Elemente nicht mehr nachgewiesen werden können.

Die Kombination des EDX-Detektors mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) stellt eine Möglichkeit dar, um für eine höhere Ortsauflösung zu sorgen, da das zu untersuchende Material bei dieser Art Mikroskopie generell sehr dünn präpariert wird. Der auftreffende Elektronenstrahl weist somit ein geringeres Streuvolumen auf.

4.3 Tomografie

Neben der Analyse der Materialoberflächen ist zur Aufklärung interner Zellprozesse auch die Analyse tiefer liegender Materialschichten interessant, um zum Beispiel herauszufinden, wie dick eine Ablagerung ist, die sich gebildet hat oder wie eine Materialprobe im Kern strukturiert ist. Anhand des Absorptions- oder Transmissionsverhaltens der unterschiedlichen Materialbereiche können Rückschlüsse über Verteilungen oder Anordnungen innerhalb des Probenmaterials gezogen werden. Um diese Fragestellungen beantworten zu können, bedient man sich der Tomografie als quasi zerstörungsfreies bildgebendes Verfahren.

Je stärker das zu untersuchende Probe oder einzelne Probenbestandteile Röntgenstrahlung absorbieren, desto höher muss die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung sein, um die Probenbereiche dahinter abzubilden. Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn die einfallende Strahlung monochromatisch ist. Die Phasengrenze zwischen zwei unterschiedlichen Materialien, kann somit besser aufgelöst werden, als wenn die einfallende Strahlung eine Verteilung von Strahlungsintensitäten darstellen würde.

Daher wurde der Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Tomografien am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg-Bahrenfeld angefertigt. Dort nutzt man Teilchenbeschleuniger um hochenergetische monochromatische Röntgenstrahlung zu erzeugen, die dann neben anderen Anwendungen auch zur Materialanalyse von Batteriezellen genutzt werden kann.

Die Tomografie ermöglicht eine überlagerungsfreie Darstellung einzelner Objektschichten im Unterschied zu anderen Röntgenverfahren, in denen sich alle Strukturen überlagern, die im Strahlengang hintereinander liegen.

Die folgende Abbildung 4.4 illustriert grundlegend das Messprinzip.

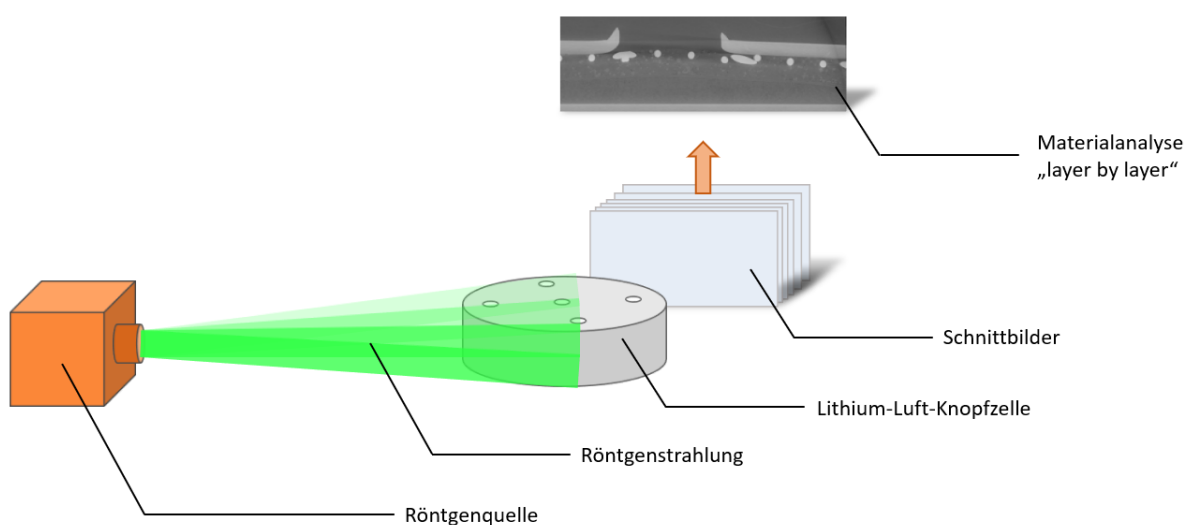


ABBILDUNG 4.4: Messprinzip der Röntgentomografie

Die erstellten Probenschnittbilder, pro Materialprobe bis zu mehreren Hundert Stück, wurden teilweise auch verwendet, um hochauflösende Rekonstruktionen der untersuchten Materialien anzufertigen, die auch in dieser Arbeit zu finden sind. Neben einzelnen Batteriekomponenten wie der Gasdiffusionselektrode oder der Lithiumanode, können oftmals auch komplette Zellen tomographiert werden. Herausfordernd hierbei ist allerdings, dass das Zellengehäuse aus Edelstahl besteht, welcher einen Großteil der Röntgenstrahlung absorbiert. Somit ist es schwierig, den kompletten Zellenquerschnitt abzubilden, da bei es bei einer abnehmenden Strahlungsintensität vermehrt zum Auftauchen von Bildfehlern und Artefakten kommen kann.

Die Konstruktion einer optimalen Testzelle ist herausfordernd, daher wurde bei den Testzellen, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen worden sind, die Stahlspacer durch Lithiumspacer ersetzt, welche ein geringeres Absorptionsverhalten aufweisen. So konnte die Auflösung der einzelnen Materialschichten in der Batteriezelle etwas gesteigert werden.

5. Simulationsmodell

Um eine funktionierende und möglichst reproduzierbare Lithium-Luft-Batterie (2032er Format) realisieren zu können, wurde zuerst ein physikochemisches Simulationsmodell mit der Software *Comsol Multiphysics* erstellt, um die wichtigsten Betriebsparameter zu identifizieren und den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Zellperformance zu untersuchen. Auch der Einfluss ausgewählter Materialparameter auf die Zyklenlebensdauer, die Kapazität und die Zellenlebensdauer ermöglichen eine Performancevorhersage des im Labor synthetisierten Materials und liefern wichtige Aussagen für die spätere Zellassemblierung auf dem Weg vom Material zur funktionsfähigen Batteriezelle.

Das in *Comsol Multiphysics* hinterlegte Lithium-Luft-Modell entstammt einer wissenschaftlichen Arbeit von Sahapatsombut et al., in der ein eindimensionales Simulationsmodell erstellt worden ist, indem der Einfluss der Stromdichte auf die Performance der Zelle, die Einlagerung des Entladeproduktes auf die Kathodenstruktur und feste Löslichkeitsgrenzen für Li_2O_2 und O_2 definiert worden sind, um möglichst präzise Vorhersagen treffen zu können. [SAH13]

Im Labor werden anschließend geeignete Materialien synthetisiert, Gasdiffusionselektroden hergestellt, Testzellen assembliert und diese anschließend unter Realbedingungen getestet. Die elektrische beziehungsweise die impedanzspektroskopische Charakterisierung dient dazu, die Parametereinflüsse auf die Zellchemie auszumachen und sowohl die Reproduzierbarkeit der Zellen als auch das Verständnis über die ablaufenden Zellprozesse zu verbessern und ein neues Optimierungspotential für die Lithium-Luft-Technologie zu identifizieren.

5.1 FEM-Modell

5.1.1 Finite Elemente Methode (FEM)

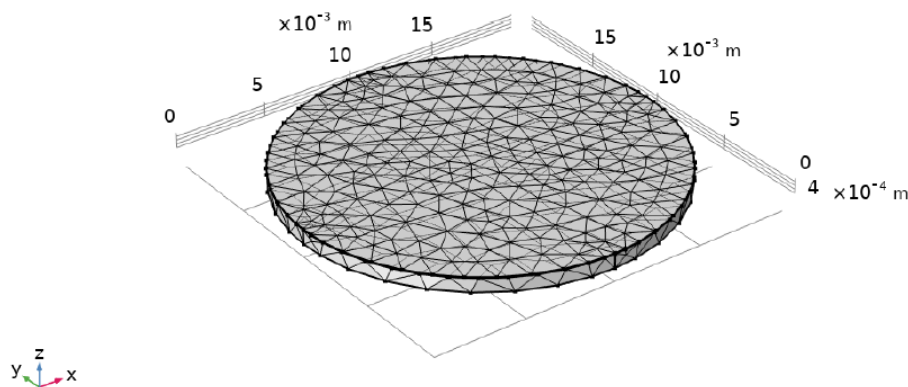


ABBILDUNG 5.1: 3D-Geometrie einer Knopfzelle für eine FEM-Simulation mit eingezeichneten Teilelementen

Die finite-Elemente Simulationsmethode (FEM) eignet sich besonders dafür komplexere Systeme abzubilden und durch eine definierte Anzahl von Zustandsgrößen und festgelegten Randbedingungen das reale Verhalten durch gekoppelte Differentialgleichungen zu beschreiben. Um auch lokal eine gute Auflösung der Prozesse zu erreichen, wird im Modell eine Geometrie hinterlegt, die in viele separate Teilelemente netzförmig zerlegt wird. Je kleinteiliger das Netz ist, desto genauer ist das

Simulationsergebnis des Teilelementes. Da die Knopfzelle im Grunde genommen einen Zylinder darstellt, wird diese Geometrie hinterlegt und in möglichst viele kleine und „einfachere“ Teilbereiche zerlegt, wie in der Abbildung 5.1 zu sehen ist.

Durch die Zerlegung können die physikalischen und chemischen Prozesse des Teilbereiches lokal berechnet werden. Die benachbarten Teilelemente beeinflussen sich gegenseitig und so ist es möglich, die physikochemischen Eigenschaften aller Teilbereiche zu einem großen Gesamtsystem zusammenzusetzen. Numerische und geometrische Grenzen zwischen den Teilelementen sowie definierte Randbedingungen werden nötig, um das Gesamtsystem abzubilden. Durch die Verkleinerung der Teilelemente kann die Rechengenauigkeit gesteigert und die Gesamtaussagekraft des Modells optimiert werden. Die Teilelemente können global oder lokal verkleinert werden. Bereiche in denen große Änderungen erwartet werden, können verdichtet, Bereiche die als statisch angesehen werden können, eher grob modelliert werden.

Abbildung 5.2 verdeutlicht diesen Prozess. In der Ecke unten links wird das Netz stark verfeinert, da in diesem Bereich der Geometrie starke Veränderungen erwartet werden und eine genauere Berechnung erforderlich wird. Im blauen Bereich am oberen Rand bleiben die Simulationsparzellen größer. Bei dieser adaptiven Netzverfeinerung muss auf ein gutes Verhältnis zwischen Rechengenauigkeit und Rechengeschwindigkeit geachtet werden, um die Rechenleistung ideal zu verteilen.

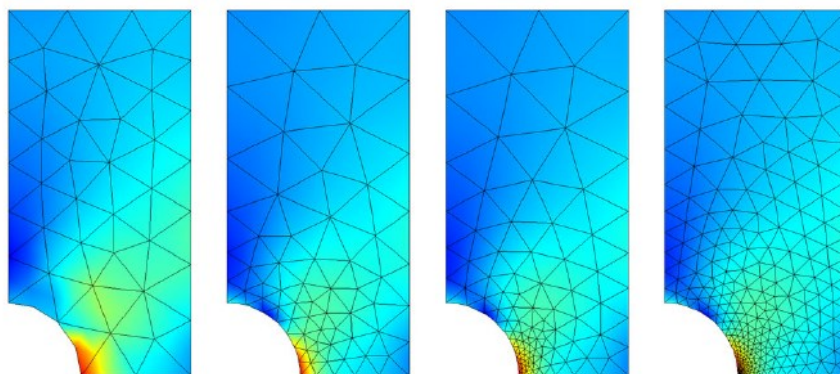


ABBILDUNG 5.2: Vorgang des lokalen adaptiven Netzverfeinerung, Quelle: [COM]

5.1.2 Makroskopische Modellierung

Das Simulationsmodell basiert im Grunde auf der numerischen Lösung von partiellen Differentialgleichungen, welche die physikochemischen Prozesse innerhalb der Batterie möglichst detailliert und realitätsnah beschreiben. Alle Prozesse in Form dieser partiellen Differentialgleichungen abzubilden, kann mitunter eine große Herausforderung darstellen, da die Reaktionsprozesse selbst sehr komplex sein können und auch die Bildung von Nebenprodukten oder Alterungsprozesse berücksichtigt werden müssen. Die mikroskopische Betrachtung steigert zwar die Auflösung, aber schon die Simulation einer Gasdiffusionselektrode mit unterschiedlichen Porengrößen und einer örtlich verschiedenen Anordnung von Katalysatorpartikeln im Mikrometermaßstab stellen eine sehr komplexe Ebene dar, die den Berechnungsaufwand enorm steigern können.

Eine makroskopische Betrachtungsweise, in der die Eigenschaften von größeren Materialansammlungen durch die Mittelung vieler Moleküle in die Simulation einfließen, kann helfen *in puncto* Auflösung und Rechenaufwand einen guten Kompromiss zu finden. ^[ST110] Anstelle jede einzelne Pore für sich zu betrachten, kann zum Beispiel auch die durchschnittliche Partikelgrößenverteilung zur Abbildung des Elektrodenmaterials herangezogen werden. Bildung und Diffusion von Haupt- und Nebenprodukten fließen nur noch als Konzentrationsänderung in die Berechnung ein, anstelle die Verteilung und Position jedes Moleküls zu berücksichtigen.

5.2 Eigentliches Simulationsmodell

Zur Simulation des physikalisch- chemischen Batteriemodells wurde die Software *Comsol Multiphysics* (Version 5.5) verwendet. Die Software eignet sich besonders für die FEM-Simulation physikalischer Prozesse und kann dazu verwendet werden, simultan ablaufende multiphysikalische Prozesse abzubilden. Die Software verfügt dabei über einen modularen Aufbau, welcher es erlaubt, verschiedene physikalische Themenbereiche mit den dazugehörigen Differentialgleichungen in die Simulation zu implementieren und zu koppeln. In der Lithium-Luft-Batterie laufen viele verschiedene Prozesse simultan ab, wie zum Beispiel die Bildung des Entladeprodukts und die Bildung von Nebenprodukten, der Transport von Lithiumionen oder die Lösung von Sauerstoffmolekülen im aprotischen Elektrolyten. Mit insgesamt drei in der Software vorgefertigten Modulen können die Vorgänge abgebildet und miteinander gekoppelt werden. Das Modul „*Lithium Ion Battery*“ umfasst grundlegende Gleichungen zur Modellierung der Lithium-Ionen-Batterie, in der ein festes nicht lösbares Reaktionsprodukt simuliert wird. In Kombination mit dem Modul „*Transport of Diluted Species in Porous Media*“ wird der Sauerstofftransport in der Gasdiffusionselektrode abgebildet. Für die Änderung der Produktkonzentration des löslichen Reaktionsproduktes wird zusätzlich das Modul „*Domain ODEs and DAEs Interface*“ herangezogen. Die Simulation kann über die Einstellung der Raumgeometrie in verschiedenen Dimensionen erfolgen.

5.2.1 Modellgeometrie

Mit der Simulationssoftware *Comsol Multiphysics* können mehrdimensionale Simulationen erstellt werden und so eine explizierte Ortsauflösung und Visualisierung der dreidimensionalen Geometrie ermöglicht werden. Da das erstellte Simulationsmodell auf der makroskopischen Betrachtungsweise fußt, kann durch eine dreidimensionale Simulation kein größerer Erkenntnisgewinn erwartet werden. Da aufgrund der Komplexität der Lithium-Luft Technologie die detaillierten mikroskopischen Prozesse vernachlässigt werden, wird für die Identifizierung der Betriebs- und Materialparameter eine eindimensionale Simulation durchgeführt, die aussagekräftige Ergebnisse bei optimierter Rechengeschwindigkeit liefern kann.

Die eindimensionale Modellgeometrie wird in der Abbildung 5.3 illustriert. Das Modell mit der linienförmigen Geometrie besteht im Grunde genommen aus zwei Bereichen, die die Gasdiffusionselektrode und den Separator darstellen. Die Linienabschnitte werden als *Domains* bezeichnet, in denen die tatsächliche Berechnung der Modellgrößen durch FEM erfolgt. Die End- bzw. Schnittpunkte der *Domains* werden als *Boundaries* bezeichnet und dienen zur Implementierung der Randbedingungen. Im eindimensionalen Modell existieren drei *Boundaries*, die als Schnittstellen

zwischen Anode/Separator, Separator/Kathode und Kathode/Sauerstoff fungieren. Die Anode aus Lithiummetall wird als Randbedingung implementiert. Zusätzlich werden die Randbedingungen für die Konzentration von Lithiumionen, Sauerstoffmolekülen und die Stromdichte definiert.

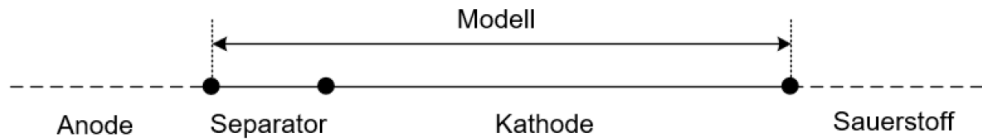


ABBILDUNG 5.3: Linienförmiges 1D-Simulationsmodell

Ähnlich verhält es sich bei dem zweidimensionalen Modell, in dem die Domains für den Separator und die Gasdiffusionselektrode in Form von rechteckigen Flächen dargestellt werden. Die *Boundary* für die Schnittstelle Anode/Separator wird entlang der oberen Kante des Separatorrechtecks implementiert. Die *Boundary* für die Schnittstelle Kathode/Sauerstoff wird dagegen entlang der unteren Kante des Kathodenrechtecks definiert. Da die später im Labor hergestellten Knopfzellbatterien 5 Luftlöcher aufweisen, können diese in dieser Geometrie berücksichtigt und zusätzlich an der *Boundary* Kathode/Sauerstoff implementiert werden.

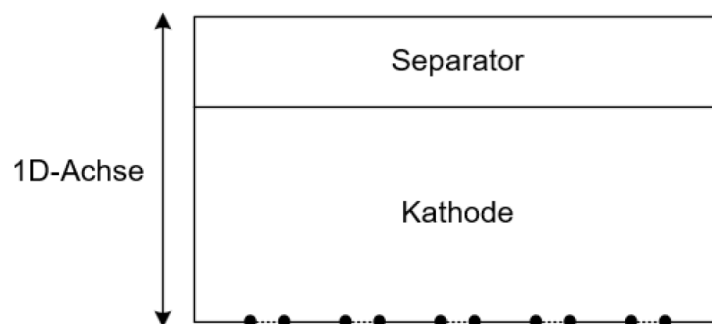


ABBILDUNG 5.4: Zweidimensionales Lithium-Luft Modell

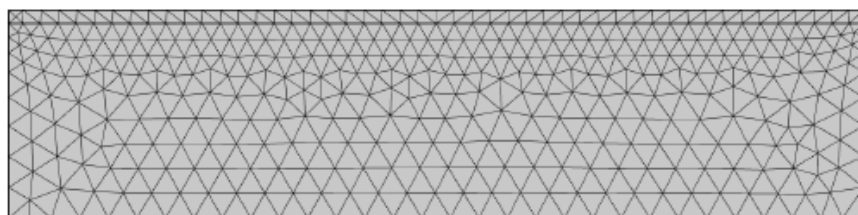


ABBILDUNG 5.5: FEM-Netz für die zweidimensionale Modellgeometrie

Während die Randbedingung für die Stromdichte in dieser Modellgeometrie wie im eindimensionalen Fall entlang der gesamten unteren *Boundary* definiert wird, wird die Randbedingung für die Sauerstoffkonzentration nur in den Aussparungen, die die Luftlöcher darstellen, definiert. Die zweidimensionale Modellgeometrie wird in Abbildung 5.4 und das FEM-Netz in Abbildung 5.5 dargestellt.

5.2.2 Modellannahmen

Um die vielseitigen Vorgänge und Prozesse des Stofftransportes und der simultan ablaufenden Haupt- und Nebenreaktionen mit geringerem Zeitaufwand simulieren zu können, werden einige Annahmen getroffen, die den Rechenaufwand verringern. Das Simulationsmodell ist in erster Linie nur für aprotische Elektrolyte konzipiert. Zudem wird angenommen, dass einzig und allein Lithiumperoxid als einziges Entladeprodukt gebildet werden kann. Es wird angenommen, dass weder Nebenprodukte entstehen noch, dass sich der Elektrolyt zersetzt. Es wird angenommen, dass die Poren an der Dreiphasengrenze zwischen Gasdiffusionselektrode und Separator komplett mit Elektrolyt gefüllt sind. Auch thermische Einflüsse und mechanische Veränderungen der Gasdiffusionselektrode werden vernachlässigt.

5.2.3 Modellgleichungen

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden physikalisch-chemischen Prozesse in der LAB mit mathematischen Gleichungen beschrieben und im Modell implementiert. In der Software sind die Prozesse und Modellgleichungen vorgegeben und können modular verwendet werden. Ein Großteil des Modells stellen der Ionentransport, die elektrochemische Reaktionskinetik und der Elektronenstrom dar. Neben den grundlegenden Prozessen der Lithium-Ionen-Batterie ist der Transport von Sauerstoffmolekülen durch die Kathode hindurch essenziell für die Simulation der LAB. Die O_2 -Moleküle reagieren mit den Lithiumionen und bilden ein festes, im aprotischen Elektrolyten nicht lösbares Reaktionsprodukt, dass sich auf der Oberfläche der GDE ablagert und die Poren zunehmend verstopft (*pore clogging*). Die katalytische Reduktion des Sauerstoffs zu Superoxid-radikalanionen wird nicht gesondert simuliert. Der Einfluss des Katalysators wird allein durch Variation der Parameter der Butler-Volmer-Gleichung erzielt. Die Bildung des Reaktionsproduktes und die dadurch entstehende Filmschicht auf der Elektrodenoberfläche ist ein weiterer essenzieller Bestandteil des Simulationsmodells. Darauf folgt die Modellierung der aktiven Oberfläche, der Porosität und der Filmschichtdicke. Die Modellgleichungen für die benannten Vorgänge werden im Folgenden schrittweise erläutert.

Vereinfachte Reaktionsgleichung

Der eine bessere Nachvollziehbarkeit der Simulationsergebnisse zu erhalten und den Rechenaufwand zu verringern, wird in dem Modell davon ausgegangen, dass nur Li_2O_2 als Entladeprodukt gebildet wird. Somit gilt für die Kathode folgende Reaktionsgleichung:



Die anodische Reaktion lautet:



Die Gesamtreaktion lautet demnach:



Als Gleichgewichtspotential wird 2,96 V angenommen.

Transport der Lithiumionen

Im Laufe der Entladereaktion wird das Lithium an der Anode oxidiert und die Lithiumionen diffundieren zur Kathode. Der Ionentransport wird durch eine Konzentrationsänderung simuliert, welche gemäß Gleichung (5.4) dargestellt wird:

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot c_{Li^+})}{\partial t} = \nabla \cdot N_{Li^+} + r_{Li^+} \quad (5.4)$$

ε beschreibt dabei die Porosität der Kathode, c_{Li^+} die Konzentration der Lithiumionen entlang der Kathodenachse. Durch Multiplikation mit der Porosität ε wird nur das Hohlraumvolumen, also nur das Elektrolytvolumen, berücksichtigt. Da die GDE im Rahmen der Modellierung als makroskopisch homogen betrachtet werden kann, handelt es sich bei der Konzentration um einen Mittelwert. N_{Li^+} ist die Teilchenstromdichte der Lithiumionen, r_{Li^+} hingegen die Reaktionsrate. Die Teilchenstromdichte N_{Li^+} wird von der Diffusion und dem Ionenstrom beeinflusst, der durch das angelegte elektrische Feld verursacht wird.

$$N_{Li^+} = -D_{Li^+}^{eff} \nabla \cdot N_{Li^+} + \frac{i_l \cdot t_+}{F} \quad (5.5)$$

D_{Li^+} beschreibt die Diffusionskonstante der Lithiumionen. Für eine makroskopische Betrachtung kann die effektive Diffusionskonstante $D_{Li^+}^{eff}$ nach Bruggemann^[CHU13] verwendet werden, die gesondert die Diffusion in porösen Materialien beschreibt. i_l beschreibt die Ionenstromdichte im Elektrolyten, t_+ die Überföhrungszahl der Lithiumionen. F ist die Faraday'sche Konstante.

$$D_{Li^+}^{eff} = \varepsilon^{1,5} \cdot D_{Li^+} \quad (5.6)$$

Transport der Sauerstoffmoleküle

Die Sauerstoffmoleküle gelangen über die Luftlöcher in die Gasdiffusionselektrode, werden im Elektrolyten gelöst und reagieren mit den Lithiumionen zum Entladeprodukt Lithiumperoxid. Der Transport der Sauerstoffmoleküle kann analog zu dem Transport der Lithiumionen formuliert werden:

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot c_{O_2})}{\partial t} = \nabla \cdot N_{O_2} + r_{O_2} \quad (5.7)$$

Die Teilchenstromdichte der Sauerstoffmoleküle ist nur von der Diffusion abhängig und lautet wie folgt:

$$N_{O_2} = -D_{O_2}^{eff} \cdot \nabla \cdot c_{O_2} \quad (5.8)$$

$$D_{O_2}^{eff} = \varepsilon^{1,5} \cdot D_{O_2} \quad (5.9)$$

Ionen- und Elektronenstromdichte

Die Ionenstromdichte i_l wird wie folgt beschrieben:

$$i_l = \kappa^{eff} \cdot \nabla \cdot \Phi_l - \kappa_D \cdot \nabla \cdot \ln c_{Li^+} \quad (5.10)$$

Für die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten wird der Effektivwert κ^{eff} verwendet, Φ_l beschreibt das Elektrolytpotential, der vordere Term der Gleichung (5.10) wird aus dem Ohm'schen Gesetz hergeleitet, der hintere Term beschreibt den Diffusionsprozess der Ionen, wobei κ_D die Diffusionsleitfähigkeit ist ^[PL114]. R beschreibt die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und $f_{\pm}$ den Aktivitätskoeffizienten des gelösten Lithiumsalzes.

$$\kappa^{eff} = \varepsilon^{1,5} \kappa \quad (5.11)$$

$$\kappa_D = \frac{2RT \cdot \kappa^{eff}}{F} (t_+ - 1) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_{Li^+}} \right) \quad (5.12)$$

Die Elektronenstromdichte in der festen Matrix der Gasdiffusionselektrode kann durch die Gleichung (5.13) beschrieben werden, welche sich aus dem ohmschen Gesetz herleiten lässt. σ^{eff} ist die effektive Leitfähigkeit der festen Matrix der Elektrode, Φ_s deren Potential.

$$i_s = -\sigma^{eff} \cdot \nabla \cdot \Phi_s \quad (5.13)$$

$$\sigma^{eff} = (1 - \varepsilon)^{1,5} \cdot \sigma \quad (5.14)$$

Ladungserhaltung an der Dreiphasengrenzfläche

An der Dreiphasengrenze gilt das Prinzip der Ladungserhaltung. Die Divergenzen der beiden entgegengerichteten Stromdichten, der Ionenstromdichte im Elektrolyten und der Elektronenstromdichte in der Gasdiffusionselektrode, sind insgesamt null. Die Divergenz der Ionenstromdichte kann außerdem mittels der lokalen Austauschstromdichte für die Grenzfläche j_c und der spezifischen Oberfläche a berechnet werden.

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_l = 0 \quad (5.15)$$

$$\nabla \cdot i_l = a \cdot j_c \quad (5.16)$$

Zusätzlich sind die Reaktionsraten von Lithiumionen und Sauerstoffmolekülen zu betrachten. Durch die Reaktionsrate wird der Stoffmengenverbrauch während der Entladung sowie die Stoffmengenproduktion während der Ladung beschrieben ^[TAN17]. Für die Berechnung der Konzentration ist es ein entscheidendes Kriterium, wieviel Lithiumionen und Sauerstoffmoleküle verbraucht oder freigegeben werden. Die Reaktionsraten der beiden Reaktanden werden durch die Gleichungen (5.17) und (5.18) beschrieben. a beschreibt die aktive Oberfläche, s den stöchiometrischen Koeffizienten für Li^+ und O_2 . j_c ist weiterhin die lokale Austauschstromdichte an der Grenzfläche, F die Faraday'sche Konstante.

$$r_{Li^+} = -\frac{a \cdot s_{Li^+}}{F} j_c \quad (5.17)$$

$$r_{O_2} = -\frac{a \cdot s_{O_2}}{F} j_c \quad (5.18)$$

Elektrochemische Reaktionskinetik

Die lokale Austauschstromdichte für die Dreiphasengrenze j_c kann mithilfe der Reaktionskinetik bestimmt werden. Diese wird durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben und stellt den Zusammenhang zwischen Austauschstromdichte und der Reaktionsüberspannung dar. Für die kathodische Reaktion wird die modifizierte konzentrationsabhängige Gleichung (5.19) verwendet. k_a und k_c sind die kinetischen Reaktionsratenkonstanten für die anodische beziehungsweise kathodische Reaktion während des Lade- bzw. Entladeprozesses. $c_{Li_2O_2}$ beschreibt die Konzentration des Entladeproduktes. β beschreibt den Symmetriekoeffizienten, η_c die Reaktionsüberspannung der Kathode, die in Gleichung (5.20) formuliert wird. E_0 beschreibt das theoretische Ruhepotential der

Gesamtreaktion, $\Delta\Phi_{Li_2O_2}$ beschreibt den Spannungsabfall über die gebildete Filmschicht auf der Kathodenseite.

$$j_c = nF \left\{ k_a(c_{Li_2O_2}) \exp \left[\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta_c \right] - k_c(c_{Li^+})^2(c_{O_2}) \exp \left[\frac{-\beta nF}{RT} \eta_c \right] \right\} \quad (5.19)$$

$$\eta_c = \Phi_s - \Phi_l - E_0 - \Delta\Phi_{Li_2O_2} \quad (5.20)$$

Parallel zu der kathodischen Reaktion (5.1) läuft die anodische Reaktion (5.2) ab. Für diese Reaktion gilt die allgemeine Butler-Vollmer-Gleichung (5.21). j_a ist die lokale Austauschstromdichte zwischen Anode und Elektrolyt. η_a beschreibt die Reaktionsüberspannung der Anode, die gemäß Gleichung (5.22) berechnet wird. Φ_m beschreibt das Potential des metallischen Lithiums und wird als 0 V angenommen, $E_{0,a}$ ist das Ruhepotential der anodischen Reaktion und beträgt bezogen auf das Potential von Lithium, ebenfalls 0 V.

$$j_a = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta_a \right] - \exp \left[\frac{-\beta nF}{RT} \eta_a \right] \right\} \quad (5.21)$$

$$\eta_a = \Phi_m - \Phi_l - E_{0,a} \quad (5.22)$$

Bildung des Reaktionsproduktes

Das Reaktionsprodukt Lithiumperoxid ist ein Feststoff, der in aprotischen Lösungsmittel nur zu einem sehr geringen Teil löslich ist und sich deswegen in der porösen Kathode ablagert. Nach Gleichung (5.23) wird die Konzentration des Reaktionsproduktes im löslichen Bereich modelliert. $c_{Li_2O_2}$ beschreibt die Konzentration bis zu der das Entladeprodukt im aprotischen Elektrolyt gelöst bleibt. In diesem Zustand bleiben Porosität und die aktive Oberfläche zunächst unverändert.

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot c_{Li_2O_2})}{\partial t} = \frac{-1}{2F} a j_c \quad (5.23)$$

Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, so wird die Lithiumperoxidkonzentration nach Gleichung (5.24) beschrieben. Durch Ablagerung des festen Reaktionsproduktes auf der Elektrodenoberfläche erhöht sich der Volumenanteil an Li_2O_2 in der Elektrode. Die Änderung des Volumenanteils wird mit der Formel (5.25) berechnet. Als Löslichkeitsgrenze wurde ein Wert von $0,009 \text{ mol/m}^3$ angenommen [TAS09]. Die Porosität ε wird mittels Gleichung (5.26) berechnet. $\varepsilon_{s,0}$ beschreibt den initialen Anteil der festen Matrix und kann durch $(1 - \varepsilon_0)$ berechnet werden, wobei ε_0 die anfängliche Porosität darstellt.

$$\frac{\partial(c_{Li_2O_2,s})}{\partial t} = \frac{1}{2F} a j_c \quad (5.24)$$

$$\varepsilon_{Li_2O_2} = (c_{Li_2O_2,x} - c_{Li_2O_2,x_0}) \frac{M_{Li_2O_2}}{\rho_{Li_2O_2}} \quad (5.25)$$

$$\varepsilon = 1 - \varepsilon_{Li_2O_2} - \varepsilon_{s,0} \quad (5.26)$$

Die Ablagerung des festen Reaktionsproduktes führt zu einer Filmschichtbildung auf der Elektrodenoberfläche, die für den Ladungstransport einen weiteren Widerstand darstellt. Der Potentialabfall über die Filmschicht wird mit der Gleichung (5.27) dargestellt. R_{Film} ist dabei der Ohm'sche Flächenwiderstand für die Filmschicht.

$$\Delta\Phi_{Li_2O_2} = j_c R_{Film} \varepsilon_{Li_2O_2} \quad (5.27)$$

Aktive Oberfläche und Filmschichtdicke

Die aktive Oberfläche beschreibt die verfügbare Oberfläche, an der die Reaktion ablaufen kann. Im Rahmen der makroskopischen Modellierung wird die spezifische aktive Oberfläche verwendet, welche die aktive Oberfläche pro Volumen der Kathode angibt. Gleichung (5.28) gilt für die initiale spezifische aktive Oberfläche deren Poren kugelförmig sind ^[GU98]. r_0 ist dabei der Radius der kugelförmigen Hohlräume. Die zunehmende Konzentration an Reaktionsprodukt führt zwangsläufig zur Abnahme der aktiven Oberfläche. Die veränderte aktive Oberfläche kann mit Gleichung (5.29) berechnet werden. Mit Gleichung (5.30) ist es möglich die Dicke der Filmschicht zu kalkulieren.

$$a_0 = \frac{3\varepsilon_{s,0}}{r_0} = \frac{3(1-\varepsilon_0)}{r_0} \quad (5.28)$$

$$a = a_0 \left\{ 1 - \left(\frac{\varepsilon_{Li_2O_2}}{\varepsilon_0} \right)^{0,5} \right\} \quad (5.29)$$

$$l = \left(\frac{\varepsilon_{Li_2O_2} + \varepsilon_{s,0}}{\varepsilon_{s,0}} \right)^{\frac{1}{3}} r_0 - r_0 \quad (5.30)$$

Rand- und Anfangsbedingungen

In Abbildung 5.6 werden die implementierten Rand- und Anfangsbedingungen für das Modell mit 1D-Geometrie veranschaulicht. Für die *Boundary* Kathode/Sauerstoff werden Randbedingungen für den Strom in der Kathode, der sich aus Ionen- und Elektronenstrom zusammensetzt und die Sauerstoffkonzentration definiert.

Die Elektronenstromdichte i_s beträgt konstant $-0,01 \text{ mA/cm}^2$. Die Ionenstromdichte i_l wird als Null angenommen. Die Sauerstoffkonzentration wird als maximal angenommen. Die theoretisch maximale Konzentration hängt von der Sauerstofflöslichkeit des verwendeten Elektrolyten ab und beträgt $0,252 \text{ mol/m}^3$.^[GIT16] An der *Boundary* Kathode/Separator beträgt die Elektronenstromdichte i_s null. Die Ionenstromdichte i_l ist gleich der vorgegebenen Elektronenstromdichte i_{app} . An der *Boundary* Anode/Separator wird die Sauerstoffkonzentration gleich Null gesetzt. An dieser Stelle tritt die Randbedingung für die Konzentrationsentwicklung von Lithiumionen ein, welche von der Oxidationsreaktion des Lithiums abhängt und gemäß Gleichung (5.31) definiert wird.

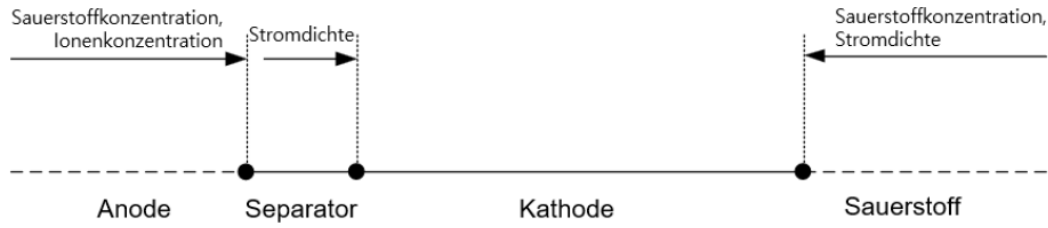


ABBILDUNG 5.6: Modellierung der Boundaries im 1D-Modell

An der *Boundary* Kathode/Separator beträgt die Elektronenstromdichte i_s null. Die Ionenstromdichte i_l ist gleich der vorgegebenen Elektronenstromdichte i_{app} . An der *Boundary* Anode/Separator wird die Sauerstoffkonzentration gleich Null gesetzt. An dieser Stelle tritt die Randbedingung für die Konzentrationsentwicklung von Lithiumionen ein, welche von der Oxidationsreaktion des Lithiums abhängt und gemäß Gleichung (5.31) definiert wird. Die Konzentration wird nicht wie bei der Sauerstoffrandbedingung auf einen gewissen Wert fixiert, sondern deren Änderungsrate begrenzt. Zur Begrenzung der Konzentrationsableitung wird die Divergenz der Teilchenstromdichte herangezogen.

$$-\nabla \cdot N_{Li^+} = (1 + t^+) \frac{i_{app}}{F} \quad (5.31)$$

Neben den Randbedingungen, die während der gesamten Simulation gelten, werden auch Anfangsbedingungen definiert, welche nur zu Beginn der Simulation vorliegen. Die Anfangswerte für die Konzentration der Reaktanden c_{Li^+} , c_{O_2} , Porosität ε , spezifische aktive Oberfläche a und die Potentiale ϕ_s und ϕ_l werden definiert.

5.2.4 Parameterübersicht

Bezeichnung	Symbol	Wert	Quelle
<i>Geometrische Parameter</i>			
Dicke des Separators	L_{Sep}	$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	[WIL10]
Dicke der GDE	L_{pos}	$8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	gemessen
Porosität des Separators	ε_{Sep}	0,87	[SAH13]
Initiale Porosität der GDE	ε_0	0,73	[SAH13]
Porenradius in der GDE	r	$25 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	[SCO10]
<i>Elektrolytparameter</i>			
Initiale Li^+ Konzentration	c_{Li^+}	$1000 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	[REA03]
O_2 Sättigungskonzentration	$c_{\text{O}_2,0}$	$0,252 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	[GIT16]
Li^+ Diffusionskonstante	D_{Li^+}	$1,8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[GIT16]
O_2 Diffusionskonstante	D_{O_2}	$1,09 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	[GIT16]
Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten	κ	$0,74 \frac{\text{S}}{\text{m}}$	[GIT16]
Überföhrungszahl	t^+	0,88	[GIT16]

Bezeichnung	Symbol	Wert	Quelle
<i>Elektrokinetische Parameter</i>			
Anodische Reaktionskonstante	k_a	$1,11 \cdot 10^{-15} \frac{\text{m}}{\text{s}}$	[SAH13]
Kathodische Reaktionskonstante	k_c	$3,4 \cdot 10^{-17} \frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{mol}^2}$	[SAH13]
Symmetriefaktor	β	0,5	[PLI14]
<i>Allgemeine Parameter</i>			
Löslichkeitsgrenze von Li_2O_2	$c_{\text{Li}_2\text{O}_2, \text{max}}$	$0,09 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	[TAS09]
Filmschichtflächenwiderstand	R_{Film}	$50 \frac{\Omega}{\text{m}^2}$	[YAM01]
Leitfähigkeit der Kathode	σ	$10 \frac{\text{S}}{\text{m}}$	[PLI14]
Anzahl der übertragenen Elektronen	n	2	-

Bezeichnung	Symbol	Wert	Quelle
<i>Allgemeine Parameter</i>			
Dichte von Li_2O_2	$\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$	$2140 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	[LID07]
Molmasse von Li_2O_2	$M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$	$45,88 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	berechnet
Dichte von Kohlenstoff	ρ_c	$2260 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	[LUM]
Temperatur	T	298 K	-
Vorgegebene Stromdichte	i_{app}	$-0,01 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	-

TABELLE 5.7: Parameterübersicht für die 1D- bzw. 2D- Simulation der LAB

5.3 Simulationsergebnisse

5.3.1 Entladevorgang in 1D- und 2D- Geometrie

Der Potentialverlauf der Batteriezelle während der Entladung wird mit der Entladekurve veranschaulicht. In dieser Darstellung wird das Elektrodenpotential gegenüber der Entladekapazität C aufgetragen, die mit der Gleichung (5.32) berechnet werden kann.

$$C = \frac{i \cdot t}{\varepsilon_s \cdot L_{pos} \cdot \rho_c} \quad (5.32)$$

i ist die Stromdichte, ε_s der Volumenanteil der festen Matrix der Elektrode, L_{pos} ist die Kathodenlänge und ρ_c die Dichte des verwendeten Kohlenstoffs. In Abbildung 5.8 ist die Entladekurve für die 1D-Simulation abgebildet.

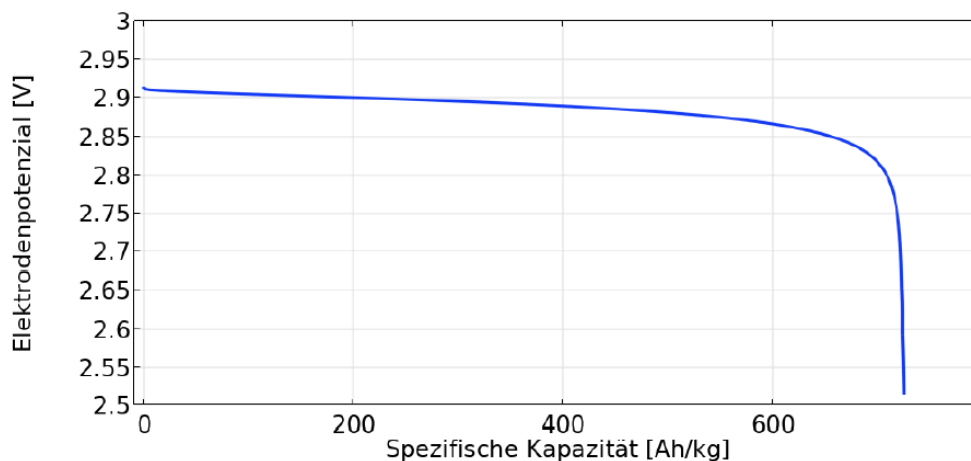


ABBILDUNG 5.8: Entladekurve für 1D-Simulation

Mit einer spezifischen Kapazität von 735 mAh/g und dem Gleichgewichtspotential von 2,96 V ergibt sich eine Energiedichte von 2175,6 Wh/kg. Die Entladekurve der 2D-Simulation in Abbildung 5.9 zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die spezifische Entladekapazität beträgt für die 2D-Simulation 225 mAh/g und fällt deutlich geringer aus als bei der 1D-Simulation aus. Da alle Parameter identisch mit denen der 1D-Simulation sind, können nur die 5 zusätzlichen Luftlöcher ($\varnothing$ 2 mm) für den Kapazitätsverlust in der 2D-Simulation verantwortlich sein. Die Sauerstoffzufuhr ist somit deutlich eingeschränkt, da die Sauerstoffrandbedingung nicht mehr auf die gesamte Sauerstoff/Kathode Boundary einwirkt, sondern nur noch in 5 Teilbereiche.

