

CHRISTIAN UHLMANN

Charakterisierung und Modellierung
der wässrigen Lithium-Luft Batterie



Christian Uhlmann

**Charakterisierung und Modellierung
der wässrigen Lithium-Luft Batterie**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie

Band 31

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

Charakterisierung und Modellierung der wässrigen Lithium-Luft Batterie

von
Christian Uhlmann

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 10. April 2017

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Prof. Dr. rer. nat. Hans-Dieter Wiemhöfer

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.
Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0671-3

DOI 10.5445/KSP/1000069566

Charakterisierung und Modellierung der wässrigen Lithium-Luft Batterie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Christian Ernst Richard Uhlmann
geb. in Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2017
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Dieter Wiemhöfer

Soli Deo Gloria

Danksagung

„Sagt in allem Dank! Denn dies ist der Wille Gottes in Christus Jesus für euch.“

1. Thessalonicher 5,18

Mein erster und höchster Dank gebührt Jesus Christus, meinem Herrn und Erlöser, der mir die Gnade geschenkt hat, mein Studium und auch diese Promotion so erfolgreich abzuschließen. Es ist so eine Freude und ein tolles Geschenk ein Kind Gottes sein zu dürfen und in so vielen großen und kleinen Dingen seine unbeschreibliche Liebe zu uns erkennen zu können.

Weiterhin gilt ein sehr großer Dank Frau Professor Ivers-Tiffée, die mir die Möglichkeit gegeben hat, an ihrem Institut in diesem spannenden Themenbereich meine Promotion zu absolvieren und viele wertvolle Erfahrungen zu sammeln. Vielen Dank für jedes Feedback, dass Sie in mir Potential gesehen, mich geprägt und geformt haben.

Auch Herrn Professor Wiemhöfer möchte ich recht herzlich danken, für die zügige Übernahme des Korreferates, das positive Feedback im Anschluss an die Prüfung, sowie alle spannenden Diskussionen, die auch im Rahmen des MEET Hi-EnD-Projektes stattfinden konnten.

In diesem Zuge sei auch allen Projektpartnern des MEET Hi-EnD-Projektes, insbesondere des WING-Zentrums IV, für die Bereitstellung von Proben, und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Finanzierung des Projektes gedankt.

Important parts of this work were developed during my two research stays at Mie University in Japan. I want to greatly thank Professor Imanishi for his generous hospitality and scientific support. As well as his (former) scientific co-workers, especially Sudo-, Kimie-, Maiko- and Nemori-san, for the rewarding time and cooperation.

Weiterhin bin ich auch Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Menesklou und besonders Herrn Dr.-Ing. André Weber zu großem Dank verpflichtet, die mit ihrem unglaublichen Wissen und der Bereitschaft bei Fragen auch zu diskutieren mir sehr viel Wissenszuwachs ermöglichten.

Außerdem möchte ich mich wirklich außerordentlich bei meinen Kollegen, vor allem innerhalb der Batterie-Gruppe, für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und die vielen bereichernden Diskussionen bedanken. Namentlich hervorzuheben sind dabei insbesondere Jörg Illig und Moses Ender, die schon als meine Betreuer der Diplomarbeit wichtige Grundlagen auf dem Weg zur fachlichen und persönlichen Reife gelegt haben, aber auch später als Kollegen wertvolle Ansprech- und Diskussionspartner waren.

Des Weiteren Michael Schönleber, der sich immer Zeit für Fragen und Diskussionen genommen hat, sowie Michael Weiss, der mit seiner gesunden Skepsis, aber auch seinem Humor und seiner Verlässlichkeit, einer meiner wichtigsten Ansprechpartner war. Und nicht zuletzt Philipp Braun, der sowohl als Masterarbeiter, aber auch später als Kollege, ein sehr wichtiger Unterstützer auf dem Weg zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit war. Die vielen Diskussionen waren definitiv keine Zeitverschwendung, sondern essentiell für die Inhalte und Ergebnisse dieser Arbeit, aber auch für mein (und dein) Verständnis!

Auch bei Stefan Ziegler und der mechanischen Werkstatt möchte ich mich an dieser Stelle bedanken, vor allem die von euch realisierte Umsetzung der Interface-Zelle war wirklich genial! Außerdem gilt mein Dank unseren Technikern, insbesondere Christian Gabi, der mir mit hilfreichen Tipps und praktischer Unterstützung bei Problemen mit Computern oder diversen Ansteuerungen stets zur Seite stand, sowie Sarah van den Hazel für die Unterstützung im Labor und rund um die Glovebox. Und nicht zuletzt Andrea Schäfer, die mit ihren organisatorischen Fähigkeiten und ihrer Hilfsbereitschaft eine zuverlässige Unterstützung bei sämtlichen Verwaltungsangelegenheiten war.

Schließlich möchte ich mich noch bei den von mir betreuten Studenten bedanken, für die angenehme Zusammenarbeit und die wertvollen Ergebnisse, die wir zusammen erarbeiten konnten.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch Jörg und André für das Feedback zur Gliederung, sowie Michael und Philipp für das fachliche und Valentin Pfister für das sprachliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Als letztes möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden, ganz besonders aber meiner liebevollen Frau Sarah („la plus merveilleuse de toutes!!!“), bedanken, die mir mit ihrer Geduld, auch in stressigen Phasen, sowie Unterstützung, sei es durch Gebet, Zuhören, aber auch durch tolle gemeinsame Aktionen, wirklich viel geholfen haben in diesem herausfordernden Ausbildungsabschnitt.

Christian Uhlmann

Karlsruhe, im April 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Allgemeine Begriffe aus der Elektrochemie	5
2.1.1	Galvanische Zelle	5
2.1.2	Definitionen	7
2.2	Die Lithium-Luft Batterie	9
2.2.1	Von Lithium-Ionen Batterien zur Lithium-Luft Batterie	9
2.2.2	Realisierungsformen	10
2.2.3	Prinzipielle Funktionsweise	15
2.2.4	Materialien	16
2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	27
2.3.1	Messprinzip und Voraussetzung	27
2.3.2	Kramers-Kronig-Test (KK)	29
2.3.3	Distribution of Relaxation Times (DRT)	30
2.3.4	Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS-Fit)	32
2.3.5	Ersatzschaltbild-Elemente (ESB-Elemente)	33
2.4	Modellierung	41
2.4.1	Lithium-Ionen Batterien	41
2.4.2	Lithium-Luft Batterien	42
3	Experimentell	45
3.1	Untersuchte Proben	45
3.1.1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Synthese	46
3.1.2	Sintern einer porösen $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ -Struktur	49
3.2	Elektrochemische Messung und Analyse	50
3.2.1	Messgeräte	50
3.2.2	Experimentalzellen	50
3.2.3	Interface-Zelle	52

4	Charakterisierung	65
4.1	Festelektrolyte	65
4.1.1	Stabilitätsuntersuchungen	65
4.1.2	Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie	70
4.2	Flüssigelektrolyte	73
4.2.1	Wässriger Flüssigelektrolyt	73
4.2.2	Organischer Flüssigelektrolyt	75
4.3	Grenzflächen	75
4.3.1	Fest/fest-Grenzflächen	76
4.3.2	Fest/flüssig-Grenzflächen	78
4.4	Zusammenfassung	92
5	Modellierung	93
5.1	Basismodell	93
5.1.1	Motivation	93
5.1.2	Aufgestelltes Modell und Validierung	94
5.1.3	Bewertung der resultierenden Impedanzspektren	98
5.2	Mikrostrukturelle Erweiterung und Parametrierung	102
5.2.1	Schichtbeiträge	102
5.2.2	Grenzflächenbeiträge	105
5.2.3	Gesamt-Impedanz	114
6	Festlegung von Designrichtlinien	115
6.1	Modellgestützte Optimierung	115
6.1.1	Mikrostrukturparameterdefinitionen	116
6.1.2	Simulation der Impedanzspektren	124
6.2	Umsetzung von Designrichtlinien	131
6.3	Simulation der Leistungsfähigkeit	134
6.3.1	Simulation der theoretischen Zellspannung	134
6.3.2	Simulation von Entladekennlinien	134
6.3.3	Auslegung von energie- und leistungsbezogenen Komponenten	136
6.3.4	Massenbeiträge der Komponenten	136
6.3.5	Simulation der spezifischen Leistung	138
6.3.6	Diskussion der praktischen Bedeutung	142
7	Zusammenfassung	145
7.1	Charakterisierung von Komponenten der wässrigen Lithium-Luft Batterie	146
7.2	Entwicklung eines homogenisierten Modells	148
7.3	Festlegung von fertigungstechnisch umsetzbaren Designrichtlinien	148

8 Anhang	151
A In dieser Arbeit verwendete kommerziell erhältliche Zellen	151
B In dieser Arbeit gezeigte Zellen	152
C In dieser Arbeit gezeigte Proben	154
D Betreute studentische Arbeiten	154
E Veröffentlichungen	155
F Tagungsbeiträge	155
Abkürzungen	157
Symbole	159
Literaturverzeichnis	161

1. Einleitung

Die immer größer werdende Vielfalt an mobilen Elektronikgeräten und das damit verbundene breit gefächerte Anforderungsprofil der verwendeten Energiespeicher, machen eine kontinuierliche Weiterentwicklung der eingesetzten Batterien unabdingbar. Entsprechend wurden in der Batterieforschung bereits erhebliche Fortschritte erzielt, seit Gaston Planté im Jahre 1859 die erste wiederaufladbare Batterie entwickelte und so den Grundstein für mobile Energiespeicher legte [Wal12, Jos06].

Obschon der damals entwickelte Blei-Akkumulator in modifizierter Form auch heute noch sehr verbreitet ist, so wurden auf der Suche nach steigender Energie- und Leistungsdichte inzwischen auch mehrere andere Zellkonzepte kommerzialisiert.

Grund hierfür ist, dass es keine universell beste Batterie gibt, sondern für jeden Anwendungszweck die jeweils geeignetste gewählt werden muss. Das Optimum ergibt sich im Wesentlichen aus der unterschiedlichen Priorisierung von Preis, Sicherheit, Zuverlässigkeit, Langlebigkeit, Energiedichte und Leistungsdichte [Han09].

Ein solches Zusammenspiel lässt sich gut an der Gegenüberstellung von mobilen und stationären Anwendungen verdeutlichen. Für stationäre Speicher, wie sie beispielsweise zur Pufferung von Lastwechseln und bei der Einspeisung sogenannter „erneuerbarer Energien“ erforderlich sind [Neu09], spielt Gewicht und somit Energiedichte nahezu keine Rolle. Einmal eingebaut müssen sie nicht mehr bewegt werden. Auf der anderen Seite muss ein Akkumulator bei einer derartigen Anwendung wiederum einen Vorteil gegenüber Alternativlösungen wie Pumpspeicherwerken aufweisen. Daher spielen Kosten, aber auch die Lebensdauer hier eine große Rolle. Bei mobilen Anwendungen wie Smartphones, oder Elektrofahrzeugen, hingegen muss für die Praxistauglichkeit vor allem eine hohe Energiedichte erfüllt sein.

Insbesondere die zuletzt genannten Elektrofahrzeuge geraten aktuell zunehmend in den Fokus, um die Feinstaubbelastung, sowie die Abgaswerte in Ballungsräumen zu senken. Gleichzeitig herrscht jedoch eine große Skepsis gegenüber Elektroautos, speziell in puncto Reichweite. Um auch in diesem Aspekt konkurrenzfähig zu werden, ist eine erhebliche Steigerung der Energiedichte vonnöten, die jedoch nicht auf der Basis der heutigen Lithium-Ionen Batterie (LiB) Technologie zu erreichen ist, da deren theoretische spezifische Energie selbst bei Verwendung von metallischem Lithium auf 1030 Whkg^{-1} begrenzt ist [Chr12].

Aus diesem Grund sind verschiedene Nachfolgekonzeppte Gegenstand aktueller Forschung. Ein besonders verheißungsvoller Kandidat ist dabei die Lithium-Luft Batterie. Diese ermöglicht, aufgrund der sehr geringen Masse von Lithium und dessen niedrigem Standardpotential, eine sehr hohe theoretische spezifische Energie von bis zu 3456 Whkg^{-1} [Zha11].

Dieser hohe Wert geht allerdings mit einigen Herausforderungen einher. Insbesondere die Lithium-Anode birgt aufgrund von Dendritbildung die Gefahr eines internen Kurzschlusses und wird daher bis heute, abgesehen von Primärzellen, nicht in kommerziellen Lithium-Ionen Batterien verbaut. Auch muss Lithium aufgrund seiner hohen Reaktivität vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden, während auf Kathodenseite Sauerstoffpermeabilität zwingend erforderlich ist und trotz unlöslicher Reaktionsprodukte aufrecht erhalten werden muss. Sind zuvor genannte Anforderungen erfüllt, gilt es schließlich noch langzeit- und zyklenstabile, sowie niederohmige Grenzflächen zu realisieren, die einen reversiblen Betrieb erlauben und je nach Anwendung eine ausreichende Leistungsfähigkeit (hohe Stromraten) garantieren.

Um diese Problemstellungen zu lösen und eine systematische Weiterentwicklung zu ermöglichen ist deshalb neben einem tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse auch die Entwicklung geeigneter Analysemöglichkeiten essentiell. Als Bewertungskriterium für die Eignung von Materialkomponenten, sowie für eine zielgerichtete Optimierung der Mikrostruktur ist überdies ein entsprechendes Modell erforderlich. Selbiges erlaubt außerdem die grundlegende Abschätzung der erreichbaren Leistungsfähigkeit und somit den Vergleich mit bereits kommerzialisierten Lösungen.

Aufgabenstellung

Ziel dieser Dissertation ist es daher, ausgewählte gegenwärtig eingesetzte Festelektrolyte, sowie deren Grenzflächen, auf Eignung für den Einsatz in der Lithium-Luft Batterie zu untersuchen (Kapitel 4.1.1). Gleichzeitig sollen die Verlustbeiträge dieser Komponenten zum Zellwiderstand impedanzspektroskopisch quantifiziert und die entsprechenden Abhängigkeiten herausgearbeitet werden (Kapitel 4.1.2 & 4.3). Grundlegend hierfür ist die Entwicklung eines geeigneten Messsetups, das eine quantitative Analyse von Grenzflächen ermöglicht (Kapitel 3.2.3), da bis dato für die wässrige Grenzfläche kein derartiger Aufbau bekannt ist. Die Kathode hingegen ist zentraler Gegenstand der einschlägigen Literatur und insbesondere aufgrund ihrer Bedeutung für die Niedertemperatur-Brennstoffzelle schon sehr detailliert analysiert. Auf weitere Kathodenuntersuchungen wird deshalb in dieser Arbeit bewusst verzichtet. Stattdessen werden die benötigten Parameter der Literatur entnommen.

Weiterhin soll basierend auf dem experimentell gewonnenen Verständnis, mit Hilfe der ermittelten Material- und Grenzflächenparameter, sowie ausgewählten Literaturwerten ein aussagekräftiges Modell entwickelt und validiert werden (Kapitel 5.1.2). Dieses soll eine zuverlässige Simulation der Vollzell-Impedanz ermöglichen und somit ein Bewertungskriterium für die Leistungsfähigkeit darstellen. Als Erweiterung zum Stand der Literatur soll dabei erstmalig die Mikrostruktur berücksichtigt, sowie deren Einfluss korrekt abgebildet werden.

Da dieser Aspekt in der Literatur zur wässrigen Lithium-Luft Batterie bisher gänzlich ausgeklammert wurde, soll eine modellbasierte Optimierung der Mikrostruktur schließlich klären, ob wichtige Benchmarks aus der Lithium-Ionen Batterietechnologie mit aktuellen Materialkomponenten erreichbar sind (Kapitel 6.1). Anschließend sollen die dazu aufgestellten Designrichtlinien, sowie die Bedeutung dieser Ergebnisse für das Konzept der Lithium-Luft Batterie diskutiert werden (Kapitel 6.3.6).

2. Grundlagen

Im nun folgenden Kapitel werden die für das Verständnis der weiteren Arbeit notwendigen Grundlagen und Definitionen erarbeitet.

Das betrifft vor allem die Grundlagen der Elektrochemie, die sinngemäß dem Buch „Moderne Akkumulatoren“ von Jossen et al. [Jos06] entnommen wurden. Dort können die hier angesprochenen Aspekte somit noch detaillierter nachvollzogen werden.

Anschließend wird auf das Konzept der Lithium-Luft Batterie eingegangen und so ein Einblick in den aktuellen Stand der Technik gegeben. Das ist erforderlich um eine Bewertungsgrundlage für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zu liefern.

Den Abschluss des Kapitels bildet schließlich die Vorstellung der verwendeten elektrochemischen Messmethodik und der Modellierungsgrundlagen wie sie in verschiedenen Standardwerken nachgelesen werden können [Mac87, Ora08]. Dabei orientiert sich das Kapitel zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie strukturell an der thematisch verwandten Arbeit von Jörg Illig [Ill14], der Inhalt gründet sich jedoch auf den bereits erwähnten Standardwerken und den im besagten Kapitel referenzierten weiteren Quellen.

2.1. Allgemeine Begriffe aus der Elektrochemie

2.1.1. Galvanische Zelle

Unter dem Begriff der galvanischen Zelle fasst man ganz allgemein die Kombination zweier Elektroden zusammen, die über einen ionischen Leiter, dem sogenannten Elektrolyt, verbunden sind. Letzterer kann dabei sowohl in flüssiger Form, z.B. als gelöste Ionen oder Salzschnmelze (z.B. ionische Flüssigkeit) bzw. als Polymer- oder Festelektrolyt vorliegen. Um einen internen Kurzschluss der Elektroden zu vermeiden, wird je nach verwendetem Elektrolyt bei Bedarf ein poröser Separator eingesetzt, der den elektronischen Kontakt verhindert.

Ist der resultierende Stromkreis geöffnet (kein Strom fließt), so misst man als Spannung die Potentialdifferenz beider Elektroden.

Das Potential ist dabei jeweils von der Temperatur, der Konzentration bzw. Aktivität und dem Standardpotential der jeweiligen Teilreaktion abhängig. Dieser Zusammenhang wird mit Hilfe der Nernst-Gleichung beschrieben:

$$E = E^o + \frac{R_g T}{zF} \ln \left\{ \frac{c_{(ox)}}{c_{(red)}} \right\} \quad (2.1)$$

E^o : Standardpotential; R_g : ideale Gaskonstante; T : absolute Temperatur in Kelvin;
 z : Anzahl der umgesetzten Elektronen pro Formeleinheit; F : Faraday-Konstante;
 $c_{(ox/red)}$: Konzentrationen der oxidierten/reduzierten Spezies gemäß Massenwirkungsgesetz;

Das Standardpotential E^o der jeweiligen Teilreaktion entspricht der Spannung, die unter Standardbedingungen (25 °C; 1 molL⁻¹; pH = 0; 1013 mbar) gegen eine Standardwasserstoffhalbzelle gemessen wird.

Diese Werte können im Allgemeinen der Literatur entnommen werden [Hay10].

Werden nun die beiden Elektroden über einen Verbraucher kurzgeschlossen, so resultiert ein Stromfluss und Elektronen fließen von der Elektrode mit niedrigerem Potential über den externen Stromkreis zu der mit höherem. Die dafür notwendigen Elektronen werden durch Oxidation an der negativen Elektrode freigesetzt und führen schließlich zur Reduktion an der positiven Elektrode. Ladungsneutralität wird dabei gewährleistet, indem ein Ausgleichsstrom via Ionen im Elektrolyt fließt.

In der Elektrochemie gilt allgemein die Konvention, dass die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, als Anode bezeichnet wird, die andere als Kathode. Dadurch ergibt sich jedoch, abhängig von der Betriebsrichtung, eine wechselnde Bezeichnung der Elektroden. Um dies zu verhindern, ist es sinnvoller die Bezeichnung positive und negative Elektrode einzuführen. Die positive Elektrode ist als die Elektrode definiert, an der im freiwilligen Betrieb ($\Delta_R G < 0$; exergonisch) die Reduktion stattfindet.

Zur Vermeidung von Verwechslungen übernimmt die Elektrotechnik diese Definition auch für die Begriffe Anode und Kathode. Die Anode entspricht somit, unabhängig von der Betriebsrichtung, der Elektrode, an der im Entladebetrieb die Oxidation stattfindet.

Da diese Benennung in der Literatur sehr weit verbreitet ist, wird auch in dieser Arbeit auf diese Bezeichnungen zurückgegriffen.

2.1.2. Definitionen

2.1.2.1. Ladezustand

Der Ladezustand (SoC; von engl. State of Charge) beschreibt prozentual den verbleibenden entnehmbaren Ladungsinhalt einer Zelle bezogen auf die entnehmbare Gesamtkapazität. In der Konsequenz beschreibt SoC100 eine komplett geladene Zelle (entsprechend dem definierten Ladeverfahren) und SoC0 den festgelegten Entladeschluss. Die Definition hängt somit von den festgelegten Zykliergrenzen ab und muss deshalb für jeden Zelltyp separat definiert werden.