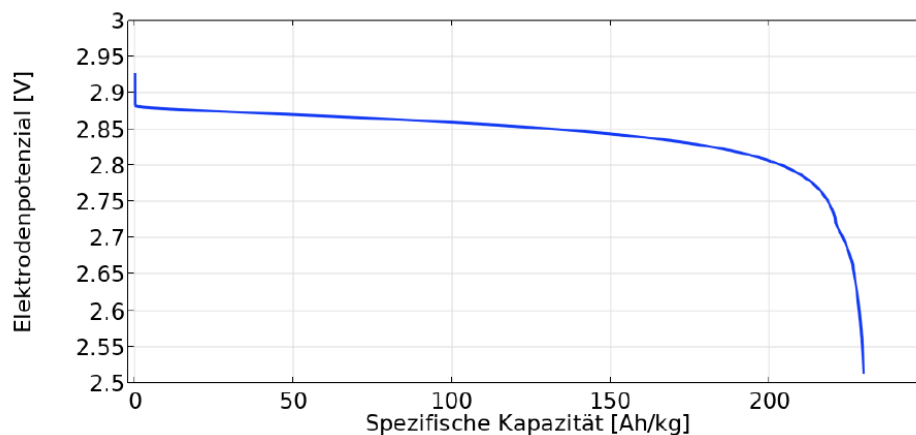


ABBILDUNG 5.9: Entladekurve für 2D-Simulation

5.3.2 Simulation der Zyklierung

Nachdem der Entladevorgang der Lithium-Luft-Batterie im 2D-Simulationmodells simuliert worden ist, stand die Simulation mehrerer Vollzyklen im Vordergrund. Somit kann die Performance der Batteriezelle komplett abgebildet werden und der Einfluss der untersuchten Parameter auf das Lade- bzw. Entladeverhalten der Batterie untersucht werden. Als Ladeverfahren wurde die IU-Ladung, eine Kombination aus I-Phase und U-Phase eingestellt. Der Ladevorgang beginnt mit einem festgelegten Ladestrom, bis die festgeschriebene Ladeschlussspannung erreicht ist. Um eine Überladung zu verhindern, die, um die Alterung der Batteriezelle zu verhindern und sicherheitstechnische Aspekte zu berücksichtigen unbedingt eingehalten werden muss, schließt nach Erreichen der Ladeschlussspannung die U-Phase an. Die Ladeschlussspannung wird konstant gehalten und der Strom sinkt kontinuierlich ab, bis er entweder 0 A erreicht oder eine zeitliche Vorgabe erfüllt ist.

Zur Simulation der Zyklierung werden die Spannungsgrenzen von 2,5 V und 3,25 V aus den vorherigen Simulationen verwendet. Nach vollendeter Entladung mit einer Stromdichte von $-0,15 \text{ A/m}^2$ wird der Strom umgepolt und die I-Phase gestartet. Um die I-Phase zu simulieren, kann in Comsol einzig und allein die Ladeschlussspannung als Kriterium verwendet werden, um vom Ladevorgang in den Entladevorgang überzugehen. Die Simulation des IU-Ladeverfahrens gelingt, in dem für den I-Anteil ein Ladeschlussspannungskriterium festgelegt wird und im Anschluss die Spannung konstant gehalten wird. Das gelingt über das Stromkriterium, welches 0 A erreichen muss, um die U-Phase abzuschließen.

Da dieser Vorgang sehr viel Zeit in Anspruch nehmen kann, wird die U-Phase nach etwa 2 Stunden beendet und der Entladevorgang startet erneut. Da das hierfür nötige Zeitkriterium nicht im Modell hinterlegt ist, kann nur empirisch eine Stromdichtegrenze eingestellt werden, welche der Zeit von 2 Stunden entspricht. Im Simulationsmodell endet die U-Phase, wenn die untere Stromdichtegrenze von $0,09 \text{ mA/cm}^2$ erreicht ist. In den folgenden beiden Darstellungen für den Spannungsverlauf (5.10) und den dazugehörigen Stromverlauf (5.11) wurden 10 Vollzyklen simuliert, die als Referenz für die Parameterstudie dienen soll.

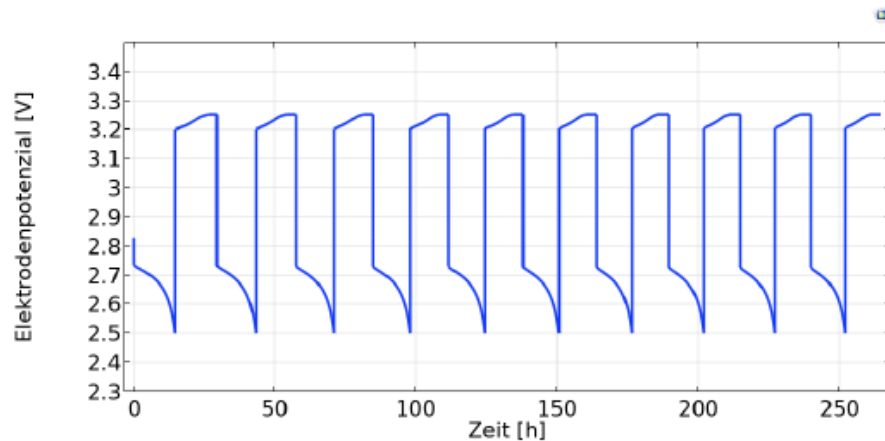


ABBILDUNG 5.10: Spannungsverlauf einer idealisierten Li-Luft-Zelle

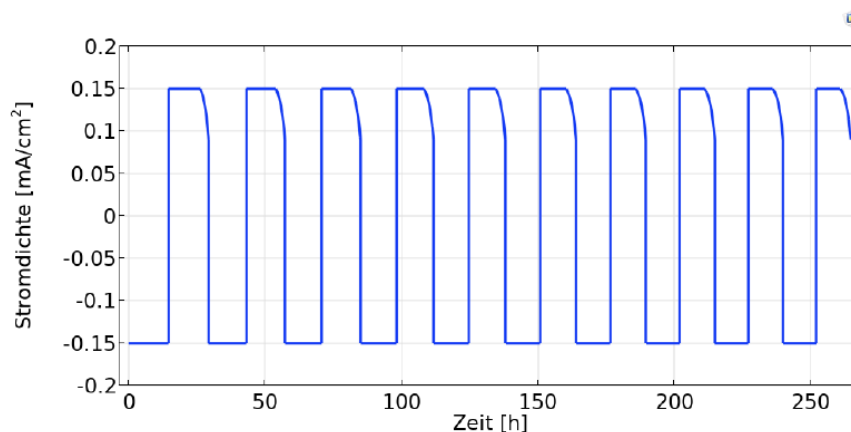


ABBILDUNG 5.11: Stromverlauf der idealisierten Lithium-Luft-Zelle

5.4 Ergebnisse der simulierten Parameterstudie

Bis hier wurde die Erstellung des Simulationsmodells beschrieben, welche Abmaße der Zelle, Größen und Literaturwerte in das Modell eingeflossen sind, um eine ideale Zelle zu simulieren. Die Simulation hat gezeigt, dass vier Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit im Labormaßstab variiert werden können, maßgeblich die Performance der LAB beeinflussen können - die Elektrolytart, die initiale Porosität, der Katalysator und die Stromdichte. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie diese Parameter im Simulationsmodell variiert werden können, um den Parametereinfluss abschätzen zu können.

5.4.1 Elektrolyt

Bereits im Einleitungsteil dieser Arbeit wird dargestellt, inwieweit die Verwendung eines oxidationsstabilen Elektrolyten bei gleichzeitig hoher Leitfähigkeit und ausreichender Sauerstofflöslichkeit für den erfolgreichen Betrieb der LAB ist. Das Simulationsmodell soll eine Aussage darüber liefern, welches aprotische Lösungsmittel sich am besten für die anschließende Fertigung der Testzellen eignet und wie groß der Einfluss auf die Zellperformance ist. Die Elektrolyten können nicht direkt hinterlegt werden, sondern müssen über ihre charakteristischen Materialparameter definiert werden. Die folgende Tabelle 5.12 veranschaulicht alle hinterlegten Werte. Wenn es sich um Literaturdaten handelt, ist die Quelle angegeben, alle übrigen wurden selbst im Labor gemessen oder berechnet.

Elektrolyt	EC:DMC 1 M LiPF ₆		TEGDME 1 M LiTFSI		DMSO 1 M LiPF ₆		DMA : Sulfolan 1 M LiTFSI	
Elektrolytparameter	Wert	Quelle	Wert	Quelle	Wert	Quelle	Wert	Quelle
O ₂ - Konzentration ^{initial} [mol/m ³]	3,2		0,60		0,252		0,262	
	[REA03]		[GIT16]		[GIT16]		[WAN17]	
O ₂ - Diffusionskonstante [m ² /s]	28,5 · 10 ⁻⁹		34,2 · 10 ⁻⁹		1,09 · 10 ⁻⁹		1,04 · 10 ⁻⁹	
	ber.		ber.		[GIT16]		ber.	
Li- Diffusionskonstante [m ² /s]	2,5 · 10 ⁻¹¹		1,5 · 10 ⁻¹¹		1,8 · 10 ⁻¹¹		2,6 · 10 ⁻¹¹	
	gem.		gem.		[GIT16]		gem.	
Viskosität ^{dynamisch} [mPas]	5,1		4,25		2,14		1,399	
	[DAH11]		[KIM11]		[GIT16]		gem.	
Ionenleitfähigkeit [S/m]	1,07		0,161		0,74		0,721	
	[DAH11]		[GIT16]		[GIT16]		[WAN17]	
Überführungszahl [-]	0,43		0,76		0,88		0,07	
	[BER15]		[GIT16]		[GIT16]		ber.	

TABELLE 5.12: Übersicht für die im Simulationsmodell hinterlegten Elektrolytparameter

Berechnung der Parameter

Zur Ermittlung der Li-Diffusionskonstante in den verwendeten Elektrolyten wurde das *Diffusion Ordered Spectroscopy* (DOSY)- Verfahren verwendet. Dieses stellt eine spezielle Variante der NMR-Spektroskopie dar und ermöglicht die Messung der translatorischen Beweglichkeit der Ionen. Daraus kann die Diffusionskonstante abgeleitet werden. ^[LI09] Die Überführungszahl t^+ der Kationen gibt den Anteil des elektrischen Stroms an, der durch die positiv geladenen Lithiumionen transportiert wird. Bei den eingesetzten Leitsalzen handelt es sich um binär dissoziierbare Salze, welche in zwei Ionen, also ein Anion und ein Kation, dissoziieren können. Die Überführungszahl für den Amid-haltigen Elektrolyten wurden durch die DOSY Messung bestimmt. Neben der Diffusionskonstante für das Li⁺-Kation wurde auch die Diffusionskonstante für das TFSI⁻-Anion ermittelt. Mit der folgenden Näherung (5.33) kann dann die Überführungszahl abgeschätzt werden.

$$t_{LiTFSI}^+ = \frac{D_{Li^+}}{D_{Li^+} + D_{TFSI^-}} \quad (5.33)$$

Zur Bestimmung der Sauerstoffdiffusionskonstante wurde die Stokes-Einstein-Beziehung herangezogen, da sich das DOSY-Verfahren hierfür nicht eignet. Das häufigste Sauerstoffisotop ^{16}O weist keinen Kernspin auf und ist somit nicht NMR-aktiv. ^[LIU08] Die Stokes-Einstein-Beziehung verknüpft näherungsweise die Diffusionskonstante mit der Viskosität des Lösungsmittels, die im Labor mittels eines Viskosimeters bestimmt wurde. k_B beschreibt die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur. Die dynamische Viskosität hat die Einheit $\text{Pa} \cdot \text{s}$. Der Faktor r_0 beschreibt den Van-der-Waals-Radius des Sauerstoffatoms und beträgt $1,5 \text{ \AA}$. ^[BAT01]

$$D_{O_2} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_0} \quad (5.34)$$

Die initiale Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten steht mit der Sauerstofflöslichkeit in direktem Zusammenhang. Im Simulationsmodell wird davon ausgegangen, dass die Konzentration des gelösten Sauerstoffes maximal ist, das heißt, der Elektrolyt zu Beginn der Entladung mit Sauerstoff gesättigt ist. Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration können zwei Methoden zur Berechnung herangezogen werden.

Eine Möglichkeit stellt die Näherung über das Henry-Gesetz dar, welches das Löslichkeitsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten beschreibt. ^[SAN15, SAZ02] Die gesuchte Konzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit wird durch den Faktor c beschrieben, p beschreibt den Partialdruck des Gases unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Henry-Konstante H hat die Einheit $\text{mol}/\text{m}^3\text{Pa}$.

$$H = \frac{c}{p} \quad (5.35)$$

Die Henry-Konstante kann über die Gleichung (5.36) bestimmt werden. ^[SAZ02] α beschreibt den Bunsen-Koeffizienten und gibt den Volumenanteil des gelösten Gases in der Flüssigkeit unter Standardbedingungen, also $273,15 \text{ K}$ und 1013 mbar an.

$$H = \frac{\alpha}{RT_0} \quad (5.36)$$

Der Bunsen-Koeffizient (5.37) beschreibt das Volumenverhältnis von gelöstem Gas zum Volumen des Lösungsmittels. Die Bunsen-Koeffizienten, die in das Simulationsmodell dieser Arbeit eingegangen sind, entstammen der Literatur. ^[REA03]

$$\alpha = \frac{V_1}{V_2} \quad (5.37)$$

Generell ist bei der Berechnung der Henry-Konstante die Einhaltung der Normtemperatur zu beachten. Dennoch ist der berechnete Wert mit großer Vorsicht zu verwenden, da bereits kleinste Abweichungen der Normtemperatur zu großen Ungenauigkeiten führen können. ^[SM107] Die Messung mit einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode (RRDE) kann verlässlichere Ergebnisse liefern. Bei diesem Aufbau wird durch eine rotierende Arbeitselektrode im Elektrolyt eine Stoffdiffusion erzeugt, die über die Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode geregelt werden kann. ^[JIA14] Ein Vergleich der beiden Konzentrationswerte zeigt am Beispiel des Sulfoxid-haltigen Elektrolyten große Unterschiede. ^[GIT16] Gemäß Berechnung der Henry-Konstante ergibt sich eine Sauerstoffkonzentration von $1,82 \text{ mol/m}^3$. Unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode wird eine Konzentration von $0,252 \text{ mol/m}^3$ ermittelt. Da sich aus den gegebenen Literaturdaten nicht ablesen lässt, mit welchem Aufbau und bei welchen Temperaturen die Sauerstoffkonzentration ermittelt wurde, müssen davon ausgegangen werden, dass die Literaturwerte mit einem großen Fehler behaftet sind.

Ergebnisse der Elektrolytsimulation

Im 1D-Simulationsmodell wurden die Elektrolyt-spezifischen Daten hinterlegt und für die Simulation genutzt. Die folgende Abbildung 5.13 illustriert den Entladevorgang des 1D- Simulationsmodells einer LAB-Zelle, in der die vier Elektrolyte eingesetzt wurden. Vergleichbare Aussagen sind in der Literatur nicht zu finden. In einer Studie von Sergeev et al. wurden zwar unterschiedliche Elektrolyte miteinander verglichen in dem Sauerstofftransportparameter von DME, DMSO und Acetonitril variiert worden sind. Der Fokus der Studie richtet sich in erster Linie auf die Zellperformance und nicht auf maximal erreichbare Entladekapazitäten. ^[SER15]

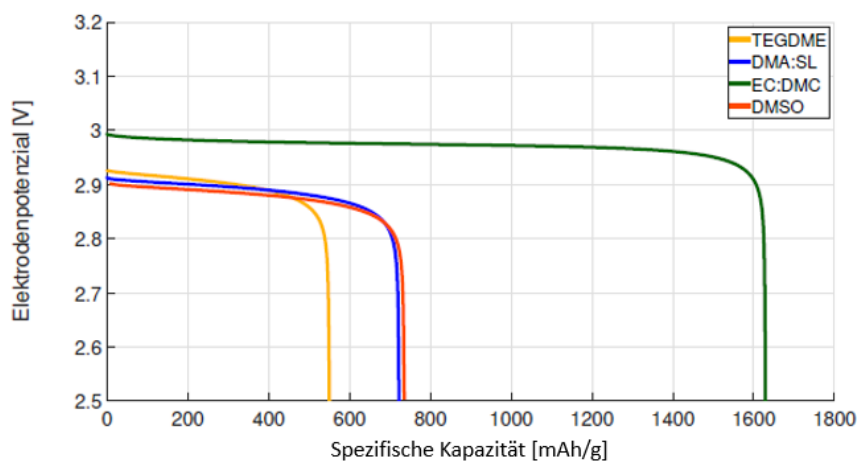


ABBILDUNG 5.13: Simulation der Entladekurven für unterschiedliche aprotische Elektrolyten in LABs

5.4.2 Initiale Porosität

Simulation der aktiven Oberfläche

Im realen Material werden zur Erzeugung einer großen aktiven Oberfläche in der Gasdiffusionselektrode unterschiedlich große sphärische Nanopartikel verwendet, deren Abdrücke eine kugelförmige Hohlraumstruktur schaffen. Diese kann im Simulationsmodell nachempfunden werden, indem die Kathodenfläche in gleichgroße kreisförmige Flächen aufgeteilt wird, die von der Aktivmassenfläche subtrahiert werden. Die Flächendifferenz stellt die poröse Kathode dar. Um allein den Einfluss der aktiven Oberfläche simulieren zu können, wurde die Porosität, also der materialfreie Anteil konstant gehalten. Die aktive Oberfläche kann nun je nach Einstellen der Partikelradien simuliert werden. Es wurden exemplarisch mehrere Partikelradien im Bereich von 25 nm bis 25 μm eingestellt. Ein großer Partikelradius führt zu einer geringeren Aktivfläche als ein kleinerer Partikelradius. Somit ergibt sich für unterschiedliche Partikelradien je nach Einstellung eine unterschiedliche initiale Aktivfläche. In der folgenden Auftrags 5.14 werden die unterschiedlichen Partikelradien miteinander verglichen.

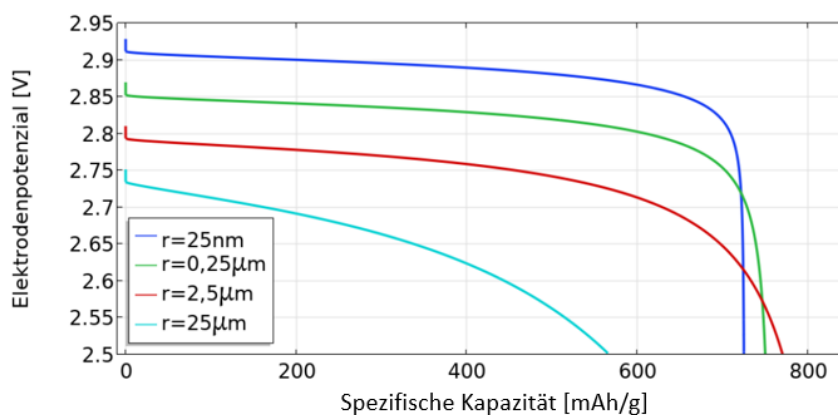


ABBILDUNG 5.14: Variation der Hohlraumpartikelradien zur Einstellung der initialen Porosität

Eine Vergrößerung des Partikelradius und die damit einhergehende Verringerung der Aktivfläche steigert die Überspannung und führt zu einem Absenken des Gesamtspannungsniveaus. Während bei Partikelradien von 25 nm das Entladespannungsniveau größtenteils horizontal verläuft, sinkt die Spannung bei den 25 μm großen Partikeln deutlich schneller ab. Eine Ursache hierfür könnte die geringere aktive Oberfläche sein, die die Reaktionskinetik vermindert und so für eine schlechtere Performance sorgt. Bei einem Partikelradius von 25 nm wird eine spezifische Entladekapazität von 710 mAh/g erreicht. Steigt der Partikelradius über 0,25 μm bis zu 2,5 μm an, kann eine geringere Steigerung der spezifischen Entladekapazität auf 750 mAh/g beziehungsweise 775 mAh/g beobachtet werden. Erst bei deutlich größeren Partikeln von 25 μm sinkt die spezifische Entladekapazität auf 560 mAh/g ab.

Ein Grund hierfür könnte die verminderte Bildung von Lithiumperoxid bei geringerer Aktivfläche sein. Es bildet sich aufgrund der geringeren Oberfläche weniger Lithiumperoxid und die Porosität bleibt länger erhalten als bei kleineren Partikelradien und größeren Oberflächen. Daher ist in diesem Bereich eine geringe Kapazitätssteigerung zu erkennen.

Simulation der initialen Porosität

Die initiale Porosität kann ebenfalls die Zellperformance drastisch beeinflussen. Um möglichst große Entladekapazitäten erreichen zu können, wäre es vorteilhaft, ein möglichst großes Hohlraumvolumen in der Elektrode zu haben, damit sich das Entladeprodukt einlagern kann. Eine große initiale Porosität ist weniger anfällig gegenüber dem *pore clogging* und erreicht höhere Entladekapazitäten. In der folgenden Auftragsung 5.15 wird der Einfluss der initialen Porosität auf die spezifische Entladekapazität illustriert.

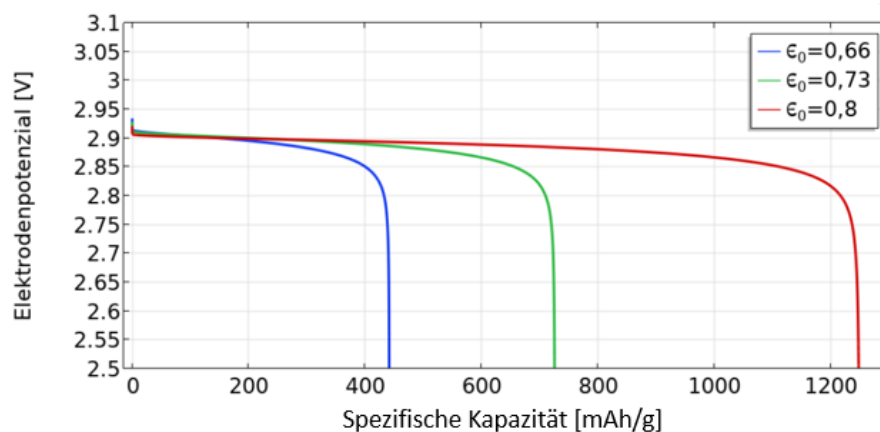


ABBILDUNG 5.15: Einfluss der initialen Porosität auf die spezifische Entladekapazität

Eine Steigerung der initialen Porosität führt zu einer höheren Entladekapazität. Während die Elektrode mit der initialen Porosität von 0,66 eine Entladekapazität von 440 mAh/g erreicht kann eine Steigerung auf 0,73 bereits eine Entladekapazität von 710 mAh/g, eine Steigerung auf 0,8 eine Entladekapazität von 1250 mAh/g erzielen.

5.4.3 Katalysator

Der „ideale“ Katalysator stellt ein Material dar, welches sowohl die Entlade- als auch die Ladereaktion optimal katalysiert und zu einer Erhöhung der Reaktionskonstanten führt. Oftmals bedarf es ausgiebiger detaillierter Forschung die einzelnen Schritte eines katalytischen Prozesses genau zu definieren und Materialien zu finden, welche über die elektronische oder Oberflächenstrukturierung die einzelnen Teilschritte zu katalysieren. In dem 2D- Simulationsmodell, welches dieser Arbeit zugrunde liegt, kann über zwei Methoden der Einfluss des Katalysators auf die Zellperformance eingestellt werden. Der Symmetriefaktor β der Butler-Volmer-Gleichung (5.21) gibt an, ob die Lade- bzw. Entladereaktion symmetrisch oder unsymmetrisch ablaufen, das bedeutet eine Reaktion

schneller als die entgegengesetzte abläuft. Die Variation des Symmetriekoeffizienten β von 0,5 auf 0,51 führt zu einem erheblichen Kapazitätsverlust. Ist β gleich 0,5 verlaufen Lade- und Entladereaktion symmetrisch. Eine Änderung auf 0,51 begünstigt die Entladereaktion gegenüber der Ladereaktion, somit ist die Reaktionskinetik für den Ladevorgang vermindert, der Ladevorgang also langsamer als der Entladevorgang und ein Kapazitätsverlust bei zunehmender Zyklenzahl die Folge.

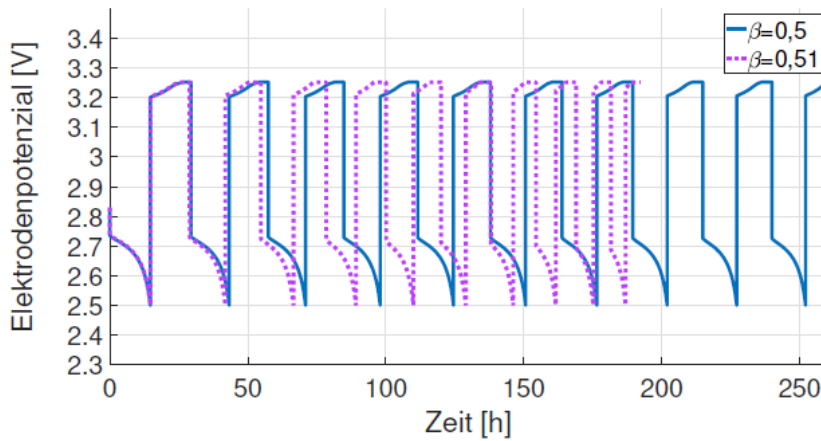


ABBILDUNG 5.16: Änderung des Symmetriefaktors zugunsten der Ladereaktion führt zu einem Kapazitätsverlust bei zunehmender Zyklenzahl

Aber auch die Reaktionskonstanten k_c und k_a haben einen großen Einfluss auf die Batterieperformance. In der folgenden Abbildung sind zwei Grenzfälle dargestellt. In Abbildung 5.17 (oben) illustriert der braune Verlauf eine Halbierung der Reaktionskonstante für die Entladereaktion k_c . Durch das Absenken der Reaktionskonstante k_c wird die Entladereaktion verlangsamt, deutlich erkennbar mit der blauen Referenzkurve.

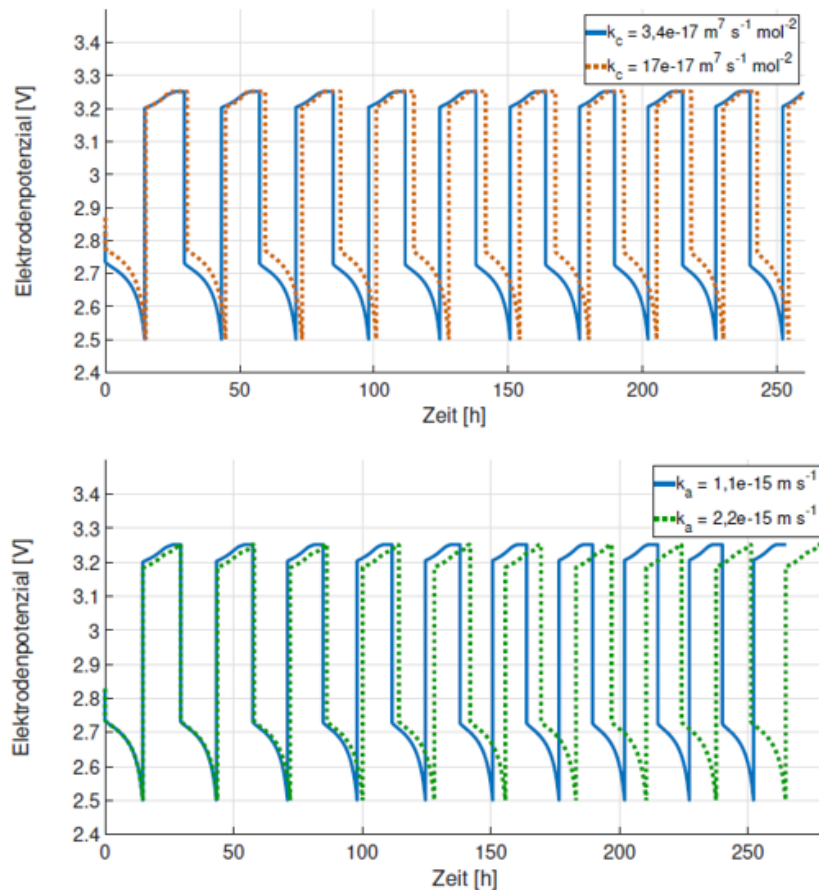


ABBILDUNG 5.17: Variation der Reaktionskonstanten in der Butler-Volmer-Gleichung zur Darstellung des katalytischen Einflusses auf die Lade- und Entladeperformance

In Abbildung 5.17 (unten) wird eine Steigerung der Reaktionskonstante k_a für die Ladereaktion um 100% simuliert. Es wird deutlich, dass durch die höhere Kinetik die Zyklenweite steigt. Eine Erhöhung der Reaktionskonstante k_a kann sogar dem entgegengesetzten Symmetriefaktor entgegenwirken und die Kapazitätsverluste bei zunehmender Zyklenzahl vermindert werden. Außerdem ist zu beobachten, dass die Überspannung geringfügig gegenüber der blauen Referenzkurve abgesenkt wird, was die Ladeeffizienz steigert.

Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich die Reaktionskonstanten experimentell zu ermitteln, so dass in diesem Punkt anhand der getesteten Übergangsmetalloxide nur abgeschätzt werden kann, welcher Katalysator mehr und welcher weniger für den Einsatz in LAB geeignet ist. In diesem Fall dient das Simulationsmodell nicht als Prognose, es kann allerdings gezeigt werden, welcher Parameter die Lade-bzw. Entladekurve beeinflusst.

5.4.4 Stromdichte

In Abbildung 5.18 ist zu sehen, dass mit einer Erhöhung der Stromdichte auch die Entladekapazität sinkt. Ursache hierfür könnten auf der einen Seite mit steigender Stromstärke zunehmende Ohm'sche Verluste sein, auf der anderen Seite könnte der Lithiumionentransport durch den höheren Strom beschleunigt werden, während die Sauerstofflöslichkeitstendenz des Sauerstoffs im Elektrolyten gleichbleibt. Somit ist eine Limitierung der Batteriereaktion auch bei weit höheren Strömen denkbar.

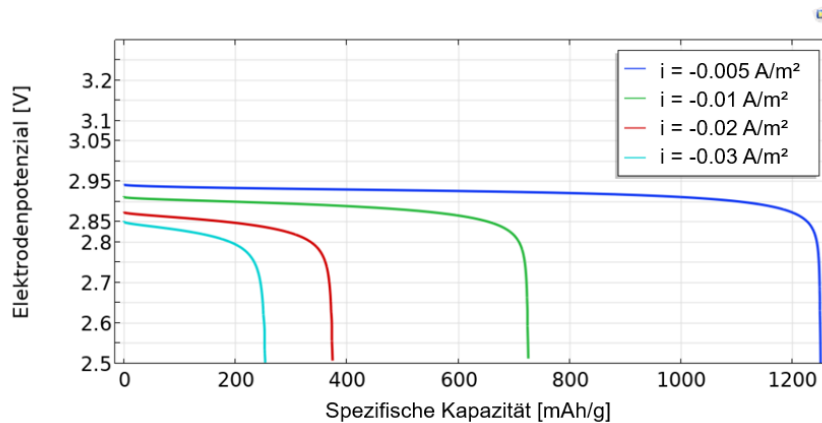


ABBILDUNG 5.18: Variation der Stromdichte und Einfluss auf die Entladeperformance

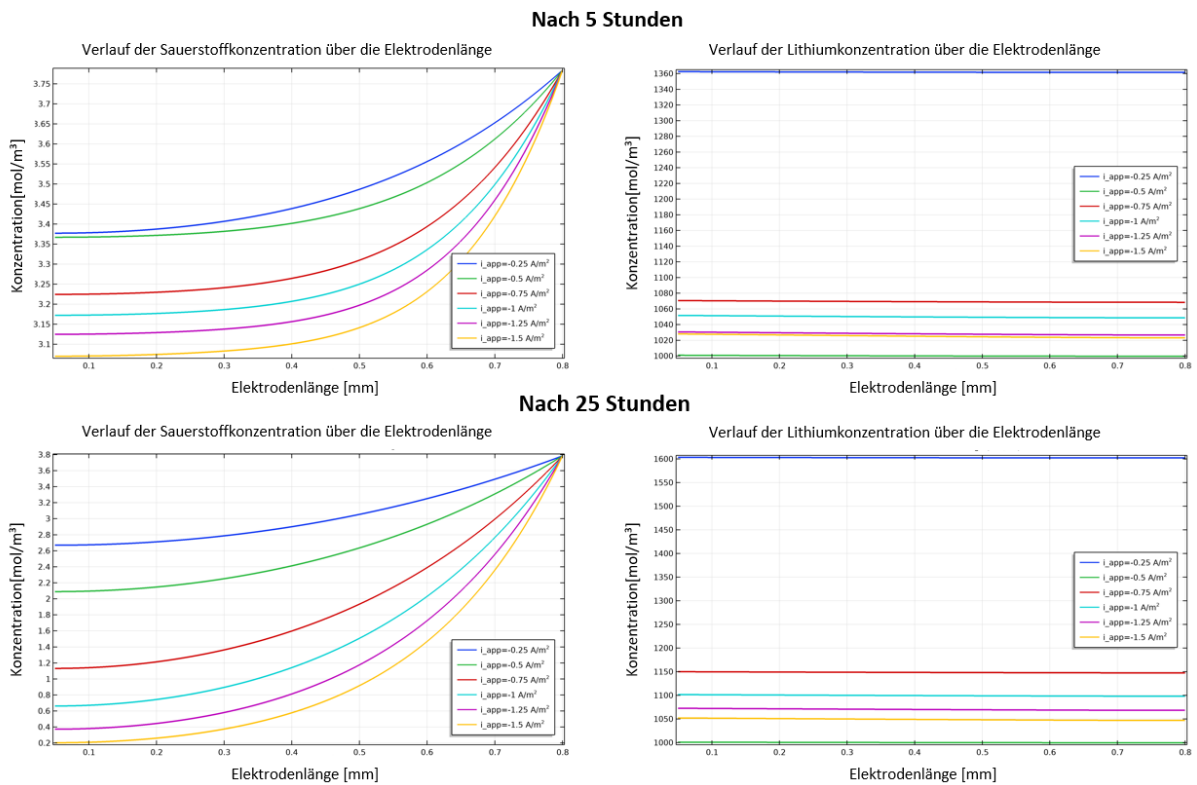


ABBILDUNG 5.19: Konzentrationsverlauf für die Sauerstoffmoleküle (links) und Lithiumionen (rechts) zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Entladevorgangs für unterschiedliche Stromstärken

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde mit Hilfe des Simulationsmodells der Konzentrationsverlauf der Lithiumionen und Sauerstoffmoleküle dargestellt. Die x-Achse stellt hierbei die gesamte Elektrodenbreite der Gasdiffusionselektrode dar. Am rechten Rand befindet sich die *Boundary* Gasdiffusionselektrode/Sauerstoff, an der der Sauerstoff in die Batteriezelle hineinströmt und maximal ist und in Richtung Separator absinkt. Die linke *Boundary* stellt die Grenzfläche zum Separator und somit zum Lithiumreservoir dar. In der folgenden Abbildung 5.19 wird der Konzentrationsverlauf über die Elektrodenbreite zur fünften, fünfundzwanzigsten und fünfzigsten Stunde der Entladung dargestellt. Im direkten Vergleich fällt das Absinken der Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Stromstärke auf, während laut Simulationsmodell die Lithiumionenkonzentrationen konstant bleiben. Somit sorgt die begrenzte Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten zu einer Kapazitätslimitierung, da das Lithiumüberangebot nicht aufgenommen werden kann.

6. Betriebsparameter

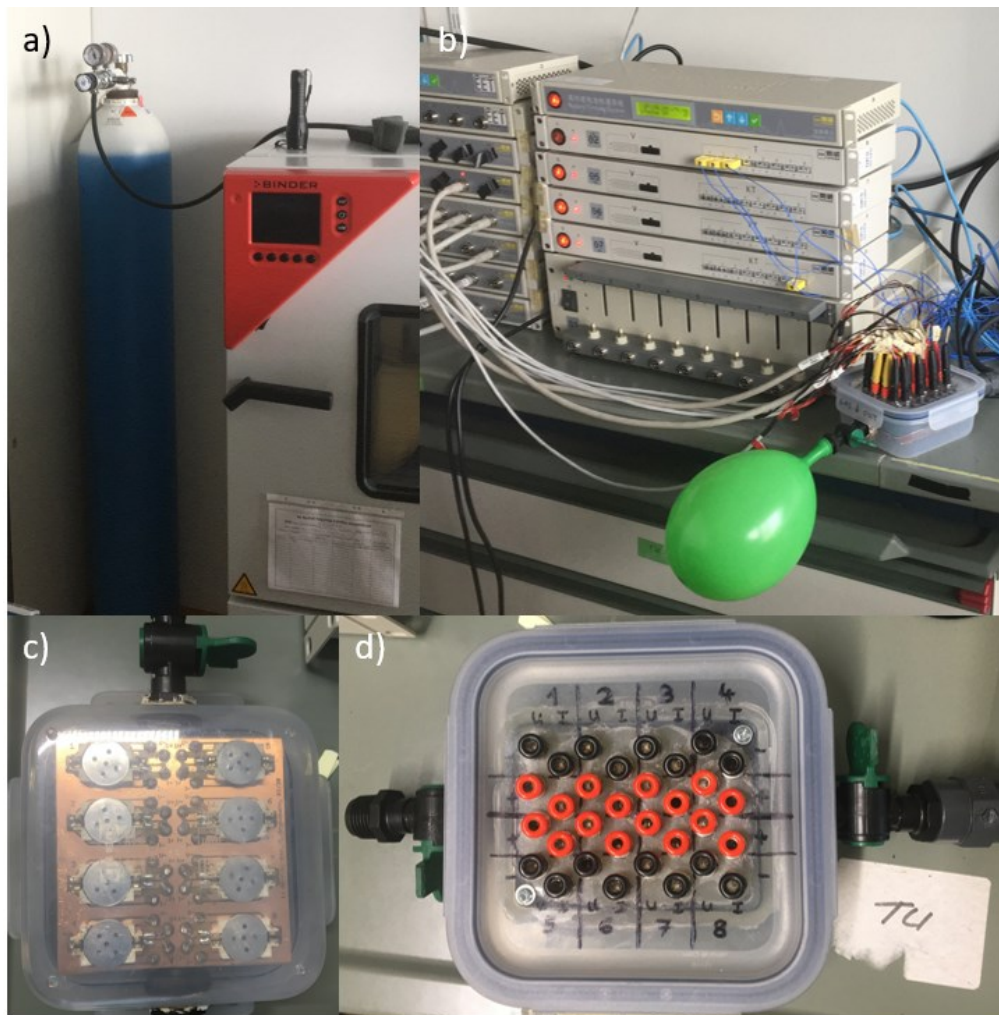


ABBILDUNG 6.1: Zelltester für die LAB-Experimente; a) Gasflasche und Druckminderer, b) Testaufbau und Verkabelung zum Potentiostat, c) Zellhalterungen und d) Anschlüsse für die Vierpunktmessung

Um den Einfluss der im Simulationsmodell identifizierten Parameter auf die Zellperformance untersuchen zu können, wurden Testzellen im Knopfzellformat gefertigt. Einzelheiten zum Zellbau können dem Experimentalkapitel entnommen werden. Alle Testzellen haben den identischen Aufbau aus kohlenstoffbasierter Gasdiffusionselektrode, aprotischem Elektrolyt, keramischen Separator und metallischer Lithiumfolie. Alle gefertigten Zellen werden anschließend an die Assemblierung in einer Sauerstoffatmosphäre an einem *Neware*-Potentiostat zyklisiert.

Je nach Experiment variiert die eingestellte Zyklenzahl. In zahlreichen Vorexperimenten wurden die Betriebsparameter für die Knopfzellen eruiert. Der Spannungsbereich für die Zyklentests lag anfangs zwischen 2,5 V und 4 V. In einigen Experimenten wurde allerdings festgestellt, dass nach einem bis zwei Zyklen die Zellen die obere Ladeschlussspannung nicht mehr erreichen können. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Zelltests zu ermöglichen wurde der Spannungsbereich auf 3,5 V bis 2,5 V begrenzt. Die Zellen wurden je nach experimenteller Fragestellung mit unterschiedlichen Strömen im Bereich von 0,4 mA bis 1,6 mA zyklisiert. Das entspricht einer Stromdichte von 80 - 320 A/m².

Die Zelltests wurden in einer eigens dafür entworfenen und selbst gebauten Testbüchse durchgeführt. Die Dose aus transparentem Kunststoff verfügt über einen Gaszustrom und einen Gasablass, die manuell eingestellt werden können. Auf dem Deckel der Testdose befinden sich Zellhalter, sodass bei permanentem Sauerstoffgasfluss 8 Zellen parallel zyklisiert werden können. Die Vielzahl an Bananenbuchsen auf der Oberseite ermöglicht eine Vierpunktmessung für jede einzelne Zelle. Abbildung 6.1 zeigt die Testdose für die Lithium-Luft-Batterie Experimente. Für die Experimente wird reiner Sauerstoff von AirLiquide verwendet. Der Flaschendruck von 200 bar wird mittels Gasdruckminderer auf 0,5 bar heruntergeregt und das Gas in die Testbox geleitet. In der Box herrscht ein kleiner Überdruck, durch Verwenden eines Ballons kann dieser aufrecht erhalten werden. Es wurde festgestellt, dass die Zellen höhere Kapazitäten und eine bessere Performance aufweisen, wenn der Sauerstoff mit Überdruck in die Testzellen gelangt. Durch diesen Überdruck ist es möglich alle Zellen mit Sauerstoff zu versorgen, ohne dass Konzentrationsgradienten innerhalb der Testbox entstehen. Dadurch sind die Ergebnisse vergleichbarer.

6.1 Ladeverfahren

Alle gefertigten LAB- Testzellen wurden mit einem CC-CV-Ladeverfahren im Spannungsbereich von 3,5 V – 2,5 V zyklisiert. So konnte gewährleistet werden, dass die Zellen in einem sicheren Betriebsbereich zyklisiert werden konnten. Erhöhte Spannungen von ≥ 4 V stellen einen Grenzbereich dar, in dem Zersetzungsprozesse des verwendeten Elektrolyten initiiert werden können, die mit Nebenproduktbildung einhergehen kann. Kapazitätsverluste und schlechte Zyklenperformances sind somit allein auf die interne Alterung oder andere Nebenprozesse, die nicht von der erhöhten Spannung herrühren, zurückzuführen. Bei dem CC-CV-Ladeverfahren handelt es sich um ein zweigeteiltes Verfahren, indem die Zelle einem konstanten Strom geladen wird, bis die eingestellte Ladeschlussspannung erreicht wird. Anschließend wird die Spannung im weiteren Ladevorgang konstant gehalten, damit die Zelle komplett vollgeladen werden konnte. Nach dem der Grenzstrom, der in etwa 0,1 mA beträgt, erreicht ist, startet ein neuer Zyklus.

6.2 Fehlerbetrachtungen

CV-Grenzstrom

Im Idealfall ist die Zelle vollständig geladen, wenn der Strom am Ende der CV-Phase 0 A erreicht. Da es sich hier um einen logarithmischen Verlauf handelt, ist es in der Praxis sehr umständlich und zeitaufwändig bis zu diesem Punkt zu warten. Daher wird ein willkürlicher CV-Grenzstrom eingestellt, der den Ladevorgang nach einer voreingestellten Zeit abbricht. Somit kann besonders bei Mehrfachzyklusexperimenten ein Kapazitätsverlust auftreten, der allein auf diese Einstellung zurückgeführt werden kann. In den meisten Fällen reicht es nach Abwägen von zeitlichem Aufwand und technischem Nutzen den Grenzstrom niedrig wie möglich anzusetzen. Mit dem verwendeten Potentiostat können minimal 0,1 mA eingestellt werden. Da die assemblierten Testzellen allerdings mit sehr niedrigen Strömen von 0,4 mA bis 1,6 mA zyklisiert worden sind, ist das Verhältnis aus Betriebsstrom und Grenzstrom doch recht groß. Somit sind allein aufgrund dieses Setups die Werte mit einem gewissen Fehler behaftet.