2.1.2.2. C-Rate

Die C-Rate wird verwendet um den an eine Zelle angelegten Strom in Relation mit ihrer Kapazität zu setzen. Dies ist erforderlich da der Absolutstrom (in Ampere) keine Aussage darüber trifft, ob es ein großer Strom im Vergleich zur Zellkapazität ist. Die C-Rate ist deshalb wie folgt definiert:

Ein Strom von x C überträgt innerhalb einer Stunde das x -fache der Zellkapazität an Ladung.

2.1.2.3. Open Circuit Voltage

Ein weiterer häufig verwendeter Begriff in der Elektrochemie ist die OCV (von engl. Open Circuit Voltage; Ruhespannung). Diese beschreibt die Spannung, die in Abwesenheit eines externen Stromflusses, also im unbelasteten Zustand, zu messen ist.

In Abhängigkeit der seit der letzten Belastung vergangenen Zeit, misst man die verbleibenden Anteile der abklingenden Überspannungen [Win04, Uhl15], gemäß deren Größe und Zeitkonstante.

Wartet man ausreichend lange, so entspricht die zu messende OCV näherungsweise der Spannung des elektrochemischen Gleichgewichts (sofern interne Nebenreaktionen vernachlässigt werden können). Trägt man diese jeweils in Abhängigkeit des vorliegenden SoC's auf, so ergibt sich die sogenannte OCV-Kennlinie.

Da diese Herangehensweise für eine vollständige Kennlinienbestimmung jedoch mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist, wird die Kennlinie in der Praxis häufig mit Hilfe sehr kleiner Ströme (z.B. C/40) im belasteten Fall ermittelt. Das ist möglich, weil die resultierende Überspannung in diesem Fall nahezu vernachlässigbar ist. Nichtsdestotrotz muss hier korrekterweise von einer *quasi*-OCV gesprochen werden.

2.1.2.4. Energie und Leistung

Die enthaltene Energie sowie die Leistungsfähigkeit einer Zelle pro Volumen oder Masse sind wichtige Kenndaten. Dabei versteht man unter der Energie-/Leistungsdichte den entsprechenden Wert bezogen auf das Gesamtvolumen der Zelle, während die spezifische Energie/Leistung bezogen auf deren Masse ist.

Für die Berechnung der theoretischen spezifischen Energie wird dabei nur die Molmasse des Aktivmaterials berücksichtigt. Sie errechnet sich deshalb aus der freien Reaktionsenthalpie wie folgt:

$$W_{th,m} = -\frac{\Delta_R G}{M} \quad (2.2)$$

In der Praxis besteht eine Zelle jedoch neben dem Aktivmaterial aus weiteren Komponenten, weshalb die praktische Energiedichte in der Regel deutlich niedriger ist. Die praktische spezifische Energie ergibt sich somit aus der folgenden Formel:

$$W_{pr,m} = \int \frac{U I dt}{m_{Zelle}} \quad (2.3)$$

Ausgehend hiervon kann auch die spezifische Leistung berechnet werden, indem die praktische spezifische Energie noch durch die Entladedauer geteilt wird:

$$P_{pr,m} = \int \frac{U I dt}{m_{Zelle} t_{Entl}} \quad (2.4)$$

Wie in Gleichung 2.3 erkenntlich, kann die spezifische Energie entweder durch eine Steigerung der spezifischen Kapazität ($C_{spez} = \int \frac{I dt}{m_{Zelle}}$), oder eine Zunahme der Zellspannung U erhöht werden. Diese Erkenntnis ist somit grundlegend für die Suche nach Batteriesystemen mit gesteigerter Energiedichte.

2.2. Die Lithium-Luft Batterie

2.2.1. Von Lithium-Ionen Batterien zur Lithium-Luft Batterie

Um die spezifische Energie von Speichern insbesondere mobiler Anwendungen weiter zu steigern, wird aktuell intensiv daran geforscht, die gegenwärtig eingesetzten Anodenmaterialien – in der Regel Graphit – durch metallisches Lithium zu ersetzen. Auf diese Weise könnte zum einen die maximal mögliche spezifische Kapazität erreicht werden, da das Aktivmaterial ausschließlich aus der aktiven Spezies besteht. Zum anderen besitzt Lithium das niedrigste Standardpotential, weshalb stets die maximal mögliche Zellspannung der verwendeten Kathode resultiert (Abbildung 2.1).

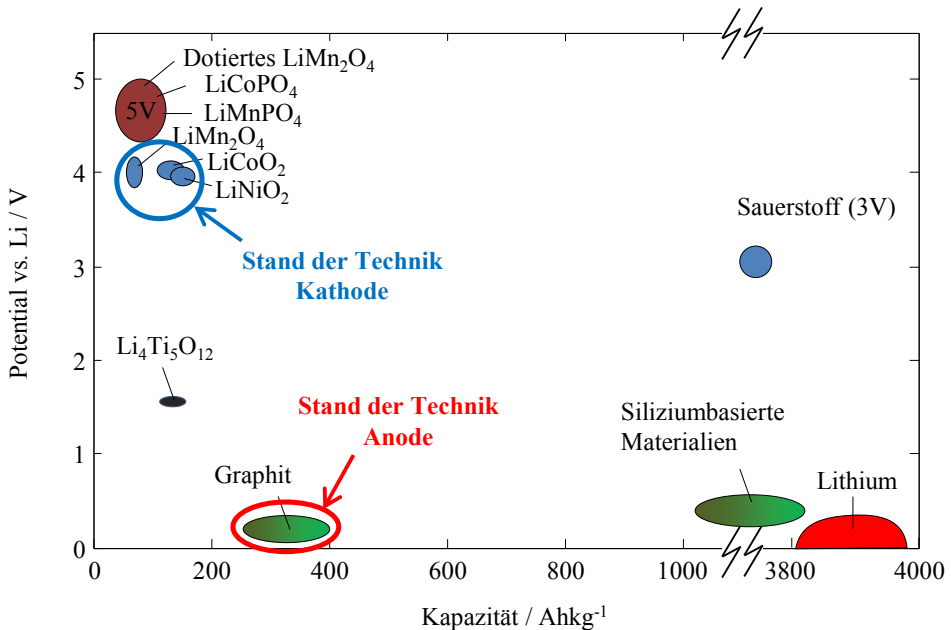


Abbildung 2.1: Potentiellage und Kapazität verschiedener gängiger Anoden- und Kathodenmaterialien im Lithium-Ionen Batteriebereich (nach [Tar01] und [Jos13] (Farbe und Beschriftung angepasst und auf ausgewählte Materialien reduziert)). Je höher das Potential einer Kathode und je niedriger das Potential der Anode liegt, desto höher ist die resultierende Zellspannung. Mit zunehmender Zellspannung und spezifischer Kapazität nimmt die spezifische Energie des Systems zu.

Grund warum Lithium jedoch bisher nicht in kommerziellen Sekundärzellen eingesetzt wird, ist vor allem das resultierende Sicherheitsrisiko aufgrund von Dendriten [Tar01]. Diese feinen, sich auf der Oberfläche von metallischem Lithium bildenden Verästelungen resultieren aus inhomogener Abtragung und Abscheidung des Lithiums im Laufe des Zyklierens (Abbildung 2.2). Dies kann sogar dazu führen, dass mit der Zeit der Separator durchdrungen wird und ein interner Kurzschluss resultiert.



Abbildung 2.2: Dendritwachstum (schematisch): Durch wiederholtes inhomogenes Abtragen und Abscheiden von Lithium im Laufe des Zyklierens bildet sich eine feine Verästelung, die auch durch den Separator hindurchwachsen kann und so zum internen Kurzschluss führt. Grafik nach [IT12] (Farbe und Schriftart angepasst).

Als mögliche Lösung hierfür gilt die Verwendung eines mechanisch und chemisch stabilen Festelektrolyts, da dieser das Dendritwachstum zur Kathode unterbinden soll [Var16].

Um auch auf Kathodenseite eine Steigerung der spezifischen Energie erzielen zu können, soll außerdem Sauerstoff aus der Luft als Reaktionspartner dienen und auf diese Weise der stöchiometrische Einsatz von Übergangsmetalloxiden überflüssig gemacht werden. Dies hat neben der Gewichtseinsparung noch den positiven Nebeneffekt einer Kostensenkung [Bru11], da die im Wesentlichen eingesetzten Übergangsmetalle Kobalt und Nickel sehr teuer sind.

Eine schematische Abfolge dieser Anpassungsschritte ist in Abbildung 2.3 aufgeführt.

2.2.2. Realisierungsformen

Der grundlegende Aufbau einer Lithium-Luft Batterie ist verhältnismäßig simpel und besteht aus der Kombination einer Lithium-Anode mit einer Kathode, an der die Reaktion mit Sauerstoff stattfindet. Die tatsächliche Umsetzung kann jedoch auf sehr unterschiedliche Art und Weise erfolgen, wobei die verschiedenen Typen im Wesentlichen drei Realisierungsformen zuzuordnen sind (Abbildung 2.4).

Die Einordnung erfolgt dabei gemäß dem eingesetzten Elektrolyten, da dieser für die stattfindende Zellreaktion an der Kathode entscheidend ist und somit Einfluss auf Zellspannung und weitere Aspekte besitzt.

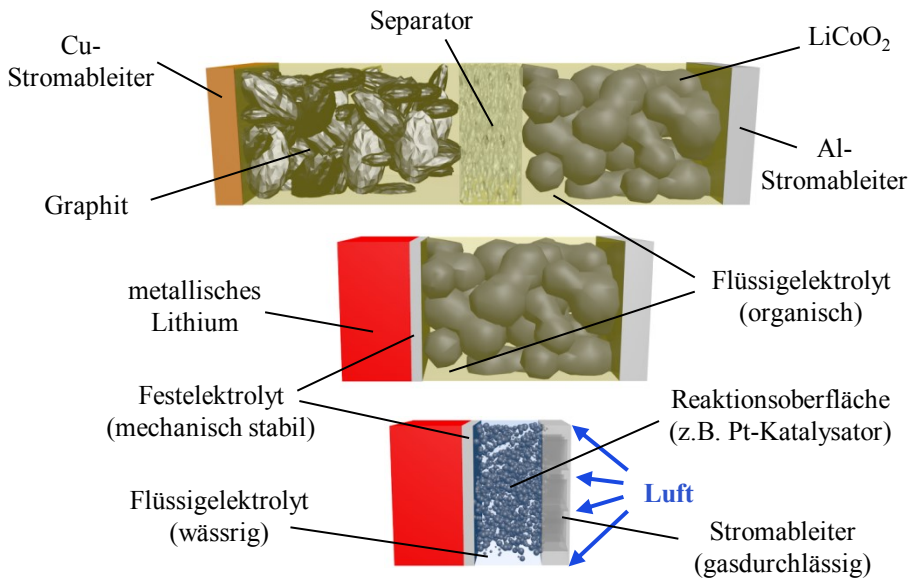


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der schrittweisen Anpassung von Lithium-Ionen Batterien zur wässrigen Lithium-Luft Batterie: (Oben) Ausschnitt einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie mit organischem Flüssigelektrolyt. (Mitte) Der Einsatz von metallischem Lithium als Anode steigert die spezifische Energie, es muss allerdings um Dendritbildung zu vermeiden, neben dem organischen Flüssigelektrolyt, ein Festelektrolyt eingesetzt werden. (Unten) Um auch kathodenseitig eine Steigerung der spezifischen Energie zu erreichen besteht diese aus einem geeigneten Katalysator an dem Sauerstoff aus der Umgebung reduziert wird (hier ist die wässrige Lithium-Luft Batterie gezeigt).