Aufbau der Testbox

Bei der Realisierung der Testbox stand im Wesentlichen die Anzahl der parallel zyklisierbaren Zellen im Vordergrund. Alle Zellen sollten gleich stark mit Sauerstoff umspült werden, um eine ideale Sauerstoffdiffusion in die Zelle zu ermöglichen. Da der Aufbau relativ einfach gestaltet wurde, können Undichtigkeiten in der Testbox nicht ausgeschlossen werden. Ebenso lässt sich der an den Luftlöchern der Knopfzellen anliegende Gasdruck nicht bestimmen, da nur ein globaler Sauerstoffdruck über den primären Gasdruckminderer eingestellt werden konnte. Die Menge an Sauerstoff, der in die Zellen gelangt kann durch Position von der Zelle zum Gaseinfüllstutzen oder Strömungsturbulenzen in der Messbox variieren. Inwieweit die Entladekapazitäten von diesen Irregularitäten beeinflusst werden, kann nicht abgeschätzt werden. Um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Messplätze zu gewährleisten, wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten immer wieder Impedanzmessungen an Totzellen, leere Knopfzellgehäuse ohne Aktivmassen, durchgeführt, um Fremdeinflüsse auf die Messungen ausschließen zu können. Ebenso wurden die Messkabel für die Messkanäle rotiert, um feststellen zu können, ob Messkabel oder Kontakte defekt waren.

Strombereichsumschaltung

Der Neware-Potentiostat hat eine interne Strombereichsumschaltung, die je nach Strombereich eine interne Skalierung vornimmt. Die Genauigkeit des Messgerätes beträgt 5 μA . Besonders bei Experimenten mit niedrigen Strömen, fällt dieser Fehler stärker ins Gewicht als bei Experimenten mit höheren Strömen. In den durchgeführten Experimenten wurde ein Strom zwischen 0,4 – 1,6 mA eingeprägt.

7. Experimentalteil

Dieses Kapitel widmet sich den experimentellen Arbeiten zur Synthese von porösen Kohlenstoffen und der Herstellung der für die Folgeexperimente benötigten Gasdiffusionselektroden. Zunächst wird auch die synthetischen Einzelheiten eingegangen, anschließend wird geschildert, wie Gasdiffusionselektroden im Labormaßstab gefertigt werden können und wie das Aktivmaterial der Kathode analysiert werden kann.

7.1 Materialsynthese

Um den Einfluss der Porosität auf die Batterieperformance untersuchen zu können, wurden im Rahmen dieser Dissertation Kohlenstoffe mit unterschiedlicher Porosität synthetisiert. Neben der Qualität des Kathodenmaterials stand vor allem die Reproduzierbarkeit im Vordergrund. Um das zukünftige Kathodenmaterial strukturieren zu können, wurde ein Templatverfahren angewendet. Siliziumdioxid-Nanopartikel eignen sich hierfür hervorragend, da sie formstabil sind und nach der Materialsynthese rückstandsfrei entfernt werden können.

Als Kohlenstoffprecursor wurde eine Saccharoselösung verwendet. Zusammen mit den Siliziumdioxid-Nanopartikeln entsteht ein viskoses Gemisch, indem die Nanopartikel komplett umschlossen werden. Unter Schutzgas wurde diese Mischung kalziniert, sodass ein Kohlenstoff-Siliziumdioxid-Komposit erhalten werden konnte. Durch Verwendung konzentrierter Kalilauge konnten die Siliziumdioxid-Nanopartikel rückstandslos entfernt werden.

Der strukturierte Kohlenstoff wurde durch Verwendung mit konzentrierter Salpetersäure aktiviert und anschließend mit geeigneten Katalysatorpulvern vermischt. Durch Zugabe von PTFE-Bindern und Leitruf wurde ein Elektrodenslurry angemischt, der anschließend durch ein hydraulisches Pressverfahren zur verwendungsfertigen Gasdiffusionselektrode verarbeitet wurde. Die Herstellung der einzelnen Komponenten wird in diesem Kapitel gesondert aufgeführt.

7.1.1 Templatsynthese nach Stöber ^[STÖ68]

Experimentalvorschrift

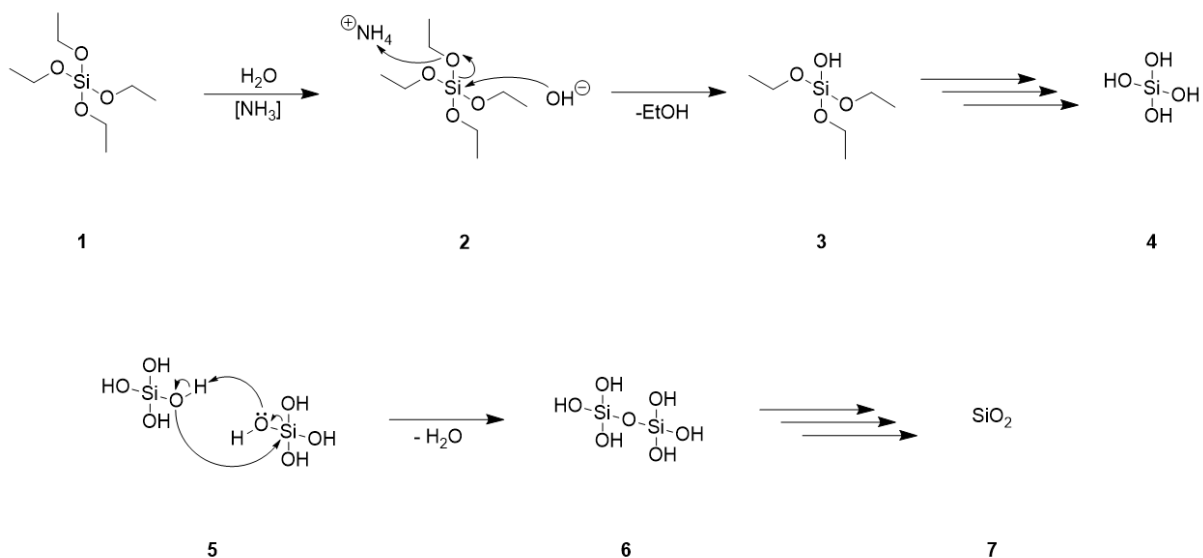
In einem Rundkolben werden 1000 mL Ethanol (1000 mL) vorgelegt und auf 35°C erhitzt. Danach werden Tetraethylorthosilikat (150 – 600 mmol/L) unter starkem Rühren hinzugegeben. Anschließend werden deionisiertes Wasser (TEOS/H₂O Verhältnis 5 -12,7) dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach 90 Minuten werden Ammoniaklösung (25 Vol.-%, 450 -2100 mmol/L) hinzugegeben. Nach 18 h wird eine opal-schimmernde milchig-weiße Dispersion erhalten. Die Siliziumdioxid-Nanopartikel werden nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

Einstellung der Partikelgröße

Mit dieser Experimentalvorschrift ist es reproduzierbar möglich, monodisperse Nanopartikel in der Größe von 40 – 310 nm herzustellen. Die Minimalkonzentration bei gleichem Lösungsmittelvolumen liefert kleine, die Maximalkonzentration große Partikel.

Syntheseverlauf

Das folgende Reaktionsschema zeigt die Nanopartikelsynthese im Detail.



SCHEMA 7.1: Reaktionsschema für die Synthese von Siliziumdioxid-Nanopartikeln, [eigenes Werk]

Die Kondensationsreaktion von Tetraethylorthosilikat und Wasser in Ethanol läuft bei leicht erhöhten Temperaturen basisch katalysiert ab. In der ammoniakalischen Lösung liegen formal Ammoniumkationen und Hydroxidationen vor. Das Kieselsäurederivat (1) wird am Siliziumzentrum nucleophil angegriffen, sodass das Silanol (3) gebildet wird, während simultan die Silizium-Sauerstoff-Bindung gespalten und ein Ethanolat freigesetzt wird, der unter Anwesenheit der Ammoniumionen formal zu Ammoniak und Ethanol abreagiert (2). Bei der Hydrolyse entstehen nach Freisetzung aller Ethanolate die Monokieselsäure (4).

Anschließend reagieren in einer Kondensationsreaktion der Kieselsäuremonomere (5) unter Freisetzung von Wasser zu Kieselsäuredimeren (6). Alle vorhandenen Alkoholsubstituenten können im Laufe der Reaktion zu Si-O-Si-Brücken kondensieren, sodass am Ende ein verzweigtes Netzwerk aus Siliziumdioxidpartikeln (7) resultiert.

Partikelgrößen

Ein großer Vorteil dieser Synthese ist, dass die Partikelgröße gut eingestellt werden kann. Zudem können Partikel mit einer hohen Monodispersität erhalten werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurden 3 verschiedene Partikelgrößen angestrebt, um unterschiedlich große Porenvolumina im

späteren Kohlenstoff erzeugen zu können. Allein durch Variation der Konzentration der Reaktanden konnten reproduzierbar Nanopartikel im Größenbereich von 40 nm bis 310 nm synthetisiert werden. Tabelle E2 illustriert die Konzentrationsübersicht der einzelnen Reaktanden, um bei gleichem Lösungsmittelvolumen unterschiedlich große Nanopartikel erhalten zu können.

Stöber - Ansatz	C _{max}	C _{halb}	C _{min}
Volumen EtOH	500 mL	500 mL	500 mL
TEOS	290 mmol	185 mmol	80 mmol
NH ₃	1050 mmol	640 mmol	230 mmol
H ₂ O	3680 mmol	1640 mmol	400 mmol
Partikelgröße	40 – 45 nm	180 – 200 nm	290 – 310 nm

TABELLE 7.2: Konzentrationsübersicht und erzielbare Partikelgröße

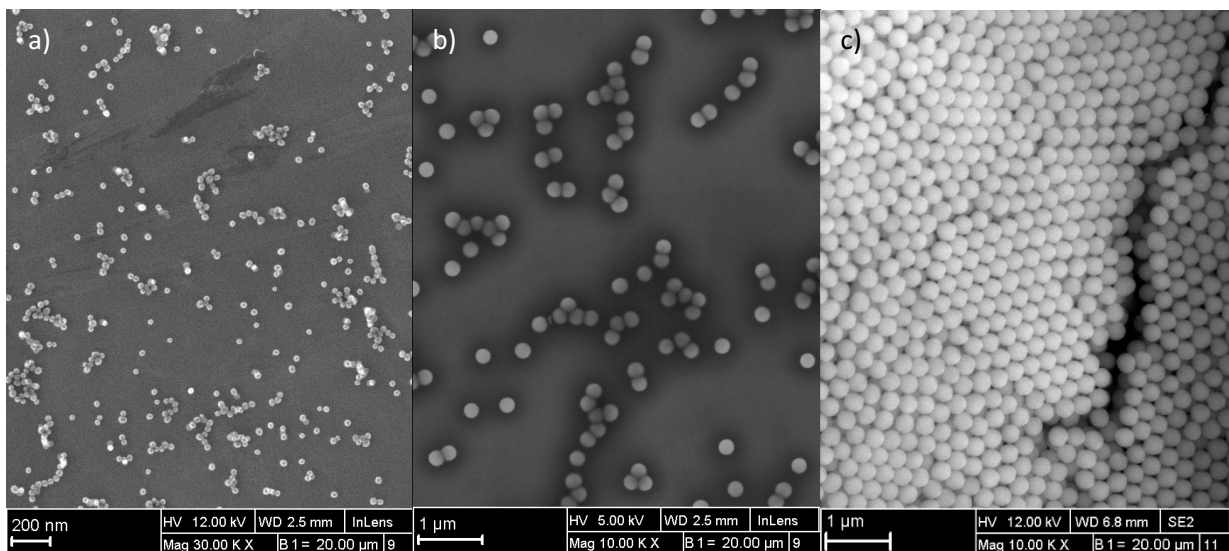


ABBILDUNG 7.3: REM-Aufnahmen der erhaltenen Siliziumdioxid-Nanopartikel, a) C_{min}, b) C_{halb} und c) C_{max}

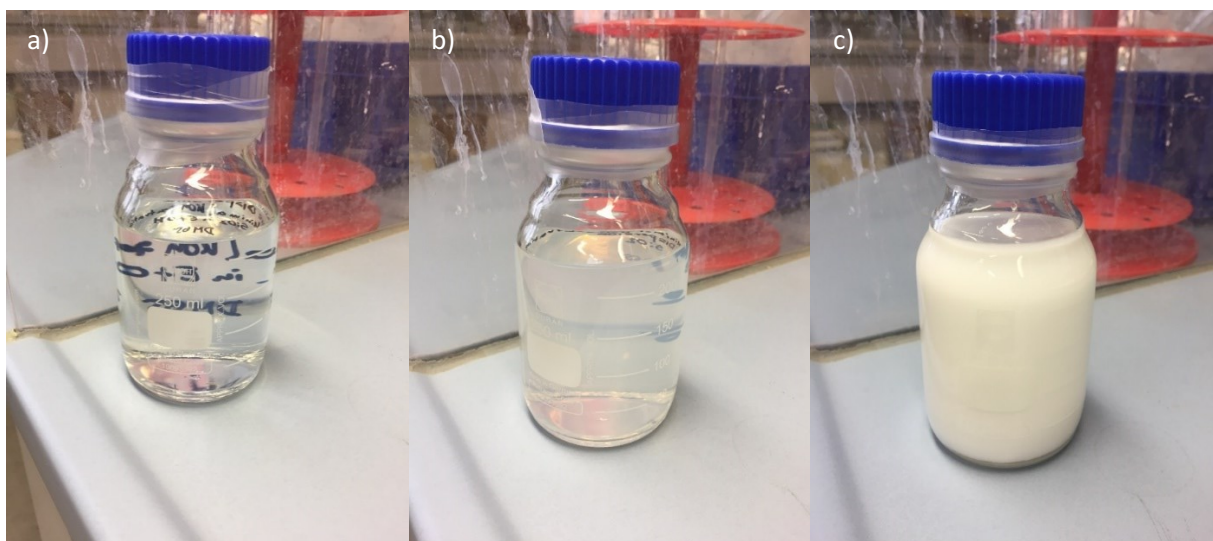


ABBILDUNG 7.4: Erhaltene Dispersionen je nach Konzentrationsunterschied, a) C_{min}, b) C_{halb} und c) C_{max}

7.1.2 Synthese des Kohlenstoffes

Als Kohlenstoffprecursor kommen mehrere Verbindungen in Betracht. So wurde unter anderem versucht, durch eine Polymerisation von Phenol und Formaldehyd in Schwefelsäure bei 130 °C einen duroplastischen Phenoplast in der Nanopartikeldispersion zu erzeugen. Allerdings wurde dadurch kein homogen strukturierter Kohlenstoff erzeugt, Teile des Bakelits waren homogen, andere Teile gar nicht strukturiert. Aufgrund der einfacheren Handhabung wurde eine Saccharoselösung hergestellt, die im Verhältnis 1:1 mit den erhaltenen Nanopartikeln vermischt wurde. Es wurde eine stark viskose Precursormasse erhalten, in der die Partikel vollständig umhüllt waren und so für eine homogene Nanopartikelverteilung in der Precursormasse gesorgt haben. Anschließend wurde die Masse im Schutzgasofen kalziniert und die Nanopartikel anschließend mit Kalilauge entfernt.

Experimentalvorschrift

Siliziumdioxid-Nanopartikel (50 g) wurden mit Saccharose (50 g) und Wasser (50 mL) vermischt. Zusätzlich wurden Ethanol (17 mL) zu der Mischung hinzugegeben und homogen verrührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt, sodass eine klebrig-hochviskose Masse erhalten wurde. Diese wurde in ein Glühschiffchen gegeben und im Schutzgasofen unter Stickstoff für 5 h bei 550 °C kalziniert. Der erhaltene Kohlenstoff-Siliziumdioxid-Komposit wurde anschließend in ein Kalilaugebad (10 M) überführt und 48 h in diesem belassen. Anschließend wurde die Kalilauge abgefiltert und der Kohlenstoff sorgfältig mit Wasser neutral gewaschen. Es wurde ein hochstrukturierter Kohlenstoff erhalten, der mittels BET-Isotherme und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert wurde.

Porositätsmessung und Ergebnisse

Nach der Entfernung der Siliziumdioxid-Nanopartikel aus dem Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposit konnten hochporöse Kohlenstoffe erhalten werden. Tabelle E5 illustriert die Ergebnisse der BET-Analyse.

Analytik	C _{max}	C _{halb}	C _{min}
aktive Oberfläche	279,93 m ² /g	311,21 m ² /g	461,89 m ² /g
Porengröße via REM	300-310 nm	180-200 nm	35-40 nm

TABELLE 7.5: Ergebnisse der Kohlenstoffcharakterisierung

In Abbildung 7.6 ist eine REM- Aufnahme des Kohlenstoff-Siliziumdioxid-Komposits zu sehen, die den Strukturierungsvorgang durch Verwendung der Siliziumdioxid-Nanopartikel veranschaulicht. Es ist deutlich erkennbar, wie der Kohlenstoff die Siliziumdioxid-Nanopartikel umschließt und Hohlkugelabdrücke im Kohlenstoff verbleiben. Nach Entfernen der Siliziumdioxid-Nanopartikel mit konzentrierter Kalilauge (10 M) werden homogen strukturierte Materialien erhalten, wie die beiden folgenden Abbildungen 7.7 und 7.8 veranschaulichen.

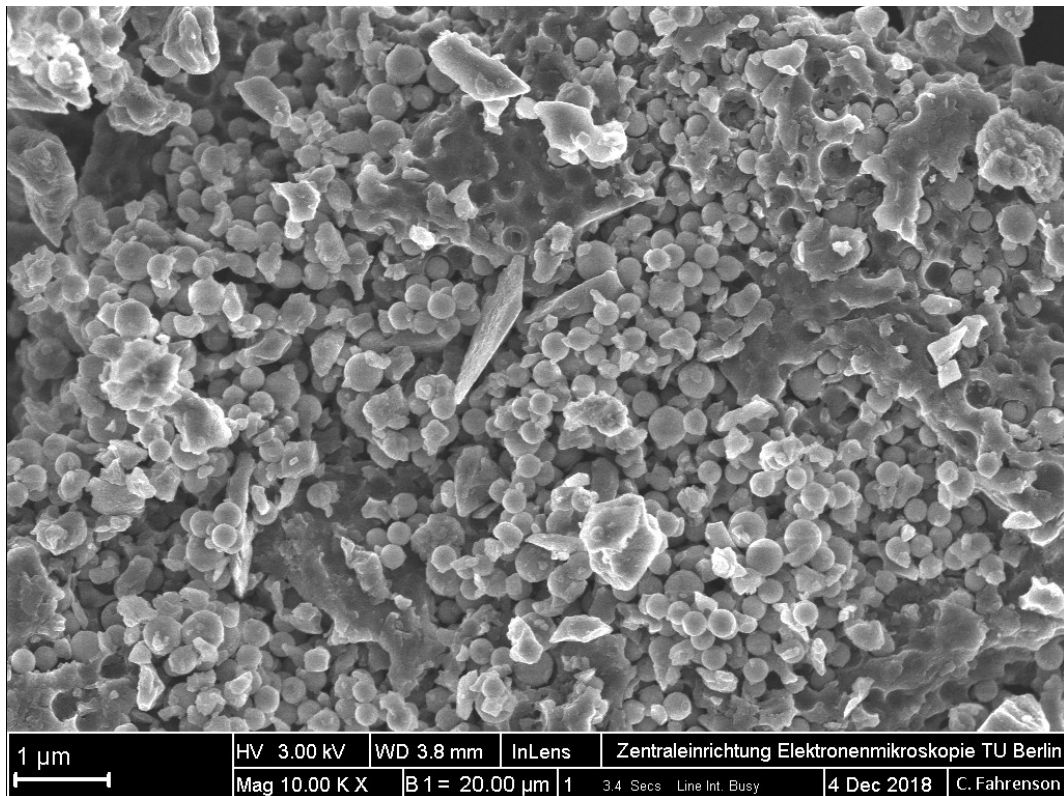


ABBILDUNG 7.6: REM-Aufnahme des Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposits

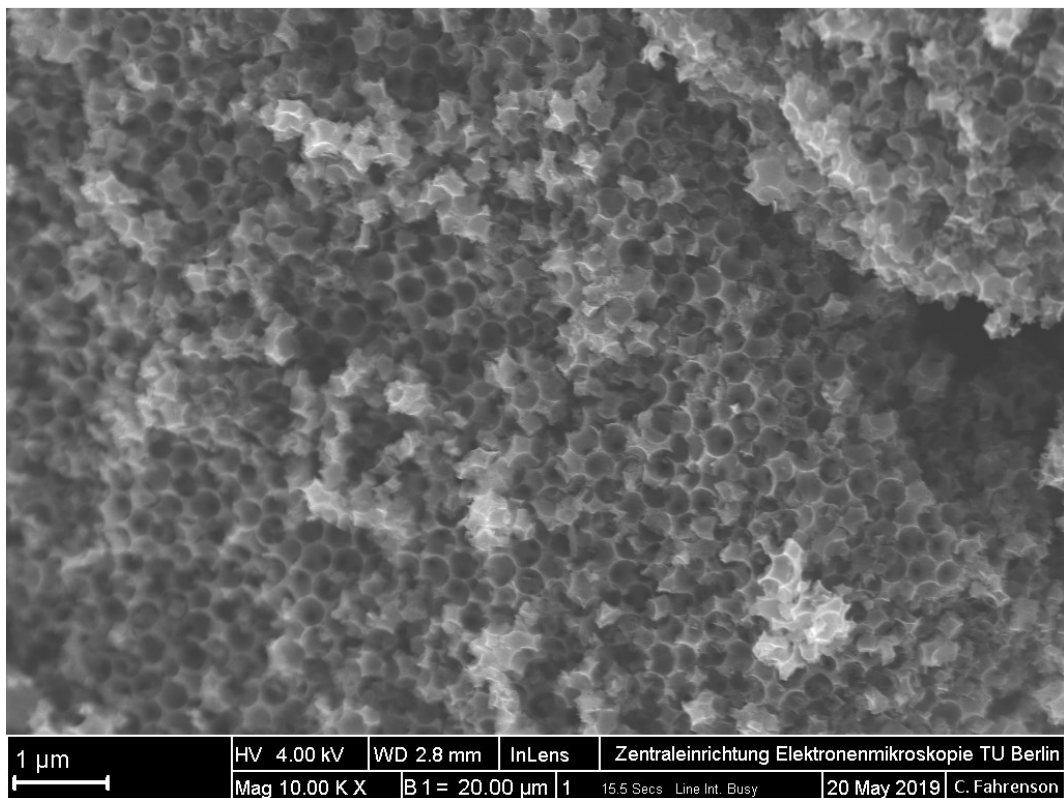


ABBILDUNG 7.7: REM-Aufnahme des großporigen Kohlenstoffs

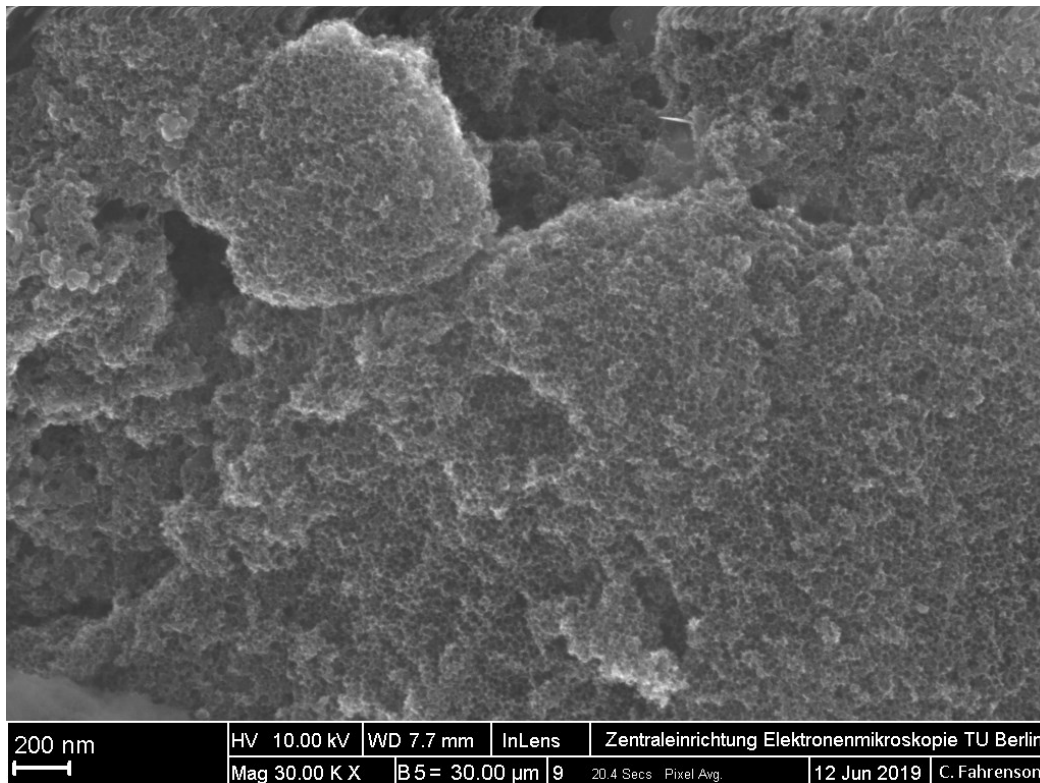


ABBILDUNG 7.8: REM-Aufnahme des kleinporigen Kohlenstoffs

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass das Templatverfahren mit der Verwendung von kolloidalen Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Durchmessern zu gleichmäßig strukturierten Proben führt. Die Größe der Hohlkugeln entspricht exakt denen der verwendeten Siliziumdioxid-Template.

7.2 Vom Kohlenstoff zur Gasdiffusionselektrode

Komponente	Material	Gewichtsprozent	Masse
Kohlenstoff	Aktivkohle (Fa. Merck, CAS.: 7440-44-0), synthetisierter Kohlenstoff	75 Gew.-%	15 mg
Leitruß	Vulcan XC 72 (Fa. Cabot)	5 Gew.-%	1 mg
Bindemittel	PTFE-Pulver (Fa. Daikin)	10 Gew.-%	2 mg
Katalysator	Co_3O_4 , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4	10 Gew.-%	2 mg
Summe Aktivmaterial		100 %	20 mg
Ableiter	Edelstahlgaze (Fa. Riffert)		35 mg
Masse der Gasdiffusionselektrode			55 mg

TABELLE 7.9: Bestandteile und Massenanteile einer Gasdiffusionselektrode

Um den synthetisierten Kohlenstoff als Aktivmaterial in den Lithium-Luft Zellen einsetzen zu können, müssen noch einige Additive hinzugegeben werden, um die finale Elektrode zu erhalten. Es werden noch der Katalysator, das Bindemittel und Leitruß hinzugefügt, um das finale Aktivmassenpulver zu erhalten, welches anschließend in Elektrodenform gepresst wird. Die Aktivmaterialmasse wurde mit einem Pulvermischverfahren hergestellt. Dazu wurden alle Komponenten in ein Becherglas gegeben und mit einem Magnetrührer für 24 h bei 500 Umdrehungen pro Minute gemischt. In Tabelle 7.9 werden alle verwendeten Komponenten und ihre Gewichtsanteile aufgelistet, um eine Gasdiffusionselektrode zu erhalten. Die finale Aktivmaterialmasse wurde anschließend auf ein ausgestanztes Stück Edelstahlgaze aufgetragen und die finale Gasdiffusionselektrode mit einem hydraulischen Pressverfahren gefertigt.

7.2.1 Katalysator

In der Literatur wurden zahlreiche Reagenzien, Metalle und Metallverbindungen diskutiert, die als Katalysator in Frage kommen, um die Überspannung der Lithium-Luft-Zelle abzusinken und somit die Zellperformance steigern zu können. Dies wurde bereits ausführlich im Einleitungsteil dieser Arbeit berichtet.

Übergangsmetalloxide stehen hierbei besonders im Vordergrund, da sie günstig zu beschaffen und ohne speziellen Laboraufwand zu verarbeiten sind. Als Katalysatormaterial wurden die kommerziellen Übergangsmetalloxidpulver Co_3O_4 , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 und Mn_3O_4 der Firma Sigma Aldrich mit einer Reinheit von >99,9 % verwendet.

7.2.2 Binder

Um das Aktivmaterial in der Gasdiffusionselektrode zu fixieren und der Elektrode eine mechanische Stabilität zu geben, wurde ein PTFE-Pulver der Fa. Daikin (Polyflon PTFE F201) verwendet. Durch Verwendung dieses Teflon-haltigen Binders waren die Elektroden nach dem Pressen leicht biegsam und gleichzeitig mechanisch stabil, um ein Verrutschen oder Ablösen des Aktivmaterials beim Zellbau oder den späteren Zelltests zu verhindern.

7.2.3 Leitruf

Um die Leitfähigkeit der Elektrode zu erhöhen, wurde der Aktivmaterialmasse Carbon Black im Pulvermischverfahren hinzugegeben. Leitruf kommt häufig in der Elektrodenfertigung zum Einsatz und wurde in dieser Arbeit standardmäßig eingesetzt. Wie stark die Leitfähigkeitssteigerung durch die Zugabe beeinträchtigt wird, wurde nicht ermittelt. Es wurde auch keine Blindprobe ohne Leitruf hergestellt.

7.2.4 Ableiter

Als Ableitermaterial wurde eine Edelstahlgaze der Fa. Riffert (Edelstahl 1.4401, Drahtstärke 0,035 mm, Maschenweite 0,05 mm) verwendet. Die Gaze wurde in kreisrunde Plättchen mit einem Durchmesser von $\varnothing = 13$ mm gestanzt. Neben der Verbesserung des elektrischen Stromflusses an der Kathodenseite, dient der Ableiter vor Allem als Stützmatrix um die Aktivmasse in eine mechanisch stabile Form bringen zu können. Während häufig Nickel oder Kupfer als Ableitermaterialien verwendet werden, wurde hier auf Edelstahl gesetzt, der den Anforderungen an den Zellbau komplett gerecht werden konnte.

7.2.5 Hydraulisches Pressverfahren

Die GDEs wurden mit einem Presswerkzeug von $\varnothing = 13$ mm in einer hydraulischen Presse der Firma Perkin Elmer mit einem Druck von $2,5 \text{ t/cm}^2$ verpresst. Mit dieser Belastung wurde das Aktivmaterial von allen Seiten mit Hilfe einer Heißluftpistole der Firma Steinel für jeweils 1 Minute erhitzt. Durch die Erwärmung schmilzt das Bindemittel und verklebt die unter dem Pressdruck verdichtete Aktivmasse. Nach dem Erkalten wurde eine mechanisch stabile Elektrode erhalten, die anschließend in Testzellen verbaut wurde. Die Abbildung 7.10 illustriert den Herstellungsprozess für die Gasdiffusionselektrode, Abbildung 7.11 den Pressvorgang an sich. Nach dem Pressvorgang konnten je nach verwendetem Aktivmaterial homogene Gasdiffusionselektroden erhalten werden. Die Stärke der hergestellten GDEs beträgt $250 \text{ }\mu\text{m}$.

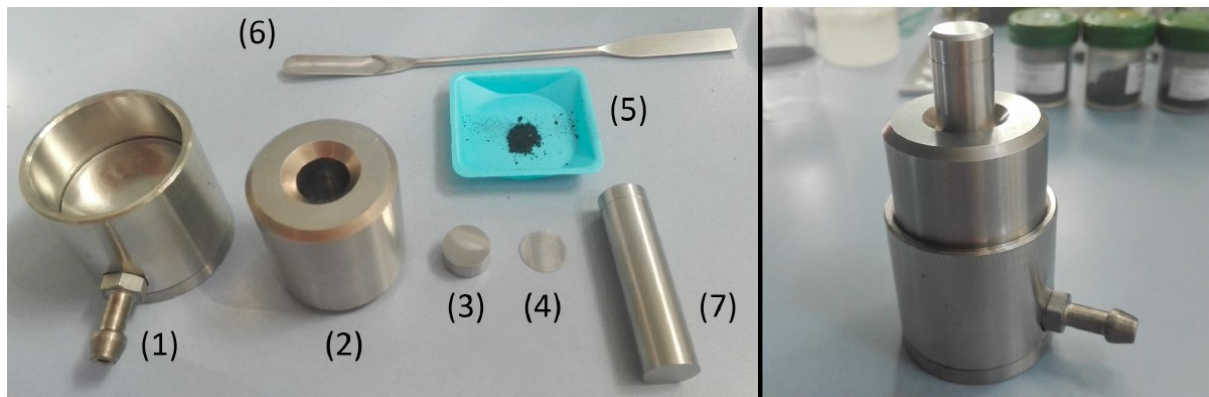


ABBILDUNG 7.10: Herstellung von Gasdiffusionselektroden in einem Presswerkzeug für ein hydraulisches Pressverfahren: (1) Aufnahme, (2) Grundkörper, (3) Pressplatte, (4) Ableitergaze, (5) Aktivmaterialmasse, (6) Spatel, (7) Pressstempel und fertig zusammengesetztes Presswerkzeug (rechts)

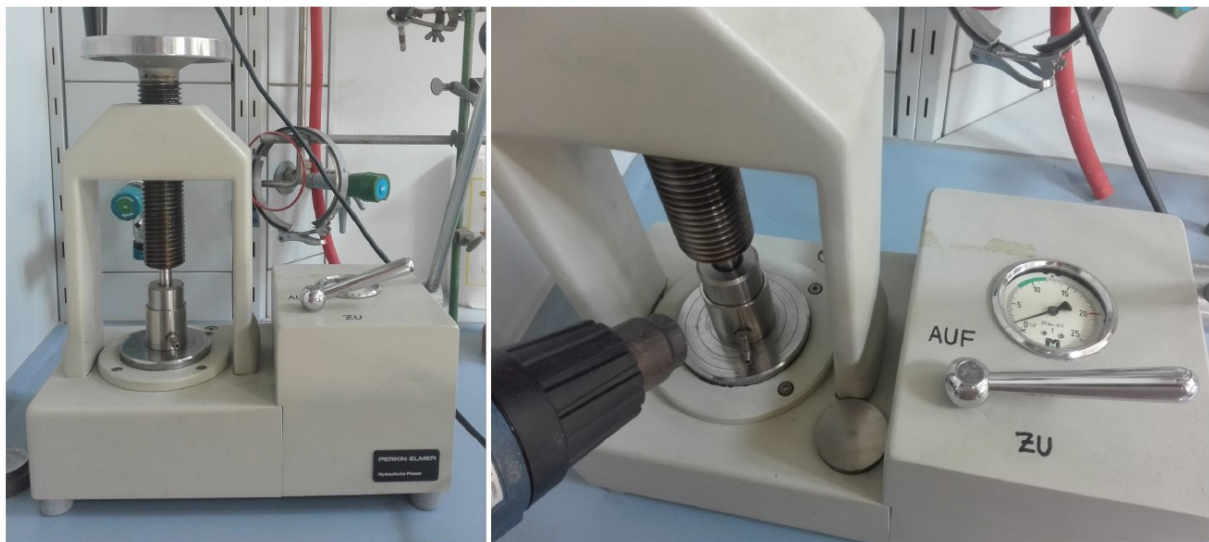


ABBILDUNG 7.11: In der hydraulischen Presse eingespanntes Presswerkzeug unter Belastung (links), gleichmäßiges Erhitzen von allen Seiten mit einem Heißluftföhn (rechts)

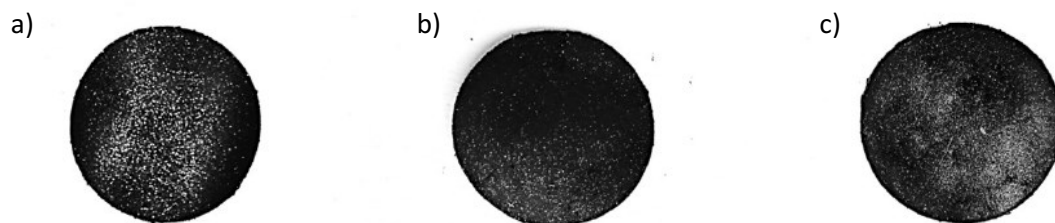


ABBILDUNG 7.12: Nach dem Pressvorgang erhaltene Gasdiffusionselektroden mit jeweils abweichenden Aktivmaterial (a) großporiger Kohlenstoff, (b) feinporiger Kohlenstoff und (c) Aktivkohle

7.3 Materialcharakterisierung der Gasdiffusionselektroden

Nach dem Pressvorgang wurden die Gasdiffusionselektroden mittels Rasterelektronen-mikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie charakterisiert, um die Materialstruktur und -zusammensetzung nach dem Pressvorgang zu identifizieren.

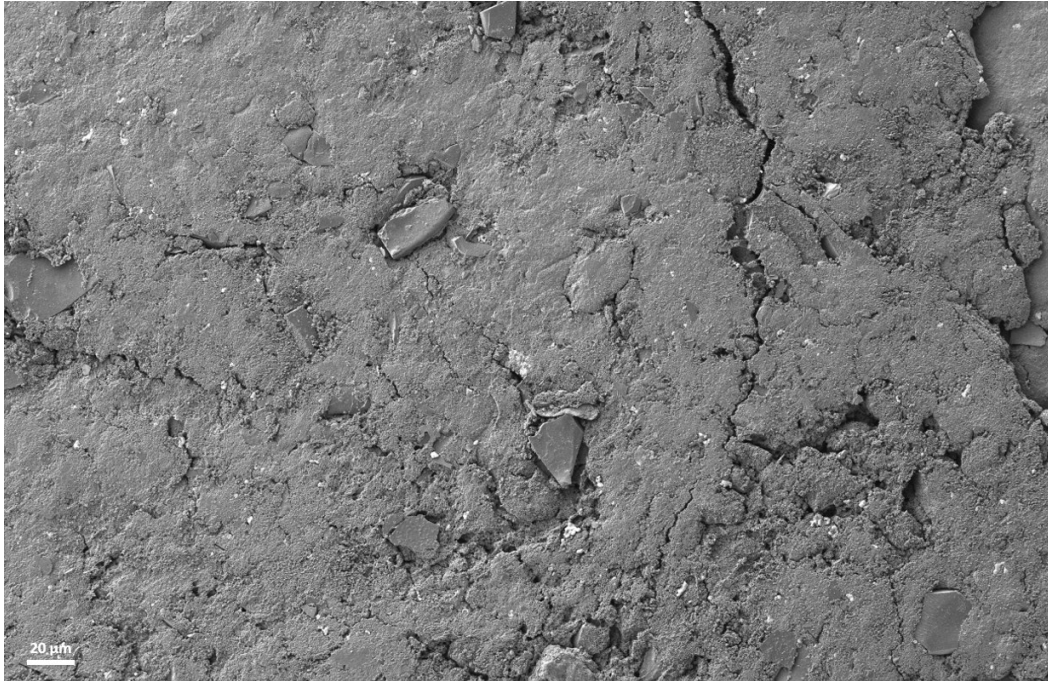


ABBILDUNG 7.13: REM-Übersichtsaufnahme einer GDE bestehend aus großporigem Kohlenstoff und Manganoxid-Katalysator (Mn_3O_4)

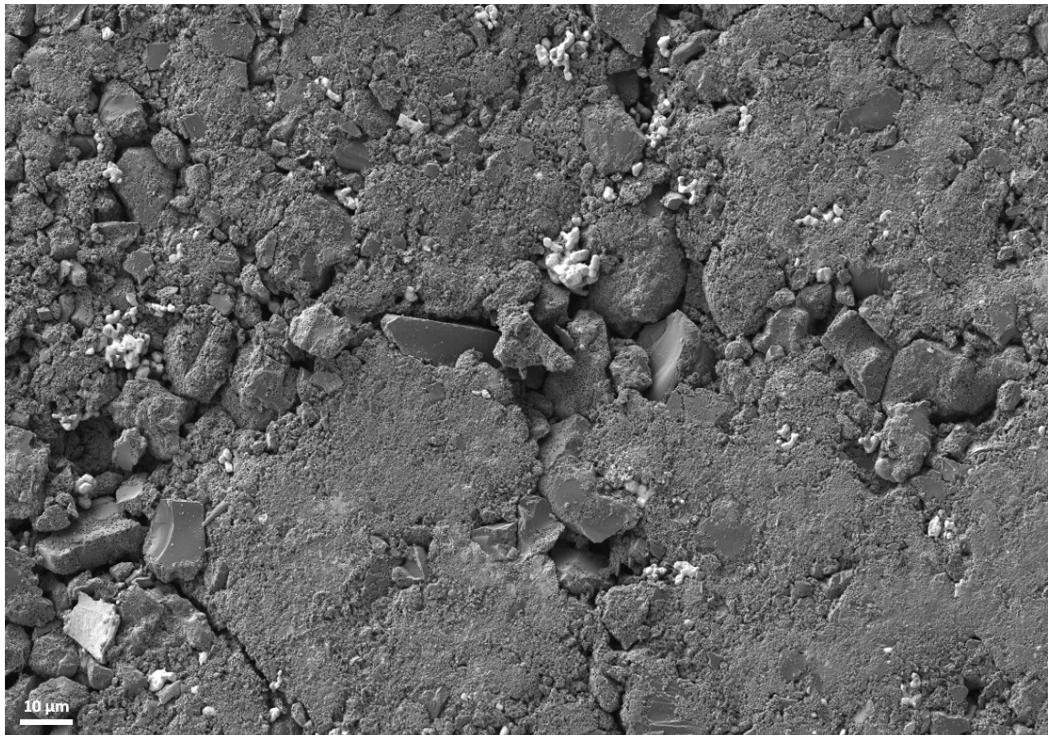


ABBILDUNG 7.14: REM-Aufnahme der großporigen GDE; die Katalysatorpartikel (weiß) sind deutlich zu erkennen

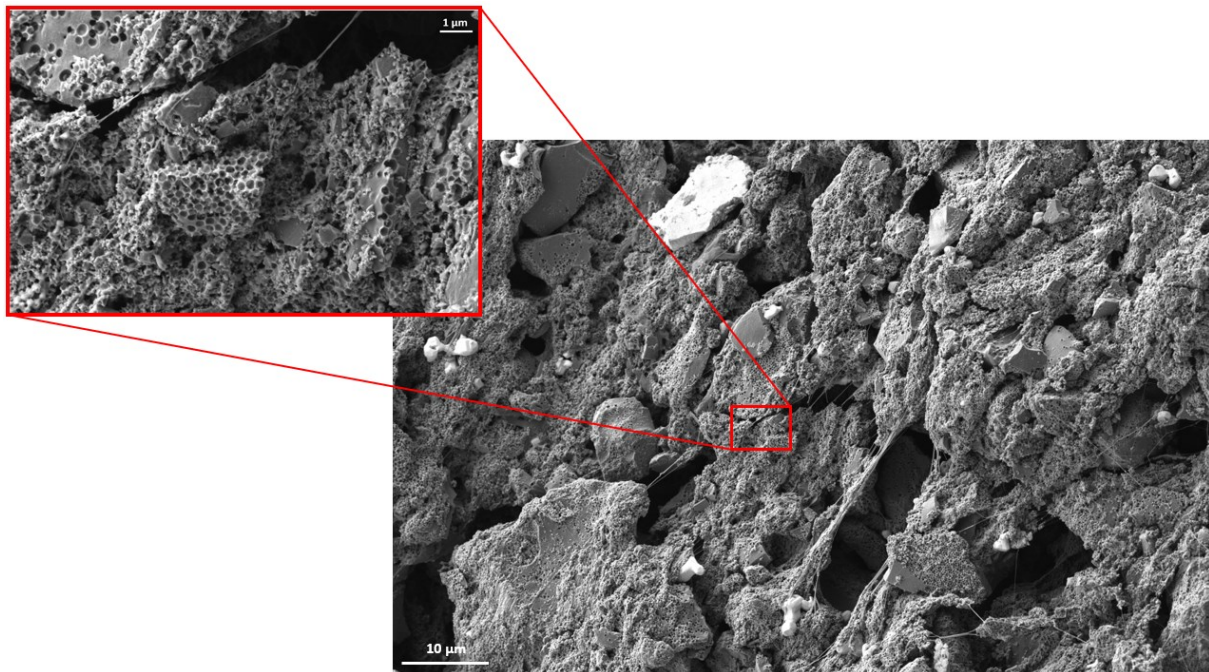


ABBILDUNG 7.15: 10000-fache Vergrößerung; klar zu erkennen sind die etwa 350 nm großen Poren und Fäden des PTFE-Binders, die die Probe verkleben

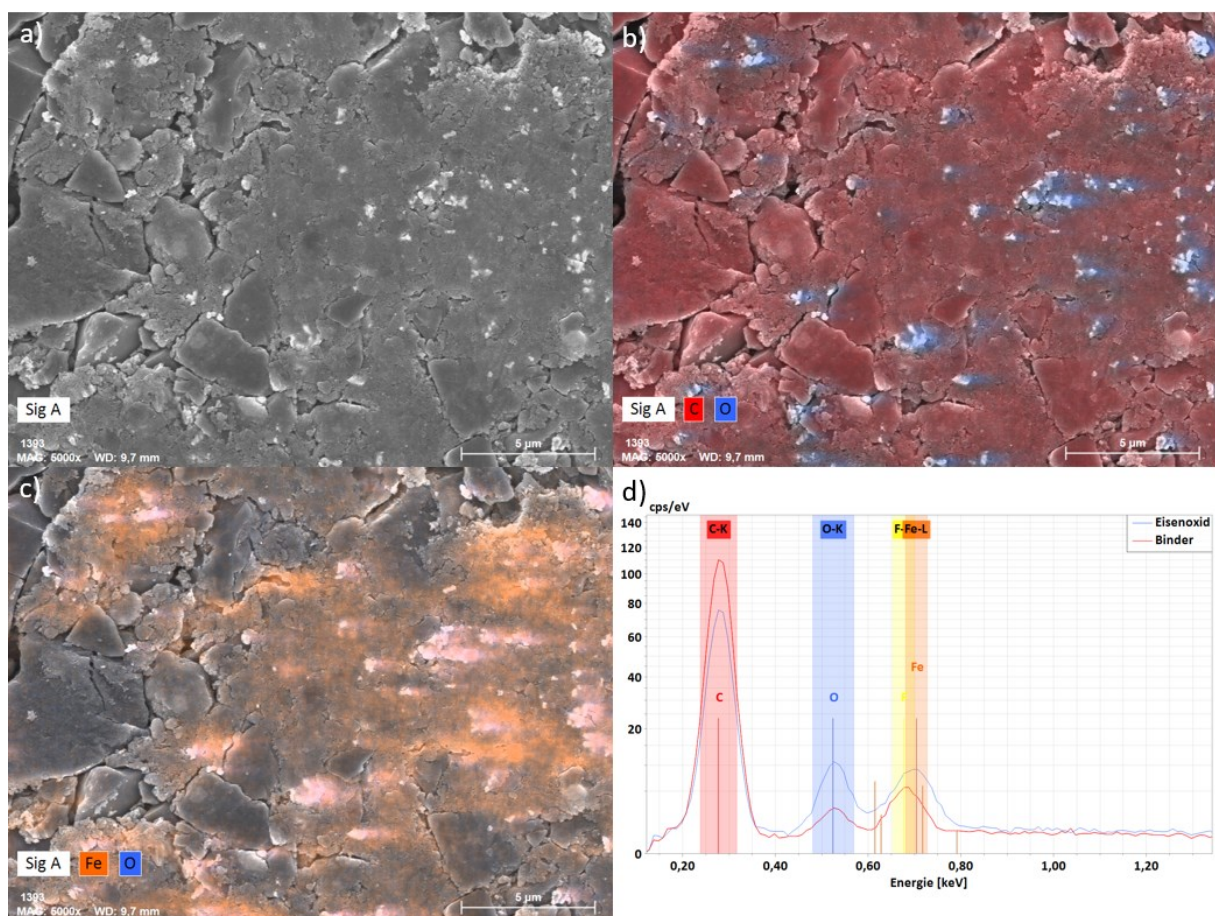


ABBILDUNG 7.16: EDX-Messung einer Aktivkohle-GDE mit Eisen(III)-oxid-Katalysator; a) REM-Aufnahme der GDE-Oberfläche, b) Einfärbung der Kohlenstoffmatrix und Hervorhebung der Sauerstoff-haltigen Areale, c) Einfärbungen und Hervorhebung der Eisen- bzw. Sauerstoff-haltigen Areale und d) Röntgenspektrum.

Die gepressten Elektroden wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert, um Aufschlüsse über die Materialzusammensetzung zu erhalten. In jedem Teilbild der Abbildung 7.16 ist dieselbe Probenoberfläche zu sehen, die je nach eingestelltem Filter anders eingefärbt worden ist. Es ist zu erkennen, dass über die gesamte Probenoberfläche helle Partikel verteilt sind. Nach Einstellen des Sauerstofffilters wird deutlich, dass nur die Partikel Sauerstoff enthalten. Da bei der Herstellung des GDE-Slurrys nur der Katalysator Fe_2O_3 Sauerstoff in gebundener Form enthielt, ist davon auszugehen, dass die blau hervorgehobenen Areale den Katalysator zeigen. Für eine allumfassende Aussage wurde zusätzlich der Eisenfilter aktiviert. Bild c) zeigt, dass besonders in den Sauerstoffarealen eine vermehrte Ansammlung an Eisenatomen festgestellt werden kann.

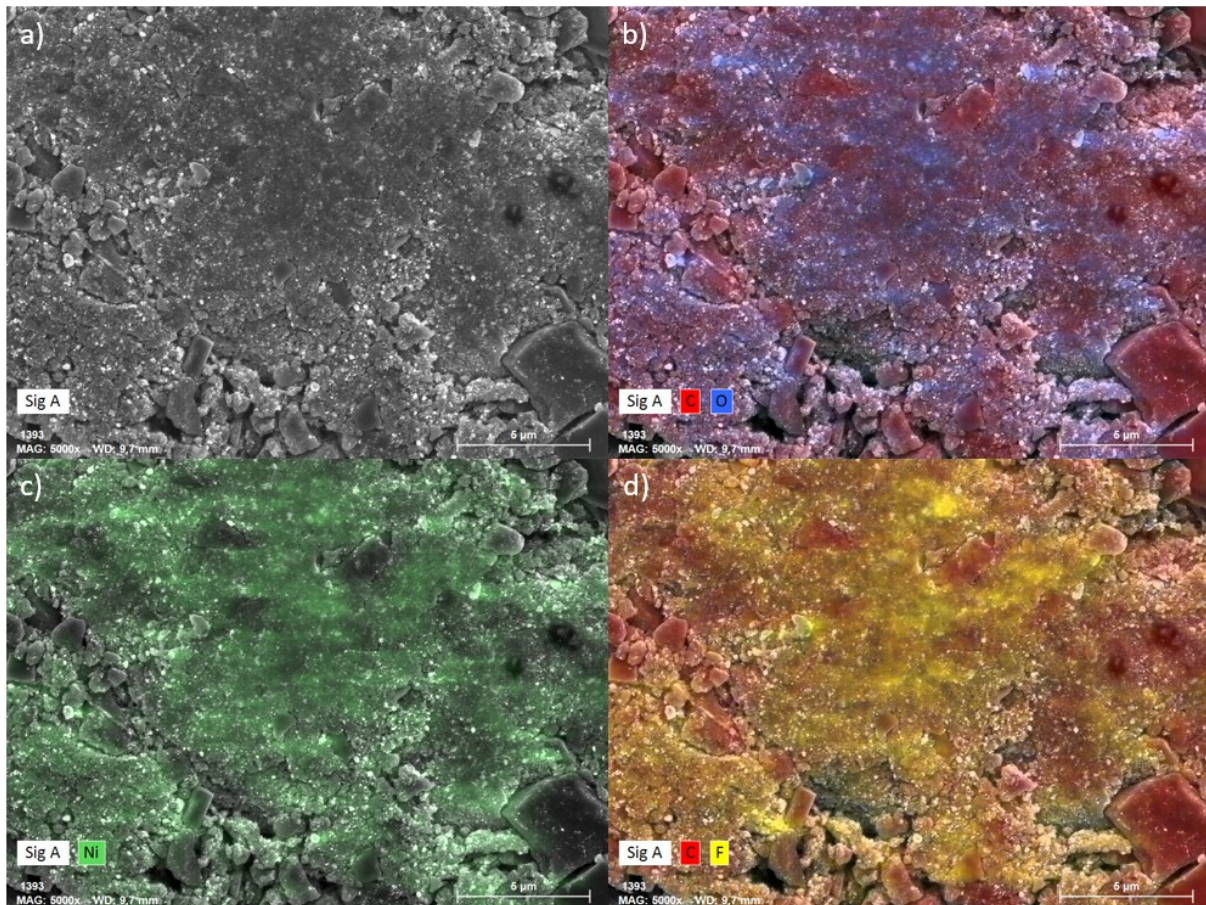


ABBILDUNG 7.17: EDX-Messung einer Aktivkohle-GDE mit Nickel (III)-oxid-Katalysator, a) REM-Aufnahme der GDE-Oberfläche, b) Einfärbung der Kohlenstoffmatrix und Hervorhebung der Sauerstoff-haltigen Areale, c) Einfärbungen und Hervorhebung der Nickel-haltigen Areale und d) Einfärbung der Kohlenstoff- und Fluor-haltigen Areale.

Allerdings ist in Bild c) erkennbar, dass auch die Areale dazwischen orange aufleuchten. Da Eisen aber nur in der Form des Katalysators zur Probe hinzugefügt wurde, muss es sich um einen Irrtum handeln. Bild d) zeigt, dass die K-Linie des Fluors und die L-Linie des Eisens im ähnlichen Bereich des Spektrums anzutreffen sind und sich überlagern. Das bedeutet, dass Areale als Eisen-haltig dargestellt werden, die eigentlich Fluor enthalten. Das Bindemittel für die Herstellung des GDE-Slurrys ist PTFE, ein fluoriertes Polymer, von dem die Signale stammen. Würde man die Messung mit höheren Energien durchführen, sodass, nicht mehr die K-Linie des Fluors und die L-Linie des Eisens zusammenfallen, könnte man diese irrtümliche Verfärbung vermeiden. Allerdings hätte dies eine schlechtere Auflösung der Probenoberfläche zur Folge, da sich die Streuvolumina nahe beieinander befindlicher Messpunkte

überlagern würden, siehe Kapitel 5. Diese Problematik besteht bei der Röntgenspektroskopie der Nickel-haltigen GDE in Abbildung 7.17 nicht. Beim Vergleich der Messungen b) und c) fällt die Übereinstimmung der Sauerstoff- und Nickel-haltigen Areale auf, die vom beigefügten Katalysatorpulver stammen. Generell ist festzustellen, dass im Vergleich zu Abbildung 7.16 der Katalysator deutlich feiner verteilt ist. Messung d) veranschaulicht die homogene Verteilung des Fluor-haltigen Binders mit der Kohlenstoffmatrix. Das im oberen Abschnitt erwähnte Pulvermischverfahren eignet sich gut für die Herstellung der Gasdiffusions-elektroden. Weitere EDX-Mappings sind im Appendix, Kapitel 12 zu finden.

7.4 Zellausbaubau

Die benötigten Komponenten um eine funktionsfähige Knopfzellbatterie des Typs 2032 werden in Tabelle 7.18 aufgeführt. Das *Casing*, die Feder und der *Spacer* bestehen aus hochwertigem Stahl, für den Betrieb der Testzelle wurden keramische Separatoren der Fa. Freudenberg (Ceramic Separator F-Serie) verwendet. Abbildung 7.19 illustriert die Zellbestandteile, die mittels der in Abbildung 7.20 gezeigten Knopfzellpresse zu funktionierenden Knopfzellbatterien assembliert werden. Der Elektrolyt wird während des Fertigungsprozesses zwischen den Separatoren und Aktivmassen mittels einer Eppendorf-Pipette eingebracht.

Komponente	Maße	Masse	Anzahl
Zellbecher (Container)	19.5 mm x 3.00 mm	850 mg	1
Feder (Spring)	15.5 mm x 1.50 mm	240 mg	1
Abstandshalter (<i>Spacer</i>)	16.0 mm x 1.00 mm	1600 mg	1
Anodenmaterial	10.0 mm x 0.15 mm	10 mg (25 mg)	1
Separator	16.5 mm x 0.02 mm	5 mg	2
Elektrolyt	-	60 mg	3 x 25 µL
Gasdiffusionselektrode	16 (13) mm x 0.25 mm	145 mg (60 mg)	1
Gelochter Zelldeckel	20.0 mm x 3.20 mm	875 mg	1
Gesamt für die Standardbauweise		3790 mg	
Gesamt für die Alternativbauweise		3720 mg	

TABELLE 7.18: Zellkomponenten für die Fertigung der LAB- Testzellen, der in Klammern stehende Wert beschreibt die Alternativbauweise

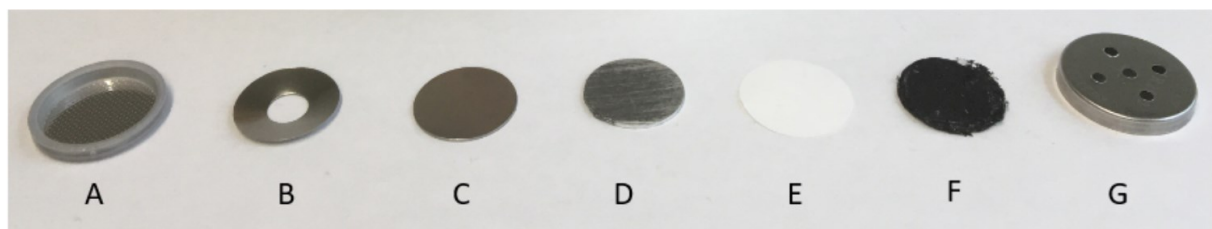


ABBILDUNG 7.19: Zellbestandteile einer Knopfzellbatterie vom Typ 2032, (a) Container, (b) Feder, (c) Spacer, (d) Lithiummetallfolie, (e) Separator, (f) Gasdiffusionselektrode und (g) gelochter Zelldeckel

Für den Pressvorgang wurden alle in Abbildung 7.19 abgebildeten Komponenten in der Reihenfolge (A-G) übereinandergeschichtet. Um Beschädigungen im Zellinneren bei Pressvorgang zu minimieren wurden 2 Separatoren übereinandergeschichtet. Insgesamt wurden 75 μL Elektrolyt für die Herstellung einer Testzelle verwendet. Zwischen der negativen Aktivmasse und dem ersten Separator, zwischen dem ersten und dem zweiten Separator und zwischen dem zweiten Separator und der Gasdiffusionselektrode wurden jeweils 25 μL Elektrolyt eingebracht. Anschließend wurden alle Komponenten mit einer Knopfzellpresse der Firma Micronanotools und einem Pressdruck von 1t / cm^2 verpresst.

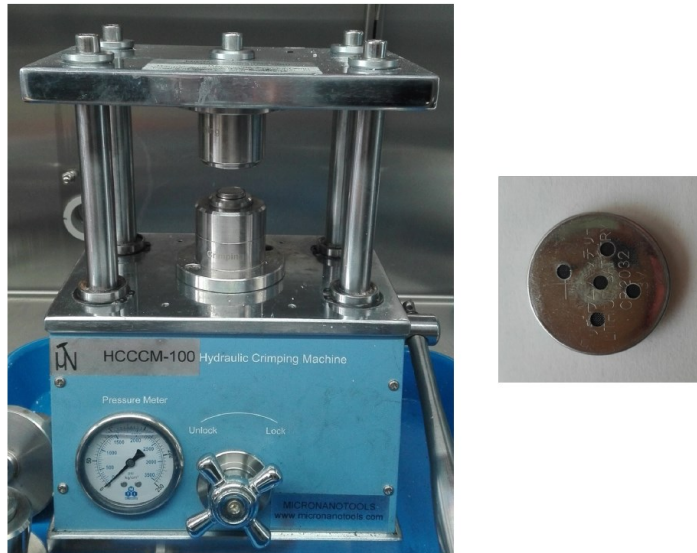


ABBILDUNG 7.20: Knopfzellpresse zum Assemblieren der Knopfzellen des Typs 2032 und fertige LAB-Knopfzellbatterie

7.4.1 Verwendete Gasdiffusionselektroden

Neben den selbst hergestellten Gasdiffusionselektroden, deren Herstellung im vorherigen Kapitel 7.2 beschrieben wird, wurden auch kommerzielle Gasdiffusionselektroden der Firma Gaskatel mit Manganmischoxid-Katalysator als Referenz eingesetzt. Diese hatten eine mittlere Masse von 145 mg und einen Durchmesser von $\varnothing = 16 \text{ mm}$. Vor allem für die Elektrolytttests und die Experimente zur Stromdichtenvariation wurden diese GDEs verwendet. Für die Parameterstudie zum Einfluss der Porosität oder der Wahl des Katalysators wurden selbst hergestellte Gasdiffusionselektroden eingesetzt, welche eine mittlere Masse von 60 mg und einen Durchmesser von $\varnothing = 13 \text{ mm}$ aufweisen. Der Durchmesser der selbst hergestellten GDEs ist durch die Größe des Presswerkzeuges begrenzt und konnte deswegen nicht größer gestaltet werden.

7.4.2 Verwendete Anodenmaterialien

Für alle durchgeführten Experimente wurde Lithiumfolie der Firma Goodwell verwendet. Die etwa 2 cm breiten und 50 cm langen Lithiumstreifen wurden mit einem 10 mm- Locheisen ausgestanzt. Die Lithiumfolienstücken hatten eine mittlere Masse von 10 mg und einen Durchmesser von $\varnothing = 10 \text{ mm}$.

7.4.3 Spacermaterial

Für alle elektrischen Tests im Rahmen dieser Dissertation wurden in den gebauten Knopfzellen standardmäßig *Spacer* aus Stahl eingesetzt. In den Tomographieexperimenten zeigte sich allerdings, dass durch das stark absorbierende Verhalten des Stahls, die Auflösung der interessanten Strukturmerkmale eher ungenügend war. Deswegen wurden in den Testzellen, die tomografiert worden sind, Lithium als Abstandshalter eingesetzt.

7.5 Experimentalübersicht

Für alle selbst hergestellten Gasdiffusionselektroden wurde die oben beschriebene Experimentalvorschrift eingehalten. Die folgende Versuchsplanung veranschaulicht die den experimentellen Ablauf und schildert den wissenschaftlichen Fokus auf die einzelnen Experimente. Diese können in einen materialchemischen und einen betriebsparametrischen Schwerpunkt unterteilt werden. Die einzelnen Experimente werden später gesondert aufgeführt und im Einzelnen erläutert.

Im 2D-Simulationsmodell, welches im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde, wurden 4 Material und Testparameter identifiziert, die für die Performance der Zelle und die Kapazitätssteigerung der LAB identifiziert wurden. Dazu gehören:

1. Porosität der GDE
2. Katalysatormaterial
3. Elektrolytart
4. Stromdichte

Um untersuchen zu können, welchen Einfluss diese Parameter auf das Gesamtsystem haben wurde ein Versuchsplan erstellt, der in der folgenden Tabelle 7.22 veranschaulicht wird. Vor der Parameterstudie wurden zahlreiche Vorexperimente durchgeführt, um die Fertigung zu optimieren und eine höhere Vergleichbarkeit der Testzellen zu erreichen.

Legende	Beschreibung
Carbonat-Elektrolyt	Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat (50:50) 1 M LiPF ₆
Ether-Elektrolyt	TEGDME 1 M LiPF ₆
Sulfoxid-Elektrolyt	Dimethylsulfoxid 1 M LiTFSI
Amid-Elektrolyt	Dimethylacetamid-Sulfolan (80:20) 1 M LiTFSI
GDE _{Standard}	kommerzielle Gasdiffusionselektrode der Firma Gaskatel
GDE _{max}	Verwendung Siliziumdioxidpartikel C _{max} (Poren ≈ 300 – 310 nm)
GDE _{halb}	Verwendung Siliziumdioxidpartikel C _{halb} (Poren ≈ 180 – 200 nm)
GDE _{min}	Verwendung Siliziumdioxidpartikel C _{min} (Poren ≈ 35 – 40 nm)
GDE _{Aktivkohle}	kommerzielle Aktivkohle
MnO _x	Manganmischoxid-Katalysator

TABELLE 7.21: Materialvariationen

Experiment	Elektrolyt	Anzahl Testzellen	Gasdiffusions-elektrode	Katalysator	Stromstärke [mA]
Elektrolyt (Kapitel 8.2.1)	Carbonat	16	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
	Ether	16	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
	Sulfoxid	16	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
	Amid	16	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
Porosität (Kapitel 8.2.2)	Amid	16	GDE _{max}	MnO _x	0.4
	Amid	16	GDE _{halb}	MnO _x	0.4
	Amid	16	GDE _{min}	MnO _x	0.4
Ablagerung von Li ₂ O ₂ (Kapitel 8.5)	Amid	2	GDE _{max}	MnO _x	0.4
	Amid	2	GDE _{min}	MnO _x	0.4
	Amid	2	GDE _{max}	MnO _x	1.2
	Amid	2	GDE _{min}	MnO _x	1.2
Tomographie Anode (Kapitel 8.4)	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	0.8
	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	1.2
Katalysator (Kapitel 8.2.3)	Amid	4	GDE _{Aktivkohle}	Fe ₂ O ₃	0.4
	Amid	4	GDE _{Aktivkohle}	Co ₃ O ₄	0.4
	Amid	4	GDE _{Aktivkohle}	Ni ₂ O ₃	0.4
	Amid	4	GDE _{Aktivkohle}	Mn ₃ O ₄	0.4
Stromdichte (Kapitel 8.2.4)	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	0.4
	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	0.8
	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	1.2
	Amid	4	GDE _{Standard}	MnO _x	1.6

TABELLE 7.22: Experimentalübersicht

8. Auswertung und Diskussion

Im kommenden Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Zelltests präsentiert und ausgewertet. Die in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse der Simulation werden anschließend mit den Ergebnissen der Zelltests verglichen. Hierbei sollen die deutlichen Unterschiede zwischen Simulation und Experiment aufgegriffen und interpretiert werden. Nachfolgend werden einige *post-mortem*-Analysen ausgewertet, es wird auf Materialveränderungen während des Zellbetriebs eingegangen und die Auswirkungen auf die gesamte Zellperformance analysiert.

8.1 Ergebnisse der Zelltests

Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurden die folgenden Testzelleexperimente geplant und in den Versuchen der entsprechende Parameter variiert. Die Experimente gliedern sich in Elektrolyt-, Porositäts-, Katalysator- und Stromdichteexperimente.

8.2.1 Elektrolytttests

Wie bereits ausführlich im Kapitel 3 Literaturteil betrachtet wurde, ist die Wahl des Elektrolyten für den Bau von LAB-Testzellen essenziell. Auch wenn bis heute kein aprotisches Lösungsmittel gefunden wurde, welches so stabil ist, dass ein ganzheitlich sicherer Betrieb von Lithium-Luft-Batterien möglich ist, weisen Elektrolyte auf aprotischer Basis ein mehr oder weniger stabiles Zeitfenster auf, in denen Zelltests ohne Zersetzung des Lösungsmittels möglich sind.

Die Mechanismen der Elektrolytzersetzung sind vielfältig und werden von der Bildung unerwünschter Nebenprodukte begleitet, die zu irreversiblen Kapazitätseinbußen führen können. Da sich bereits bei der Erstellung des Simulationsmodells der Elektrolyt als eine der wichtigsten Zellbestandteile für einen verlässlichen Zellbetrieb herausgestellt hat und für die Evaluierung der anderen Material- und Betriebsparameter ein mehr oder weniger stabiler Elektrolyt erforderlich ist, wurden zunächst Testzellen gebaut, in der die folgenden vier aprotischen Elektrolyte getestet wurden, die in Tabelle 8.9 aufgelistet wurden.

Wie im Kapitel 3.2.4 ausführlich über die Stabilität der Elektrolyte eingegangen wird, so sollten im Rahmen dieser Arbeit auch mehrere Elektrolytklassen auf Ihre Eignung in Lithium-Luft-Batterien hin untersucht werden. Im Grundlagenteil dieser Arbeit werden die unterschiedlichen Literaturstellen zitiert auf welche Art und Weise die Elektrolyte zersetzt werden und warum manche funktionellen Gruppen in den Lösungsmittelmolekülen eine höhere Stabilität besitzen als andere. Um ein Spektrum aus geeigneten und ungeeigneten Elektrolyten aufzeigen zu können, wurde auch ein Carbonat-haltiger Elektrolyt getestet, der in Lithium-Ionen-Batterien Anwendung findet, sich allerdings im stark oxidativen Milieu zersetzt. In der Literatur werden auch Sulfoxid-haltige und Ether-haltige Elektrolyten als attraktive Elektrolytklassen präsentiert. Der in der gesamten Literaturrecherche am besten geeignete Elektrolyt scheint eine Amid-Sulfolan-basierte Elektrolytmischung darzustellen, welche ebenso in dieser Arbeit getestet werden soll.

Elektrolyt	Lösungsmittel 1	Lösungsmittel 2	Mischungsverhältnis	Leitsalz
Carbonat-haltig	Ethylencarbonat	Dimethylcarbonat	(1:1)	1 M LiPF ₆
Sulfoxid-haltig	Dimethylsulfoxid	-	-	1 M LiPF ₆
Ether-haltig	TEGDME*	-	-	1 M LiTFSI
Amid-haltig	Dimethylacetamid	Sulfolan	(8:2)	1 M LiTFSI

TABELLE 8.9: getestete aprotische Elektrolyte; *Tetraethylenglycoldimethylether

Ergebnisse der Zelltests

Jeder der oben aufgeführten Elektrolyte wurde in einer Testzelle eingesetzt und die assemblierten Zellen unter den gleichen Bedingungen für 5 Zyklen zyklisiert. In der folgenden Abbildung 8.10 werden der Spannungs- (rot) und Stromverlauf (blau) für die unterschiedlichen Elektrolyte beispielhaft dargestellt.

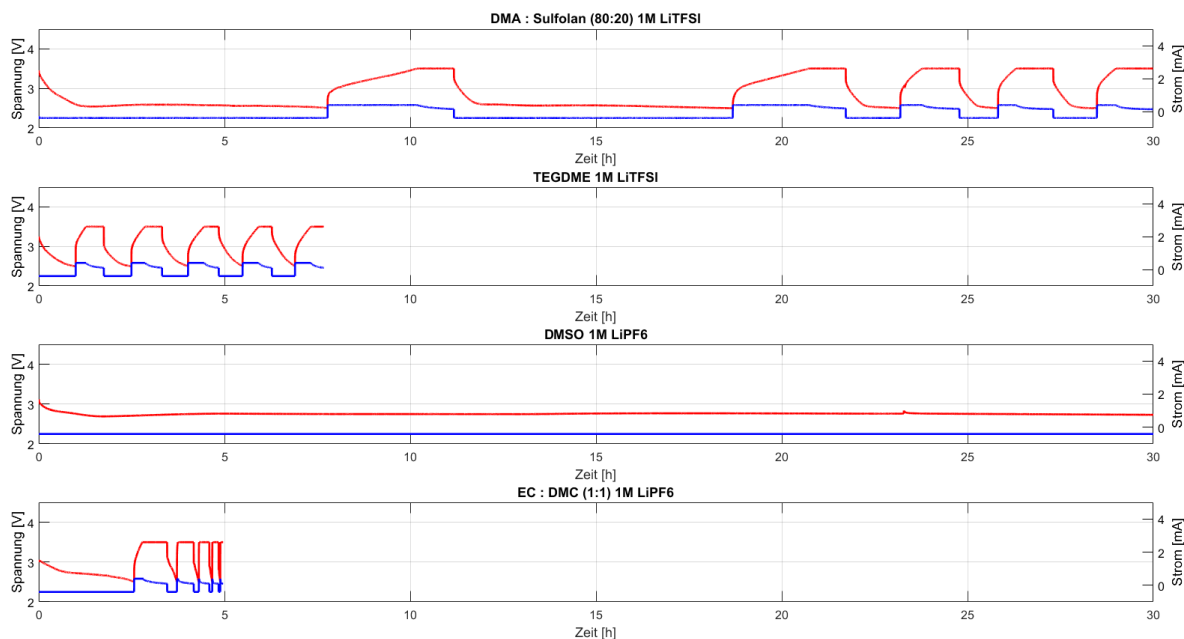


ABBILDUNG 8.10: Zyklisierung von LABs mit unterschiedlichen aprotischen Elektrolyten

Während mit dem Sulfoxid-haltigen Elektrolyten gar keine Zyklen möglich sind, unterscheiden sich die anderen drei Elektrolyte deutlich in ihrer Zyklenweite und Entladeperformance. Bei den verbleibenden drei Elektrolyten fällt ein Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl auf, der bei dem Carbonat-haltigen Elektrolyt besonders stark ausgeprägt ist. Während nach 5 Stunden die Zelle die 5 Zyklen gefahren hat, endet bei der LAB mit dem Ether-haltigen Elektrolyten der fünfte Zyklus nach etwa 8 Stunden. Die beste Performance zeigt der Elektrolyt, der eine Mischung aus Dimethylacetamid und Sulfolan darstellt. Der fünfte Zyklus endet nach 30 Stunden. Die Testzelle mit dem DMSO-haltigen Elektrolyten erreichte auch nach 30 Stunden Entladung nicht die untere Spannungsgrenze von 2,5 V. Entweder ist der Entladevorgang bis dahin noch nicht abgeschlossen oder eine andere bauliche oder messtechnische Ursache führt zu dem unerwarteten Entladeverhalten.

Eine detaillierte Übersicht der erzielten Entladekapazitäten wird außer für den Sulfoxid-haltigen Elektrolyten, in der folgenden Tabelle 8.11 aufgeführt.

Elektrolyt	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]
Carbonat-haltig	102,4	10,4	5,4	3,0	1,7
Ether-haltig	39,6	29,6	27,8	25,5	24,8
Amid-haltig	305,2	296,3	57,7	40,7	46

TABELLE 8.11: Zyklenspezifische Werte für LAB-Testzellen mit verschiedenen aprotischen Elektrolyten

Bei Betrachtung der Zyklen-bezogenen Werte zeigt, dass für den Carbonat-haltigen Elektrolyten die Zyklenweite sehr stark abnimmt und dass im zweiten Zyklus nur noch etwa 10% der ursprünglichen Kapazität erreicht werden können. Dieser Trend setzt sich fort. Mit jedem weiteren Zyklus wird die Entladekapazität in etwa halbiert. Die baugleiche Testzelle, die mit dem Ether-haltigen Elektrolyten betrieben wurde, zeigt eine deutlich geringere Entladekapazität verglichen mit den beiden anderen Elektrolyten. Allerdings fällt der Kapazitätsverlust pro Zyklus deutlich geringer aus, im zweiten Zyklus

werden immerhin noch zwei Drittel der Ursprungskapazität erzielt. Der Amid-haltige Elektrolyt konnte die höchsten Entladekapazitäten aller durchgeführten Zelltests erzielen. Im zweiten Zyklus wird fast die identische Entladekapazität wie zu Beginn der Messung erreicht. Dennoch setzt ab dem dritten Zyklus ein starker Kapazitätsverlust ein, der etwa ein Sechstel des vorangegangenen Zyklus entspricht. Allerdings fällt der fortschreitende Kapazitätsverlust deutlich moderater als zum Beispiel bei dem Carbonat-haltigen Elektrolyt aus. In der folgenden Auftragsung 8.12 wird exemplarisch nochmal der erste Zyklus aller gebauten Testzellen verdeutlicht, sodass der Einfluss des Elektrolyten auf die Zellperformance deutlich zu erkennen ist.

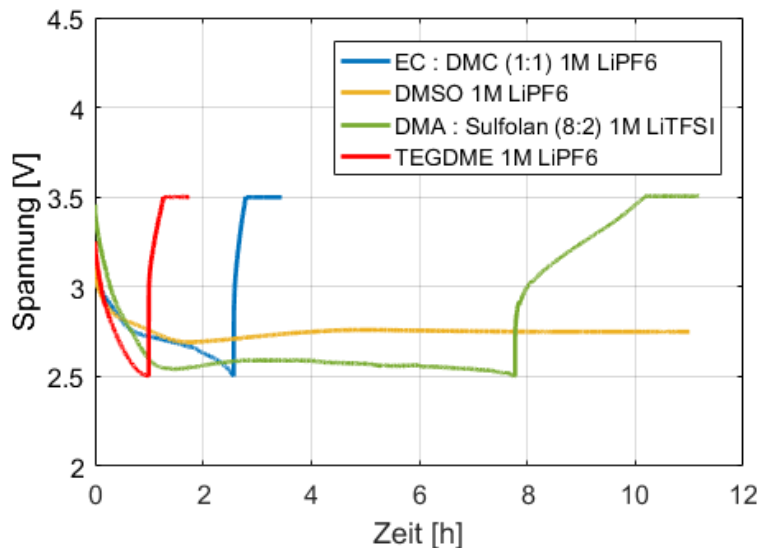


ABBILDUNG 8.12: Erster Zyklus des Spannungs-Zeit-Verlaufs für die vier getesteten aprotischen Elektrolyte

Resting-Experiment

Um zu untersuchen, welche Ursache der Performanceunterschied bei den verwendeten Elektrolyten zugrunde liegt, wurden 4 weitere Testzellen mit den vier aprotischen Elektrolyten gefertigt und für 80 h ohne Last kontaktiert. Die Zellen wurden bewusst nicht zyklisiert, um zu untersuchen, ob der Performanceunterschied in Abbildung 8.10 auf Messparameter oder auf parasitäre Reaktionen zurückgeführt werden können, die beim alleinigen Kontakt der Aktivmassen in der assemblierten Batteriezelle ablaufen und den Zyklisierungsvorgang überlagern. Abbildung D8 illustriert den Spannungsverlauf für die vier getesteten aprotischen Elektrolyte, ohne dass die Zellen zyklisiert, also nur *gerestet* werden.

Das *Resting*-Experiment zeigt einen deutlichen Spannungseinbruch sowohl für den Carbonat-haltigen als auch für den Sulfoxid-basierten Elektrolyt im ersten Drittel des Experimentes. Während die Spannung bei der Sulfoxid-haltigen Zelle nach etwa 20 Stunden eine Spannungsdifferenz von etwa 0.5 V aufweist, steigt die Spannung danach wieder an und erreicht nach 50 Stunden die normale Ruhespannung von 3.2 V für Lithium-Luft-Zellen. Im Vergleich hierzu sinkt die Spannung des Carbonat-

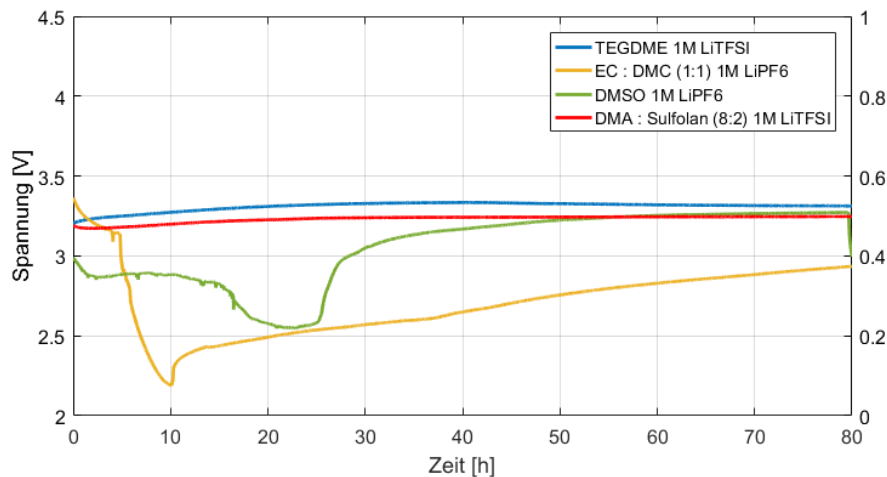


ABBILDUNG 8.13: *Resting*-Experiment; die vier Testzellen werden über 80 h kontaktiert und der Spannungsverlauf aufgezeichnet.

haltigen Elektrolyts bereits nach 10 Stunden auf die maximale Spannungsdifferenz von etwa 1.0 V zur Ausgangsspannung von 3.2 V und steigt danach über die gesamte Dauer des Experiments kontinuierlich an, ohne die ursprüngliche Spannung wieder zu erreichen. Parallel dazu behalten der Ether- und der Amid-haltige Elektrolyt über die gesamte Dauer des Experiments ihre Anfangsspannung von etwa 3.2 V bei. Unter Berücksichtigung des Zykientests weist der Amid-haltige Elektrolyt die beste Performance auf und eignet sich aufgrund der störungsfreien Performance am besten für den Bau und den Betrieb der LAB-Testzellen für diese Arbeit.

Eine mögliche Erklärung für die schlechte Zyklenperformance in Abbildung 8.10 für den Carbonat-haltigen Elektrolyten könnte eine mit der Zeit fortschreitende Elektrolytzersetzung sein. Auch das *Resting*-Experiment (Abbildung 8.13) zeigt einen starken Spannungseinbruch. Der Elektrolyt könnte durch das hochreaktive Lithium reduktiv zersetzt werden, wie schon in der Literatur berichtet werden konnte. ^[YAO16] Entstehende Neben- oder Zersetzungsprodukte können sich in der Gasdiffusionselektrode absetzen und somit die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl vermindern. Durch die chemischen Störprozesse, die den Elektrolyten verändern, können sich auch die Leitfähigkeit des Elektrolyts für Sauerstoff und die Lithiumionen verändern, weshalb die Entladekapazität so stark vermindert.

Auch im Sulfoxid-haltigen Elektrolyten ist während des *Resting*-Experiments eine Spannungsverminderung zu bemerken. Möglicherweise findet hier ebenfalls eine Veränderung des Elektrolyts statt, die sich auf die für den Batteriebetrieb wichtigen Elektrolyteigenschaften auswirkt. Dies könnte erklären, weshalb in Abbildung 8.10 keine Zyklierung zu beobachten ist. Ob es sich um eine reversible oder irreversible Nebenreaktion handelt, kann nicht genauer ermittelt werden, da während des Zykientests keine Aussagen über das Lade- bzw. Entladerverhalten getroffen werden können. Entweder hat sich der Elektrolyt zu Beginn der Messung schon stark zersetzt oder die Abbauprodukte wirken sich grundsätzlich negativ auf die Zellperformance aus.

Aufgrund dieser Beobachtungen werden sowohl der Sulfoxid-haltige als auch der Carbonat-haltige Elektrolyt in den LAB-Testzellen für weitere Experimente nicht eingesetzt. Die beste Zyklenperformance konnte der Ether-haltige Elektrolyt zeigen; aufgrund der größeren

Entladekapazitäten, die mit dem Amid-haltigen Elektrolyt erzielt werden konnten, wird jedoch dieser für die folgenden Experimente verwendet.

Werden die Ergebnisse der Elektrolytttests mit anderen Studien verglichen sind Abweichungen erkennbar. Die mit den Testzellen erreichten Entladekapazitäten variieren je nach verwendetem Elektrolyt. Aber auch der Vergleich mit der Literatur ist nicht trivial. Während in einigen Studien die Entladekapazität von Testzellen eines bestimmten Elektrolyten berichtet wird, [WAL13] werden in anderen nur zum Beispiel über die chemische Stabilität in rechnerischen Studien berichtet, [BRY12] wiederum andere ermitteln mit einer Testzelle unbekannter Konstruktion, [WAN17] was die Einordnung der eigenen Ergebnisse erschwert. In der Arbeit von Wang et al. zum Beispiel wird über die hervorragenden Eigenschaften der DMA-Sulfolan-haltigen Elektrolytmischung berichtet. Die Aussagekraft sollte allerdings bezweifelt werden, da die Testzellen nicht einfach reproduziert werden können und die dort beschriebenen Ergebnisse keinen wesentlichen Unterschied in der Entladekapazität zwischen dem ersten und dem hundertsten Zyklus zeigen. [WAN17] Bekanntlich verschlechtert sich die Performance der Testzellen drastisch, wie in den eigenen Experimenten nachvollziehbar dargestellt werden konnte. Generell ist es schwierig, Ergebnisse zu vergleichen, wenn das Testzellendesign und die Testzellenanzahl in den wissenschaftlichen Arbeiten variiert.

8.2.2 Einfluss der Porosität

Neben dem Elektrolyten stellt auch die Kathode eine wichtige Komponente der Lithium-Luft-Batterie dar, da sie Ort der Batteriereaktionen ist. Wie im Kapitel 3.4.3 ausführlich erklärt wird, besteht sie in den meisten Fällen aus einem porösen Kohlenstoff, der eine hohe Leitfähigkeit für elektrischen Strom besitzt und gleichzeitig aufgrund der porösen Struktur eine große Oberfläche aufweist, die vor allem für die Entladereaktion eine große Rolle spielt. Während der Entladung entsteht idealerweise Lithiumperoxid als Hauptentladeprodukt, welches sich auf der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode ablagert. Je größer die Oberfläche, desto mehr Sauerstoff kann durch die poröse Struktur zur Dreiphasengrenze diffundieren und steht dort zur Bildung des Entladeproduktes zur Verfügung.

Da das Entladeprodukt Lithiumperoxid nur zu einem begrenzten Anteil im Elektrolyten löslich ist, lagert sich dieses in der porösen Struktur der Gasdiffusionselektrode ein. Im Idealfall zersetzt sich das Lithiumperoxid während des Ladevorgangs wieder in Lithiumionen und elementaren Sauerstoff.

Kohlenstoff	Porengröße (REM) [nm]	Aktive Oberfläche (BET) [m ² /g]	Porenvolumen [mm ³ /g]
Aktivkohle	300 - 2100	181,09	2229,70
Maximalporöser Kohlenstoff	300 - 310	279,93	2122,10
Halbporöser Kohlenstoff	180 - 200	311,21	1999,93
Minimalporöser Kohlenstoff	35 - 40	461,89	1733,67

TABELLE 8.14: Eingesetzte Kohlenstoffe und materialspezifische Daten

Aber Teile des Entladeproduktes können in der GDE verbleiben und die poröse Struktur zunehmend verstopfen. Eine verminderte Sauerstoffdiffusion und abnehmende Reaktionskinetik sowie eine Abnahme der aktiven Oberfläche sind die Folge. Aber nicht nur das Lithiumoxid kann auf der GDE

verbleiben, zahlreiche Nebenprodukte oder sonstige Ablagerungen können die GDE verstopfen und somit die bei zunehmender Zyklenzahl die Entladekapazität verringern. Daher ist es essenziell ein möglichst großes Porenvolumen zu schaffen, damit sich möglichst viel Sauerstoff möglichst schnell in dem Elektrolyten lösen kann und gleichzeitig etwaige Ablagerungen genug Platz finden, um sich abzulagern, ohne die Reaktionskinetik zu stark zu vermindern.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedlich poröse Kohlenstoffe synthetisiert und zu Gasdiffusionselektroden verarbeitet, um den Einfluss der Porengröße auf die Testzellperformance untersuchen zu können. Als Referenzmaterial wurde kommerzielle Aktivkohle verwendet. Tabelle 8.14 illustriert, welche Kohlenstoffe für die Zelltests eingesetzt wurden. Wertet man die Ergebnisse aus Tabelle 8.14 aus, so sind deutliche Trends zu erkennen. Mit Verminderung der Porengröße steigt die aktive Oberfläche, während das Porenvolumen abnimmt. Somit weist die Aktivkohle mit einem Porenvolumen von $2229,70 \text{ mm}^3/\text{g}$ die geringste aktive Oberfläche von $181,09 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, während der minimalporöse Kohlenstoff mit einem deutlich geringeren Porenvolumen von $1733,67 \text{ mm}^3/\text{g}$ die höchste aktive Oberfläche von $461,89 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Einzelheiten zu den Quecksilberporositätsmessungen können dem Appendix in Kapitel 12 entnommen werden.

Ergebnisse der Zelltests

Die unterschiedlich strukturierten Kohlenstoffe wurden wie im Experimentaltail beschrieben hergestellt und in den Testzellen assembliert. Für die folgenden Zykientests wurde ein CC-CV-Ladeverfahren angewendet, der Lade- bzw. Entladestrom lag bei $0,4$ bzw. $-0,4 \text{ mA}$. Alle Zellen wurden unter den gleichen Testbedingungen vermessen und charakterisiert.

Erster Zyklus

Die drei unterschiedlichen Gasdiffusionselektroden wurden einfach zyklisiert und die Spannungsverläufe in der folgenden Abbildung 8.15 dargestellt. Als Referenz wird eine kommerzielle Gasdiffusionselektrode aus Aktivkohle dargestellt.