Die resultierenden Charakteristiken, sowie verschiedene Vor- und Nachteile, werden für die drei Realisierungsformen in den nächsten Abschnitten kurz vorgestellt und diskutiert.

2.2.2.1. Aprotische Lithium-Luft Batterie

Das bei weitem am häufigsten untersuchte Konzept der Lithium-Luft Batterie ist das *aprotische* (Abbildung 2.4a). Wie der Name bereits andeutet, wird hier auf einen aprotischen Flüssigelektrolyt zurückgegriffen, ein Lösungsmittel ohne Brønsted-Säurefunktion (ohne Lewis-sauren Wasserstoff). In der Regel handelt es sich hierbei um organische Verbindungen, da der dort vorliegende Wasserstoff aufgrund der sehr geringen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, nicht als Lewis-Säure fungiert.

Anschaulich bedeutet dies, dass keine „frei“ verfügbaren Protonen (H^+) vorhanden sind und somit keine Oxidation der Anode (z.B. metallisches Lithium) unter gleichzeitiger Wasserstoffgasbildung erfolgen kann. Da dies auch in Lithium-Ionen Batterien von Bedeutung ist, fallen die dort vorliegenden Elektrolyte ebenso in die Kategorie *aprotisch*. Obschon der Tatsache, dass es auch protische, organische Verbindungen gibt, wird in Ermangelung deren Bedeutung für Lithium-Ionen Batterien, bzw. die vorliegende Arbeit, der Begriff *organischer* Elektrolyt in dieser Dissertation synonym für *aprotischen* Elektrolyt verwendet.

Die wesentlichen, aktuell für das aprotische Konzept eingesetzten Lösungsmittel sind dabei Acetonitril (ACN), Polyether, Dimethylacetamid (DMA) und Dimethylsulfoxid (DMSO) (vgl. Tabelle 2.1, [Aur16]).

Die folgende Zellreaktion resultiert:



Gemäß dieser Gleichung besitzt die aprotische Lithium-Luft Batterie mit etwa 3458 Whkg^{-1} [Ima14], die höchste theoretische spezifische Energie sämtlicher Realisierungsformen.

Auch die Umsetzung dieses Konzepts ist verhältnismäßig einfach, befinden sich doch Anode (Lithium) und Kathode im selben Flüssigelektrolyt.

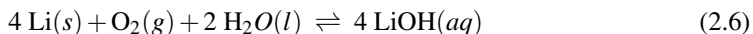
Gerade dieser simple Aufbau birgt jedoch viele Herausforderungen. Grund ist, dass auf diese Weise Sauerstoff (O_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O) oder andere Bestandteile der Luft verhältnismäßig einfach vom Kathodenraum zum Lithium gelangen und dort eine direkte Reaktion eingehen können [Arm08].

Darüber hinaus ist das sich bildende Reaktionsprodukt Lithiumperoxid (Li_2O_2) unlöslich im verwendeten aprotischen Elektrolyt und neigt daher zum Blockieren des Katalysators und Verstopfen der Poren durch die der Sauerstoff transportiert wird [Kow07].

Zuletzt ist noch zu erwähnen, dass sämtliche bisherige Elektrolyte und Kathodenmaterialien (vgl. Tabelle 2.1) dieses Typs anfällig für eine Zersetzung während des Ladens sind, was ein kontinuierliches Zyklieren unmöglich macht [Fre11, Ima12, Ott13].

2.2.2.2. Wässrige Lithium-Luft Batterie

Die *wässrige* Lithium-Luft Batterie (beschrieben durch Gleichung 2.6 bzw. 2.7) bietet hingegen eine höhere theoretische Zellspannung von etwa 3,0-4,3 V (abhängig vom SoC) [Ima14] (Abbildung 2.4b):



Bzw. nach Erreichen des Löslichkeitsprodukts:



Außerdem ist das sich bildende Reaktionsprodukt Lithiumhydroxid (LiOH) löslich im wässrigen Elektrolyt und die Lade- und Entladereaktion findet reversibel statt, ohne ungewollte Zersetzung des verwendeten Elektrolyts. Der zur Trennung von Anoden und Kathodenraum notwendige Festelektrolyt [Ima08, Vis10, Sun14] verhindert den Kontakt von Lithium und Wasser. Dies unterbindet gleichzeitig die Reaktion von metallischem Lithium mit Komponenten aus der Luft (z.B. CO₂). Ein weiterer Vorteil ist der ungiftige, nicht-brennbare Flüssigelektrolyt (wässrige Lösung von LiOH) der sich an der offenen Kathode befindet. Insofern resultieren ähnliche Bedingungen wie in der *proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC).

In der Literatur wird das wässrige Konzept auch teilweise weiter aufgegliedert in wässrige und Hybrid-Lithium-Luft Batterie [Gir10]. Der Unterschied besteht darin, ob es auf Anodenseite ein direktes Lithium/Festelektrolyt-Interface gibt und somit kein weiterer Flüssigelektrolyt neben dem wässrigen vorhanden ist (wässrige), oder ob ein aprotischer Elektrolyt als Zwischenschicht zugesetzt wird (hybrid) (Abbildung 2.4b & d).

Da aus dieser Anpassung keine Änderung der stattfindenden Zellreaktion resultiert, diese ist durch die Kathode und den dort vorliegenden Elektrolyt definiert (siehe Gleichung 2.6 & 2.7), wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff *wässrige* Lithium-Luft Batterie allgemein verwendet. Einzig wenn es explizit auf die Unterscheidung ankommt, wird der Begriff *Hybrid-Lithium-Luft* Batterie angewandt.

Aufgrund der Vielzahl an Vorteilen der wässrigen Realisierungsform beschränkt sich diese Arbeit außerdem im Weiteren auf dieses Konzept, welches durch die oben aufgeführten Reaktionsgleichungen definiert ist (Gleichung 2.6 & 2.7).

Der Vollständigkeit halber soll dennoch eine kurze Beschreibung der letzten in der Literatur behandelten Realisierungsform gegeben werden.

2.2.2.3. Solid-state Lithium-Luft Batterie

Die *solid-state* Lithium-Luft Batterie besteht abgesehen von der beteiligten Luft ausschließlich aus festen Komponenten (Abbildung 2.4c).

Der Vorteil einer solchen Umsetzung ist das deutlich gesteigerte Sicherheitsverhalten und erneut die höchste theoretische spezifische Energie (vgl. Tabelle 2.1), da ebenso die in Gleichung 2.5 gezeigte Reaktion stattfindet.

Im Gegensatz zur aprotischen Umsetzung besitzt diese Form jedoch mit dem eingesetzten Festelektrolyt eine physische Barriere, welche Lithium vor direktem Kontakt mit Bestandteilen der Luft (z.B. O₂, CO₂, H₂O, N₂...) schützt. Überdies ist durch den Einsatz geeigneter Festelektrolyte zukünftig mit Stabilität in einem größeren Potentialfenster zu rechnen, sodass ein zersetzungsfreies Zyklieren möglich wird.

Die Schwierigkeiten dieses Zelltyps liegen zum einen im Fehlen eines über den gesamten Potentialbereich (zwischen metallischem Lithium und Lithiumperoxid) stabilen Festelektrolyts, der gleichzeitig gegenüber Umgebungsluft beständig ist. Zum anderen bildet die Realisierung niederohmiger und gleichzeitig stabiler fest/fest-Grenzflächen eine nicht zu vernachlässigende Herausforderung, die es zu lösen gilt. Neben diesen für das solid-state Konzept einzigartigen Schwierigkeiten sorgt die bereits vom aprotischen Typ her bekannte, aber noch nicht gelöste Problematik des Porenverstopfens und Blockierens des Katalysators durch das gebildete Li₂O₂ dafür, dass noch erheblich Entwicklungszeit notwendig sein wird, bis solid-state Lithium-Luft Batterien für die Praxis relevant sein werden. Da jedoch viele der adressierten Schwierigkeiten bereits durch Forschungsaktivitäten aus anderen Bereichen abgedeckt werden (der benötigte Festelektrolyt und die Grenzflächen durch Forschung an der All-solid-state Batterie; das Porenverstopfen und die Katalysatoraktivität durch das aprotische Konzept), ist davon auszugehen, dass diese Realisierungsform langfristig durchaus Bedeutung erlangen wird.

Tabelle 2.1: Übersicht verschiedener Realisierungsformen der Lithium-Luft Batterie

Typ	Elektrolyt	Kat.	$W_{th,m}$	U_{Zelle}	Literatur
Aprotisch	LM: ACN, Polyether, DMSO, DMA Leitsalz: LiTf, LiTfsi	TiC Au	3,46 kWhkg ⁻¹	2,96 V	[Aur16] [Chr12]
Wässrig	Festel.: LLZO, LLTO, LTAP aprot.: PEO, PC, EC, DMC, DEC wässr.: H ₂ O	Pt/C IrO ₂ TiN NiCo ₂ O ₄	2,20 kWhkg ⁻¹	3,45 V	[Man15b] [Chr12]
Solid-state	LAGP, PEO LATP	Pt, CNTs, Graphen/ Graphit	3,46 kWhkg ⁻¹	2,96 V	[Suz16] [Li13] [Kum10]

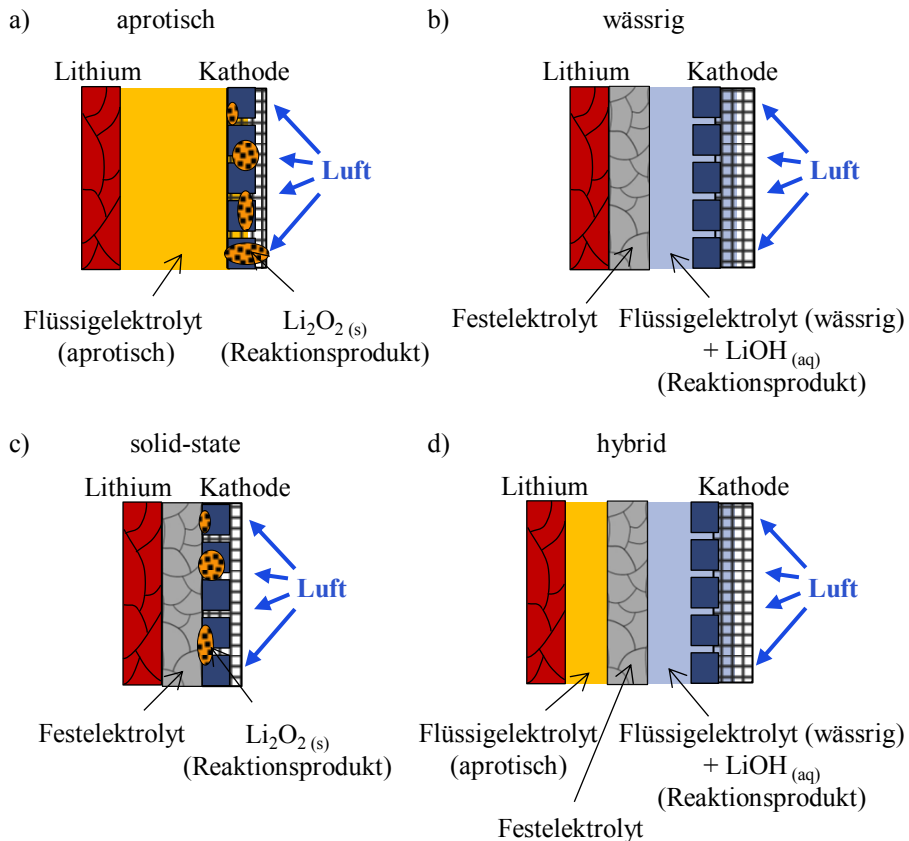


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der möglichen Realisierungsformen einer Lithium-Luft Batterie (nach [Gir10]). Sämtliche Umsetzungsformen lassen sich im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen. Dabei erfolgt die Zuordnung gemäß dem eingesetzten Elektrolyt und der daraus resultierenden Zellreaktion in aprotische (a), wässrige (b) und solid-state (c) Lithium-Luft Batterie. Ein Sonderfall ist die Hybrid-Lithium-Luft Batterie (d), hier findet eine äquivalente Zellreaktion wie in der wässrigen Form statt, lediglich die Umsetzung der anodischen Grenzflächen unterscheiden sich, weshalb diese Form in der Literatur häufig dem wässrigen Konzept zugeordnet wird. Auch in dieser Arbeit bezeichnet wässrige Lithium-Luft Batterie den Allgemeinfall, es wird lediglich wenn eine exakte Unterscheidung notwendig ist auf den Begriff Hybrid-Lithium-Luft Batterie zurückgegriffen.

2.2.3. Prinzipielle Funktionsweise

Das Zyklieren der Hybrid-Lithium-Luft Batterie resultiert in verschiedenen Grenzflächen- und Transportprozessen, die allesamt verlustbehaftet sind und somit zu Überspannungen führen, was in der weiteren Arbeit (insbesondere in Kapitel 4) noch genauer beleuchtet wird.

Die ablaufenden Prozesse sollen jedoch schon hier kurz am Beispiel des Entladevorgangs erläutert werden (die entsprechenden Schritte sind in Abbildung 2.5 schematisch eingezeichnet).

Dabei ist zu beachten, dass insbesondere die Prozesse an Anode und Kathode parallel erfolgen und nicht seriell wie in der dargestellten Auflistung:

1. Ausbau eines Lithium-Ions aus der metallischen Elektrode: Ladungstransfer und anschließende Solvataion des Lithium-Ions im organischen Flüssigelektrolyt.
2. Transport des freiwerdenden Elektrons von der Grenzfläche zum Stromableiter.
3. Transport des solvatisierten Li^+ -Ions im organischen Elektrolyt zur entsprechenden Festelektrolyt-Grenzfläche.
4. Einbau des Li^+ -Ions in den Festelektrolyt unter Desolvataion (Interface-Prozess I).
5. Transport des Li^+ -Ions im Festelektrolyt zur wässrigen Grenzfläche.
6. Ausbau des Li^+ -Ions und Solvataion an der wässrigen Grenzfläche (Interface-Prozess II).
7. An der Anode frei gewordene Elektronen fließen zeitgleich über den äußeren Stromkreis zur Kathode.
8. Diffusion von Sauerstoff zur Reaktionsoberfläche.
9. Reduktion von Sauerstoff bei gleichzeitiger Dissoziaion an der Oberfläche der Kathode mit den Elektronen.
10. Reaktion von Wasser des Elektrolyts mit adsorbiertem, reduziertem Sauerstoff unter Bildung von Hydroxid-Ionen (OH^-).
11. Gewährleistung von Ladungsneutralität im wässrigen Elektrolyt durch Bildung loser, gelöster Ionen-Paare (Li^+ - und OH^- -Transport im wässrigen Elektrolyt).

2.2.4. Materialien

2.2.4.1. Festelektrolyte

Festelektrolyte sind aktuell Gegenstand intensiver Forschung, da man sich hiervon neben einer deutlichen Energiedichtensteigerung (dünner prozessierbar, größeres Stabilitätsfenster) und höherer Leistungsfähigkeit (keine Verarmung der transportierenden Ladungsträger) vor allem ein besseres Sicherheitsverhalten als bei leichtentzündlichen organischen Flüssigelektrolyten erhofft.

Voraussetzung für die Einsatzfähigkeit ist dabei eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit, bei gleichzeitig elektronisch isolierendem Verhalten und einer Stabilität gegenüber den eingesetzten Elektroden.

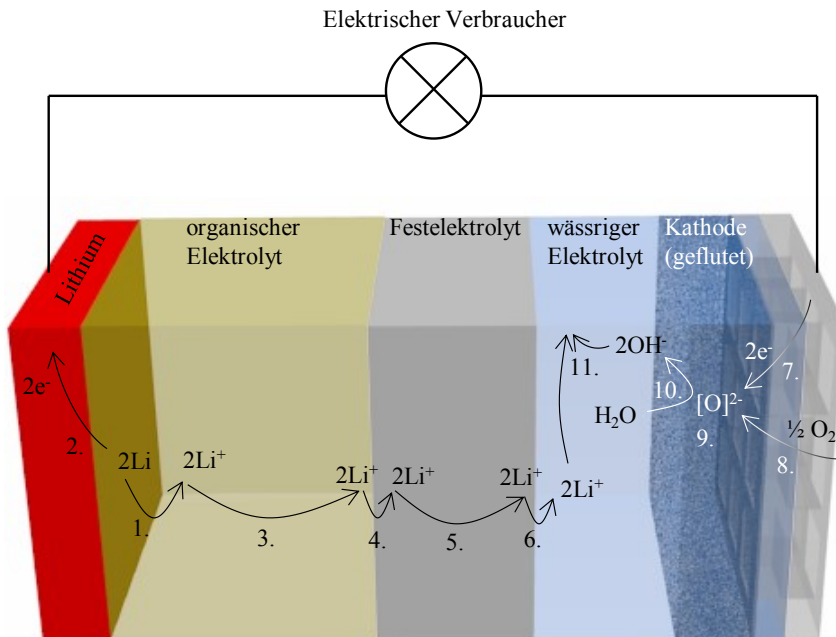


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer Hybrid-Lithium-Luft Batterie. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die stattfindenden Prozesse während des Entladevorgangs an. Die verwendete Nummerierung stellt dabei keine Auflistung der Reihenfolge dar, sondern dient lediglich der Zuordnung der im Text beschriebenen Reaktionsschritte.

Die hierzu untersuchten anorganischen Festelektrolyte werden im Wesentlichen in *oxidisch* und *sulfidisch* gegliedert.

Sulfide (wie z.B. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) zeichnen sich dabei zwar durch hervorragende Leitfähigkeiten, teilweise sogar besser als Flüssigelektrolyte (z.B. $1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/PC), aus [Kam11, Sei14] (Abbildung 2.6), bieten allerdings keine Stabilität gegenüber Feuchtigkeit oder Luft.

Konsequenterweise kommen sie deshalb nicht als Li^+ -leitfähige Barriere zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum der hier untersuchten wässrigen Lithium-Luft Batterie in Betracht. Für diese zwingend erforderliche Separation muss deshalb auf die Klasse der oxidischen Festelektrolyte zurückgegriffen werden, wobei der gewählte Festelektrolyt neben einer ausreichend hohen ionischen Leitfähigkeit im Idealfall Stabilität sowohl gegenüber Lithiummetall, als auch wässrige Elektrolyte aufweisen sollte. Entsprechend wurden zwei vielversprechende Kandidaten aus der Literatur gewählt, die in dieser Arbeit eingehender untersucht werden.

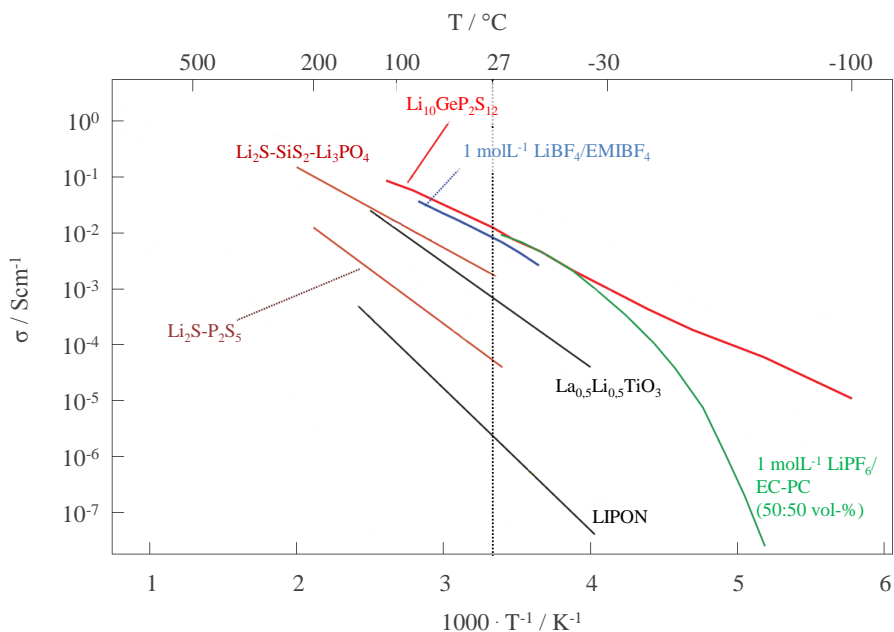


Abbildung 2.6: Arrheniusplot verschiedener oxidischer und sulfidischer Festelektrolyte, sowie Flüssigelektrolyte (nach [Kam11]) (Beschriftung angepasst und auf ausgewählte Festelektrolyte reduziert). Flüssigelektrolyte sind mit blau/grün, Sulfide mit rot/braun und Oxide mit schwarz/grau gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass auf Basis sulfidischer Festelektrolyte bereits konkurrenzfähige Leitfähigkeiten zu organischen Flüssigelektrolyten erreicht werden.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)

Den ersten Kandidat stellt Lithiumlanthanzirkonat (LLZO; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$). Dieses Material wurde erstmals 2007 von der Weppner-Gruppe publiziert [Mur07] und ist vor allem aufgrund seiner Stabilität gegenüber metallischem Lithium und seiner verhältnismäßig hohen ionischen Leitfähigkeit ($\sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) verheißungsvoll.