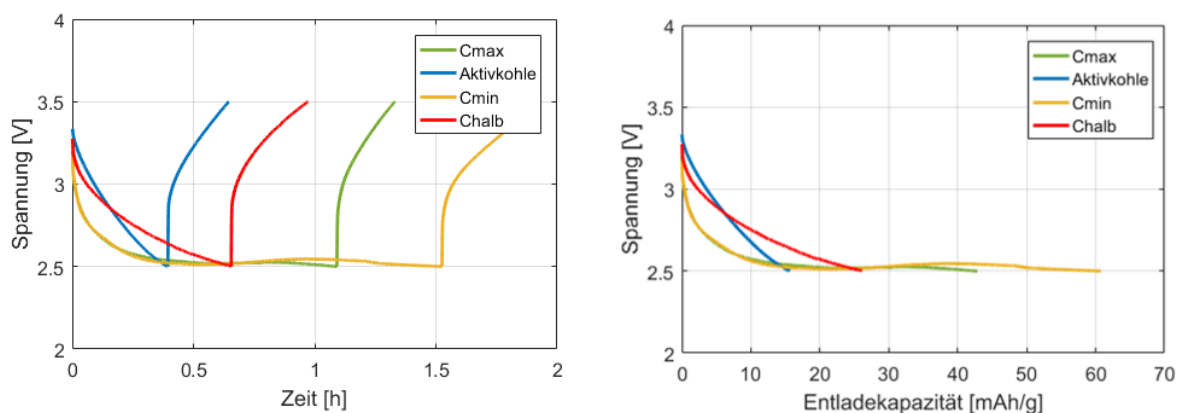


ABBILDUNG 8.15: Vergleich der unterschiedlich porösen GDEs und Aktivkohlereferenz, (links) Auftragung über der Zeit, (rechts) Auftragung über die spezifische Kapazität

In der obigen Auftragung ist zu sehen, wie lange die jeweilige Gasdiffusionselektrode benötigt, um einen Zyklus zu fahren. Dabei benötigt die Aktivkohleprobe die kürzeste Zeit und weist demzufolge auch die geringste Entladekapazität auf, während die minimalporöse Probe etwa die dreifache Zeit für die Entladung benötigt und die höchste Entladekapazität erzielt. Die folgende Tabelle 8.16 listet alle essenziellen Werte auf, die einen besseren Vergleich zwischen den Proben ermöglicht.

GDE-Typ	Minimalporös	Halbporös	Maximalporös	Aktivkohle
Zyklus	C in [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]
1	60,8	26,1	42,9	15,6

TABELLE 8.16: Werte für den ersten Zyklus mit unterschiedlich porösen Elektroden

Wie aus der obigen Abbildung 8.15 und Tabelle 8.16 ersichtlich ist, weist die GDE aus Aktivkohle die geringste Entladekapazität aller vermessenen Kohlenstoffe mit 15,6 mAh/g im ersten Zyklus auf. Die höchste Entladekapazität konnte die Gasdiffusionselektrode bestehend aus dem minimalporösen Kohlenstoff mit 60,8 mAh/g erreichen. Obwohl die Aktivkohleprobe mit einer Mischung aus verschiedenen Nano- und Mikroporen ein hohes Porenvolumen zur Ablagerung der Reaktionsprodukte aufweist, zeigt die Probe mit der monoporösen Strukturierung eine etwa 4-mal so hohe Entladekapazität bei etwa 75% des Porenvolumens der Aktivkohle-GDE auf. Während die minimalporöse Probe über ausreichend aktive Oberfläche zur Bildung des Entladeproduktes verfügt, zeigt die Aktivkohleprobe eine deutlich schlechtere Performance aufgrund der geringeren aktiven Oberfläche. Es ist genug Platz vorhanden, um das *pore clogging* zu vermeiden, es ist aber gleichzeitig nicht genug aktive Oberfläche vorhanden, um eine hohe Entladekapazität zu erreichen. Im ersten Zyklus scheint die aktive Oberfläche der begrenzende Faktor für die Entladekapazität zu sein.

Mehrfachzyklen

Die in Tabelle 8.14 aufgeführten Kohlenstoffe wurden zu GDEs verarbeitet und anschließend in Testzellen assembliert. Alle Testzellen wurden unter den gleichen Bedingungen für 9 Zyklen zyklisiert. In der folgenden Abbildung 8.17 werden der Spannungs- (rot) und Stromverlauf (blau) für die unterschiedlich porösen GDEs dargestellt. Auf den ersten Blick zeigen sich deutliche Unterschiede für die Zyklenperformance der drei unterschiedlich porösen Kohlenstoffe. Während die maximalporöse GDE nach etwa 9 Stunden den letzten Zyklus abgeschlossen hat, endet der letzte Zyklus für die minimalporöse GDE nach etwa 11 Stunden. Die halbporöse GDE benötigt etwa 14 Stunden um alle Zyklen zu fahren. Besonders auffällig ist der Kapazitätsrückgang für die minimal- bzw. maximalporöse Elektrode nach dem ersten Zyklus gefolgt von einem stetigen Kapazitätsrückgang bei steigender Zyklenzahl. Bei der halbporösen Elektrode ist auf den ersten Blick kein großer Kapazitätsverlust zu bemerken, der Zyklenverlauf ist sehr viel gleichmäßiger als bei den anderen beiden Proben. Als Referenz wird in Abbildung 8.17 Aktivkohle dargestellt. Das folgende Balkendiagramm 8.18 veranschaulicht den Kapazitätsverlauf über die Zyklenanzahl. Es ist deutlich zu erkennen, dass in den ersten drei Zyklen die minimalporöse Probe jeweils die höchste Entladekapazität im direkten Vergleich mit den anderen Proben verzeichnet. Allerdings ist der Kapazitätsverlust von Zyklus zu Zyklus stark ausgeprägt, sodass bereits im siebenten Zyklus die minimalporöse GDE die geringste Entladekapazität aufweist. Ursache hierfür könnte das fortschreitende Verstopfen der Poren mit dem Entladeprodukt sein, sodass ein Großteil der Oberfläche bereits nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung steht. Ein ähnlicher Verlauf lässt sich für die maximalporöse Probe feststellen. Zu Beginn weist diese die

zweithöchste Kapazität im Vergleich zu den anderen Proben auf und auch hier ist ein fortschreitender Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl zu erkennen. Ab dem siebenten Zyklus verringert sich der Kapazitätsverlauf stark, sodass in den nachfolgenden Zyklen die Entladekapazität in etwa gleichbleibt. Während bei der minimalporösen GDE das *pore clogging* fortwährend zu starken Kapazitätseinbrüchen führt, scheint für die maximalporöse Probe dieser Alterungsmechanismus nicht so stark ins Gewicht zu fallen. Möglicherweise ist durch die größere Porosität mehr Volumen vorhanden, um das Entladeprodukt einzulagern und einen fortlaufenden Batteriebetrieb zu ermöglichen.

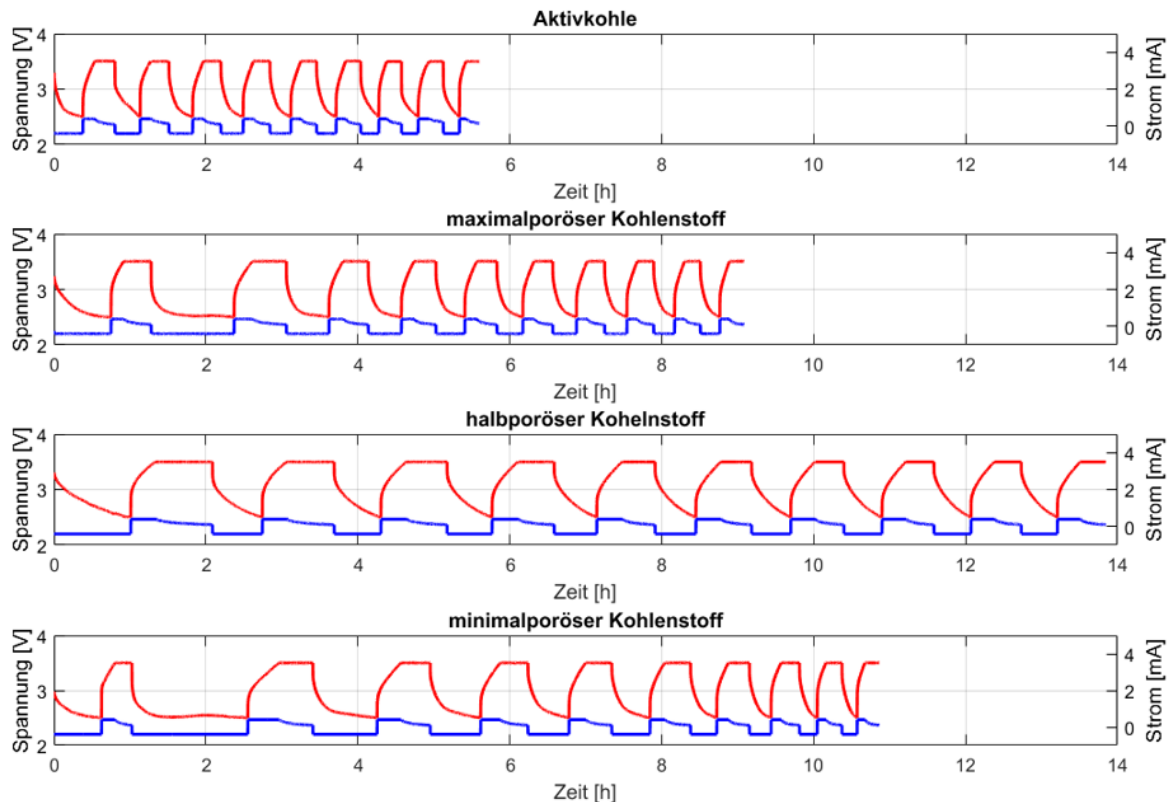


ABBILDUNG 8.17: Zyklisierung von LABs mit unterschiedlich porösen Kohlenstoffen

Im fortschreitenden Zyklenverlauf scheint das Porenvolumen der begrenzende Schritt für die erzielbare Entladekapazität zu sein. Die Proben, die auch noch nach mehreren Zyklen eine erhöhtes Porenvolumen aufweisen, zeigen über längere Sicht eine bessere Performance.

In der Abbildung 8.18 ist auch zu erkennen, weshalb kommerzielle Aktivkohle nicht nur bei der Lithium-Luft-Batterien, sondern auch in anderen Technologien zum Einsatz kommt. Der Kapazitätsverlust von Zyklus zu Zyklus ist relativ klein, gleichzeitig ist die Aktivkohle sehr viel einfacher herzustellen und weist eine Mischung aus verschiedenen Porengrößen im Nanometer- und Mikrometerbereich auf. Mit den aufwendiger hergestellten Kohlenstoffen mit nur einer festgelegten Porengröße lassen sich im ersten Zyklus zwar sehr viel höhere Entladekapazitäten erreichen, allerdings fällt die Performance im weiterführenden Betrieb auf das Niveau der kommerziellen Aktivkohle zurück oder unterschreitet diese sogar. Das Wechselspiel zwischen Makro- Meso- und Mikroporen scheint viele Vorteile in Bezug auf Diffusion, aktiver Oberfläche und Porenvolumen aufzuweisen.

Die halbporöse Gasdiffusionselektrode erreicht im ersten Zyklus die niedrigste Entladekapazität verglichen mit den beiden anderen Proben, zeigt dennoch ähnlich wie die Aktivkohle ein ähnlichen Kapazitätsverlauf, der von Zyklus zu Zyklus nur geringfügig abnimmt. Auch wenn im Vergleich mit der Aktivkohle die halbporöse GDE nur einen festeingestellten Porendurchmesser aufweist, kann diese Probe als goldener Mittelweg zwischen höhere Kapazität und geringem Kapazitätsverlust pro Zyklus angesehen werden. Sie erreicht verglichen mit der Aktivkohle eine fast doppelt so große Kapazität über den gesamten Zyklen test. Die Ergebnisse dieses Experimentes stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen überein.

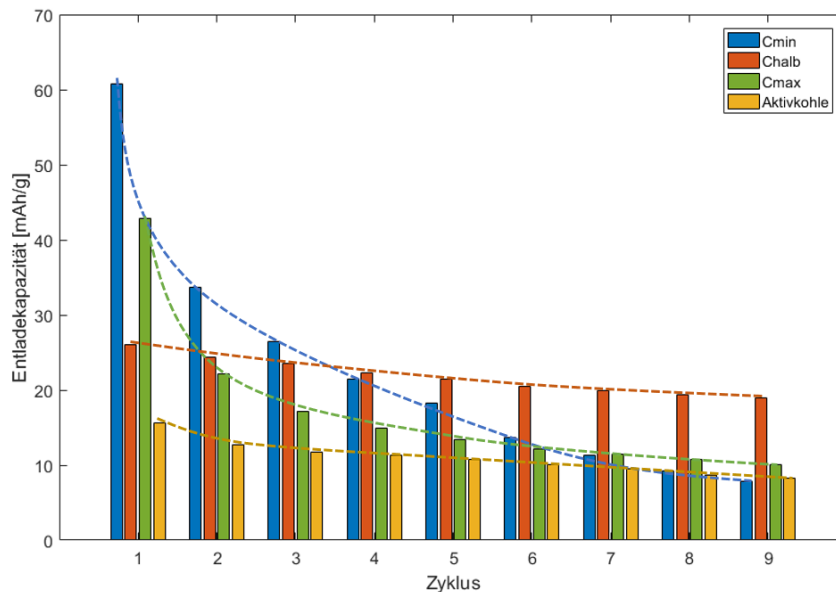


ABBILDUNG 8.18: Kapazitätsverlauf über die Zyklenanzahl für die drei unterschiedlich porösen Gasdiffusions-elektroden und der Standardgasdiffusionselektrode auf Aktivkohlebasis

8.2.3 Einfluss des Katalysators

Neben stabilem Elektrolyt und einer porösen Gasdiffusionselektrode mit großer aktiver Oberfläche wird auch ein Katalysator benötigt, der die Reaktionskinetik beschleunigt. Der Umgebungssauerstoff muss in die Zelle gelangen und durch die Gasdiffusionselektrode zur Dreiphasengrenze diffundieren, dort optimiert der Katalysator in der ORR (*oxygen reduction reaction*) die Sauerstoffreduktion zu Superoxid welche mit den Lithiumkationen zum Entladeprodukt Lithiumperoxid reagieren. Die Menge an vorhandenem Superoxid, welches für die Reaktion benötigt wird, kann durch den Katalysator optimiert werden. In diesem Kontext kann von der Reaktionsrate gesprochen werden, mit der molekularer Sauerstoff in Superoxid umgewandelt wird. Nach Beendigung der Entladung bei Erreichen der Entladeschlussspannung soll der Katalysator das gebildete Lithiumperoxid wieder in seine ursprünglichen Bestandteile, also Lithiumkationen und molekularen Sauerstoff aufspalten. Hierbei spricht man von der OER (*oxygen evolving reaction*) in der das Superoxid wieder oxidiert wird.

Übergangsmetalloxide haben neben vielen anderen Katalysatorarten, die im Grundlagenteil näher beleuchtet werden, gute katalytische Eigenschaften und lassen sich einfach bei der GDE-Fertigung einsetzen. Für diese Arbeit wurden 4 unterschiedliche Übergangsmetalloxide verwendet, genauere

Einzelheiten lassen sich Kapitel 7 entnehmen. Ziel dieser Experimentalserie war es unter den vier ausgesuchten Übergangsmetalloxiden den am besten geeigneten herauszufinden.

Ergebnisse der Testzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden vier Übergangsmetalloxide als Katalysator für den Einsatz in der LAB getestet. Die Reaktionskonstanten konnten nicht ermittelt werden. Anhand des Zyklusverlaufs sollte abgeschätzt werden, welcher der Katalysatoren sich gut für den Einsatz in der LAB eignet.

1. Cobalt-(II,III)-oxid
2. Nickel-(III)-oxid
3. Mangan-(II,III)-oxid
4. Eisen-(III)-oxid

Die folgende Abbildung 8.19 zeigt den Zyklusverlauf für die vier getesteten Katalysatoren unter identischen Bedingungen. Als Kohlenstoff wurde kommerzielle Aktivkohle verwendet, der Massenanteil an der Gasdiffusionselektrode liegt bei 10 Gew.-%.

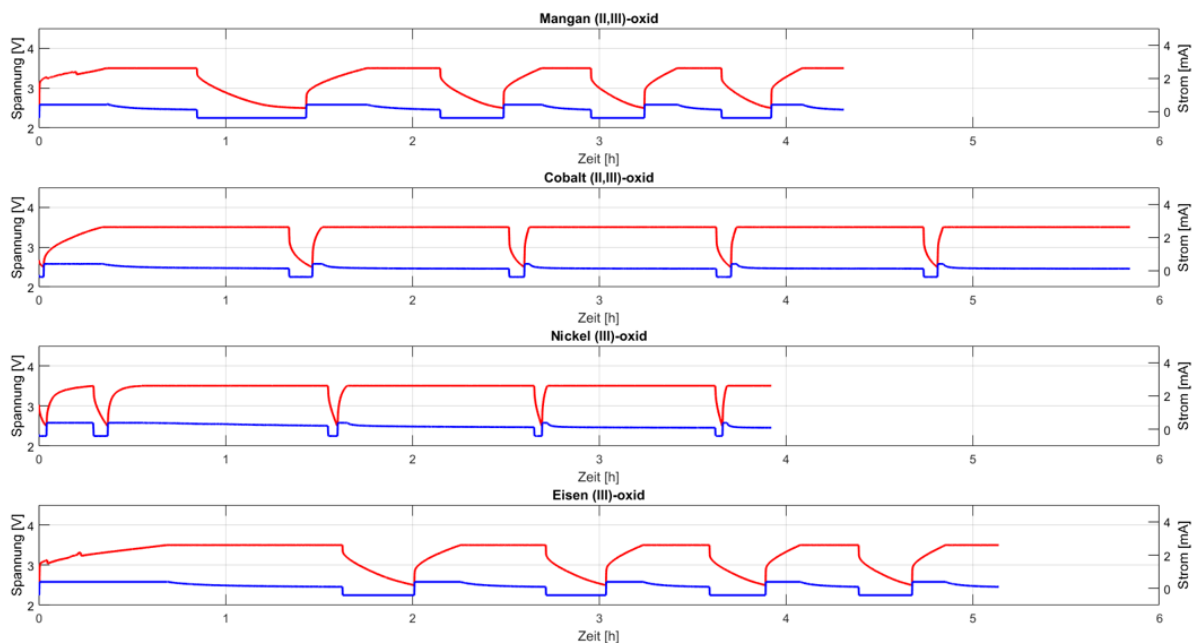


ABBILDUNG 8.19: Zyklisierung von LABs mit unterschiedlichen Übergangsmetalloxiden

Im direkten Vergleich der Mehrfachzyklen fällt der unterschiedliche Verlauf auf. Während bei der Manganoxid- und Eisenoxid-haltigen GDE höhere Entladekapazitäten erreicht werden, zeigen die Cobaltoxid- und die Nickeloxid-haltigen GDEs eine schlechtere Entladeperformance. Bei allen eingesetzten Übergangsmetalloxiden wird ein Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl ersichtlich. Abbildung 8.20 illustriert den Kapazitätsverlauf detaillierter. Während die Cobaltoxid-haltige Probe die niedrigste Entladekapazität mit etwa 5 mAh/g im ersten Zyklus die niedrigste der vier untersuchten aufweist, zeigt die Manganoxid-haltige Probe mit 23 mAh/g die höchste im ersten Zyklus. Im mittleren Bereich mit etwa 10 mAh/g ist die Nickeloxid-haltige Probe angesiedelt, während die Eisenoxid-haltige GDE mit 15 mAh/g im ersten Zyklus die zweithöchste Entladekapazität erreicht. Der

Kapazitätsverlust bei zunehmender Zyklanzahl fällt bei der Cobaltoxid- und Eisenoxid-haltigen GDE am geringsten aus, nur die Eisenoxid- und Manganoxid-haltigen GDEs erreichen in etwa das Niveau der kommerziellen Manganoxid-GDE aus Abbildung 8.18. In der folgenden Abbildung 8.21 wird die erreichte Entladekapazität im ersten Zyklus direkt verglichen.

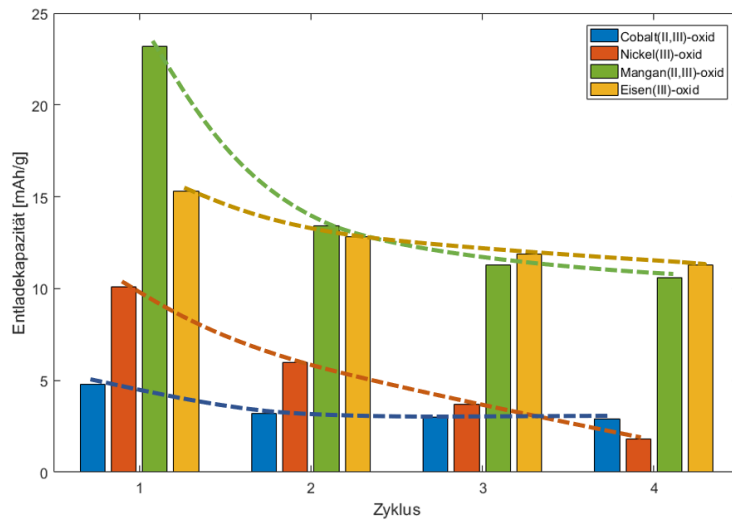


ABBILDUNG 8.20: Kapazitätsverlauf über die Zyklanzahl für die unterschiedlichen Übergangsmetalloxide

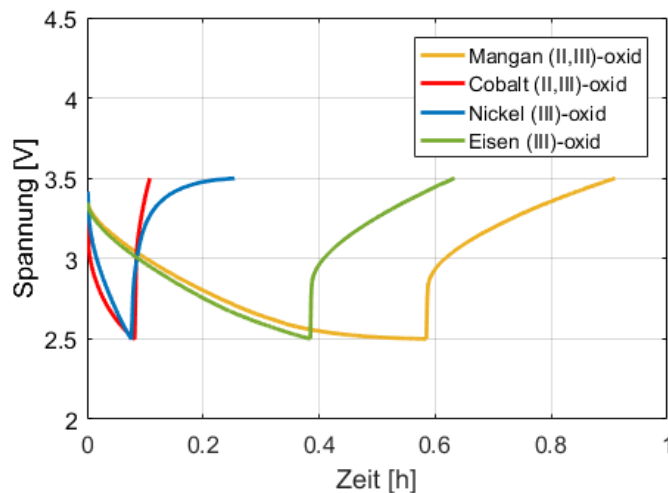


ABBILDUNG 8.21: Kapazitätsvergleich der Testzellen nach dem ersten Zyklus für die unterschiedlichen Übergangsmetalloxide, aufgetragen über der Zeit

8.2.4 Einfluss der Stromdichte

Die Stromdichte ist ein weiterer wichtiger Betriebsparameter der einen Einfluss auf die Entladekapazität und die Alterung der Zelle hat. Die Stromdichte ist auch ein interessantes Instrument um die Betriebsgrenzen der Zelle zu ermitteln. Eine erhöhte Stromdichte kann zum Beispiel den Lithiumionenstrom erhöhen. Dies kann in einer kurzen Zeit zu vermehrter Bildung von Entladeprodukten führen, die die Kathode verstopfen können. Auch die Bildung von Nebenprodukten

kann durch die Stromdichte beeinflusst werden. Zudem kann die Alterung der Zelle dokumentiert und eingeschätzt werden, da die Materialien höheren Belastungen ausgesetzt sind als bei niedrigeren Stromdichten. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Stromdichteexperimente präsentiert. Identisch gefertigte Testzellen wurden mit Strömen im Bereich von 0.4 mA bis 1.6 mA zyklisiert und die Auswirkungen auf die Zellperformance diskutiert.

Ergebnisse der Zelltests

Identische Testzellen wurden wie im Experimentalteil assembliert und mit unterschiedlichen Strömen von 0.4 mA bis 1.6 mA zyklisiert. Dabei resultierten Stromdichten von 80 A/m² bis zu 320 A/m². Die Zellen wurden mit einem CC-CV-Ladeverfahren zyklisiert.

Erster Zyklus

In der folgenden Abbildung 8.22 sind die Spannungsverläufe für die vier Testzellen dargestellt. Die Zelle mit dem Strom von 0.4 mA zeigte die höchste Entladekapazität von etwa 600 mAh/g, während die Zelle mit dem höchsten Strom von 1.6 mA nur eine Entladekapazität von 20 mAh/g erzielen konnte. Der Vergleich der einzelnen Testzellen untereinander zeigt mit zunehmendem Entladestrom eine abnehmende Entladekapazität. Die folgende Tabelle 8.23 listet alle essenzielle Werte auf, die einen besseren Vergleich zwischen den Testzellen ermöglicht.

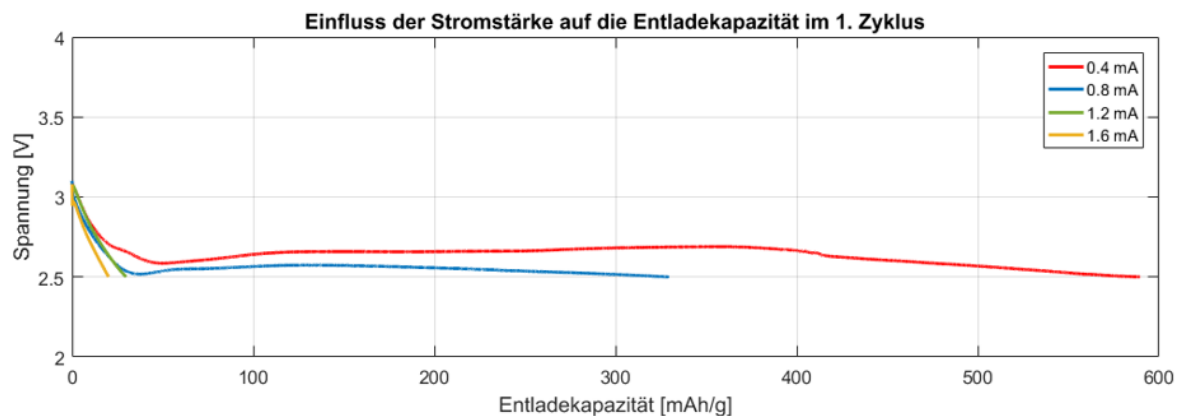


ABBILDUNG 8.22: Kapazitätsvergleich der identisch gefertigten Testzellen

Stromdichte	80 [A/m ²]	160 [A/m ²]	240 [A/m ²]	320 [A/m ²]
Zyklus	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]	C [mAh/g]
1	598,41	329,55	29,81	20,18

TABELLE 8.23: Werte für den ersten Zyklus mit unterschiedlichen Stromdichten

Wie in der obigen Abbildung zu erkennen ist, besteht eine logarithmische Abhängigkeit zwischen Stromdichte und Entladekapazität. Die Verdopplung des Stroms von 0.4 mA auf 0.8 mA sorgt in etwa für eine Halbierung der erreichten Entladekapazität. Bei einer weiteren Erhöhung auf erst 1.2 mA bzw. 1.6 mA sinkt die erzielbare Entladekapazität nicht linear. Eine höhere Stromdichte führt zu einer

sinkenden Entladekapazität. Das Experiment zeigt zudem, dass die Zellen Stromdichten von bis zu 320 A/m^2 tolerieren.

Mehrfachzyklen

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die 10 folgenden Zyklen der Testzellen betrachtet werden. Die folgende Abbildung 8.24 zeigt die Zyklisierung über insgesamt 11 Zyklen für die 4 Testzellen aus Abbildung 8.22 und Tabelle 8.23.

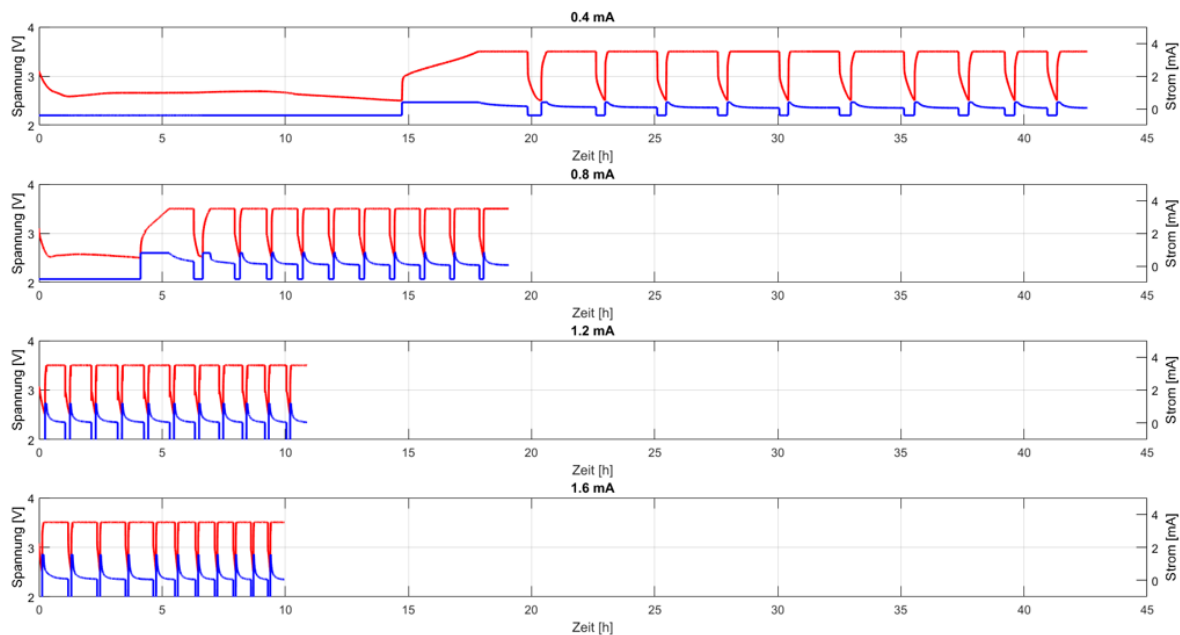


ABBILDUNG 8.24: Zyklisierung von LABs mit unterschiedlichen Stromdichten

Aus der vorherigen Abbildung 8.24 wird ersichtlich, dass die Stromdichte einen deutlichen Einfluss auf die Zellperformance hat. Der Trend, der schon im ersten Zyklus beobachtet wurde, setzt sich für die Mehrfachzyklisierung fort.

Kapazitätsverlust pro Zyklus

Ähnlich zu den Testzellen, die für die anderen Parameterexperimente gefertigt wurden, ist auch in diesem Experiment ein fortschreitender Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl zu verzeichnen. Das folgende Balkendiagramm 8.25 illustriert den Verlauf für die Zyklen 2-11. Alle Zellen zeigen ein ähnliches Verhalten, indem die Entladekapazität in einem Zyklus zum vorangegangenen absinkt. Eine Ausnahme stellt hierbei die Zelle mit der geringsten Stromdichte dar. Ab dem 7. Zyklus verzeichnet die Zelle eine höhere Kapazität als im vorangegangenen erreicht wird und die Kapazität der nachfolgenden Zyklen sinkt beginnend von diesem neuen Niveau. Hierbei könnte es sich um eine Anomalie handeln, denn generell treten beim Zyklisieren einer Batteriezelle ohmsche Verluste auf, die direkt von der Stromstärke abhängen. Dies sollte sich in der erreichbaren Entladekapazität zweier baugleicher Zellen, die sich nur im eingprägten Strom unterscheiden, zeigen. Dies konnte nicht beobachtet werden, die Ohm'schen Verluste steigen mit höherer Stromstärke.

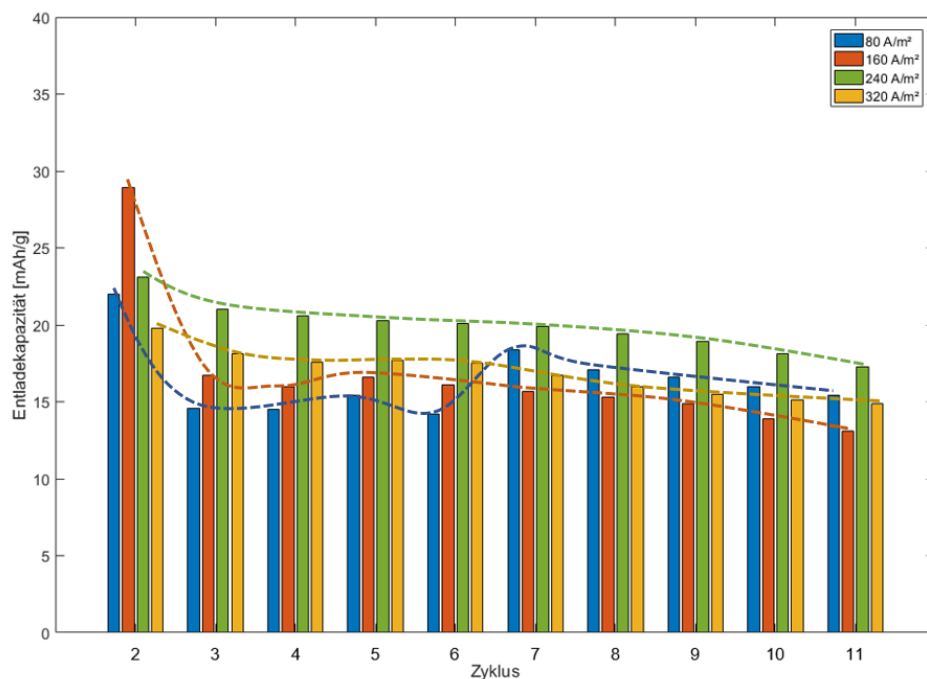


ABBILDUNG 8.25: Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl für unterschiedliche Stromdichten

Im ersten Zyklus des Stromdichteexperiments treten deutlich höhere Entladekapazitäten auf, als bei den Mehrzyklenexperimenten. Dies könnte ein Indiz für eine Veränderung der Oberflächenstruktur der Lithiumanode nach dem ersten Zyklus sein. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieses Verhalten mittels *post-mortem*-Analysen genauer untersucht.

Die Prognose des Simulationsmodells weicht von den Ergebnissen der Experimente ab. Bei genauerer Betrachtung erreichen alle Zellen mit einer höheren Stromdichte als 80 A/m^2 eine höhere Entladekapazität, wobei ein umgekehrtes Verhalten erwartet wurde. Generell zeigt die Zelle mit der Stromdichte von 240 A/m^2 über den gesamten Zyklusverlauf die beste Performance. Das Lithiumreservoir auf der Anodenseite bedingt die erreichbare Kapazität im Entladevorgang. Diese Irregularitäten im Kapazitätsverlauf könnten durch Strukturmodifikationen auf der Lithiummetalloberfläche zurückzuführen sein. Wenn die Menge an verfügbarem Lithium, durch welche Prozesse auch immer, von Zyklus zu Zyklus variiert, also mal mehr oder mal weniger Lithium verfügbar ist als im vorangegangenen Zyklus, könnte sich dies im Kapazitätsverlauf bemerkbar machen. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden die unterschiedlich bestromten Testzellen *post mortem* materialchemisch charakterisiert und analysiert.

8.3 Aussagekraft des Simulationsmodells

In diesem Kapitel werden die Prognosen des Simulationsmodells mit den Ergebnissen der Zelltests verglichen, um die Aussagekraft des Simulationsmodells bewerten zu können. Auch hier werden zuerst die berechneten und die gemessenen Ergebnisse des Elektrolyts verglichen. Anschließend richtet sich der Fokus auf Porosität, Katalysator und zuletzt die Stromdichte.

8.3.1 Elektrolyt

Werden die Simulationsergebnisse, mit denen der Zelltests verglichen sind, einige Widersprüche zu bemerken. Laut Simulation müsste aufgrund der besseren Sauerstofflöslichkeit der Carbonat-haltige Elektrolyt die beste Performance zeigen. Im Realexperiment zeigt sich allerdings, dass der Amid-basierte Elektrolyt die höchste Entladekapazität und bessere Zellperformance zeigt.

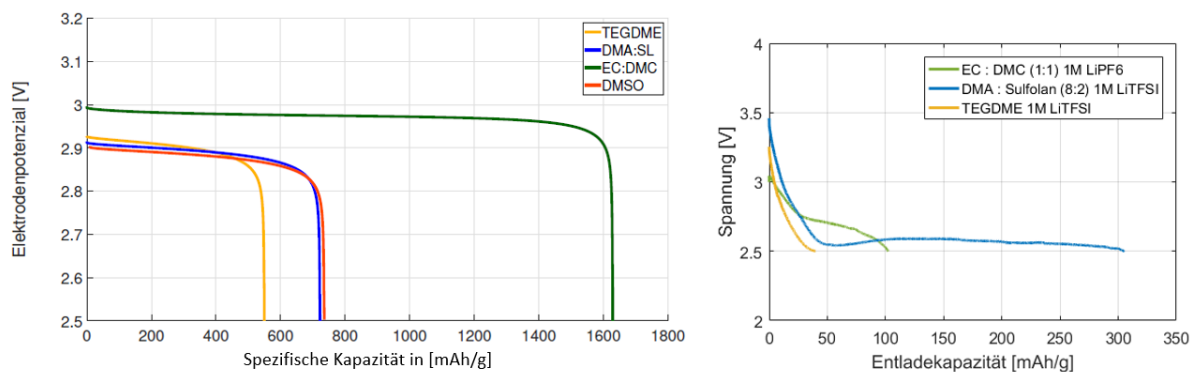


ABBILDUNG 8.26: Vergleich der simulierten Entladekapazität (links) und der gemessenen Entladekapazität der Testzellen (rechts)

In Abbildung 8.26 wird das Ergebnis der Simulation mit dem der Testzellen verglichen. Im rechten Diagramm wurde der Graph für den Sulfoxid-haltigen Elektrolyten nicht geplottet, da dies zu einer Verfälschung der übrigen Ergebnisse führen würde. Da die Sulfoxid-haltige Testzelle, wie in Abbildung 8.10 zu sehen, nicht zyklisiert wurde und die Zelle auch nach 30 Stunden formal noch im Entladevorgang befindet, würden sich für diesen Fall eine riesige Entladekapazität ergeben.

Die Hauptursache für die Unterschiede in der simulierten Entladeperformance könnte auf die unterschiedliche Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten zurückzuführen sein. Laut Literaturwerten erreicht der Carbonat-haltige Elektrolyt mit 3.2 mol/m^3 die höchste initiale Sauerstoffkonzentration unter den vier simulierten, während der Sulfoxid-haltige Elektrolyt mit $0,6 \text{ mol/m}^3$ die niedrigste initiale Sauerstoffkonzentration zeigt. Die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten ist ein wichtiger Faktor bei der Simulation der Lithium-Luft-Batterie. Je mehr Sauerstoff sich im Elektrolyten löst, desto schneller kann die Entladereaktion ablaufen und mehr Entladeprodukte auf der Gasdiffusionselektrode gebildet werden. Eine schlechtere Sauerstofflöslichkeit bedeutet eine langsamere Kinetik, die Zelle bräuchte sehr viel länger, um die gleiche Masse an Lithiumperoxid zu bilden. Da TEGDME eine deutlich schlechtere Sauerstofflöslichkeit aufweist, steht deutlich weniger Sauerstoff für die Bildung des Lithiumperoxids zur Verfügung als beim Carbonat-haltigen Elektrolyt. Die schlechtere Stofftransport beeinträchtigt die Kinetik weshalb nur eine geringere Entladekapazität

erreicht werden kann. Werden die anderen spezifischen Elektrolytparameter des EC-DMC-haltigen Elektrolyts mit den anderen verglichen, ergeben sich außer in puncto Sauerstofflöslichkeit keine weiteren Vorzüge. Daher ist der Faktor initiale Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten ausschlaggebend für die Ergebnisse der Simulation.

Elektrolyt	Entladekapazität prognostiziert	Entladekapazität gemessen	Abweichung gegenüber Prognose
TEGDME	550 mAh/g	396 mAh/g	154 mAh/g (-39 %)
EC : DMC	1630 mAh/g	1024 mAh/g	606 mAh/g (-59 %)
DMA : Sulfolan	735 mAh/g	3052 mAh/g	2317 mAh/g (+240%)

TABELLE 8.27: Gegenüberstellung der simulierten und der gemessenen Entladekapazität

Werden aus Abbildung 8.26 die Plots für die Simulation und den Zelltest für den Ether-haltigen Elektrolyten verglichen, zeigt sich, dass sowohl in der Simulation als auch in der realen Testzelle ein ähnliches Entladeverhalten zeigen. Tabelle 8.27 stellt alle Ergebnisse für die Simulation und die Zelltests gegenüber. Entgegengesetzte Verläufe zeigen sich allerdings für den Amid-haltigen und den Carbonat-haltigen Elektrolyten. Hier ergeben sich große Abweichungen zwischen Prognose und Messergebnis. Während der Carbonat- und der Ether-haltige Elektrolyt deutlich weniger Entladekapazität liefern, als im Modell prognostiziert wird, übertrifft die gemessene Entladekapazität für den Amid-haltigen Elektrolyten den prognostizierten Wert deutlich.

Um die Aussagekraft des Simulationsmodells zu steigern, müsste die initiale Sauerstoffkonzentration in den Elektrolyten für alle verwendeten Elektrolyte selbst im Labor ermittelt werden, um verlässlichere Prognosen zu erhalten. Zudem werden im Simulationsmodell komplett äußere Faktoren wie der Sauerstoffdruck, der auf die GDE einwirkt, vernachlässigt. Die Testzellen wurden mit einem leichten Überdruck zyklisiert, um zu verhindern, dass Verunreinigungen wie CO₂ und Luftfeuchtigkeit in die Testzellen gelangen. Bei einem höheren Sauerstoffdruck, der auf die Testzellen wirkt, liegt ein höherer Transportgradient für den Sauerstoff vor, als wenn eine standardisierte Umgebungsatmosphäre angenommen wird. Durch den höheren Gradienten kann auch mehr Sauerstoff in dem Elektrolyten gelöst werden, der die Reaktionskinetik beschleunigt und zu besseren Performances führt.

8.3.2 Porosität

Das Simulationsmodell lieferte die Aussage, dass die spezifische Entladekapazität von der Hohlraumgröße abhängt. Bei kleineren Durchmessern der kugelförmigen Hohlräume fällt dieser Kapazitätsabfall deutlich geringer aus, als wenn der Durchmesser der Hohlraumkugeln stark steigt. Eine geringere aktive Oberfläche des Materials, wenn größere Template zur Strukturierung eingesetzt werden könnten die Kapazität vermindern, da in einem Normzeitbereich weniger Entladeprodukte auf der freien Oberfläche gebildet werden können, als wenn kleinere Template verwendet werden.

Es wäre demnach zu erwarten, dass der minimalstrukturierte Kohlenstoff aufgrund seiner Porengröße von etwa 40 nm, also das kleinste in dieser Arbeit verwendete Templat, die größte Entladekapazität aller verglichenen Kohlenstoffe aufweist, die Aktivkohleprobe müsste demnach die geringste

Entladekapazität aufzeigen, da in diesem Material neben Mesoporen auch große Überstrukturen im Mikrometerbereich vorkommen. Diese Prognose kann für den ersten Zyklus bestätigt werden.

Das Simulationsmodell beschreibt ebenso, dass bei sinkender initialer Porosität, also sinkendem Porenvolumen, die Kapazität ebenfalls absinkt. Dieses Verhalten kann allerdings erst nach mehrmaligem Zyklieren beobachtet werden. Die Proben, die ein geringeres Porenvolumen aufweisen, zeigen bei mehrmaligem Zyklieren starke Kapazitätseinbußen, wie im vorangegangenen Kapitel ausführlich beschrieben wurde.