Unterschiedlich sind jedoch die in der Literatur getroffenen Aussagen zu seiner Stabilität gegenüber Wasser. Während Murugan et al. dieses Material in ihrer Veröffentlichung als wasserstabil bezeichnen, konnten Jin et al. [Jin13] inzwischen dessen Instabilität nachweisen. Bei Kontakt zu Feuchtigkeit resultiert ein H^+/Li^+ -Austausch, der die Struktur destabilisiert und zur Bildung von LiOH , $\text{La}(\text{OH})_3$ und ZrO_2 führt. Da die Zersetzung in erster Linie an den Korngrenzen stattfindet, konnte der Mechanismus durch den Nachweis des gebildeten $\text{La}(\text{OH})_3$ an diesen Stellen erfolgen.

Weitgehend unstrittig in der Literatur hingegen ist die Kristallstruktur, die als granatähnlich (Granat: $X_3Y_2Z_3O_{12}$ [Nov71]) beschrieben wird und sowohl in tetragonaler als auch in kubischer Form (vgl. Abbildung 2.7) vorliegen kann [Mat14]. Aufgrund seiner deutlich höheren Li^+ -Leitfähigkeit von etwa $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (kubisch) [Mur07] bei 25 °C, gegenüber der von tetragonalem LLZO ($4,16 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ [Awa09]) wird dabei die kubische Form favorisiert.

Eine Stabilisierung von kubischem LLZO auch bei niedrigen Temperaturen kann der Literatur zufolge beispielsweise über eine Dotierung von Al^{3+} geschehen [Mat14]. Grund ist, dass Al^{3+} den Li^+ -Platz einnimmt und so zu kürzeren Gitterabständen führt, was die kubische Phase begünstigt [Kum11]. Die daraus resultierende Abnahme der Li^+ -Konzentration wird durch die bessere Li^+ -Leitfähigkeit mehr als aufgewogen.

Weitere verbreitete Dotier-Ionen sind Ta^{5+} und Nb^{5+} , die zur Verbesserung der Leitfähigkeit und der Stabilitätseigenschaften des Gitters eingesetzt werden [Ish13, Ish14]. Die Zunahme der Leitfähigkeit kann dabei zum einen auf den Einfluss auf die Gitterkonstante, sowie die Steuerung des Verhältnisses von Leerstellen zu Ladungsträgern zurückgeführt werden [Li12b]. Dies hat neben der Stabilisierung der kubischen Struktur auch Einfluss auf die Besetzung der verschiedenen Lithium-Gitterplätze [Log12]. In kubischem LLZO kann man drei verschiedene Lithium-Gitterplätze unterscheiden. Diese sind der tetraedrisch koordinierte 24d-Platz und die oktaedrisch koordinierten Plätze 48g und 96h. Wobei 96h-Plätze durch Verzerrung von 48g-Plätzen entstehen, wenn nur einer der beiden benachbarten, flächenverknüpften Tetraederplätze (24d) mit Li^+ besetzt ist [Li12a]. Da nun die 24d-Plätze isoliert voneinander vorliegen und lediglich die oktaedrisch koordinierten Plätze direkt miteinander (vier benachbarte Oktaeder) kantenverknüpft und mit tetraedrischen Plätzen (jeweils zwei) flächenverknüpft sind, müssen für eine gute Li^+ -Leitfähigkeit ausreichend Ladungsträger (Li^+), aber vor allem Leerstellen auf den oktaedrischen Plätzen vorliegen [Log12].

Die höchsten bisher veröffentlichten Leitfähigkeiten bei 25 °C zu dotiertem LLZO betragen $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (Nb^{5+}) [Oht11] bzw. $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ (Ta^{5+}) [Li12b].

Auch wenn auf diese Weise bereits eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem klassischen LLZO erzielt wurde, so sind diese Werte dennoch mehr als eine Größenordnung geringer als die gängiger Flüssigelektrolyte. Zum Vergleich besitzt 1 molL⁻¹ LiPF_6 in EC/DMC beispielsweise bei 25 °C eine Leitfähigkeit von etwa $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [Dah11].

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)

Lithiumlanthantitanat (LLTO; $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$) leitet sich vom Perowskit (ABX_3) ab, wobei ausgehend vom Lanthantitanat auf den teilweise belegten A-Plätzen La^{3+} -Ionen durch 3 Li^+ -Ionen ersetzt werden. Auf diese Weise resultiert eine Li^+ -Leitfähigkeit, solange ausreichend Leerstellen vorhanden sind. Die Konzentration an Leerstellen ergibt sich dabei aus dem Verhältnis der Konzentration von La^{3+} zu Li^+ . Je mehr höherwertige Ionen (La^{3+}) auf dem A-Platz vorhanden sind, desto höher ist die Leerstellenkonzentration.

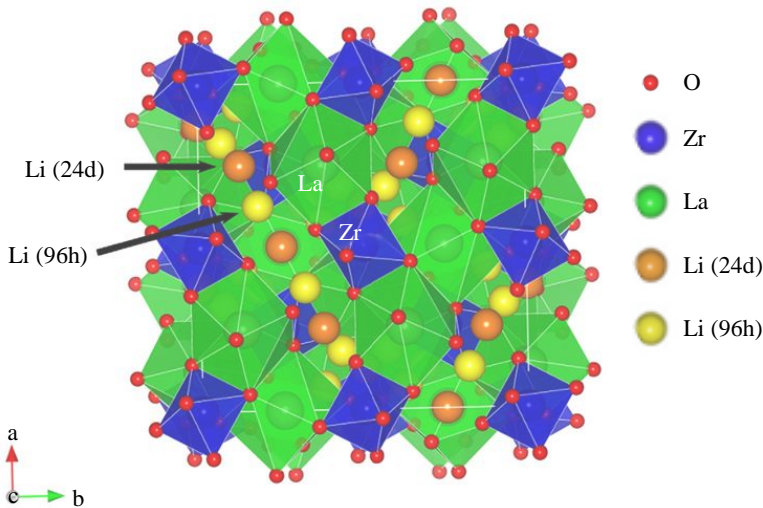


Abbildung 2.7: Gitterstruktur eines kubischen granatähnlichen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Wie bei LLTO (siehe Abbildung 2.8) ist auch hier für die Li^+ -Leitfähigkeit ein Hopping zwischen verschiedenen Gitterplätzen notwendig. Dabei ist zu beachten, dass die verschiedenen Gitterplätze eine unterschiedliche Rolle spielen. Während die 24d-Gitterplätze (tetraedrisch koordiniert) im wesentlichen isoliert voneinander vorliegen, so ist die Leitfähigkeit nur unter Einbeziehung der 96h-Gitterplätzen (oktaedrisch koordiniert) möglich. Grund hierfür ist, dass diese jeweils mit vier weiteren oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen kantenverknüpft und mit zwei Tetraederplätzen flächenverknüpft sind [Log12]. Für eine Beteiligung dieser Gitterplätze, bei denen es sich eigentlich um verzerrte 48g-Gitterplätze handelt [Li12a], müssen nun ausreichende Leerstellen auf diesen Gitterplätzen vorhanden sein. Das Besetzungsverhältnis, das unter anderem durch Dotierung eingestellt wird, ist somit entscheidend für die hohe ionische Leitfähigkeit der kubischen Granate [Log12]. Grafik nach [Log12] (Schriftart angepasst und Farben mattiert).

Der Transport für die Li^+ -Leitfähigkeit erfolgt über ebendiese. Dabei springt ein Li^+ -Ion von einem A-Platz auf einen benachbarten, freien A-Platz (Leerstelle). Dies erfolgt über eine Stirnfläche der Einheitszelle (vgl. Abbildung 2.8) in ein benachbartes Würfelzentrum [Hug09].

Über diesen Mechanismus können je nach Dotierung bis zu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ bei Raumtemperatur erreicht werden [Hug09]. Nachteil ist jedoch die fehlende Stabilität von LLTO gegenüber metallischem Lithium. Bei direktem Kontakt kommt es zu einer Reduktion der vierwertigen Titan-Ionen und eine elektronische Leitfähigkeit, ebenfalls via Hopping, über Titan-Ionen verschiedener Valenz resultiert [Kna09]. Diese Degradation ist auch optisch sichtbar, da es in diesem Fall zu einer Dunkelblaufärbung des eigentlich weißen LLTOs kommt [Bir97].

Trotz dieser fehlenden Stabilität gegenüber Lithium ist LLTO ein sehr vielversprechender Kandidat, nicht zuletzt, weil er eine Stabilität im Wässrigen aufweist [Wol08].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das verwendete LLTO über Toho Titanium Co., Ltd., bezogen [Ina13]. Dies ist insbesondere von großem Interesse, da auf diese Weise eine hervorragende Reproduzierbarkeit auch bei hoher Stückzahl resultiert.

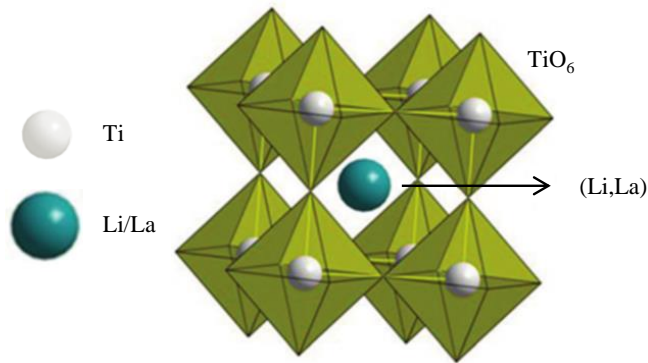


Abbildung 2.8: Schematische Zeichnung des Perowskits $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (nach [Tha14] (Schriftart angepasst, Legende ergänzt)). Zur Li^+ -Leitfähigkeit muss Li^+ über freie A-Plätze wandern. Für den dafür notwendigen Platzwechsel muss ein Hopping ins benachbarte Würfelzentrum zwischen vier Sauerstoffionen (Verknüpfungsstellen der Oktaeder) hindurch erfolgen [Hug09].

2.2.4.2. Flüssigelektrolyte

Wässrige Elektrolyte

Entgegen der Elektrolytfunktion in klassischen Lithium-Ionen Batterien ist der wässrige Elektrolyt in der Lithium-Luft Batterie neben dem Transportmedium der Ionen auch gleichzeitig das Aktivmaterial der Kathode. Die Kapazität der Zelle wird somit über die Speicherkapazität des Elektrolyts und die Lithiummenge an der Anode begrenzt. Die Kathodenoberfläche dient hingegen nur als Reaktionsfläche und für den elektronischen Transport. Sie hat somit zwar Einfluss auf die Leistungsfähigkeit, nicht jedoch auf den Energieinhalt.

Gemäß Gleichung 2.6 (Seite 12) ergibt sich bis zum Erreichen des Löslichkeitsprodukts eine kontinuierliche Zunahme der Lithiumhydroxid-Konzentration im Elektrolyt während des Entlades. Die Konzentration ist somit SoC-abhängig. In Konsequenz kann deshalb auch keine feste, optimale Konzentration eingestellt, sondern lediglich das Zyklierintervall begrenzt werden, oder ein weiteres Leitsalz, wie z.B. LiCl oder LiNO_3 zugesetzt werden, um auch im nahezu geladenen Zustand eine gute Leitfähigkeit und Performance zu erzielen.

Außerdem ist zu beachten, dass ab etwa $12,7 \text{ gL}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ festes $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ auszufallen beginnt (vgl. Gleichung 2.7, Seite 13). Da eine Limitierung des Zyklierintervalls auf diese Grenze (das Löslichkeitsprodukt) den Energieinhalt der Zelle erheblich reduziert, muss für eine maßgebliche Steigerung der spezifischen Energie gegenüber Lithium-Ionen Batterien das Löslichkeitsprodukt überschritten werden.

Eine Möglichkeit wie dies umgesetzt werden könnte ist die Speicherung des wässrigen Elektrolyts in einem externen Tank, von wo aus er kontinuierlich durch die Zelle gepumpt wird. Schafft man nun eine geringfügig reduzierte Temperatur im Tank, oder spezielle Nukleationskeime in Form einer geeigneten Oberfläche, oder wie von Horstmann et al. [Hor13] vorgeschlagen durch Staubkörner, so findet das Ausfallen von $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ im externen Tank statt. Sorgt man durch Filtern dafür, dass dieses im Tank verbleibt, so wird auch die eigentliche Zellreaktion nicht behindert. Der zirkulierende Elektrolyt bleibt nahezu gesättigt. Sobald die Zelle jedoch wieder geladen wird, findet bei Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes eine erneute Auflösung im zirkulierenden wässrigen Elektrolyt statt.

Mit diesem Ansatz sollte gemäß Grübl et al. [Grü15] zumindest eine Speicherkapazität von 50 wt-% festes $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ als untere Zykliegrenze erreichbar sein. Diese Grenze wird später im Verlauf der Arbeit als Grundlage für die Abschätzung der spezifischen Energie und Leistung verwendet.

Organischer Elektrolyt

Der organische Elektrolyt ist nur dann zwingend erforderlich, wenn der Festelektrolyt nicht in direkten Kontakt mit Lithium kommen darf.

Da das im Rahmen dieser Arbeit verwendete LLTO keine Stabilität gegenüber metallischem Lithium aufweist, wurde hier auf einen solchen zurückgegriffen.

Wird ein organischer Elektrolyt eingesetzt, sind jedoch verschiedene Voraussetzungen an selbigen gestellt. Er sollte eine niederohmige SEI (solid electrolyte interphase; Passivierungsschicht auf Anodenmaterialien) zur Passivierung ausbilden. Er sollte außerdem eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen und zugleich einen niedrigen Grenzflächenwiderstand gegenüber dem eingesetzten Festelektrolyt aufweisen.

Als Protektion für den Festelektrolyt ist zwar grundsätzlich auch ein Polymerelektrolyt denkbar, der häufig noch zusätzlich zur Leitfähigkeitssteigerung mit Flüssigelektrolyt getränkt ist. In dieser Arbeit wurde jedoch klassisch auf einen organischen Flüssigelektrolyt bestehend aus LiClO_4 in EC/EMC 1:1 (wt), wie er aus der Lithium-Ionen Batterieforschung bekannt ist, zurückgegriffen [Bar07].

2.2.4.3. Kathode

Allgemeine Anforderungen

Das Anforderungsprofil der Kathodenstruktur einer wässrigen Lithium-Luft Batterie ist bestimmt durch die ablaufenden Prozesse beim Laden und Entladen. Während des Entladens wird Sauerstoff aus der Gasphase unter Hydroxid-Bildung umgesetzt, welches schließlich im Elektrolyt gelöst wird. Man nennt diese Reaktion *oxygen reduction reaction* (ORR; Sauerstoffreduktion). Im Ladebetrieb erfolgt hingegen der umgekehrte Prozess, Sauerstoffgas entsteht unter Hydroxid-Verbrauch, die *oxygen evolution reaction* (OER; Sauerstoffentwicklung) resultiert. Da beide Reaktionen aus der Praxis von Brennstoffzellen (ORR) und Elektrolyseuren (OER) bekannt sind, kann jeweils auf erhebliches Know-How zurückgegriffen werden. Allerdings sind gewisse Anpassungen notwendig, wie die weitere Auflistung zeigen wird, wobei mit den benötigten Eigenschaften für die ORR begonnen werden soll.

Wie bereits im Zuge des wässrigen Elektrolyts erwähnt, dient die Kathodenoberfläche, im Gegensatz zur aprotischen Umsetzung von Lithium-Luft Batterien, lediglich als Reaktionsoberfläche, der Speicher ist hingegen der wässrige Elektrolyt selbst. Insofern ist die Kapazität der Zelle nicht durch die Kathodenstruktur oder -oberfläche beschränkt. Dennoch ist eine möglichst hohe Reaktionsoberfläche erstrebenswert, weil hiermit eine Abnahme des Widerstands und somit eine Performance-Steigerung einhergeht.

Außerdem sollte die Kathode zur Steigerung der spezifischen Energie möglichst leicht sein und für gute Leistungseigenschaften eine hohe elektronische Leitfähigkeit, sowie eine hohe Porosität aufweisen. Letzteres ist von Bedeutung um einen guten O₂-Transport zu garantieren. Dies kann zusätzlich durch eine hydrophobe Gestaltung der Kathode weiter gefördert werden [Li14], weil Sauerstoffdiffusion in der Gasphase erheblich schneller ist als in Wasser.

Die beschriebenen Anforderungen können erreicht werden, indem eine sehr feine Struktur bestehend aus einem Metall- oder Kohlenstoffsubstrat erzeugt wird, auf dessen Oberfläche der Katalysator, in der Regel ein Übergangsmetalloxid oder Edelmetall, aufgebracht ist. Die Art des zu wählenden Katalysators hängt dabei erheblich vom gewählten Betriebsfenster, insbesondere dem pH-Wert, ab [Ima14]. Während im Säuren fast ausschließlich auf Platin oder Platinlegierungen zurückgegriffen werden muss, ist die Auswahl bei alkalischem pH-Wert erheblich größer. So kommen zusätzlich zu den Standardmaterialien auch beispielsweise Ag, MnO₂, pyrolysiertes Fe(II) und weitere in Frage [Vie03, Ima14].

Funktionsweise von Katalysatoren

Die Funktionsweise eines Katalysators lässt sich allgemein wie folgt beschreiben:

Der Katalysator stabilisiert den Übergangszustand der Reaktion und setzt somit die Aktivierungsenergie herab. Als Konsequenz beschleunigt sich die Reaktionsrate und in der Folge die Gleichgewichtseinstellung. Es handelt sich dabei jedoch um ein rein kinetisches Phänomen, die thermodynamische Lage des Gleichgewichts wird, zumindest in Abwesenheit von Konkurrenzreaktionen, nicht beeinflusst. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass der Katalysator bei der Reaktion nicht verbraucht, sondern nach Abschluss der Reaktion zurückgewonnen wird und für einen neuen Reaktionszyklus zur Verfügung steht.

Die Art der Katalyse wird dabei zum einen in homogene (Katalysator liegt in der Lösung vor) und heterogene (Katalyse findet an einer Oberfläche statt) gegliedert. Zum anderen kann die Beschleunigung entweder im normalen Reaktionsmechanismus (Beschleunigung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes) erfolgen, oder Alternativ durch Beteiligung des Katalysators ein anderer Reaktionsweg begünstigt werden. Die Auswahl des Katalysators besitzt somit Einfluss auf die stattfindenden Reaktionsschritte.

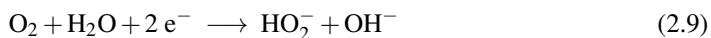
Reaktionsmechanismus

Im Falle der Untersuchungen zur wässrigen Lithium-Luft Batterie sind zwei mögliche Reaktionsmechanismen bekannt:

Einerseits die Reaktion in Form eines direkten 4-Elektronen-Reduktionsmechanismus unter direkter Bildung des Hydroxids, gemäß der folgenden Gleichung (2.8 [Ima14]):



Wird hingegen beispielsweise Au als Katalysator eingesetzt, so resultiert stattdessen ein indirekter 2-Elektronen-Prozess mit einem Peroxid als Zwischenprodukt (Gleichung 2.9 [Ima14]):



Dieses kann dann entweder durch weitere Reduktion gemäß Gleichung 2.10 oder in Form einer Disproportionierung (Gleichung 2.11) das Hydroxid bilden [Ima14]:



Diese Mechanismen wurden bereits detailliert im Zuge der Forschung an Niedertemperatur-Brennstoffzellen analysiert. Aufgrund der vielen Parallelen können sowohl das mechanistische Verständnis, aber vor allem auch die praktische Umsetzung geeigneter Katalysatoren aus diesem Forschungsgebiet adaptiert werden.

Wissenstransfer aus Brennstoffzellen

Ein verbreitetes Konzept hierbei ist die Realisierung von Nanopartikeln, weil dadurch ein gutes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis erreicht werden kann. Außerdem resultiert eine größere Anzahl an Oberflächendefekten, was entscheidend für die Katalyse bzw. vor allem die Aktivität des Katalysators ist [Bin10].

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass durch Verwendung aktiver Nanopartikel erhebliche Kosten eingespart werden können, insbesondere wenn es sich beim eingesetzten Katalysator um kostspielige Materialien, wie z.B. Pt oder dessen Legierungen handelt [Bin10]. Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt um die Ziele für Rentabilität [Gas05] zu erreichen, ohne erhebliche Leistungseinbußen zu verzeichnen.