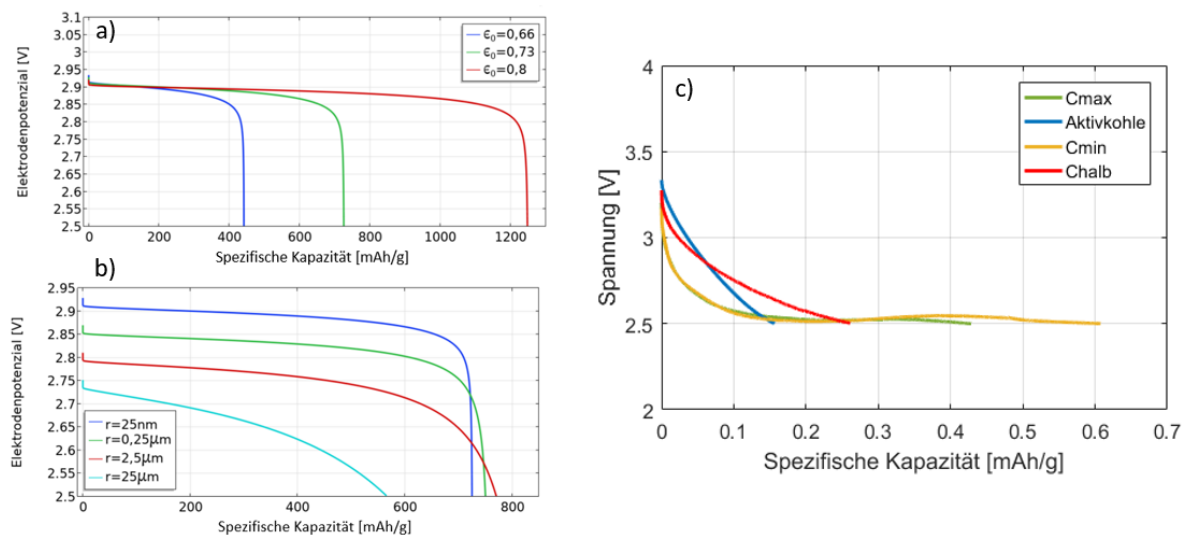


ABBILDUNG 8.28: Vergleich der spezifischen Kapazität aus dem Simulationsmodell a) bezogen auf die initiale Porosität, b) bezogen auf den Porendurchmesser und die aktive Oberfläche und c) den Testzellexperimenten

Die Aktivkohleprobe weist ein deutlich höheres initiales Porenvolumen auf, als die minimalstrukturierte Probe. Im ersten Zyklus zeigt sich allerdings ein entgegengesetztes Verhalten.

Das Simulationsmodell ist *in puncto* Porositätsparameter trotzdem aussagekräftig. Hier wird deutlich, dass eine starke Abhängigkeit zwischen Porenvolumen, aktiver Oberfläche und Porendurchmesser besteht und das das Zusammenspiel aller Parameter die Entladekapazität nachhaltig beeinflusst.

8.3.3 Katalysator

Im Simulationsmodell wurde der Einfluss des Katalysators auf die Zellperformance durch Variation des Symmetriefaktors in der Butler-Volmer-Gleichung erreicht (Gleichung G21).

In den Testzellen wurden unterschiedliche Übergangsmetalloxide als Katalysator eingesetzt und der am besten geeignetste unter den vier verglichenen Oxiden durch einfaches „try and error“ ermittelt. Der Fokus dieser Arbeit lag nicht auf der Optimierung der LABs durch Variation der katalytischen Aktivität, es wurde demnach auch kein Katalysatorscreening über einen Vulkanplot durchgeführt.

Somit kann die Aussage des Simulationsmodells *in puncto* katalytische Aktivität nur bedingt bewertet werden. Im Experiment zeigten sich Mangan-(II,III)-oxid und Eisen-(III)-oxid als deutlich geeigneter verglichen mit Nickel-(III)-oxid und Cobalt-(II,III)-oxid.

Im Simulationsteil dieser Arbeit konnte allerdings gezeigt werden, wie durch Implementierung der Butler-Volmer-Gleichung der Einfluss des Katalysators auf die Zellperformance gestaltet werden kann. Das Simulationsmodell konnte aber keine eigenen Prognosen liefern, welche Art von Katalysator die Zellreaktion optimiert, die anschließend in Zelltestexperimenten verifiziert werden konnten.

8.3.4 Stromdichte

Das Simulationsmodell lieferte die Aussage, dass mit zunehmender Stromstärke die spezifische Entladekapazität absinkt. Hierbei ist ein logarithmisches Verhalten bei der Kapazitätsabnahme zu erkennen. Je stärker der Strom steigt, desto geringer ist die Kapazitätsänderung. Wie in der folgenden Abbildung 8.29 dargestellt wird, zeigen die Testzellen das prognostizierte Verhalten des Simulationsmodells im ersten Zyklus.

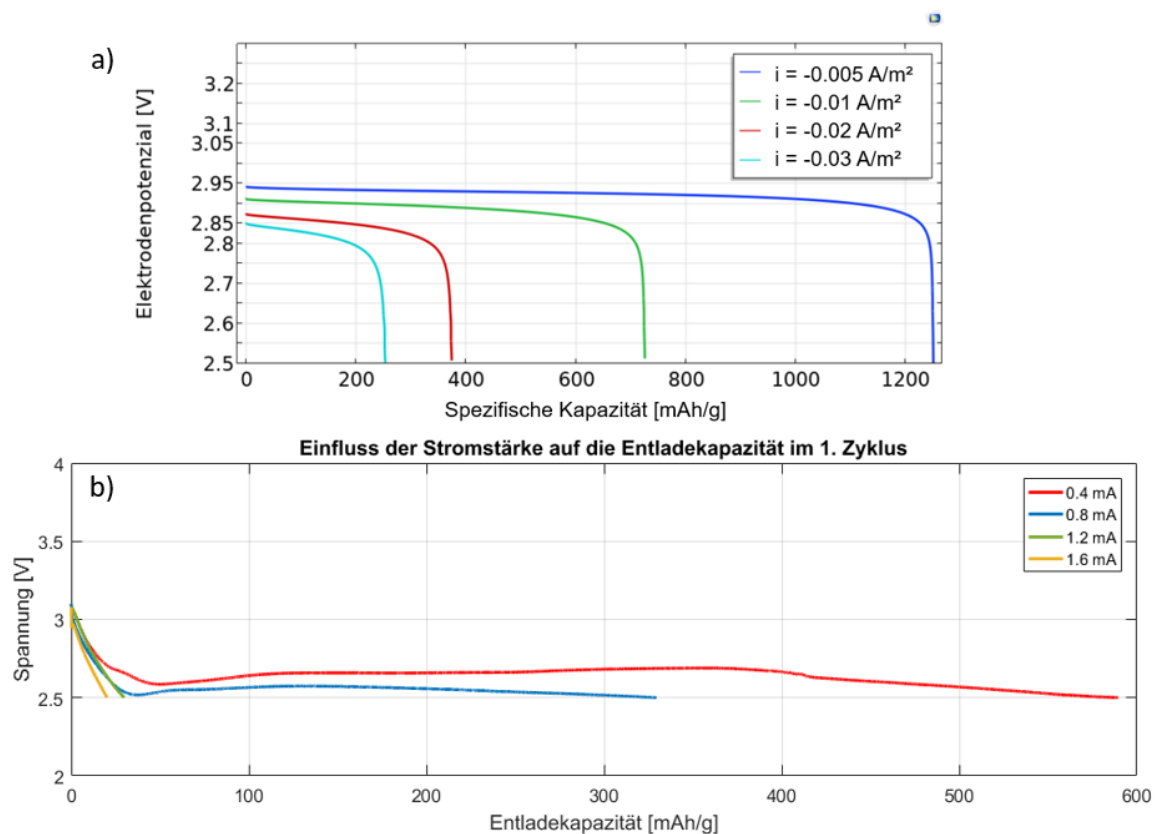


ABBILDUNG 8.29: Vergleich zwischen prognostiziertem und realem Zellverhalten bei der Änderung des Stromdichteparameters

8.3.5 Fazit

Der Einfluss der Parameter auf die Zellperformance konnte nur bedingt durch das Simulationsmodell prognostiziert und in real durchgeführten Testzellerperimenten bestätigt werden. Die Aussagekraft des Simulationsmodells ist begrenzt, da viele vereinfachende Annahmen getroffen wurden, um die Rechenleistung zu optimieren oder weil Messgrößen nicht bestimmt werden konnten und die Literatur essentielle Werte nicht liefern konnte. Das Simulationsmodell kann aber unterstützend zu den Testzellerperimenten Trends aufzeigen, inwiefern sich ein bestimmter Parameter im Realexperiment auf die Zellperformance auswirken kann.

Eine der Ursachen warum Kurvenverlauf und der Unterschied zwischen prognostizierten und gemessenen Werten sich unterscheiden könnte daran liegen, dass im Simulationsmodell nur reine Aktivmassen betrachtet wurden, die realen Testzellergebnisse aber mit Knopfzellen durchgeführt wurden, die von einem Stahlgehäuse eingefasst sind. Im Realexperiment resultieren hieraus große ohmsche Widerstandsverluste. Durch diese Verluste wird die Ladeschlussspannung deutlich schneller erreicht als im Modell prognostiziert und führt mitunter zu den Unterschieden im Entladekurvenverlauf und zu den unpräzisen Vorhersagen. Zusätzlich wurden die Spannungsgrenzen von ursprünglich 2 - 4 V auf 3,5 - 2,5 V verändert, um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Testzellen zu erreichen.

Um die Aussagekraft weiter zu steigern, sollten noch weitere Parameter und Prozesse in das Modell implementiert werden. Als Beispiel seien an dieser Stelle der Temperatureinfluss oder die Einbindung der Nebenproduktbildung genannt. Hierzu müsste aber erst einmal genau ermittelt werden, welche Nebenprodukte bei welchen Betriebsparametern entstehen und welche kinetischen und thermodynamischen Faktoren hierbei eine Rolle spielen. Wenn die Zellchemie genauer modelliert werden kann, könnte auch über eine dreidimensionale Simulation nachgedacht werden. Möglicherweise könnte das Simulationsmodell dann verlässliche Werte liefern, die im Experiment bestätigt werden können.

8.4 *post mortem* - Analyse der Anode

Bisher wurden Parameter der Kathode, wie Art und Verteilung des Katalysators, die Porosität der Gasdiffusionselektrode oder die Art des Elektrolyten auf die Zellperformance untersucht. Es ergibt sich zwischen den einzelnen Parametern ein mehr oder minder starker Einfluss auf die Zellperformance. All diese Parameter erklären jedoch nicht, weshalb die Zellen eine stark begrenzte Lebensdauer und einen hohen Kapazitätsverlust mit steigender Zyklenzahl aufweisen, daher soll im Folgenden die Anode genauer betrachtet werden.

Als Anodenmaterial der LAB wurde Lithiumfolie mit einer Reinheit von mehr als 99.99% eingesetzt. Ein erster Ansatz ist eine *post mortem* Analyse nach dem Zellbetrieb. Die folgende Abbildung 8.30 zeigt hellgraue Ablagerungen auf der Lithiummetalloberfläche, die sich bei genauerem Hinsehen genau an den Positionen befinden, an denen sich auf kathodischer Seite die Luftlöcher der Testzellen befinden. Die restliche Oberfläche des Lithiummetalls erscheint dunkelgrau bis schwarz. Es handelt sich hierbei um eine gleichmäßige Ablagerung auf der gesamten Metalloberfläche, es könnte sich um Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, also die *solid electrolyte interface* (SEI) handeln.



ABBILDUNG 8.30: *post mortem*-Untersuchung einer LAB-Zelle

Eine topologische Analyse dieser Ablagerungen erfolgte mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie, anschließend wurde eine EDX Analyse durchgeführt, um herauszufinden aus welchen Elementen die Ablagerung zusammengesetzt ist. Lithium kann aufgrund seiner Elektronenkonfiguration mittels EDX nicht zweifelsfrei detektiert werden. Zum einen besitzt das Lithiumatom in der L-Schale nur ein Elektron, um die Lücke in der K-Schale wieder aufzufüllen, das heißt die Signalausbeute ist dementsprechend stark vermindert. Zum anderen wird für die Anregung ein geringer Energiebetrag benötigt, sodass das Lithiumsignal vom Untergrundrauschen schlecht zu unterscheiden ist. Lithium kann mit dem EDX nur passiv nachweisen werden, wenn zum Beispiel bekannt ist, dass es in bestimmten Verbindungen vorliegt und gezielt diese Elemente nachgewiesen werden können. Im REM erscheinen Elemente mit höherer Kernladungszahl heller als leichtere Elemente, da sie aufgrund ihrer höheren Masse stärker mit dem Primärelektronenstrahl wechselwirken als leichtere Elemente. Auffällige Schattierungen oder Muster könnten in der REM Aufnahme ein Indiz sein, dass sich eine Verbindung auf der Oberfläche abgelagert hat. Um festzustellen, ob es sich um eine Ablagerung aus einem anderen Material auf der Lithiumanode handelt, wäre der direkte Vergleich bereits im REM ein Indiz. Abbildung 8.31 zeigt eine REM Übersichtsaufnahme der Lithiumoberfläche, in der sich die kreisrunde Aufwachsung zwar topologisch deutlich von der Umgebung unterscheidet, aber keine helleren oder dunkleren Schattierungen im Vergleich zu der restlichen Oberfläche aufzeigt. Auf den ersten Blick kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei ebenfalls um elementares Lithium handeln könnte. Vermutlich handelt es sich um elementares Lithium, welches sich während des Ladevorgangs wieder auf der Oberfläche abgeschieden hat. Die Aufwachsung hat in etwa einen Durchmesser von 2 mm, das ist der Durchmesser eines kathodenseitigen Luftlochs.

Es gibt zwei Möglichkeiten, weshalb sich ausgerechnet in dieser Position die Lithiumaufwachsung befindet. Erstens kann es sein, dass nur dort, wo sich Luftlöcher im Zellgehäuse befinden, die vollständige Zellreaktion abläuft. Durch das Zellgehäuse verdeckte Teile der Zelle sind weniger aktiv und nehmen weniger an der Reaktion teil. Da zweitens die Zellbestandteile während der Assemblierung mittels einer Knopfzellpresse zusammengedrückt werden, herrscht auf der gesamten Lithiummetalloberfläche außer an den Luftlöchern ein Anpressdruck, welcher die reversible Anlagerung von Lithium in den Aussparungen (Luftlöchern) bevorzugt.

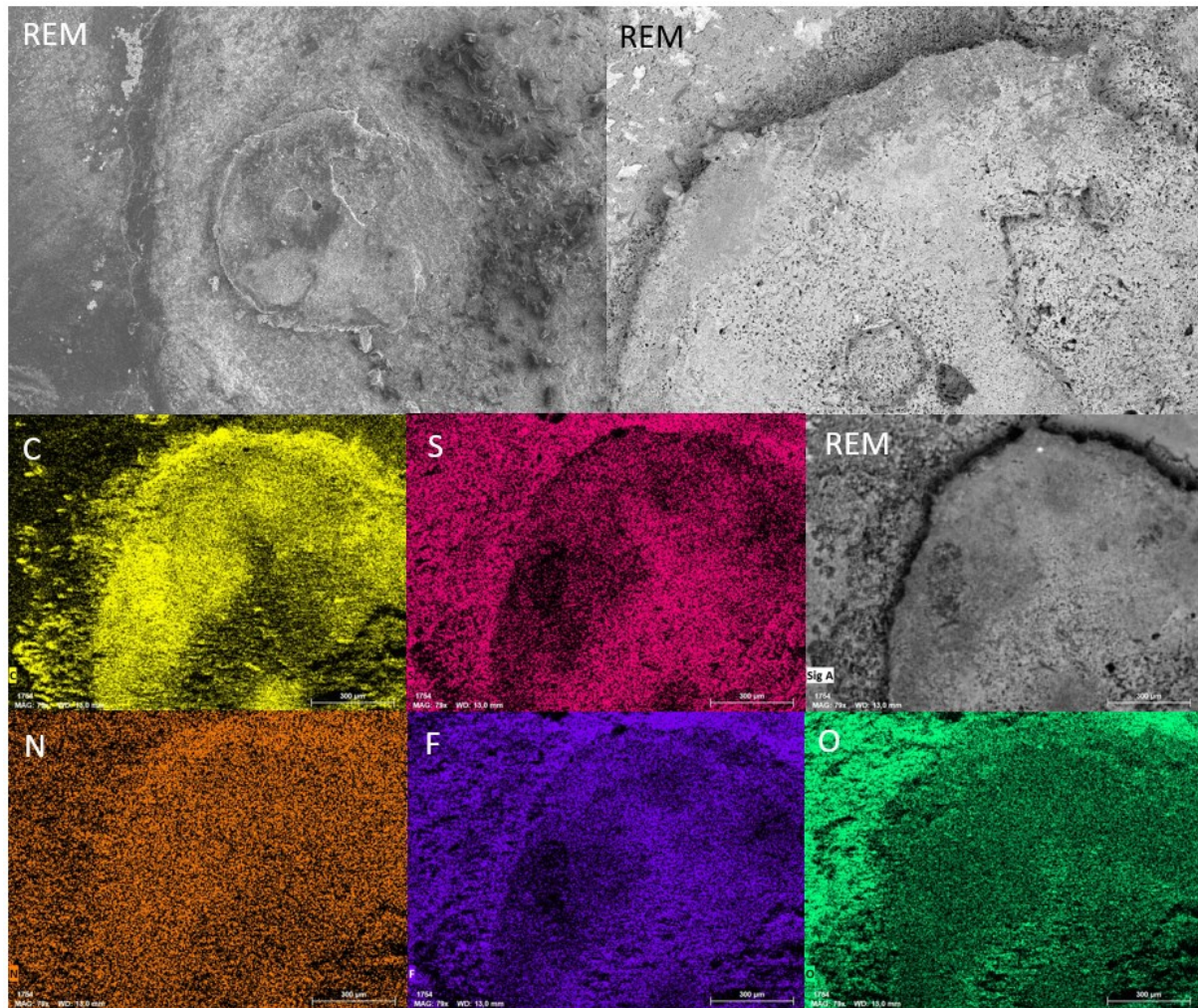


ABBILDUNG 8.31: REM-Aufnahme und EDX-Mapping der Lithiumoberfläche einer Lithium-Luft-Batterie *post mortem*

Um mögliche Unterschiede zwischen Umgebungsmaterial und dem aufgewachsenen Plateau zu identifizieren, zeigt der untere Bereich der Abbildung 8.31 die Ergebnisse der EDX- Messung. Es konnten sowohl Kohlenstoff und Schwefel, als auch Stickstoff, Fluor und Sauerstoff detektiert werden. Alle genannten Elemente sind in Leitsalz und Elektrolyt vorhanden und haben sich gleichmäßig auf der Lithiumoberfläche abgeschieden. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die SEI-Schicht, die sich sowohl auf der Aufwachsung als auch auf der Umgebung nachweisen lässt. Hellere und dunklere Bereiche können auf die Oberflächenmorphologie zurückgeführt werden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei den beobachteten hellgrauen Ablagerungen auf der Lithiummetalloberfläche um Lithiumablagerungen in Folge der Batteriereaktion, die für die Unebenheit der Anode sorgt. Die Ergebnisse des EDX Mappings zeigen, dass die gesamte Oberfläche mit einer SEI-Schicht überzogen ist.

8.4.1 Tomographieuntersuchungen an der Anode

Die Tomografie als bildgebendes Verfahren ermöglicht eine zerstörungsfreie Probencharakterisierung, ohne dass die Aktivmassen vorher aufwändig herauspräpariert werden müssen. Sie ermöglicht einen Blick auf den Querschnitt der Zelle. Zur Erklärung der sichtbaren Bestandteile dient die folgende Abbildung 8.32. Die Auflösung der Zellbestandteile wird stark durch die verwendeten Materialien beeinflusst. Da ein Spacer aus Edelstahl verwendet wurde, und Stahl einen Großteil der Röntgenstrahlen absorbiert, ist die Auflösung des Materials hinter dem Spacer begrenzt. Dennoch sind in den folgenden Abbildungen die Zellbestandteile und Änderungen der Materialstärken erkennbar.

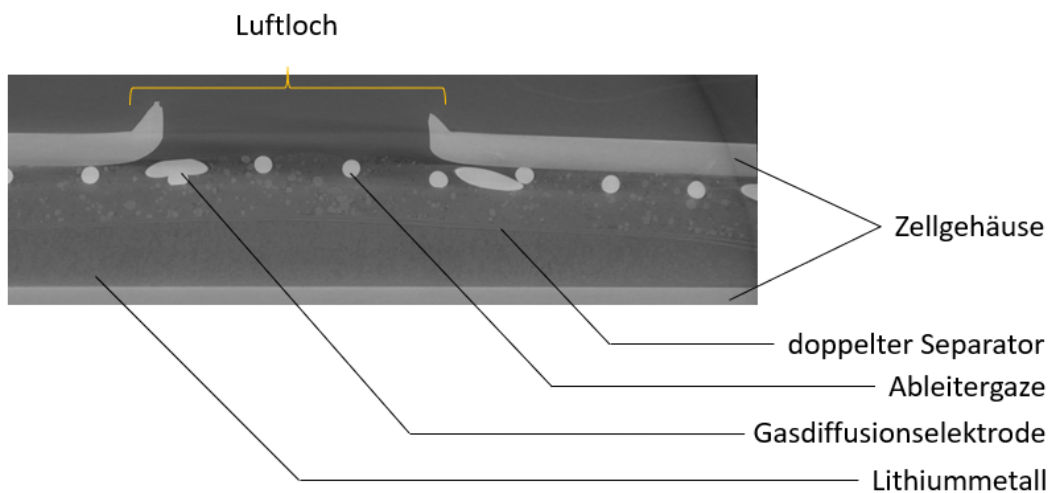


ABBILDUNG 8.32: Legende der Tomographieaufnahme

Abbildung 8.33 zeigt drei baugleiche Lithium-Luft-Knopfzellen, die mit unterschiedlichen Strömen von 0.3 - 0.5 mA für 5 Zyklen zyklisiert worden sind. Als Referenz dient eine nicht zyklisierte Zelle, die im obersten Teil der Abbildung A4 zu sehen ist. Es ist zu erkennen, dass bei der nicht zyklisierten Zelle die verbaute Lithiumfolie eine relativ gleichmäßige Stärke von 5,63 μm sowohl in der Mitte des Luftloches als auch in den Bereichen unter dem Zelldeckel aufweist. Die Abbildung zeigt anschaulich, dass mit steigender Stromstärke die Lithiumfolie im Bereich des Luftloches an Stärke zunimmt. Bei 0.3 mA beträgt die Dicke 11.33 μm , bei 0.4 mA 12.28 μm und bei 0.5 mA 14.08 μm . Es wird deutlich, dass bereits bei kleinen Zuwächsen in der Stromstärke deutliche Schichtzuwächse in der Anode zu sehen sind. Das Experiment zeigt zum Einen, dass die Aufwachsungen ein Produkt des Zellbetriebes sind und dass die Schichtdicke der Anode direkt mit der Stromstärke zusammenhängen. In diesem Experiment sind nur relativ geringe Änderungen im Zyklisierungsstrom vorgenommen worden. Es ist davon auszugehen, dass bei noch höheren Zellströmen die Ablagerungen noch weiter anwachsen können. Besonders deutlich wird die Änderung im Zellquerschnitt der mit 0.5 mA zyklisierten Knopfzelle, hier ist ein deutlicher Hügel unter dem Luftloch zu erkennen, der zu beiden Seiten des verschlossenen Zelldeckelteils abflacht. Bei genauerem Hinsehen fällt auch auf, dass das Zellgehäuse um das Luftloch herum stärker unter Spannung steht und dass sich die Ablagerungen nicht nur auf elektrochemischer Ebene bemerkbar machen dürften sondern auch eine mechanische Spannung die Folge ist. Durch den zunehmenden internen Druck können auch andere Zellkomponenten beschädigt werden, die zu einem Kurzschluss führen können. Nicht nur die Separatoren können durch die mechanische Spannung beschädigt werden, auch durch Lageveränderung am Rand der Zelle kann eine Separierung der

Zellbestandteile nicht mehr gewährleistet werden. Auch die poröse Kathode kann Schaden nehmen, indem es durch den mechanischen Druck zum electrode cracking mit gleichzeitiger Strukturänderung auf der Kathodenseite kommt, die zu einem Elektrolytverlust in der Zelle oder irreversiblen Abplatzungen in der Zelle führt, die die Kontaktwiderstände innerhalb der Zelle erhöhen.

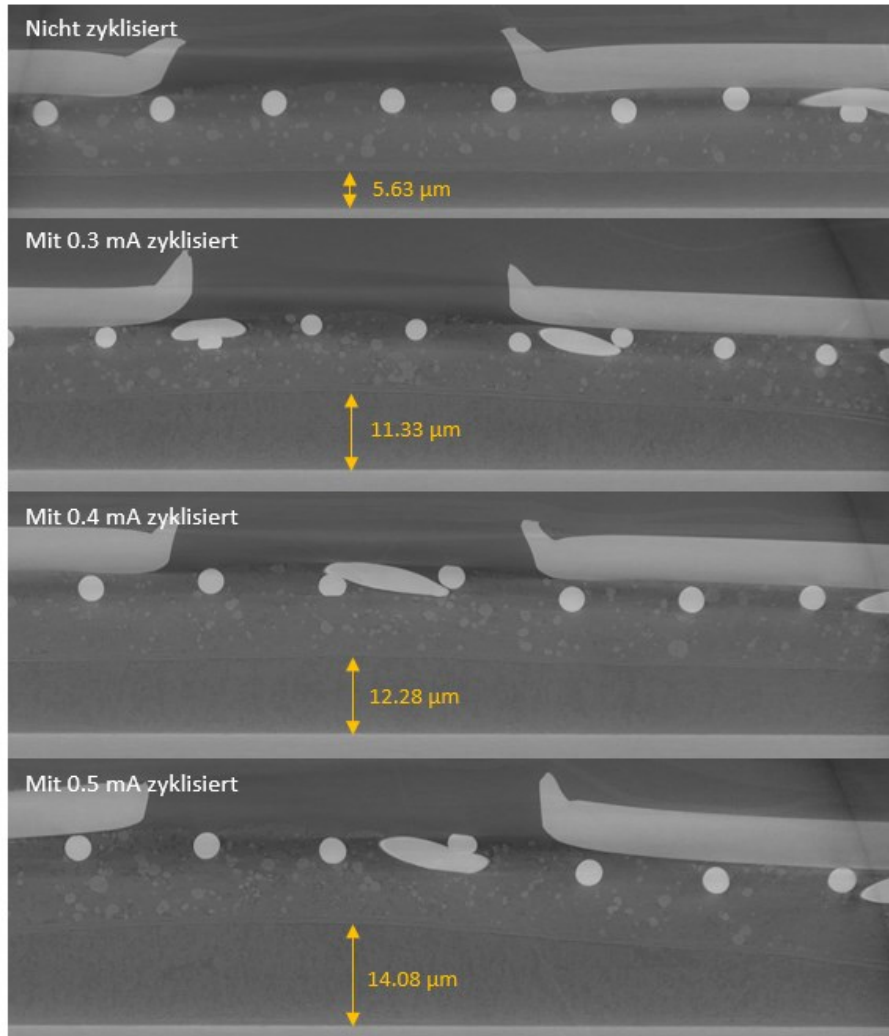


ABBILDUNG 8.33: Tomographieaufnahmen baugleicher LAB-Knopfzellen, die mit unterschiedlichen Strömen zyklisiert wurden

Die Tomografiequerschnitte zeigen, dass sich die Anodenstruktur im Zellbetrieb verändert und dass baugleiche Zellen durch den Zellbetrieb sich in der *post mortem* - Analyse deutlich voneinander unterscheiden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein. Fu et al. konnten mittels tomografischer Verfahren erstmals zeigen, wie sich die Anodenstruktur in Lithium-Luft-Zellen verändert. ^[SUN18] Diese Strukturmodifikationen könnten eine Erklärung für die Anomalien sein, die in der Parameterstudie in Kapitel 8.2.4 zu dem Einfluss der Stromstärke auf die Zellperformance erkennbar wurden. Dort wurde beobachtet, dass zum Einen bei höheren Entladeströmen grundsätzlich höhere Kapazitäten erreicht werden konnten, zum Anderen wurde beobachtet, dass nach mehrmaligem Zyklisieren der erst kontinuierliche Kapazitätsverlust pro Zyklus abrupt von einem Kapazitätszuwachs gefolgt wurde. All diese Indizien sprechen dafür, dass eine Strukturänderung in der Anode zu einem unterschiedlichen örtlich verfügbaren Lithiumreservoir führen, welches die erreichbare Zellkapazität bestimmt. Im Laufe der Entladereaktion geht das

metallische Lithium durch die Abgabe von Elektronen in Lösung und diffundiert zum Reaktionsort an der Dreiphasengrenze. Eine Erhöhung des Entladestroms beschleunigt diesen Vorgang und führt zu einer stärkeren Degradierung der Lithiumoberfläche. Während des Ladevorgangs und der damit verbundenen Abscheidung von elementarem Lithium an der Anode wird ungleichmäßig das Lithium wieder angelagert. Dabei bildet sich eine andere Strukturmodifikation des Lithiums aus, wie die Tomografiebilder einer *post mortem* analysierten Anode zeigen, die in Abbildung 8.34 zu sehen ist.

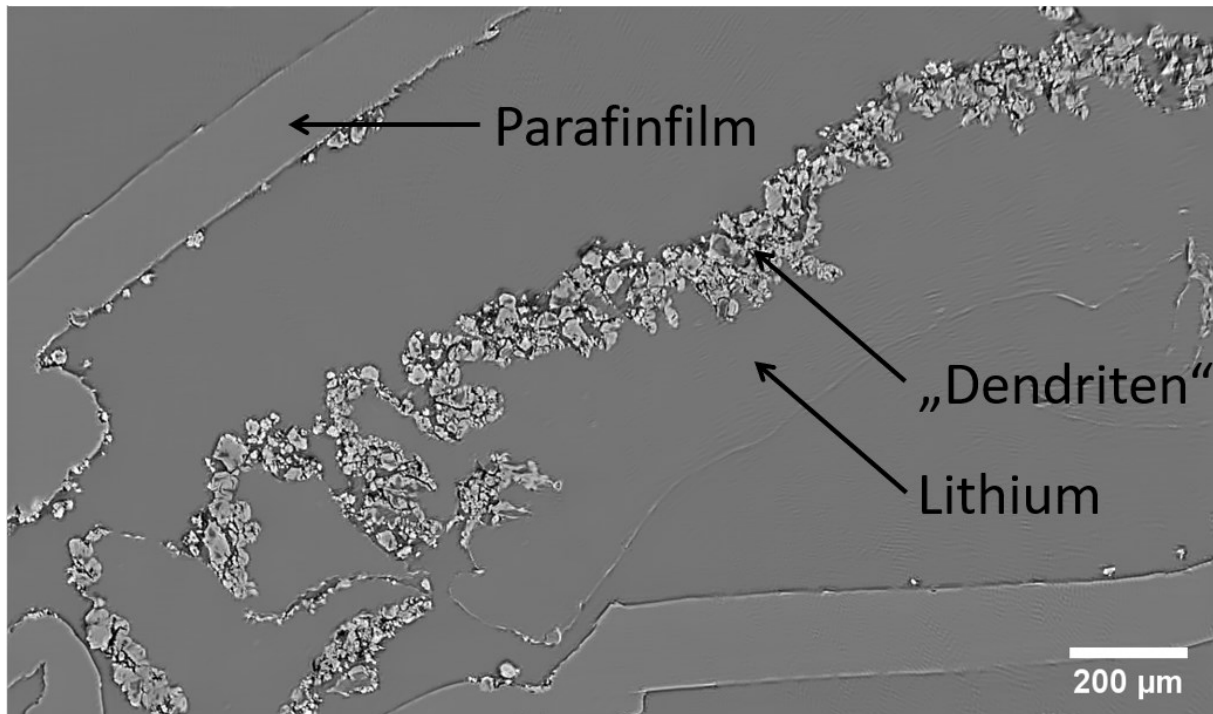


ABBILDUNG 8.34: Tomografieaufnahme einer Lithiumanode nach mehrmaligem Zyklisieren, deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen „natürlicher“ und aufgewachsener Lithiumschicht, die Einkerbungen stammen von der mühseligen Probenpräparation

Die in Abbildung 8.34 gezeigte Probe entstammt einem Stück aus der zyklisierten Anode, welches sich direkt im Luftlochbereich befunden hat. Eine massive Ansammlung von Lithiumkörnern an der Oberfläche sticht besonders hervor. Dadurch, dass sich das Lithium in Form dieser Körner ablagert, ändert sich auch die Oberflächenbeschaffenheit auf der Anode und beeinflusst damit den nachfolgenden Zyklus. Denn im nachfolgenden Entladevorgang werden zuerst die abgelagerten Körner aufgelöst, bevor wieder ursprüngliches Lithium für die Reaktion zur Verfügung steht. Auf diese Oberflächenmodifikation hat der eingestellte Entlade- beziehungsweise Ladestrom einen Einfluss, wie die folgende Abbildung 8.35 illustriert.

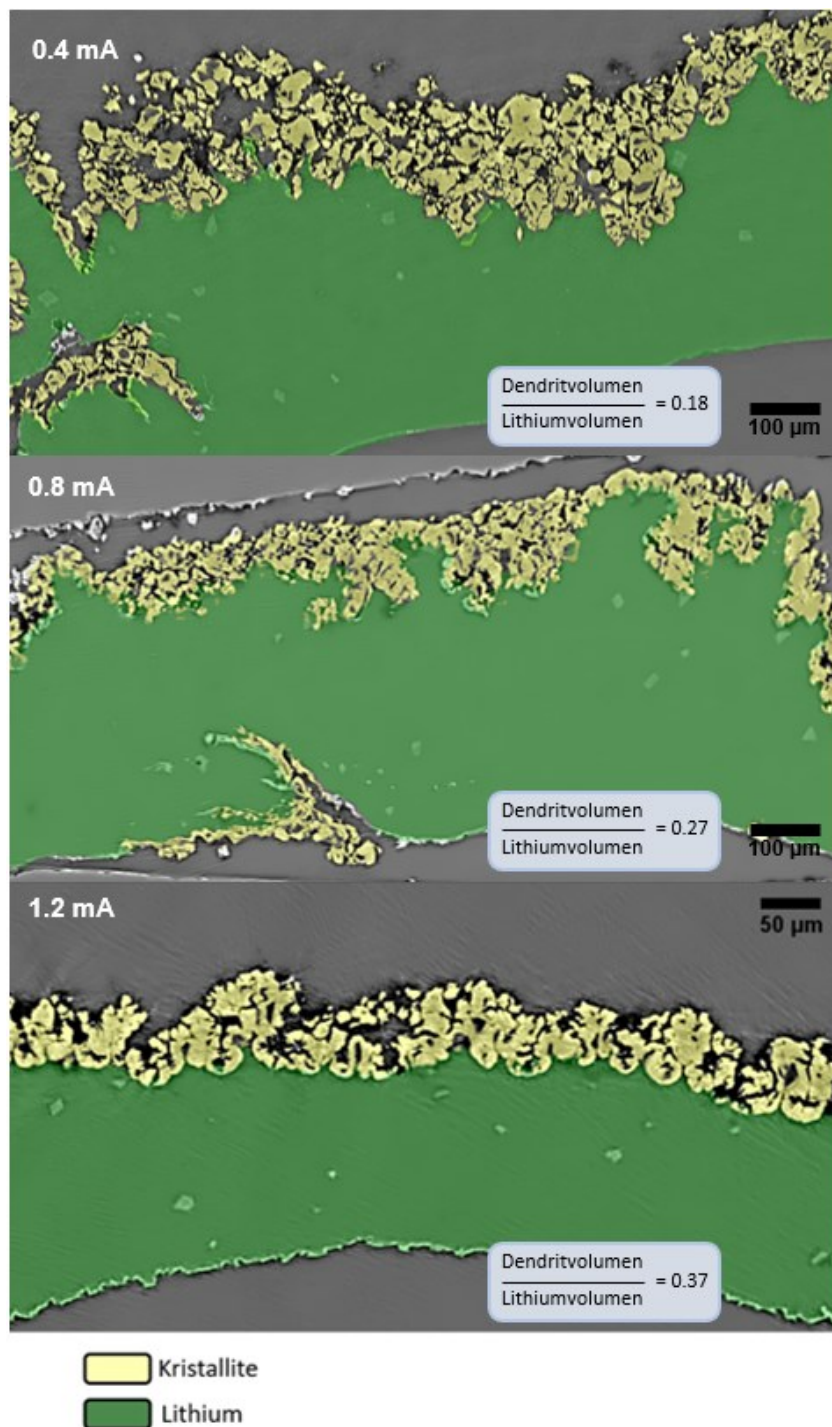


ABBILDUNG 8.35: Vergleich der Tomografieaufnahmen zyklisierter Lithiumanoden bei unterschiedlichen Lade- bzw. Entladeströmen

Um den Einfluss des Stroms auf die Anodendegradation zu untersuchen, wurden drei baugleiche Lithium-Luft Knopfzellen mit unterschiedlichen Strömen im Bereich von 0.4 mA - 1.2 mA zyklisiert. Um eine bessere Auflösung dieser Deckschicht zu erreichen wurden diese Proben am DESY vermessen. Das Gesamtvolumen an Kristalliten und ursprünglichem Lithium wurde am DESY bestimmt und zeigt deutliche Abweichungen zwischen den unterschiedlich bestromten Testzellen. Das Dendrit-Lithiumverhältnis steigt mit steigendem Zyklisierungsstromdichte von 0.18 bei 80 A/m² auf 0.37 bei 240 A/m². Ein höherer Strom sorgt für eine stärkere Degradation der Oberfläche und unterschiedlicher Rauigkeit. Somit führt ein erhöhter Strom zu einem stärker variierenden Lithiumreservoir, welches

die Anomalien in den Zyklenverläufen erklären könnte. Dabei bleibt die Größe der Lithiumpartikel auf der Anodenoberfläche ungefähr gleich, wie die folgende Abbildung 8.36 zeigt.

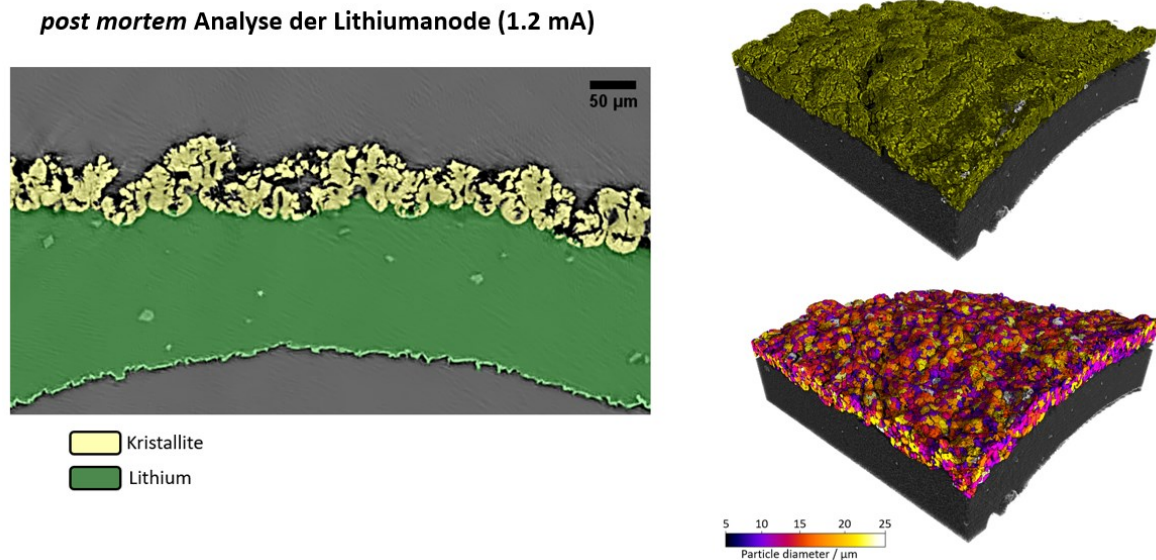


ABBILDUNG 8.36: Höhere Auflösung der „bewachsenen“ Lithiummetalloberfläche der (1.2 mA -Probe) und 3D-Rendering der Oberfläche mit Partikeldurchmesser

Die Anzahl der Partikel steigt mit zunehmender Stromstärke. Somit kann angenommen werden, dass ein hoher Zyklierungsstrom nicht nur die Lithiumanode nachhaltig schädigt, sondern dies auch auf andere Zellbestandteile einen nachhaltigen Einfluss hat. Durch die ständige Umstrukturierung der Anode können auch hin und wieder wieder neue unbenutzte Lithiumareale freigelegt werden, die mit dem Elektrolyten zur Bildung einer neuen SEI-Filmschicht führen. Dies kann zu nachhaltigem Elektrolytverlust und Widerstandsänderungen in der Zelle führen. Wie in der Literatur bereits beschrieben worden ist, muss die metallische Lithiumanode geschützt werden, um diese möglichen parasitären Reaktionen zu unterbinden. ^[KWA20, LEE13, ARM18] Die gezeigten Untersuchungen bestätigen dies.

8.5 post mortem - Analyse der Gasdiffusionselektrode

Wie bereits bei der *post mortem* - Untersuchung der Anode aufgefallen ist, findet die elektrochemische Reaktion vor allem im Bereich der Luftlöcher statt, wie die Strukturmodifikationen, die mittels Tomografie aufgedeckt wurden, zeigten. Analog hierzu wurden die Gasdiffusionselektroden untersucht und nach Strukturmodifikationen oder Ablagerungen – möglicherweise von Lithiumperoxid – untersucht. Dazu wurden die Elektroden mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Wie in der folgenden Abbildung 8.37 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Bereiche zwischen Luftloch und dem Rest der Zelle markant.

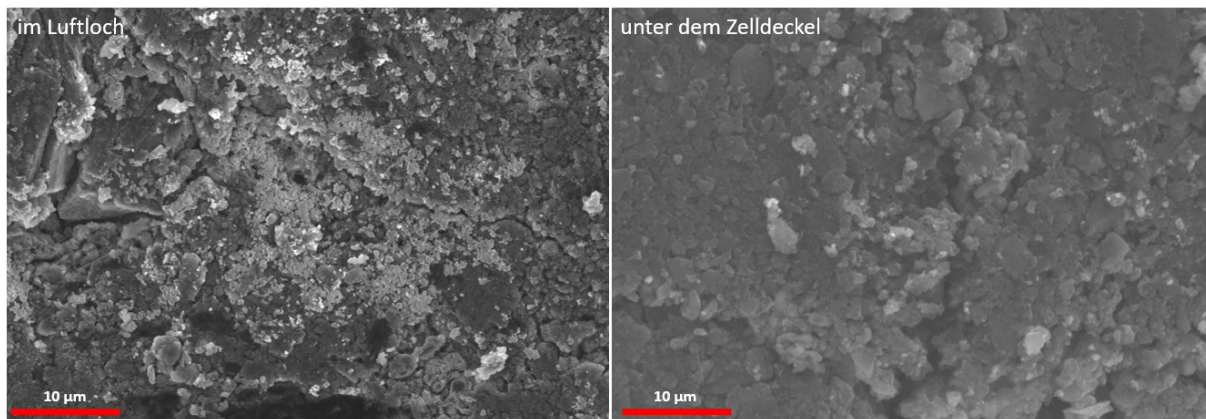


ABBILDUNG 8.37: REM – Analyse einer Gasdiffusionselektrode nach einmaliger Entladung mit 1.2 mA

Nach einmaliger Entladung mit einem Strom von 1.2 mA sind im Bereich des Luftlochs griesartige Ablagerungen zu sehen, welche in den Zellbereichen, die durch den Zeldeckel verschlossen waren, nicht auftauchen. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um Entladeprodukte auf der Gasdiffusionselektrode handelt. Allerdings kann Lithium nur indirekt nachgewiesen werden und auch die EDX Analyse ergab kein eindeutiges Signal. Auch auf einer zweiten GDE, die mit einem geringeren Strom von 0.4 mA entladen worden ist, sind ebenfalls im Bereich des Luftloches griesartige Ablagerungen zu sehen. Es sind weniger Ablagerungen zu erkennen, dies kann am variierten Strom liegen, aber eine direkte Abhängigkeit zwischen Partikelgröße, Anzahl der Partikel und der Stromstärke konnte nicht festgestellt werden.

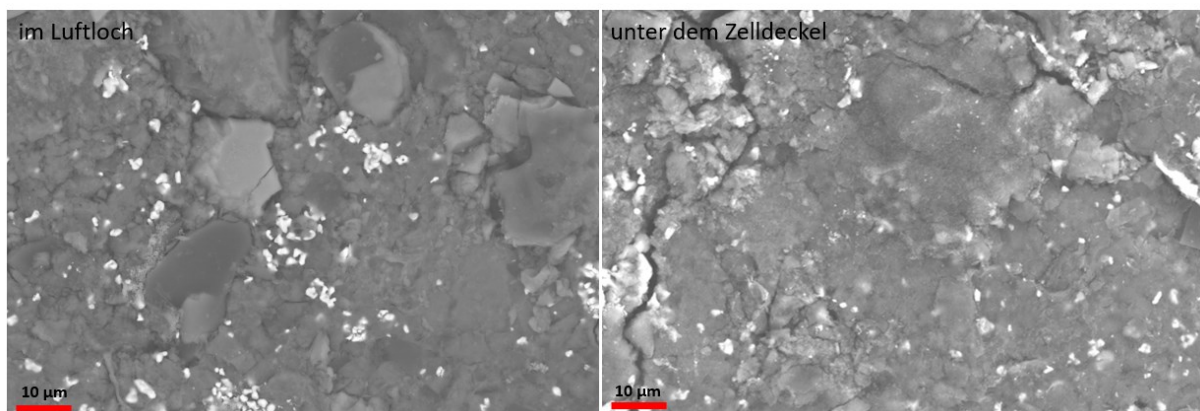


ABBILDUNG 8.38: REM – Analyse einer Gasdiffusionselektrode nach einmaliger Entladung mit 0.4 mA

Nach derzeitigem Stand könnte es sich sowohl um Entladeprodukte als auch um Verunreinigungen handeln. Das Ziel dieses Experimentes war es, das *pore clogging* zu beobachten und welchen Einfluss die unterschiedliche initiale Porosität auf die Ausbildung der Entladeproduktpartikel hat. Die Ergebnisse liefern keinen eindeutigen Nachweis für *pore clogging*. Generell ist nicht klar, ob es sich bei den beobachteten Ablagerungen um Verunreinigungen oder Lithiumperoxid handelt. Eventuell kann nach einmaliger Entladung auch mit einem relativ hohen Strom von 1.2 mA dieser Alterungsmechanismus nicht beobachtet werden. Das kann daran liegen, dass die Ablagerungen so klein sind, dass sie schlecht vom REM aufgelöst werden können oder dass diese nicht auf der glatten Oberfläche sondern im porösen Materialkern stattfindet. Durch den Pressvorgang der Elektrodenherstellung wird die Oberfläche verdichtet, was die Durchgängigkeit für Sauerstoff und Lithiumionen stark beeinträchtigen könnte. Daher wurde mittels FIB-REM ein tieferliegender Bereich

der Gasdiffusionselektrode ausgeschnitten um einen Querschnitt der Gasdiffusionselektrode zu erreichen, wie in Abbildung 8.39 zu erkennen ist.

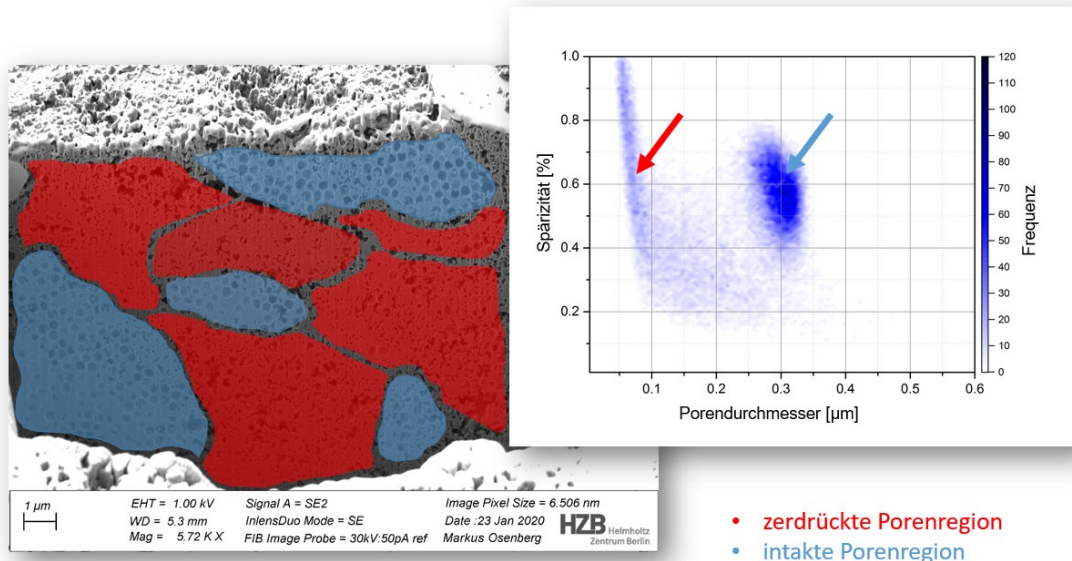


ABBILDUNG 8.39: FIB-REM Querschnitt durch eine Gasdiffusionselektrode, die farblich markierten Bereiche zeigen zerdrückte bzw. intakte Porenregionen auf grund des Herstellungsverfahrens

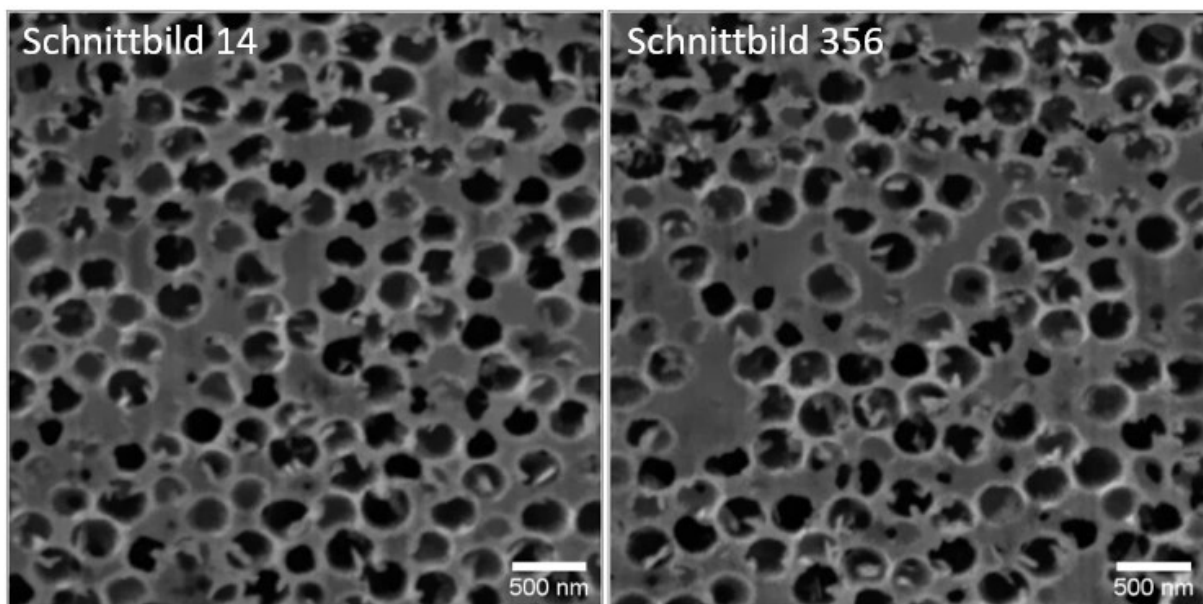


ABBILDUNG 8.40: Tomografische Schnittbilder durch die poröse Kohlenstoffschicht der selben Gasdiffusionselektrode

In der obigen Abbildung 8.39 sind mehrere Bereiche farblich hervorgehoben worden, die intakte beziehungsweise zerdrückte Porenbereiche innerhalb der Gasdiffusionselektrode zeigen. Es ist denkbar, dass diese zerdrückten Bereiche vor allem an der Oberfläche als Totmasse fungieren und daher als Reaktionsort für die gewünschte Bildung von Lithiumperoxid ausfallen. In tieferliegenden Bereichen sind mehr intakte Bereiche zu finden. Es ist gut möglich, dass dort die Ausbildung von

Lithiumperoxidpartikeln stattfindet. Die FIB-REM Messung wurde mittels Tomografie unterstützt und so war es möglich, eine Rekonstruktion der Gasdiffusionselektrode zu erstellen.

Abbildungen 8.40 zeigt zwei tomografische Schnittbilder der Gasdiffusionselektrode, die für eine Rekonstruktion angefertigt wurden. Das erste Bild entstammt dem Beginn der FIB – REM Untersuchung, das andere zeigt eines der letzteren Schnittbilder. Bei genauerem Hinsehen sind Kristallite in den Poren zu erkennen. Hier könnte es sich um Entladeprodukte handeln, die sich in den Poren abgelagert haben. Aber auch hier bedarf es einer lithiumsensitiveren Analytik, um sicher festzustellen zu können, dass es sich auch hier um Lithiumperoxid handelt.

Desweiteren ermöglicht die Rekonstruktion, die in der folgenden Abbildung 8.41 zu sehen ist, interessante Einblicke in das Porennetzwerk der GDE.

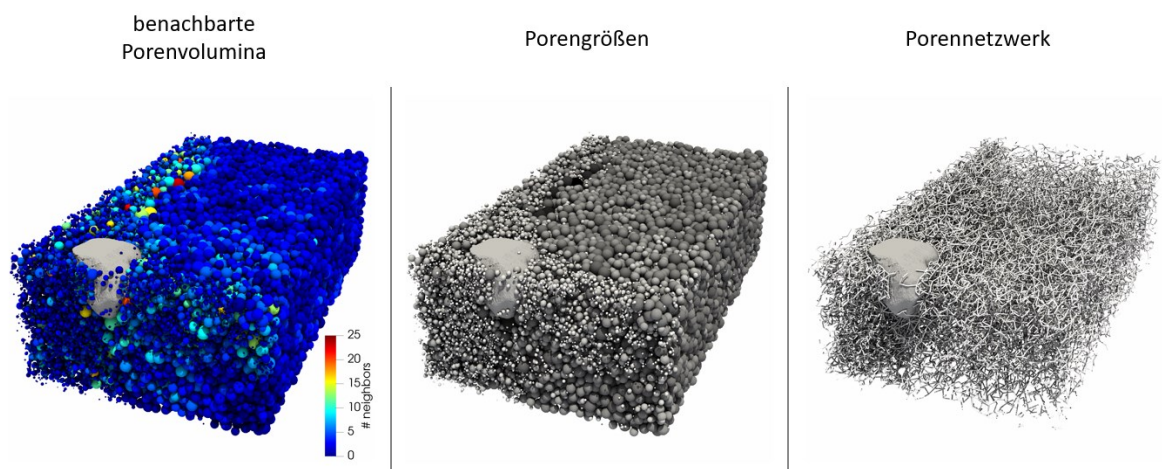


ABBILDUNG 8.41: Rekonstruktion der FIB -REM Untersuchung der Gasdiffusionselektrode, der große Partikel vorne links stellt wie im Original ein Manganoxid-Katalysatorpartikel dar

Die Rekonstruktion zeigt, dass in der Gasdiffusionselektrode unterschiedlich große Poren vorzufinden sind, wie der tiefblaue Bereich auf der rechten Seite der Rekonstruktion zeigt im Vergleich zu dem eher bunten Bereich auf der linken Seite. Da immer die gleichen Templategrößen bei der Synthese des Materials zum Einsatz gekommen sind, illustriert diese Rekonstruktion durch die Anzahl der benachbarten Poren um die Ausgangspore, dass durch den Pressvorgang im Herstellungsprozess die Porengröße verändert wurde. Ein Blick auf das Porennetzwerk zeigt die schwammartige Struktur, in der genug Hohlraumvolumen besteht, damit sich die Entladeprodukte ablagern können.

Wahrscheinlich müssten mehrere Vollzyklen durchgeführt werden, um die Alterungsprozesse des *pore cloggings* sichtbar zu machen, bis dahin hat sich die Anode aber so stark umgebaut, dass durch mechanische Alterung, Elektrolytverdrängung oder -austrocknung die Lebensdauer der Zelle schneller erreicht wird, als durch die kathodischen Alterungsprozesse.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Gasdiffusionselektrode als formstabiles Bauteil in der Lithium-Luft-Batterie eingesetzt werden kann. Werden die gerade eben gefertigten Gasdiffusionselektroden mit den zyklisierten Gasdiffusionselektroden verglichen, fallen bis auf die unterschiedlichen Ablagerungen und betriebsbedingten Verunreinigungen keine wesentlichen strukturellen oder morphologischen Veränderungen der Kohlenstoffmatrix auf. Es ist keine Degradation oder Erosion des Kathodenmaterials mittels REM oder FIB – REM zu erkennen. Bei den Untersuchungen wurde kein

eindeutiger Nachweis für pore clogging gefunden werden obwohl die Betriebsparameter deutlich variiert worden sind. Im Bereich der Anode konnten hingegen stromabhängige Veränderungen der Materialstruktur identifiziert werden. Es ist denkbar, dass der Einfluss der Anodenprozesse auf die Zellperformance einen wesentlich größeren Einfluss hat, als die Strukturparameter der Kathode. Es ist möglich, dass die Performanceabnahme der Lithium-Luft-Batterie allein auf die Anodenproblematik zurückzuführen ist.

8.6 Lösungsansätze

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der Erstellung eines 2-dimensionalen Simulationsmodells mehrere hundert Testzellen gebaut, um den Einfluss der Material- und Betriebsparameter auf die Zellperformance untersuchen zu können.

Das Simulationsmodell beschreibt eine vereinfachte Lithium-Luft-Batterie, es können Lade- sowie Entladevorgang simuliert werden. Die Aussagekraft des Simulationsmodells ist durch die getroffenen Annahmen, wie zum Beispiel, dass außer dem Entladeprodukt keine Nebenprodukte gebildet werden, nur begrenzt. Dennoch eignen sich die Aussagen des Modells um grundlegende globale Aussagen treffen zu können. Die Aussagekraft ließe sich durch die im Kapitel 8.3 vorgeschlagenen Schritte weiter optimieren.

Bei allen gefertigten Testzellen ist unabhängig von den entsprechenden Material- und Betriebsparametern der zunehmende Kapazitätsverlust bei steigender Zyklenzahl aufgefallen. In vielerlei Hinsicht scheint es so, dass die Knopfzellbatterien nach dem Entladevorgang nicht mehr vollständig aufgeladen werden können und in den nächsten Zyklus mit stark eingeschränkter Kapazität starten. Dieses Kapitel soll ein paar Lösungsansätze präsentieren, wie beobachtete Probleme möglicherweise zukünftig ausgeräumt und behoben werden könnten.

Zelldesign

Zu Beginn der Bearbeitungszeit des Projektes galt es ein Konzept zu entwickeln, wie Testzellen realisiert werden können, die miteinander vergleichbar sind, ohne aufwändige Zellfertigung gefertigt werden können, aber gleichzeitig eine hohe Vergleichbarkeit zwischen den Testzellen ermöglicht.

Da in unserem Fachgebiet das Know-How für die Fertigung von Knopfzellen des Formats 2032 bestand, wurden die Lithium-Luft-Technologie auf die vorhandene Testzellexpertise übertragen – es wurden Lithium-Luft-Knopfzellen gefertigt. Damit Sauerstoff in die Zellen gelangen kann, wurden 5 Luftlöcher mit einem Durchmesser von jeweils 2 mm im gleichen Abstand zueinander in das Zellgehäuse gestanzt. Dabei wurde im Vorherein nicht aufwändig eruiert, welche Anordnung von Luftlöchern die optimale ist. Die Anordnung der Luftlöcher in den Testzellen ist über die gesamte Projektarbeitszeit gleich geblieben. Im Laufe des Projekts, gestützt durch zahlreiche REM- und Tomografieexperimente wurde herausgefunden, dass nur das Aktivmaterial, welches sich innerhalb eines Luftloches befindet für die Batteriereaktion zur Verfügung steht, die abgedeckten Teile des Aktivmaterials reagierten wider Erwarten nicht. Zum einen könnte die begrenzte Kapazität der Zellen direkt auf das Zelldesign zurückzuführen sein, da sich der Sauerstoffdruck nur auf einen geringen Teil der Aktivmasse

konzentriert und dort zu überwiegender Alterung führen kann, auf der anderen Seite könnte das Entladeverhalten auch auf den aprotischen Batterietyp zurückzuführen sein, der generell aufgrund seiner Konzeptionierung mit vielen Problemen, wie eingangs beschrieben wurde, zu kämpfen hat. Es wäre also für zukünftige Arbeiten ratsam, das Zelldesign nochmal zu überprüfen und anzupassen, es ist nicht auszuschließen, dass die ideale Testzelle für Lithium-Luft-Batterien überhaupt im Knopfzellformat realisierbar ist.

Kathode

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, verschiedene poröse Kohlenstoffe im Labormaßstab zu synthetisieren und in Form von Gasdiffusionselektroden in den Lithium-Luft-Testzellen einzusetzen. Die Kohlenstoffe für sich zeigen herausragende Eigenschaften *in puncto* aktive Oberfläche und Porenvolumen. Das durchgeführte Fertigungsverfahren, mit dem die Gasdiffusionselektroden gefertigt wurden, sollte weiter optimiert werden. Der poröse Kohlenstoff wird mit weiteren Additiven, Binder und Katalysator auf eine Edelstahlgaze gepresst, es ist nicht auszuschließen, dass das Aktivmaterial durch diesen Fertigungsschritt allein Schaden nimmt, dass die Poröse Struktur aufgrund der Pressdrucks verändert wird, wie in dem FIB-REM-Querschnitt in Abbildung 8.39 dargestellt wird. Es sollte für fortführende Forschungsanstrengungen überprüft werden, ob es schonendere Herstellungsverfahren gibt, die im Labormaßstab durchführbar sind und ob das Fertigungsverfahren einen Einfluss auf die initiale Porosität der verwendeten Gasdiffusionselektroden hat.

Es zeigte sich im Laufe der Testzellexperimente, dass die kohlenstoffbasierte Gasdiffusionselektrode gut geeignet ist und neben einer hohen mechanischen Belastbarkeit eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweist.

Die Imprägnierung und Verteilung des Katalysators könnte in folgenden Forschungsprojekten einen weiteren Fokus darstellen. In dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche Übergangsmetall-oxidpulver in den GDE-Slurry gemischt, ein Verfahren zu finden, in dem *in situ* Katalysatorzentren nicht nur auf der Oberfläche und in zwischen den Kohlenstoffpartikeln, sondern auf innerhalb der porösen Struktur erzeugt werden können, und ob dies eine Performancesteigerung zur Folge hat, könnte ein interessanter Fokus sein.

Ein großes Problem bei der Materialcharakterisierung mit Lithiumhaltigen Ablagerungen ist die Detektion lithiumhaltiger Species. Vor allem im Bereich der Rasterelektronenmikroskopie war es mit sehr vielen Schwierigkeiten verbunden, Lithiumoxide zweifelsfrei zu identifizieren. Abhilfe hierfür könnte die Verwendung von Lithiumsensitiven Detektoren sein, so dass nicht passiv über andere Elemente der gesuchten Verbindung das Lithium indirekt nachgewiesen werden muss.

Elektrolyt

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich auf den aprotischen Bautyp zur Bearbeitung des Projektes fokussiert. Hierfür wurden mehrere unterschiedliche aprotische Lösungsmittelklassen als Batterieelektrolyt verwendet, von denen sich besonders die Elektrolytmischung aus Dimethylamid und Sulfolan als am besten geeignet herausgestellt hat. Für die hier durchgeführten Experimente war dieser verwendete aprotische Elektrolyt vollkommen ausreichend – er besitzt eine gute Leitfähigkeit,

Viskosität und zeigt eine gute Oxidationsbeständigkeit. Da mit der Verwendung von aprotischen Elektrolyten Probleme wie die kathodenseitige Abscheidung von Reaktionsprodukten und dem darausfolgenden *pore clogging*, sowie die Ausbildung einer stabilen SEI-Schicht verbunden sind und nach derzeitigem Forschungsstand (Quasi)- Festkörperelektrolyte für eine bessere Alternative gehandelt werden, sollte sich in kommenden Forschungsarbeiten darauf konzentriert werden, wie in entsprechende Testzellen alternative Elektrolytmaterialien assembliert werden können, um eine Performancesteigerung zu erzielen.

Anodenmaterial

Der Ursprung der hohen Energiedichte der Lithium-Luft-Technologie ist die Verwendung elementaren Lithiums, welches als Metallfolie in die Testzelle eingebaut wird und verglichen mit anderen Interkalationsmaterialien, wie sie zum Beispiel aus der Lithium-Ionen-Technologie bekannt sind, aufgrund ihres schier unerschöpflichen Lithiumreservoirs für die hohen prognostizierten Entladekapazitäten verantwortlich sind. Dieser Vorteil ist gleichzeitig der größte Nachteil der Technologie, da das reaktive Anodenmaterial, den Elektrolyten zersetzen und Dendritenwachstum die Folge sein kann. Die durchgeführten Tomografieexperimente in dieser Arbeit konnten aufklären, dass sich die Lithiumanode fortwährend umbaut und mit der fortwährenden Änderung ihrer Oberflächenstruktur nicht nur unnötig Elektrolyt abreagiert, sondern auch durch eine beobachtete Materialexpansion die anderen Zellbestandteile nachhaltig durch mechanische Alterung schädigen kann. Daher wäre es an dieser Stelle ratsam, auf das elementare Lithium zu verzichten, um die zahlreichen Probleme zu beheben, die die Verwendung verursacht. Allerdings wäre damit auch der große Vorteil bezüglich der Energiedichte gegenüber anderen Batterietechnologien hinfällig.

In zukünftigen Forschungsarbeiten sollte der Einsatz von schützenden Additiven, die auf die Metalloberfläche aufgetragen werden, untersucht oder die Verwendung von Lithiumlegierungen erwägt werden. Diese zeigen eine deutlich niedrigere Energiedichte als reines Lithium, könnten aber aufgrund ihrer Zusammensetzung für weniger Nebenreaktionen oder mechanische Alterung sorgen. Die Diskrepanz zwischen Energiedichtenmaximierung und Sicherheit bleibt weiter bestehen, so dass wohl wird abgewägt werden müssen, was zum Vorteil der höheren Energiedichte auf Kosten der Zellsicherheit realisiert wird.

Es gibt noch einiges zu tun auf dem Gebiet der Lithium-Luft-Technologie, um ein sicheren und verlässlichen Energiespeicher zu realisieren. Ich hoffe, dass ich mit dieser Arbeit dazu beitragen konnte, etwas mehr Licht ins Dunkel zu bringen und dass durch diese Arbeit kommende Forschungsprojekte mehr Aufwind bekommen, um die Lithium-Luft-Technologie zum neuen Standard für mobile Energiespeicher zu entwickeln.

9. Ergebnisse und Zusammenfassung

Der wissenschaftliche Konsens über die Lithium-Luft-Technologie geht weit auseinander. Die einen sehen in dieser Technologie einen potenziellen Kandidaten, der die Batteriebranche revolutionieren wird, die anderen erklären aufgrund der vielschichtigen Probleme die Entwicklung für gescheitert. Es ist wahr, dass in der Lithium-Luft-Technologie ein großes Potential auf schwer zu bewältigende Probleme treffen. Noch kann eine langzeitstabile, verlässliche und sichere Lithium-Luft-Batterie nicht realisiert werden, doch können durch die fortwährende Grundlagenforschung neue Lösungsvorschläge für die Beseitigung bestehender Probleme gemacht werden. Meiner Einschätzung nach wird das Konzept, einen Teil des benötigten Aktivmaterials für die Batteriereaktion direkt aus der Umgebungsluft zu beziehen und Energiespeicher mit der bis zu 20-fachen Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu schaffen aller Voraussicht nach ein Konzept bleiben. Die elektrochemischen Prozesse innerhalb der Zelle sind zu komplex, angefangen bei Nebenproduktbildung, unerwünschten Zersetzungsprozessen bis hin zu stark reaktiven Zwischenprodukten und einer Aktivmasse, die sich fortwährend aufgrund ihrer eigenen Reaktivität umbaut, und nicht dafür geeignet ist, einen sicheren Energiespeicher zu schaffen. Zwar ist es vorteilhaft, weiter an dieser Technologie zu forschen und in der Zukunft Möglichkeiten zu finden alle Fallstricke zu beseitigen. Würde man dennoch die benötigten finanziellen Mittel in andere Technologien investieren, die jetzt schon einen höheren Wirkungsgrad aufweisen und nicht von so vielen störenden Einflussfaktoren beeinträchtigt werden, würde man bessere Energiespeicher schaffen, die die Lithium-Luft-Technologie gemessen am Kosten-Nutzen-Verhältnis übertreffen. Somit ist meiner Meinung nach, die prognostizierte Markteinführung ab 2025 mehr als fragwürdig anzusehen.

Wie verschiedene Forschungsarbeiten zeigen konnten, reicht die Problematik von unerwünschten Nebenreaktionen bei der Batteriereaktion bis hin zu irreversiblen Zersetzungsprozessen an den Aktivmaterialien. Neben der Bildung von störenden Nebenprodukten, die die Gasdiffusionselektrode zusetzen können und Ausgangspunkt neuer unerwünschter Nebenproduktbildung sind, über die Elektrolytzersetzung, deren Abbauprodukte die Kontaktwiderstände erhöhen und die Leitfähigkeit beeinflussen bis hin zur irreversiblen Umstrukturierung des Anodenmetalls, die die erreichbare Kapazität begrenzt und für eine mechanische Alterung in den Batteriezellen sorgt, gibt es für die einzelnen Probleme zwar Lösungsvorschläge, aber das Gesamtkonzept dieser Technologie sollte deutlich überarbeitet werden, um eine wirkliche Weiterentwicklung schaffen zu können.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Faktoren zu identifizieren, die für die schlechte Zellperformance und die geringe coulomb'sche Effizienz der Lithium-Luft-Batterie verantwortlich sind und wie diese Faktoren die Zellenlebensdauer beeinträchtigen.

Zuerst wurde ein zweidimensionales *Finite Elemente* - Simulationsmodell mit der Software Comsol Multiphysics erstellt, um zu ergründen, welche Betriebs- und Materialparameter die Zellperformance nachhaltig beeinflussen. Mithilfe dieser Aussagen wurden Testzellen im Knopfzellformat gefertigt und die Parameter Elektrolytart, initiale Porosität, Katalysatorart und Stromdichte auf die Lithium-Luft-Zellperformance untersucht.

Für die Testzellen wurde ein Elektrolyt gesucht, der in dem gegebenen Arbeitsfenster nicht zersetzt wird und auch für länger andauernde Zelltests die benötigte Leitfähigkeit und Stabilität aufweist. Es wurden verschiedene aprotische Elektrolyte getestet, von denen sich eine Amid-haltige

Elektrolytmischung bestehend aus Dimethylacetamid und Sulfolan im Mischungsverhältnis von 80:20 und 1M LiTFSI Leitsalz als am geeignetsten herausgestellt hat. Unter Verwendung dieses Elektrolyten wurden alle weiteren Testzellen assembliert.

Um den Einfluss der initialen Porosität auf die Zellperformance untersuchen zu können, wurden mittels eines Templatverfahrens verschiedenporige Kohlenstoffe synthetisiert und anschließend unter Beimischung verschiedener Übergangsmetalloxide zu Gasdiffusionselektroden weiterverarbeitet. Diese wurden anschließend in den Testzellen verbaut und der Einfluss der aktiven Oberfläche und des Porenvolumens auf die Zellperformance studiert. Zur Qualitätssicherung der erhaltenen Kohlenstoffe und um die Katalysatorverteilung in den Gasdiffusionselektroden zu identifizieren, wurden die einzelnen Materialien und fertigen Gasdiffusionselektroden mittels Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und fokussierter Ionenstrahl-Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

Während der minimalporöse Kohlenstoff unter Zuhilfenahme von 40 nm großen Siliziumdioxid-templaten das insgesamt kleinste Porenvolumen von 1733,67 mm³/g bei gleichzeitig höchster aktiver Oberfläche von 461,89 m²/g aufweisen konnte, zeigte eine kommerziell erhältliche Aktivkohle das insgesamt größte Porenvolumen von 2229,70 mm³/g bei gleichzeitig niedrigster aktiver Oberfläche von 181,09 m²/g.

Der halbporöse Kohlenstoff unter Verwendung von bis zu 200 nm großen Siliziumdioxidnanopartikeln zeigte den geringsten Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl aller verglichenen Kohlenstoffe.

Bei einmaliger Zyklisierung der Testzellen stellte sich die aktive Oberfläche des Kohlenstoffs als limitierender Faktor der Batteriekapazität heraus, während bei Mehrfachzyklen das Porenvolumen den limitierenden Faktor auf die Batteriekapazität zeigte.

Gasdiffusionselektroden mit Eisen (III)- und Mangan (II,III)-oxid als Katalysatormaterial zeigten einen deutlich geringeren Kapazitätsverlust pro Zyklus als vergleichbare Gasdiffusionselektroden, in denen Cobalt (II,III)- und Nickel (III)-oxid verwendet wurde.

Des Weiteren wurden baugleiche Testzellen mit unterschiedlichen Betriebsströmen zyklisiert und der Einfluss der Stromstärke auf das Zellsystem untersucht. Es konnte ein Kapazitätsverlust mit steigender Stromstärke festgestellt werden. Beim Vergleich des Kapazitätsverlaufes über die gesamte Zyklenzahl sind Anomalien in Erscheinung getreten, sodass Zellen, die mit einem höheren Strom zyklisiert worden waren, inmitten einer Mehrfachzyklisierung sprunghaft höhere Entladekapazitäten zeigten, als Vergleichszellen mit niedrigeren Strömen.

Bezugnehmend auf diese Beobachtungen wurden diese Testzellen *post mortem* tomografiert und anschließend die enthaltenen Elektroden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Bei den Tomografieversuchen konnte herausgefunden werden, dass mit zunehmender Stromstärke die Lithumanodenschicht zunehmend expandiert und die Zelle mechanisch altert, indem die enthaltenen Aktivmaterialien zusammengedrückt werden und dass Elektrolytverdrängung und interne Kurzschlüsse die Folge sein können. Nach separater Analyse der Lithumanoden am DESY konnten körnige Lithiumabscheidungen an der Metalloberfläche beobachtet werden, die mit steigender Stromstärke in Anzahl und Volumenanteil steigen. Die Größe der kornförmigen Abscheidungen bleibt dabei in etwa gleich.

Post Mortem untersuchte Gasdiffusionselektroden zeigen im Reaktionsbereich oxidische Ablagerungen, die nicht zweifelsfrei als Lithiumperoxid identifiziert werden können. Tomografiequerschnitte aus tieferen Ebenen der Gasdiffusionselektroden zeigen eingelagerte Kristallite in den Poren, die ebenfalls lithierter Natur sein können, aber nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten, da die Messtechnik die charakteristische Lithiumemissionsstrahlung nicht detektieren konnte.

Bei all diesen Experimenten wurden begrenzende Faktoren der Lithium-Luft-Technologie ausgemacht, die im Grunde erst für sich selbst ausgeräumt werden müssen, bevor das gesamte System sicher in die Massenanwendung gehen kann.

10. Ausblick

An die Lithium-Luft-Technologie sind viele Erwartungen geknüpft, die in überschaubaren Zeitskalen so schnell wohl nicht erfüllt werden können. Generell sind vier verschiedene Bauformen des Lithium-Luft Akkumulators denkbar. Nach Durchführung dieser Arbeit mit dem aprotischen Bautypen erscheint die Hybridbauform mit kathodenseitig wässrigem Elektrolyten und anodenseitig aprotischen Elektrolyten als die am besten geeignete Konstruktionsart. Somit können auf der Kathode die wasserlöslichen Entladeprodukte die Kathode nicht verstopfen und auf der Anodenseite kann sich eine stabile SEI-Schicht ausbilden, die das Anodenmaterial schützt. Bei der Konstruktion eines „besseren“ Lithium-Luft-Systems sollten in der Batteriezelle Reservebereiche vorgesehen werden, in welche sich die Anode ausdehnen kann, da im fortlaufenden Batteriebetrieb die Anode expandiert.

Als weitere Untersuchungen sollte definitiv die Stromabhängigkeit auf die Anodenmorphologie und die Lithiumperoxidablagerungen auf der Gasdiffusionselektrode eingegangen werden. Interessant wäre hierbei herauszufinden, inwiefern der Strom die Größe der Entladeprodukte beeinflusst um vorhersagen zu können, ob ein minimalporöser oder doch eher maximalporöser Kohlenstoff als Gasdiffusionselektrodenmatrix eingesetzt werden sollte oder nicht.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Simulation und den Testzellen zeigt, dass die Aussagekraft des Simulationsmodells noch sehr begrenzt ist. Um das zu verbessern, könnte das Mesh des Finite Elemente Modells verfeinert werden, um genauere Prognosen zu erstellen. Um die Aussagekraft des Modells weiter zu stärken, sollte auf analytischem Wege herausgefunden werden, welche Nebenprodukte entstehen und wie sie die Zellperformance beeinflussen. Werden diese Faktoren im Simulationsmodell berücksichtigt, sind sicher bessere Aussagen möglich.

Auch das Werkzeug der Tomografie sollte intensiver genutzt werden, um Zellprozesse aufzuklären. Die in situ Tomografie von Lithium Luft Testzellen im laufenden Betrieb kann eine Aussage treffen, in welchem Zeitraum die Zellen wie stark altern und welche Zellbestandteile sich am stärksten verändern. Dann könnte man durch gezielte Verbesserung der Materialien oder der Zellkonstruktion Batterien mit höherer Zellenlebensdauer schaffen.

11. Literaturverzeichnis

- [ABR10] K. Abraham, C. Laoire, S Mukerjee, *J. Phys. Chem. C*, 114, 9178-9186, **2010**, (DOI: 10.1021/jp102019y)
- [ABR96] K. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143 No.1, 1-5, **1996**
- [ALE11] G. Aleshin, D. Semenenko, A. Belova, T. Zakharchenko, D. Itkis, E. Goodilin, Y. Tretyakov, *Solid State Ionics*, 184, 62–64, **2011**, (DOI: 10.1016/j.ssi.2010.09.018)
- [AMI13] D. Zhai, H. Wang, J. Yang, K. Lau, K. Li, K. Amine, L. Curtiss, *Journal of The American Chemical Society*, 135(41), 15364–15372, **2013**, (DOI: 10.1021/ja403199d)]
- [ARM18] H. Zhang, G. Eshetu, X. Judez, C. Li, L. Rodriguez-Martínez, M. Armand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 15002-15027, **2018**, (DOI: 10.1002/anie.201712702)
- [ASA18] M. Asadi, B. Sayahpour, P. Abbasi, A. Ngo, K. Karis, J. Jokisaari, C. Liu, B. Narayanan, M. Gerard, P. Yasaei, X. Hu, A. Mukherjee, K. Chun, *Nature*, 555, 502-508, **2018**, (DOI: 10.1038/nature25984)
- [AUR17] D. Sharon, D. Hirshberg, M. Afri, A. Frimer, D. Aurbach, *Chem. Commun.*, 53, 3269-3272, **2017**, (DOI: 10.1039/c6cc0908a)
- [BAE16] Y. Bae, Y. Yun, H. Lim, H. Lee, Y. Kim, J. Kim, H. Park, Y. Ko, S. Lee, H. Kwon, H. Kim, H. Kim, D. Im, K. Kang, *Chem. Mater.*, 28, 8160–8169, **2016**, (DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02489)
- [BAI17] J. Bai, H. Lu, Y. Cao, X. Li, J. Wang, *RSC Adv.*, 7, 30603–30609, **2017**, (DOI: 10.1039/c7ra05035f)
- [BAT01] S. Batsanov, *Inorganic Materials*, 37, 9, 871–885, **2001**, Translated from *Neorganicheskie Materialy*, 37, 9, 1031–1046, **2001**, Original Russian Text Copyright **2001** by Batsanov
- [BER14] B. Bergner, A. Schürmann, K. Peppler, A. Garsuch, J. Janek, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 15054–15064, **2014**, (DOI: 10.1021/ja508400m)
- [BER15] C. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, *Electrochimica Acta*, 180, 778-787, **2015**, (DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.165)
- [BRU11a] S. Freunberger, Y. Chen, N. Drewett, L. Hardwick, F. Bardé, P. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 8609-8613, **2011**, (DOI: 10.1002/anie.201102357)
- [BRU12] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, J. Tarascon, *Nature Materials*, 11(1), 19-29, **2012**, (DOI: 10.1038/NMAT3191)
- [BRU13] Y. Chen, S. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine, P. Bruce, *Nat. Chem.*, 5, 489–494, **2013**, (DOI: 10.1038/nchem.1646)

- [BRY11] V. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison, G. Chase, *J. Phys. Chem. A*, 115, 12399-12409, **2011**, (DOI: 10.1021/jp2073914)
- [BRY12] V. Bryantsev, F. Faglioni, *J. Phys. Chem. A*, 116, 7128-7138, **2012**, (DOI: 10.1021/jp301537w)
- [BRY13] V. Bryantsev, J. Uddin, V. Giordani, W. Walker, D. Addison, G. Chase, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (1), A160-A171, **2013**, (DOI: 10.1149/2.027302jes)
- [CEC12] L. Cecchetto, M. Salomon, B. Scrosati, F. Croce, *Journal of Power Sources*, 213, 233-238, **2012**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.038)
- [CHE12a] F. Cheng, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2172-2192, **2012**, (DOI:10.1039/c1cs15228a)
- [CHE13] C. Chervin, M. Wattendorf, J. Long, N. Kucko, D. Rolison, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A1510-A1516, **2013**, (DOI: 10.1149/2.070309jes)
- [CHE18] J. Cheng, Y. Jiang, M. Zhang, Y. Sun, L. Zou, B. Chi, J. Pu, L. Jian, *Chem Cat Chem*, 10(7), 1635–1642, **2018**, (DOI: 10.1002/cctc.201701666)
- [CHE19] J. Lai, Y. Xing, N. Chen, W. Feng, R. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 8, 2974-2997, **2020**, (DOI: 10.1002/anie.201903459)
- [CHO13] B. Kim, J. Lee, D. Lee, J. Park, J. Choi, *ChemSusChem*, 6, 443 – 448, **2013**, (DOI: 10.1002/cssc.201200801)
- [CHU13] D. Chung, M. Ebner, D. Ely, V. Wood, E. García, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21, 074009, **2013**, (DOI: 10.1088/0965-0393/21/7/074009)
- [CHU14] Y. Liu, L. Cao, C. Cao, M. Wang, K. Leung, S. Zeng, T. Hung, C. Chung, Z. Lu, *Chem. Commun.*, 50 (93), 14635–14638, **2014**, (DOI: 10.1039/C4CC04682J)
- [COM] COMSOL-Multiphysics, *Finite Element Mesh Refinement*, <https://www.comsol.de/multiphysics/mesh-refinement>, (Letzter Zugriff: 25.09.2020).
- [DAH11] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, *Journal of Power Sources*, 196, 22, 9743-9750, **2011**, (DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.07.071)
- [DIN14] N. Ding, S. Chien, T. Hor, R. Lum, Y. Zonga, Z. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2, 12433, **2014**, (DOI: 10.1039/C4TA01745E)
- [EIN11] J. Ein-Eli, A. Kraytsberg, *Journal of Power Sources*, 196, 886-893, **2011**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.031)
- [EIN14] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 2801, **2014**, (DOI: 10.1039/c3cp54165g)
- [ELI16] G. Elia, K. Marquardt, K. Hoepfner, S. Fantini, R. Lin, E. Knipping, W. Peters, J.-F. Drillet, S. Passerini, R. Hahn, *Advanced Materials*, 28, 7564-7579, **2016**, (DOI: 10.1002/adma.201601357)

- [EUL94] Gespeicherte Energie: Geschichte der elektrochemischen Energiespeicher/ VDE Ausschuss "Geschichte der Elektrotechnik" Herausgegeben von Kurt Jäger, *VDE Verlag Berlin*, **1994**
- [FRE11] S. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. Griffin, L. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8040–8047, **2011**, (DOI: 10.1021/ja2021747)
- [GIR10] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2193–2203, **2010**, (DOI: 10.1021/jz1005384)
- [GIT16] F. Gittleson, R. Jones, D. Ward, M. Foster, *Energy Environment Science*, 10, 1167–1179, **2017**, (DOI: 10.1039/C6EE02915A)
- [GOL07] D. Golodnitsky, R. Kovarsky, H. Mazor, Yu. Rosenberg, I. Lapidés, E. Peled, W. Wieczorek, A. Plewa, M. Siekierski, M. Kalita, L. Settini, B. Scrosati, L. Scanlon, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 6, A547–A553, **2007**, (DOI: 10.1149/1.2722538)
- [GOO11] L. Wang, X. Zhao, Y. Lu, M. Xu, D. Zhang, R. Ruoff, K. Stevenson, J. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 158, 12, A1379–A1382, **2011**, (DOI: 10.1149/2.068112jes)
- [GRA15] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J. Park, Y. Lee, Y. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, 27, 784–800, **2015**, (DOI: 10.1002/adma.201403064)
- [GRS13] Die Welt der Batterien, *Stiftung gemeinsames Rückgabesystem Batterien*, grs-batterien.de, **2013**, (Letzter Zugriff: 23.03.2020)
- [GRS18] GRS Batterien.de, Erfolgskontrolle, Masse und Stück in Verkehr gebrachter Batterien / § 15 (1) Nr. 1 BattG, **2018**
- [GU98] C. Wang, W. Gu, B. Liaw, *Journal of Electrochemical Society*, 145, 10, 3407–3417, **1998**
- [GUO13] Z. Guo, D. Zhou, X. Dong, Z. Qiu, Y. Wang, Y. Xia, *Advanced Materials*, 25(39), 5668–5672, **2013**, (DOI: 10.1002/adma.201302459)
- [GWA15] G. Gwak, H. Ju, *Electrochimica acta*, 201, 395–409, **2015**, (DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.040)
- [HAN14] X. Han, Y. Hu, J. Yang, F. Cheng and J. Chen, *Chem. Commun.*, 50, 1497, **2014**, (DOI: 10.1039/c3cc48207c)
- [HAS12] J. Hassoun, H. Jung, D. Lee, J. Park, K. Amine, Y. Sun, B. Scrosati, *Nano Lett.*, 12, 5775–5779, **2012**, (DOI: 10.1021/nl303087j)
- [HE16] P. He, T. Zhang, J. Jiang, H. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 1267–1280, **2016**, (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00080)
- [HIG13] D. Higgins, Z. Chen, D. Lee, Z. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 1, 2639–2645, **2013**, (DOI: 10.1039/C2TA00944G)

- [HOL102] Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Ausgabe, *de Gruyter Verlag*, Berlin, S. 1260-1262, **2007**
- [HUA14] S. Huang, W. Fan, X. Guo, F. Meng, X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 21567–21575, **2014**, (DOI: 10.1021/am506564n)
- [HUA16] J. Huang, A. Faghri, *Journal of Power Sources*, 307, 45-55, **2016**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.092)
- [IMA14] N. Imanishi, A. Luntz, P. Bruce, *Springer Verlag*, New York, 95, **2014**, (DOI: 10.1007/978-1-4899-8062-5)
- [ITO16] J. Han, X. Guo, Y. Ito, P. Liu, D. Hojo, T. Aida, A. Hirata, T. Fujita, T. Adschiri, H. Zhou, M. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 6, 1501870, **2016**, (DOI: 10.1002/aenm.201501870)
- [JIA14] Z. Jia, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 199-229, **2014**, (DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9)
- [JUN18] J. Jung, D. Choi, C. Lee, K. Yoon, S. Yu, J. Cheong, C. Kim, S. Cho, J. Park, Y. Park, I. Kim, *Nano Energy*, 46, 193–202, **2018**, (DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.01.045)
- [JUN19] J. Jung, S. Cho, J. Nam, I. Kim, *Energy Storage Materials*, 24, 512-528, **2020**, (DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.006)
- [KIM11] H.S. Kim, C.S. Jeong, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, **2011**, (DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.10.3682)
- [KIM14] B. Kim, H. Kim, S. Back, K. Nam, Y. Jung, Y. Han, J. Choi, *Scientific Reports*, 4, 4225, **2014**, (DOI: 10.1038/srep04225)
- [KIM17] K. Kim, W. Lee, *New Journal of Chemistry*, 41, 3, 1321–1326, **2017**, (DOI: 10.1039/c6nj03402k)
- [KMAC07] Vorlesungsskript Analytik I, TU Berlin, *Institut für Chemie*, Prof. Ressler, **2007**
- [KOR13] Reiner Korthauer, Handbuch Lithium- Ionen-Batterien, *Springer Verlag*, Berlin, 16, **2013**
- [KOZ16] A. Kozmenkova, E. Kataev, A. Belova, M. Amati, L. Gregoratti, J. Velasco-Vélez, A. Knop-Gericke, B. Senkovski, D. Vyalikh, D. Itkis, Y. Shao-Horn, L. Yashina, *Chem. Mater.*, 28, 8248-8255, **2016**, (DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03195)
- [KUM09] J. Kumar, B. Kumar, *Journal of Power Sources*, 194, 1113–1119, **2009**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.020)
- [KUM10] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. Fellner, S. Rodrigues, K. Abraham, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, 1, A50-A54, **2010**, (DOI: 10.1149/1.3256129)