Als Alternative zur Materialeinsparung ist außerdem die Forschung an kostengünstigen Alternativen wie beispielsweise MnO_2 oder Kohlenstoffnanoröhren (CNTs; von engl. carbon nanotubes), sowie andere kohlenstoffbasierte Katalysatoren zu nennen [Li14, Sto15]. Hierbei ist allerdings zu betonen, dass kohlenstoffbasierte Katalysatoren zwar eine sehr gute ORR-Aktivität aufweisen, allerdings dazu neigen sich bei hohen Potentialen (z.B. während der OER) unter CO_2 -Bildung zu zersetzen.

Ein anderes aus der Brennstoffzellenforschung bekanntes Konzept basiert auf der Superaktivierung von Metallen [Doy14]. Dabei wird angegangen, dass in der Regel nur sehr wenige Oberflächenplätze tatsächlich katalytisch aktiv sind. Erweitert man die Zahl der katalytischen Stellen, so ergibt sich ohne Flächenzunahme eine Steigerung der Aktivität.

Die Bildung von Oberflächendefekten erreicht man dabei durch spezifische Vorbehandlung wie Potentialzyklieren, eine thermische Behandlung, mechanischen Abrieb, oder Kathodisieren (reduktives Entfernen von Oxidschichten). Zwar sind die detaillierten Mechanismen über die anschließende Funktionsweise noch nicht genauer bekannt, man geht allerdings davon aus, dass es sich um die Ausbildung von Gitterdefekten mit teilweise besetzten d-Orbitalen handelt. Diese Gitterfehlstellen sind deshalb für die Katalyse so relevant, weil der Übergangszustand mit den nicht vollbesetzten d-Orbitalen in Wechselwirkung tritt und so stabilisiert wird [Doy14]. Als Konsequenz sinkt die Aktivierungsenergie und die Reaktion beschleunigt sich. Die Ergebnisse von Nowicka et al. [Now10] stützen diese Theorie, da sie nachweisen konnten, dass durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen sämtliche katalytisch aktiven Positionen einer aktivierten Goldoberfläche entfernt wurden.

Besonderheiten und mögliche Anpassungen für die wässrige Lithium-Luft Batterie

Trotz der vielen Überschneidungen mit Brennstoffzell-Kathoden, weil das Li^+ -Gegenion im Wesentlichen der Ladungsneutralität dient, aber keine direkte Reaktionsbeteiligung besitzt, gibt es einige Besonderheiten die im Falle von Lithium-Luft Batterien zu beachten sind.

So besitzen (i) Katalysatoren teilweise in LiOH -Lösung eine geringfügig höhere Überspannung als in einer entsprechenden KOH -Lösung.

Grund hierfür ist in der Regel der Einbau von Li^+ in den Katalysator, was verhindert, dass sich dieser wieder zur katalytisch aktiven Spezies regeneriert. So bildet sich z.B. LiMnO_2 , bei dem Mn(III) vorliegt, statt des katalytisch aktiven Mn(IV) .

Außerdem kommt hinzu, dass das gebildete Reaktionsprodukt (LiOH) nicht mit der Abluft abtransportiert wird, wie es im Falle der Brennstoffzelle (H_2O) erfolgt. Stattdessen wird es gelöst und fällt, wie bereits in Kapitel 2.2.4.2 beschrieben, gegebenenfalls aus. Um zu vermeiden, dass hierdurch die Sauerstoffdiffusion und somit die Reaktion inhibiert wird, darf dies (ii) nicht in der Kathode geschehen.

Zusätzlich muss (iii) ein Eintritt von CO_2 nach Möglichkeit verhindert werden, um zu vermeiden, dass sich schwerlösliches Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) bildet.

Gleichzeitig muss garantiert werden, dass es (iv) nicht zu einem Ausdampfen des wässrigen Elektrolyts kommt, weil das im Gegensatz zum Verbrauch durch LiOH -Bildung (bzw. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) nicht reversibel ist und somit die Kapazität der Batterie beeinträchtigt.

Ein mögliches Lösungskonzept das alle vier beschriebenen Aspekte adressieren würde, ist die Verwendung einer anionenleitenden Austauschmembran [Ima14, Uhl16]. Auf diese Weise käme Li^+ gar nicht in Kontakt mit der Kathode und könnte somit weder Einfluss auf den Katalysator (und somit die Überspannung) nehmen, noch in Form von schwerlöslichen Verbindungen die Kathode verstopfen. Auch ein Ausdampfen des wässrigen Elektrolyts kann hierdurch begrenzt werden.

Im Gegensatz dazu, gehen jedoch auch mit den Anforderungen für die OER gewisse Problemstellungen einher. Grund hierfür ist, (i) dass Brennstoffzellen in der Regel nicht auf einen reversiblen Betrieb ausgelegt sind. Entsprechend sind die dort eingesetzten Katalysatoren zum einen nicht besonders katalytisch aktiv für die OER, viel schlimmer ist jedoch, dass sie sich bei hohen Potentialen zersetzen (CO_2 -Bildung etc.).

Es werden somit bifunktionale Katalysatoren notwendig [Li14].

Ein weiteres Problem bildet (ii) die Gasbildung während der OER, die zu mechanischem Stress führt und auf diese Weise sowohl die feinporige Struktur der Kathode zerstört, als auch zur Ablösung der Katalysatorpartikel führt [Ima14].

Als letzter aufzuführender Aspekt ist (iii) die unterschiedliche Architektur der Elektroden zu nennen. Während für die ORR idealerweise eine hydrophobe Elektrode (z.B. Pt/C auf hydrophoben Kohlenstofffasern) einzusetzen ist, damit der Sauerstofftransport schneller erfolgt, so ist für die OER hingegen ein hydrophiles Verhalten notwendig um das gelöste LiOH an die katalytisch aktiven Stellen zu transportieren (z.B. NiCo₂O₄ auf einem Ni-Schwamm) [Li14].

Eine Möglichkeit auch sämtliche dieser OER-bezogenen Probleme zu unterbinden, wurde bereits 1995 für Metallhydrid-Luft Batterien entwickelt [Sak95] und basiert auf der Entkopplung der Kathode. In der Praxis wird dies erreicht indem man zwei verschiedene, nicht verbundene Kathoden in die Zelle einbringt und somit ORR bzw. OER jeweils örtlich getrennt stattfinden lässt. Hierfür muss je nach Betrieb zwar zwischen den verschiedenen Elektroden umgeschaltet werden, dafür wird es möglich zwei jeweils an die spezielle Reaktion angepasste Elektroden einzusetzen. Dieses Konzept wurde 2010 auch auf die Lithium-Luft Batterie übertragen [Zho10].

Mit Hilfe dieser beiden vorgestellten Anpassungen (Austauschmembran und entkoppelte Elektroden) kann somit faktisch sämtliches Kathoden-Know-How (z.B. Katalysatoren etc.) aus der Brennstoffzelle auf die wässrige Lithium-Luft Batterie übertragen werden. Die Untersuchung der Kathode ist deshalb, gegenüber der Charakterisierung der weiteren Bestandteile der wässrigen Lithium-Luft Batterie, vorerst nur von untergeordneter Bedeutung. Die für eine Modellierung benötigten Parameter (Ladungstransferwiderstand, charakteristische Frequenz,...) können, wie auch in dieser Arbeit erfolgt, der Literatur (z.B. [Doy14]) entnommen werden.

2.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

2.3.1. Messprinzip und Voraussetzung

Eine etablierte Methode zur Untersuchung und Trennung verschiedener elektrochemischer Prozesse auf der Basis ihrer charakteristischen Zeitkonstanten, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Diese macht sich zu Nutze, dass jeder stattfindende Verlustprozess einen eigenen frequenzabhängigen, komplexen Widerstand, die sogenannte Impedanz, besitzt. Diese gibt an, wie schnell die resultierende Überspannung im Lastfall aufklingt.

Bei der EIS erfolgt die Auftrennung indem man ein periodisches (z.B. sinusoides) Anregungssignal (Spannung $u(t) = \hat{u} \cdot \sin(\omega \cdot t)$ oder Strom $i(t) = \hat{i} \cdot \sin(\omega \cdot t)$ mit $\omega = 2\pi \cdot f$) auf das zu charakterisierende System gibt, während gleichzeitig das daraus resultierende Antwortsignal (Strom $i(t) = \hat{i} \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi(\omega))$ oder Spannung $u(t) = \hat{u} \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi(\omega))$) gemessen wird (Abbildung 2.9) [III14].

Teilt man anschließend das Spannungs- durch das Stromsignal, so ergibt sich die komplexe Impedanz bei der jeweiligen Frequenz wie folgt [III14]:

$$Z(\omega) = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \cdot e^{j\varphi(\omega)} = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad (2.12)$$

Variiert man nun die Frequenz, so erhält man die Frequenzabhängigkeit der Impedanz, die häufig in der komplexen Ebene, als sogenannter Nyquist-Plot, aufgetragen wird. Der Betrag der komplexen Zahl entspricht dabei dem Amplitudenverhältnis, der Winkel der Phasenverschiebung. Da es sich im Batteriebereich um kapazitive Systeme handelt und diese somit einen größtenteils negativen Imaginärteil besitzen, wird in der Literatur im Allgemeinen die imaginäre Achse gedreht dargestellt [III14].

Diese Praxis findet auch in dieser Arbeit Berücksichtigung (siehe Abbildung 2.9b).

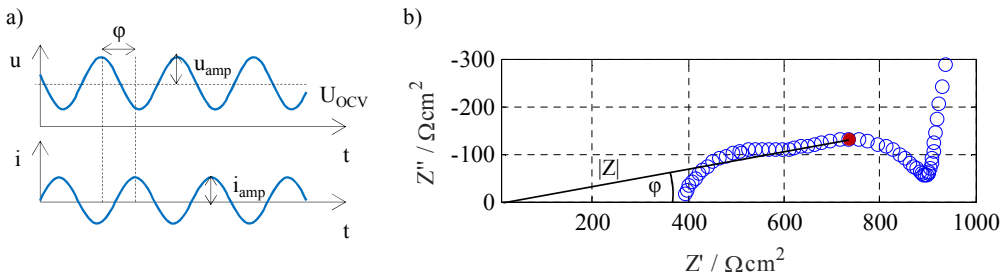


Abbildung 2.9: (a) Signal-Antwort-Verhältnis: Das Antwortsignal kann sich durch Amplitudenveränderung und Phasenverschiebung vom Anregungssignal unterscheiden. (b) Im hier gezeigten Nyquist-Plot entspricht der Winkel dieser Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungssignal und der Betrag dem entsprechenden Amplitudenverhältnis bei der jeweiligen Frequenz. Grafik nach [III14] (Farbe und gewähltes Spektrum angepasst).

Um die Gültigkeit der gemessenen EIS-Daten zu gewährleisten, muss das System die folgenden drei Eigenschaften besitzen [Sch14b]:

1. *Kausalität*, diese garantiert, dass die