- [KWA20] W. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L. Johnson, P. Bruce, L. Nazar, Y. Sun, A. Frimer, M. Noked, S. Freunberger, D. Aurbach, *Chem. Rev.*, 120, 14, 6626–6683, **2020**, (DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00609)
- [LEE11] J. Lee, S. Cao, R. Cao, N. Choi, M. Liu, K. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.*, 1, 34-50, **2011**, (DOI: 10.1002/aenm.201000010)
- [LEE13] D. Lee, H. Lee, J. Song, M. Ryou, Y. Lee, H. Kim, J. Park, *Electrochemistry Communications*, 40, 45-48, **2014**, (DOI: 10.1016/j.elecom.2013.12.022)
- [LI09] D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. Williard, *Accounts of Chemical Research*, 42, 2, 270, **2009**, (DOI: 10.1021/ar800127e)
- [LI16] J. Lu, J. Li, Z. Zhu, Y. Zhao, C. Chen, F. Kang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 498 – 505, **2016**
- [Li16a] P. Li, W. Sun, Q. Yu, P. Yang, J. Qiao, Z. Wang, D. Rooney, K. Sun, *Solid State Ionics*, 289, 17-22, **2016**, (DOI: 10.1016/j.ssi.2016.02.014)
- [LID07] D.R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition, *CRC Press*, **2007**
- [LIN17] Y. Lin, B. Moitoso, C. Martinez-Martinez, E. Walsh, S. Lacey, J. Kim, L. Dai, L. Hu, J. Connell, *Nano Lett.*, 17, 3252-3260, **2017**, (DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00872)
- [LIU08] J. Liu, D. Cao, L. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 17, 6653-6661, **2008**, (DOI: 10.1021/jp800474t)
- [LIU15] X. Liu, B. Cui, S. Liu, Y. Chen, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3, 1-8, **2015**, (DOI: 10.4236/msce.2015.35001)
- [LU11] Y. Lu, D. Kwabi, K. Yao, J. Harding, J. Zhou, L. Zuind, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2999, **2011**, (DOI: 10.1039/c1ee01500a)
- [LUM] Lumitos, Kohlenstoff, <https://www.chemie.de/lexikon/Kohlenstoff.html>, (Letzter Zugriff: 25.09.2020)
- [MA13] S. Ma, D. Lee, V. Roev, D. Im, S. Doo, *J. Power Sources*, 244, 494-498, **2013**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.150)
- [MA13] S. Ma, L. Sun, L. Cong, X. Gao, C. Yao, X. Guo, L. Tai, P. Mei, Y. Zeng, H. Xie, R. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 117, 25890–25897, **2013**, (DOI: dx.doi.org/10.1021/jp407576q)
- [MA15] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z. Ma, D. Wilkinson, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2144-2198, **2015**, (DOI: 10.1039/c5ee00838g)
- [MAZ08] H. Mazon, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, E. Peled, W. Wieczorek, B. Scrosati, *Israel Journal of Chemistry*, 48, 259–268, **2008**, (DOI: 10.1560/IJC.48.3-4.259)
- [MCC11] B. McCloskey, D. Bethune, R. Shelby, G. Girishkumar, A. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 1161-1166, **2011**, (DOI: 10.1021/jz200352v)

- [MEI11] J. Xiao, D. Mei, X. Li, W. Xu, D. Wang, G. Graff, W. Bennett, Z. Nie, L. Saraf, I. Aksay, J. Liu, J. Zhang, *Nano Lett.*, 11, 11, 5071–5078, **2011**, (DOI: 10.1021/nl203332e)
- [MIT11] R. Mitchell, B. Gallant, C. Thompson, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2952, **2011**, (DOI: 10.1039/c1ee01496j)
- [MIZ10] F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, *Electrochemistry*, 78, 5, 403-405, **2010**
- [NIS99] Marie-Louise ten Hoorn-van Nispen, 400000 Jahre Technikgeschichte, *Primus Verlag*, Darmstadt, **1999**
- [OET00] *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*, Nr. 114, Briefe über thierische Elektrizität von Alessandro Volta (1792) Herausgegeben von A.J. von Oettingen, Leipzig, Wilhelm Engelmann, **1900**
- [PEN18] Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 3874-3886, **2018**, (DOI: 10.1002/anie.201710156)
- [PER92a] The ambiguous Frog, the Galvani-Volta Controversy on Animal Electricity, Marcello Pera, *Princeton University Press*, S. 69, **1992**
- [PER92b] The ambiguous Frog, the Galvani-Volta Controversy on Animal Electricity, Marcello Pera, *Princeton University Press*, S. 154, **1992**
- [PLA17] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, *J Solid State Electrochem*, 21, 1939-1964, **2017**, (DOI: 10.1007/s10008-017-3610-7)
- [PLI14] X. Chen, V. Bevara, P. Andrei, M. Hendrickson, J. Plichta, J. Zheng, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 12, A1877-A1883, **2014**, (DOI: 10.1149/2.0721412jes)
- [REA03] J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, D. Foster, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 10, A1351, **2003**, (DOI: 10.1149/1.1606454)
- [RIE10] Erwin Riedel, Allgemeine und Anorganische Chemie, 10. Auflage, *de Gruyter Verlag*, Berlin, 219-230, **2010**
- [SAF17] D. Safanama, S. Adams, *Journal of Power Sources*, 340, 294-301, **2017**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.076)
- [SAH13] U. Sahapatsombut, H. Cheng, K. Scott, *Journal of Power Sources*, 227, 243-258, **2013**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.053)
- [SAH14] U. Sahapatsombut, H. Cheng, K. Scott, *Journal of Power Sources*, 249, 418-430, **2014**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.128)
- [SAN07] S. Sandhu, J. Fellner, G. Brutchten, *Journal of Power Sources*, 164, 365-371, **2007**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.099)

- [SAN15] R. Sander, *Compilation of Henry's Law Constants (Version 4.0) for Water as Solvent, Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8, 4399-4981, **2015**, (DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015)
- [SAT71] Kurt Sattelberg, *Vom Elektron zur Elektronik, eine Geschichte der Elektrizität*, *Elitera-Verlag*, Berlin, 107-118, **1971**
- [SAZ02] V. Sazonov, D. Shaw, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 989, **2002**, (DOI: 10.1063/1.1494086)
- [SCO10] H. Cheng, K. Scott, *Journal of Power Sources*, 195, 5, 1370-1374, **2010**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.030)
- [SCR11] B. Scrosati, M. Armand, F. Croce, J. Hassoun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2999-3002, **2011**, (DOI: 10.1002/anie.201006264)
- [SEM87] K. Semkow, F. Sammels, *Journal of The Electrochemical Society*, 134, 8, 2084-2085, **1987**
- [SER15] A. Sergeev, A. Chertovich, D. Itkis, E. Goodilin, A. Khokhlov, *Journal of Power Sources*, 279, 707-712, **2015**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.024)
- [SER16] A. Sergeev, A. Chertovich, D. Itkis, *Chemical Physics Letters*, 660, 149-154, **2016**, (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.08.012)
- [SHA12] Y. Shao, S. Park, J. Xiao, J. Zhang, Y. Wang, J. Liu, *ACS Catal.*, 2, 844-857, **2012**, (DOI: 10.1021/cs300036v)
- [SHA13] D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A. Frimer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3115-3119, **2013**, (DOI: 10.1021/jz4017188)
- [SHA13a] B. Gallant, D. Kwabi, R. Mitchell, J. Zhou, C. Thompson, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 6, 8, 2518, **2013**, (DOI:10.1039/c3ee40998h)
- [SHA14] D. Kwabi, T. Batcho, C. Amanchukwu, N. Ortiz-Vitoriano, P. Hammond, C. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2850-2856, **2014**, (DOI: 10.1021/jz5013824)
- [SHU13] J. Shui, J. Okasinski, P. Kenesei, H. Dobbs, D. Zhao, J. Almer, D. Liu, *Nat Commun*, 4, 2255, **2013**, (DOI: 10.1038/ncomms3255)
- [SHU18] C. Yang, K. Gao, X. Zhang, Z. Sun, T. Zhang, *Rare Met.* 37, 459-472, **2018**, (DOI: 10.1007/s12598-018-1036-8)
- [SMI07] F. Smith, A. Harvey, *Chemical Engineering Progress*, 103, 33-39, **2007**
- [STI10] K. Stierstadt, *Thermodynamik - Von der Mikrophysik zur Makrophysik*, *Springer-Verlag*, Heidelberg, **2010**
- [STÖ68] W. Stöber, A. Fink, *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62-69, **1968**
- [SUN13] B. Sun, J. Zhang, P. Munroe, H. Ahn, G. Wang, *Electrochemistry Communications*, 31, 88-91, **2013**, (DOI:10.1016/j.elecom.2013.03.023)

- [SUN14] C. Sun, F. Li, C. Ma, Y. Wang, Y. Ren, W. Yang, Z. Ma, J. Li, Y. Chen, Y. Kim, L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2, 20, 7188–7196, **2014**, (DOI: 10.1039/c4ta00802b)
- [SUN18] F. Sun, R. Gao, D. Zhou, M. Osenberg, K. Dong, N. Kardjilov, A. Hilger, H. Markötter, P. Bieker, X. Liu, I. Manke, *ACS Energy Lett.*, 4, 306–316, **2019**, (DOI:10.1021/acsenergylett.8b02242)
- [TAN17] P. Tan, M. Ni, Z. Shao, B. Chen, W. Kong, *Applied Energy*, 203, 254-266, **2017**, (DOI:10.1016/j.apenergy.2017.05.185)
- [TAS09] K. Tasaki, A. Goldberg, J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. Harris, **Journal of The Electrochemical Society**, 156, 12, A1019-A1027, **2009**, (DOI: 10.1149/1.3239850)
- [THO20] S. Song, X. Qin, Y. Ruan, W. Li, Y. Xu, D. Zhang, J. Thokchom, *Journal of Power Sources*, 461, 228146, **2020**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228146)
- [TRA10] C. Tran, X. Yang, D. Qu, *Journal of Power Sources*, 195, 7, 2057-2063, **2010**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.012)]
- [WAL13] W. Walker, V. Giordani, J. Uddin, V. Bryantsev, G. Chase, D. Addison, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2076-2079, **2013**, (DOI: 10.1021/ja311518s)
- [WAN12b] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, G. Zheng, Y. Li, Y. Cui, H. Dai, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7931, **2012**, (DOI: 10.1039/c2ee21746e)
- [WAN14] D. Wang, Y. Hu, W. Han, L. Chen, Y. Liu, L. Suo, H. Lin, W. Yang, Y. Fang, X. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2, 9020, **2014**, (DOI: 10.1039/c4ta00834k)
- [WAN16] J. Wandt, P. Jakes, J. Granwehr, H. Gasteiger, R. Eichel, *Angew. Chem.*, 128, 7006-7009, **2016**, (DOI: 10.1002/ange.201602142)
- [WAN17] F. Wang, H. Chen, Q. Wu, R. Mei, Y. Huang, X. Li, Z. Luo, *ACS Omega*, 2, 236-242, **2017**, (DOI: 10.1021/acsomega.6b00254)
- [WEI14] Z. Zhang, J. Bao, C. He, Y. Chen, J. Wei, Z. Zhou, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 6826–6833, **2014**, (DOI: 10.1002/adfm.201401581)]
- [WHI12] M. Whittingham, *Proceedings of the IEEE*, 100, 1518-1534, **2012**, (DOI: 10.1109/JPROC.2012.2190170)
- [WIL10] J. Zhang, D. Wang, W. Xu, J. Xiao, R. Williford, *Journal of Power Sources*, 195, 13, 4332-4337, **2010**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.022)
- [XIE19] C. Wang, Z. Xie, Z. Zhou, *APL Mater.*, 7, 040701, **2019**, (DOI: 10.1063/1.5091444)
- [XIN19] Y. Xing, N. Chen, M. Luo, Y. Sun, Y. Yang, J. Qian, L. Li, S. Guo, R. Chen, F. Wua, *Energy Storage Materials*, 24, 707-713, **2019**, (DOI: 10.1016/j.ensm.2019.06.008)
- [XUE14] K. Xue, T. Nguyen, A. Franco, *Journal of the Electrochemical Society*, 181, 8, E3028-E3035, **2014**, (DOI: 10.1149/2.002408jes)

- [YAM01] Q. Li, H. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, Jun Yang, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, 94, 201-205, **2001**, (DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00587-5)
- [YAM14] O. Yamamoto, N. Imanishi, *Materials today*, 17, 1, **2014**, (DOI: 10.1016/j.mattod.2013.10.004)
- [YAN09] X. Yang, P. He, Y. Xia, *Electrochemistry Communications*, 11, 1127–1130, **2009**, (DOI: 10.1016/j.elecom.2009.03.029)
- [YAN14] F. Lu, X. Cao, Y. Wang, C. Jin, M. Shenb, R. Yang, *RSC Adv.*, 4, 40373, **2014**, (DOI: 10.1039/c4ra06300g)
- [YAO16] X. Yao, Q. Dong, Q. Cheng, D. Wang, *Angew. Chem.*, 128, 11514-11524, **2016**, (DOI: 10.1002/ange.201601783)
- [YOO17] K. Yoo, S. Banerjee, J. Kim, P. Dutta, *Energies*, 10, 1748, **2017**, (DOI: 10.3390/en10111748)
- [YOS12] Akira Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5798-5800, **2012**, (DOI: 10.1002/anie.201105006)
- [YU13] X. Lin, L. Zhou, T. Huang, A. Yu, *J. Mater. Chem. A*, 1, 1239-1245, **2013**, (DOI: 10.1039/C2TA00236A)]
- [ZAH19] A. Zahoor, Z. Ghouri, S. Hashmi, F. Raza, S. Ishtiaque, S. Nadeem, I. Ullah, K. Nahm, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 14288-14320, **2019**, (DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06351)
- [ZAM20] V. Blay, R. Galian, L. Muresan, D. Pankratov, P. Pinyou, G. Zampardi, *Adv. Sustainable Syst.*, 1900145, **2020**, (DOI: 10.1002/adsu.201900145)
- [ZAV15] D. Kundu, R. Black, B. Adams, K. Harrison, K. Zavadil, L. Nazar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 2252-2258, **2015**, (DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b00721)
- [ZHA13d] Y. Zhang, H. Zhang, J. Li, M. Wang, H. Nie, F. Zhang, *Journal of Power Sources*, 240, 390-396, **2013**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.018)
- [ZHA14] T. Zhang, Z. Tao, J. Chen, *Materials Horizons*, 1, 196-206, **2014**, (DOI: 10.1039/C3MH00059A)
- [ZHA17f] W. Zhang, Y. Shen, D. Sun, Z. Huang, Y. Huang, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1602938, **2017**, (DOI: 10.1002/aenm.201602938)
- [ZHA18] R. Zhang, Y. Zhang, L. Pan, G. Shen, N. Mahmood, Y. Ma, Y. Shi, W. Jia, L. Wang, X. Zhang, W. Xu, J. Zou, *ACS Catalysis*, 8, 5, 3803–3811, **2018**, (DOI: 10.1021/acscatal.8b01046)
- [ZHA19a] Z. Zhang, K. Tan, Y. Gong, H. Wang, R. Wang, L. Zhao, B. He, *Journal of Power Sources*, 437, 226908, **2019**, (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226908)

[ZHO13] W. Zhou, J. Sunaro, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2982–2988, **2013**,
(DOI: 10.1021/jz401169n)

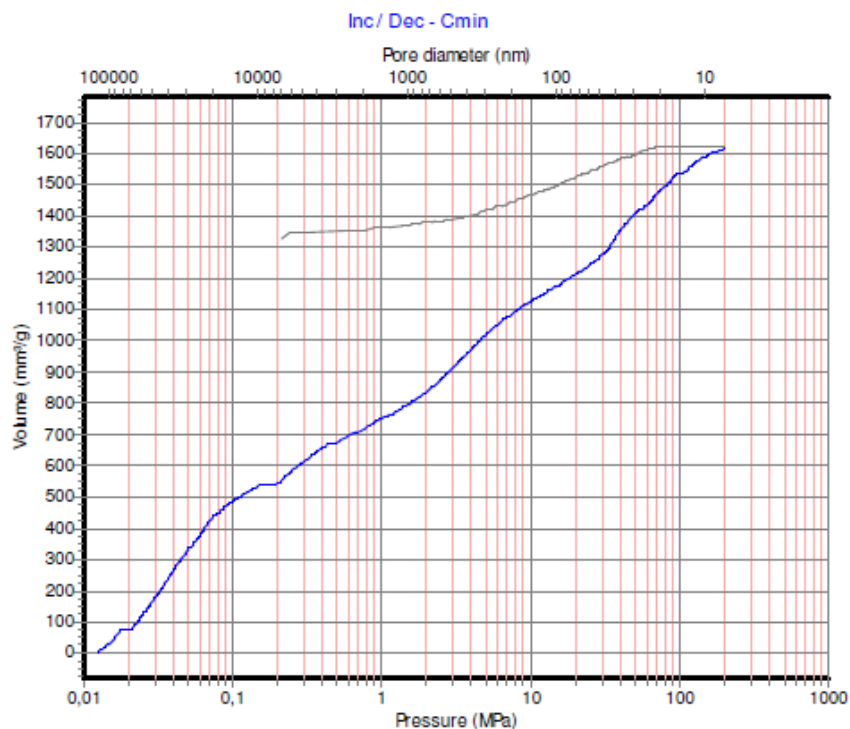
12. Appendix

Quecksilberporosimetriemessungen

Cmin

Report date:02-02-21

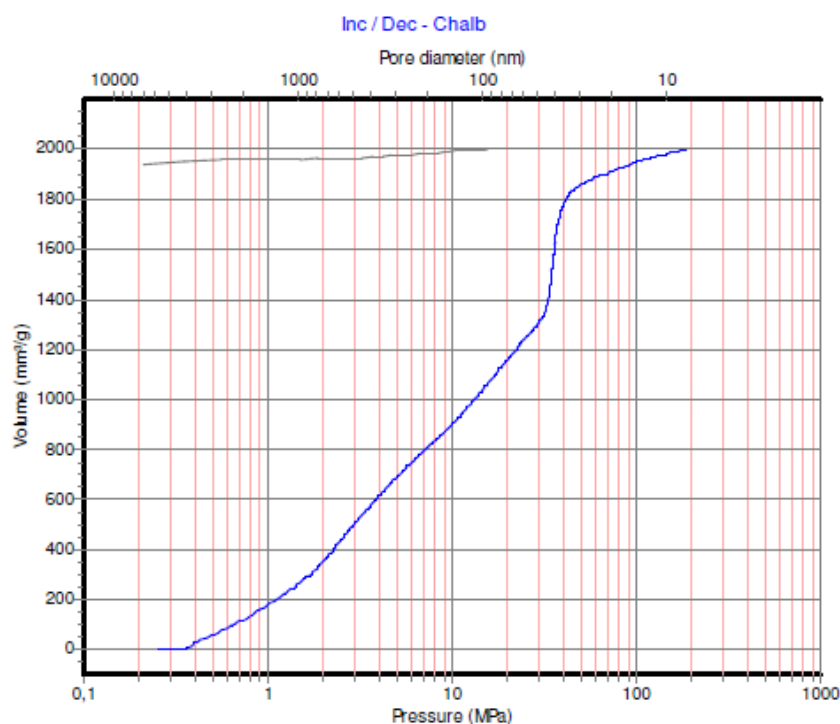
SAMPLE RESULTS



RESULTS WITHOUT COMPRESSIBILITY CORRECTION

Total intruded volume (mm ³)	51,78		
Total intruded volume (mm ³ /g):	1618,18	at pressure of MPa:	200,5116
Spec. Vol. by skeleton dens. (mm ³ /g) Vd:	961,68		
Bulk density (g/cm ³):	0,5098		
Envelope density (g/cm ³):	0,5106	at pressure of MPa:	0,013 Diam.(nm) 111009,9
Apparent density (g/cm ³):	2,9112	at pressure of MPa:	200,5116 Diam.(nm) 7,3
Porosity by skeleton density (%):	49,02	Calculated by skeleton density of	1,0 g/cm ³
Porosity by Hg intrusion (%):	82,49		
Inaccessible porosity (%):	-33,47		

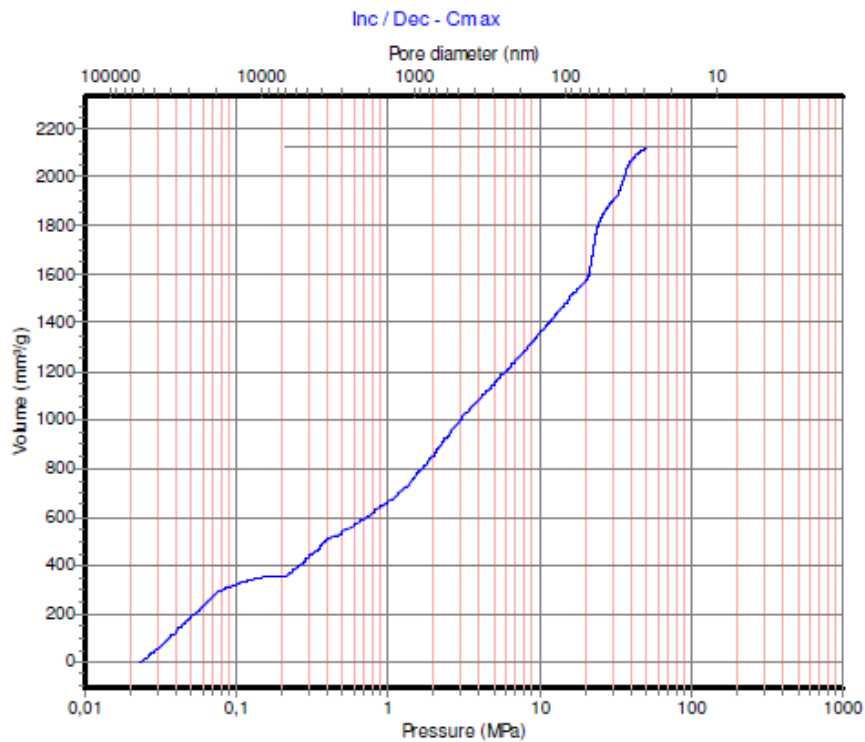
SAMPLE RESULTS



RESULTS WITHOUT COMPRESSIBILITY CORRECTION

Total intruded volume (mm ³)	42,00		
Total intruded volume (mm ³ /g):	1999,93	at pressure of MPa:	200,3112
Spec. Vol. by skeleton dens. (mm ³ /g) Vd:	1707,67		
Bulk density (g/cm ³):	0,3693		
Envelope density (g/cm ³):	0,3693	at pressure of MPa:	0,013 Diam.(nm) 5812,8
Apparent density (g/cm ³):	1,4129	at pressure of MPa:	200,3112 Diam.(nm) 7,3
Porosity by skeleton density (%):	63,07	Calculated by skeleton density of 1,0 g/cm ³	
Porosity by Hg intrusion (%):	73,86		
Inaccessible porosity (%):	-10,79		

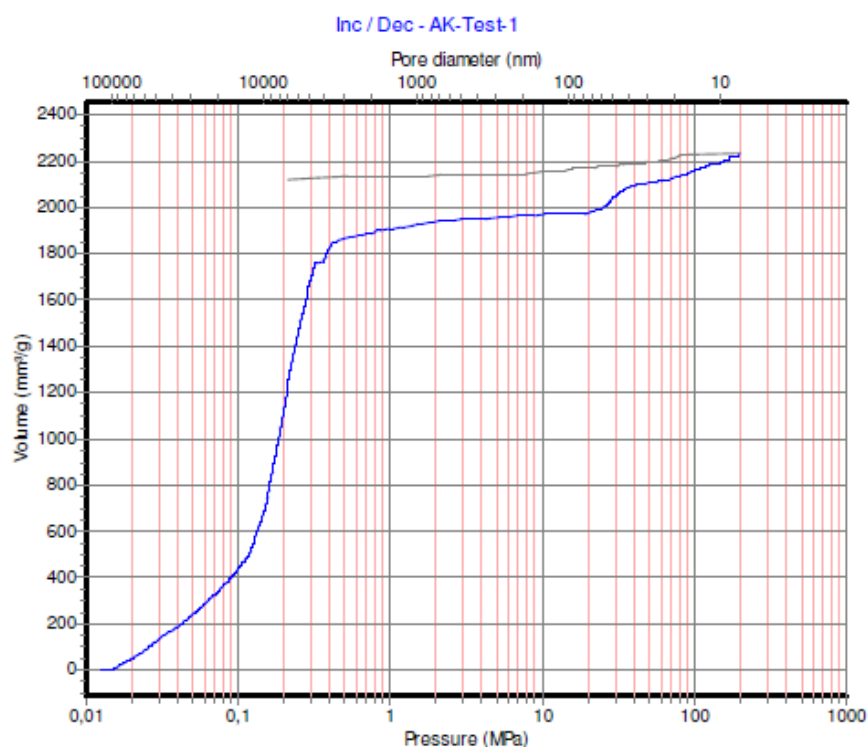
SAMPLE RESULTS



RESULTS WITHOUT COMPRESSIBILITY CORRECTION

Total intruded volume (mm ³)	46,69		
Total intruded volume (mm ³ /g):	2122,10	at pressure of MPa:	200,4114
Spec. Vol. by skeleton dens. (mm ³ /g) Vd:	1708,66		
Bulk density (g/cm ³):	0,3692		
Envelope density (g/cm ³):	0,3692	at pressure of MPa:	0,013 Diam.(nm) 63837,0
Apparent density (g/cm ³):	1,7048	at pressure of MPa:	200,4114 Diam.(nm) 7,3
Porosity by skeleton density (%):	63,08	Calculated by skeleton density of	1,0 g/cm ³
Porosity by Hg intrusion (%):	78,34		
Inaccessible porosity (%):	-15,26		

SAMPLE RESULTS

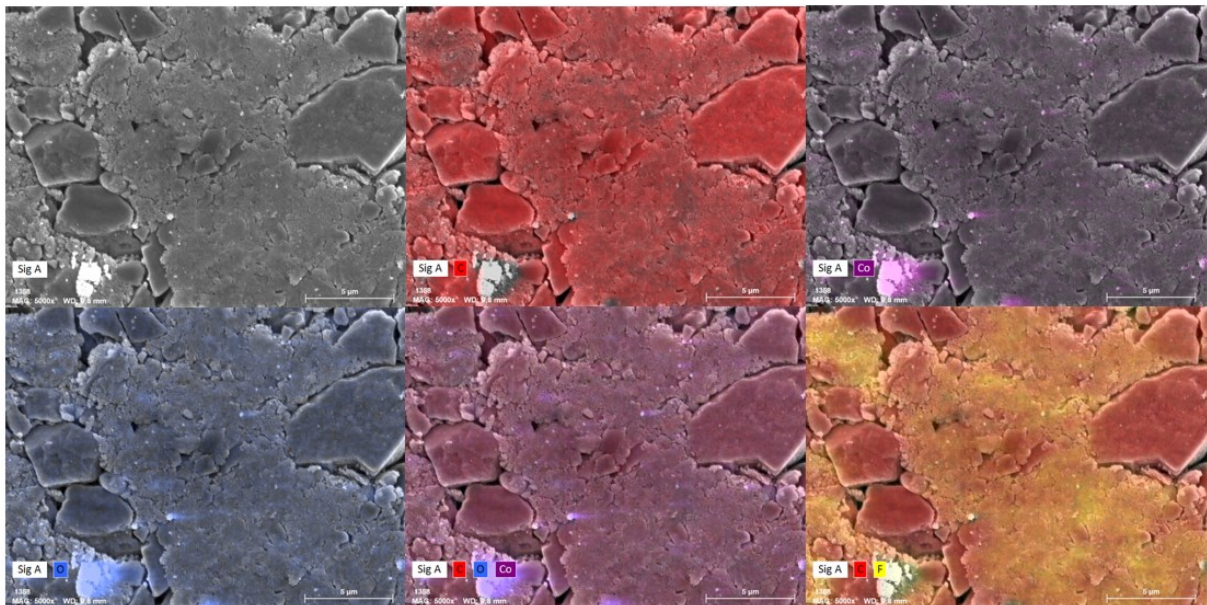


RESULTS WITHOUT COMPRESSIBILITY CORRECTION

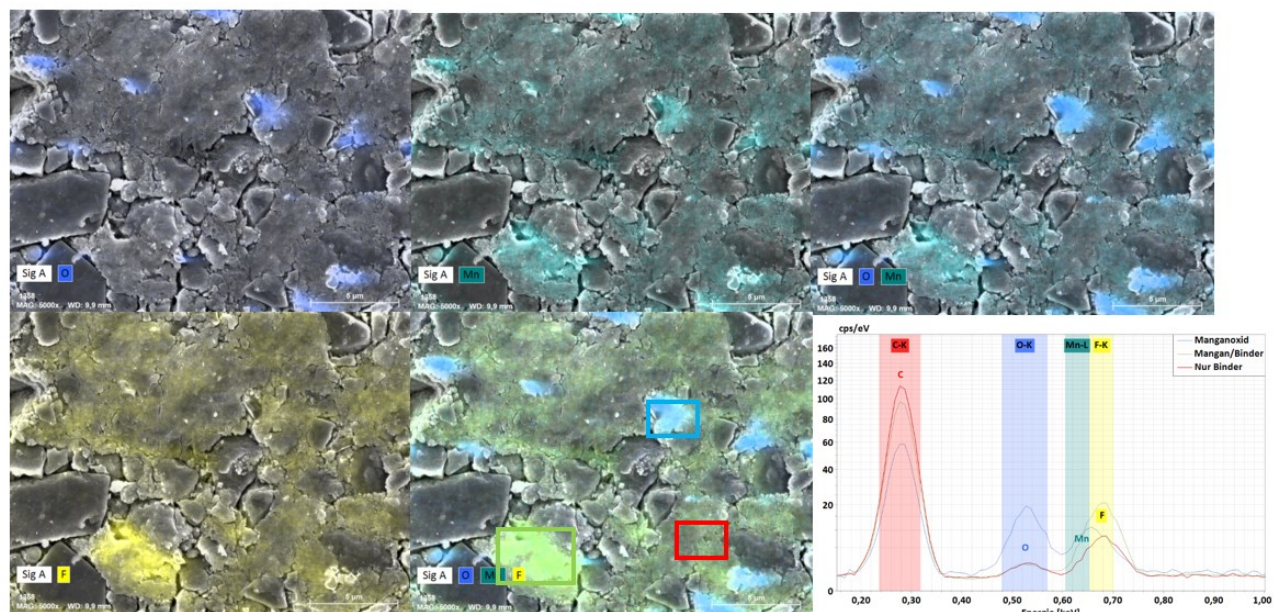
Total intruded volume (mm ³)	53,51		
Total intruded volume (mm ³ /g):	2229,70	at pressure of MPa:	196,8117
Spec. Vol. by skeleton dens. (mm ³ /g) Vd:	2558,44		
Bulk density (g/cm ³):	0,2810		
Envelope density (g/cm ³):	0,2810	at pressure of MPa:	0,013 Diam.(nm) 111046,5
Apparent density (g/cm ³):	0,7526	at pressure of MPa:	196,8117 Diam.(nm) 7,5
Porosity by skeleton density (%):	71,90	Calculated by skeleton density of 1,0 g/cm ³	
Porosity by Hg intrusion (%):	62,66		
Inaccessible porosity (%):	9,24		

EDX- Mappings

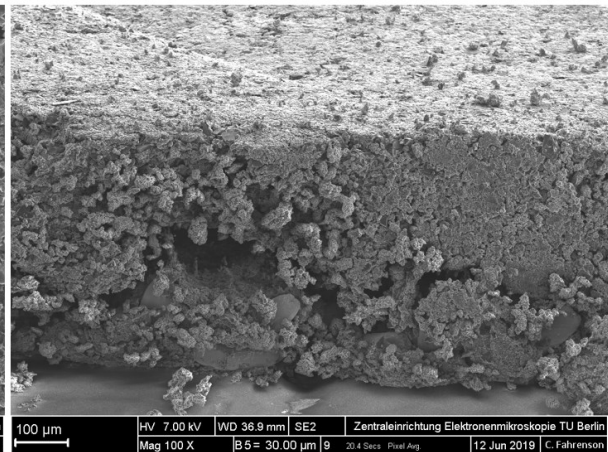
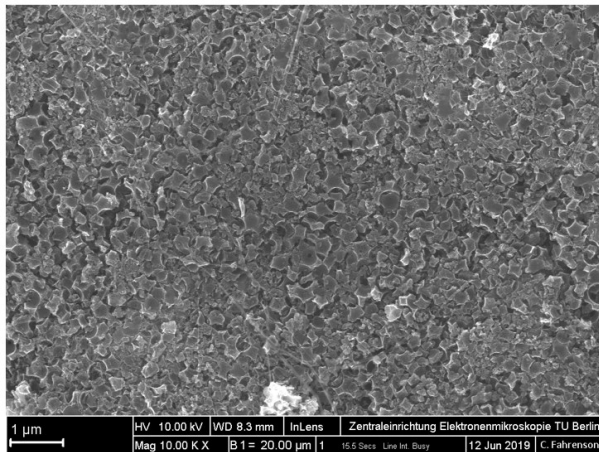
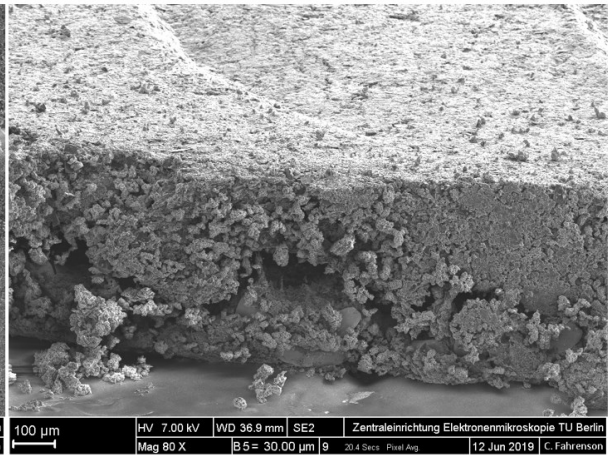
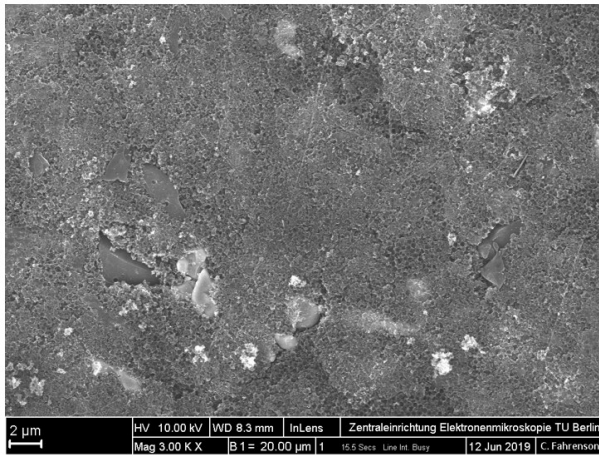
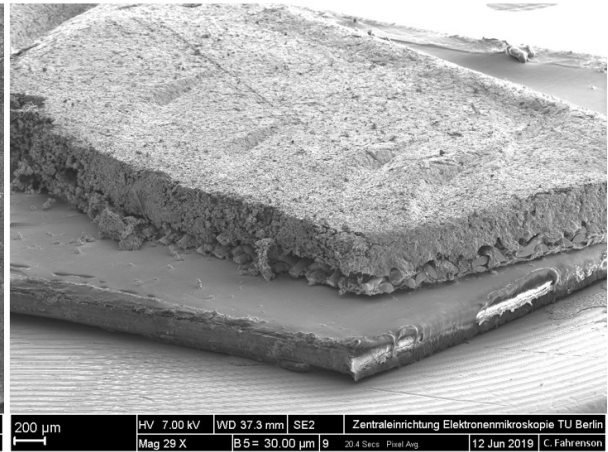
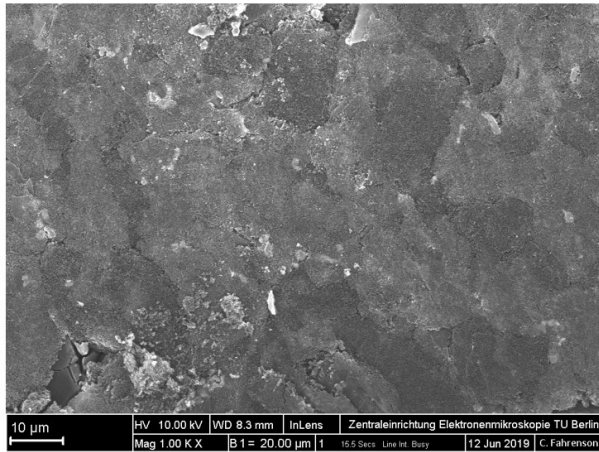
Co_3O_4 - Katalysator

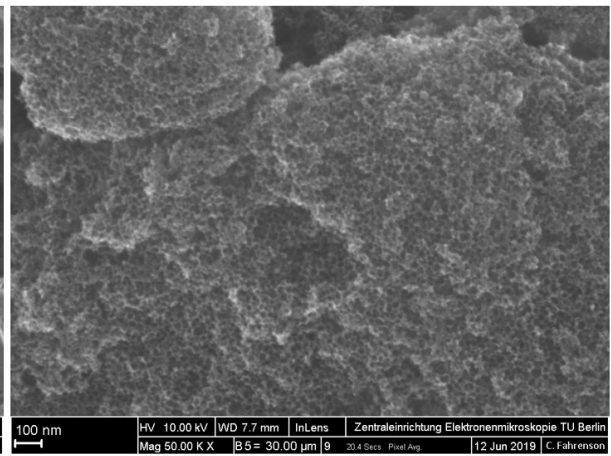
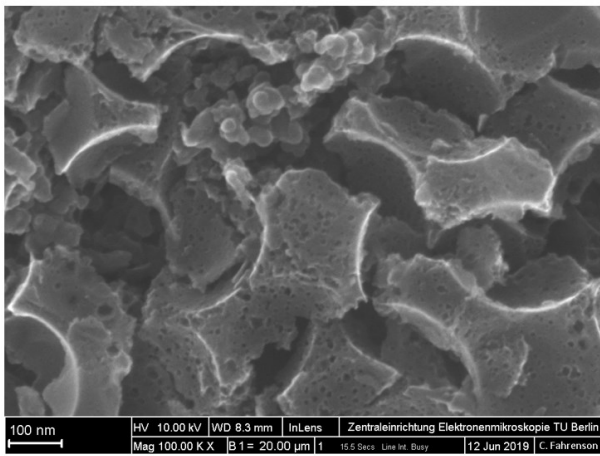
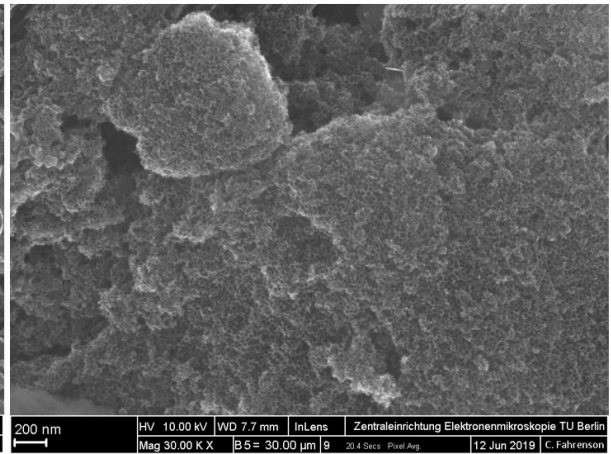
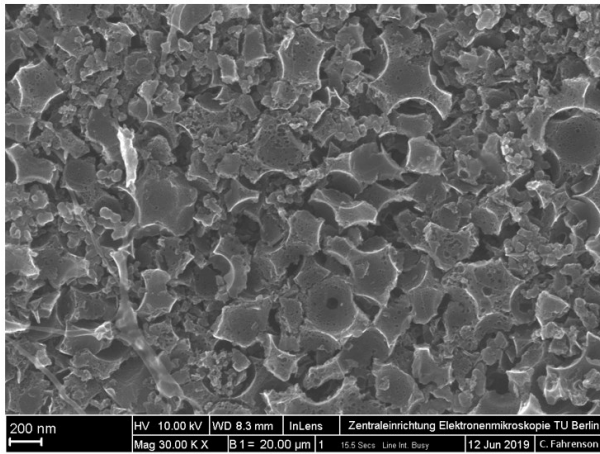


Mn_2O_3 - Katalysator



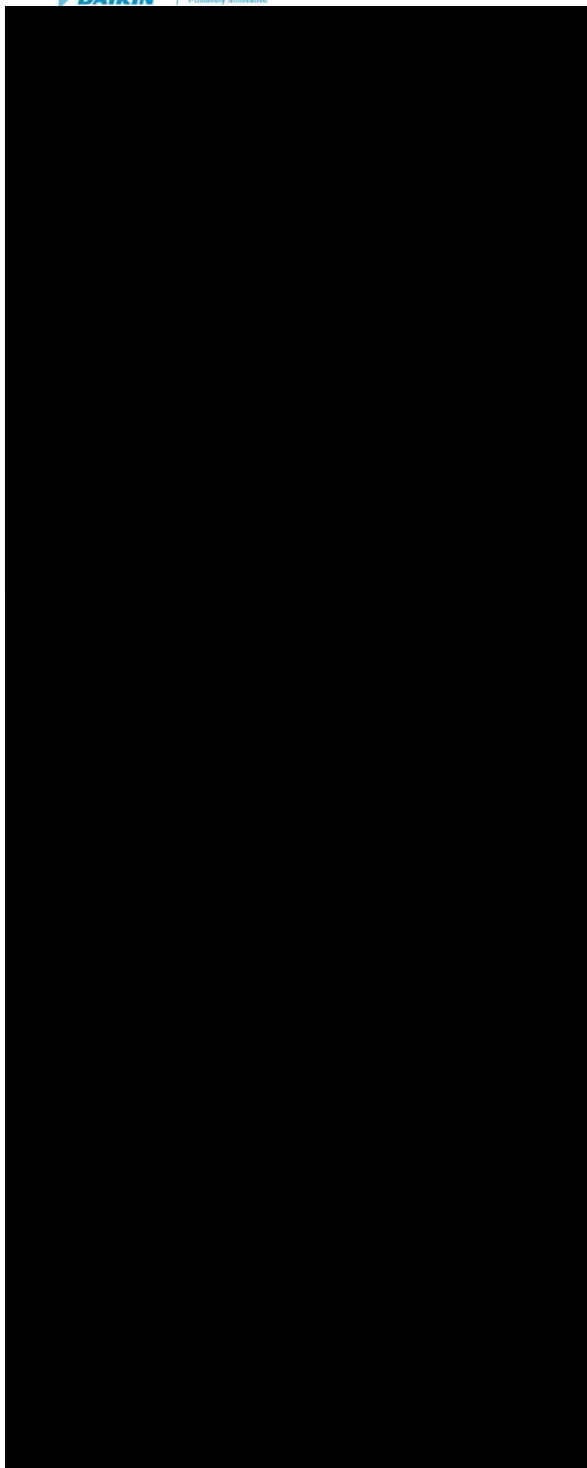
Gasdiffusionselektroden Materialstruktur (200 nm vs 40 nm)





Produktdatenblätter

 | Positively innovative





SICHERHEITSDATENBLATT

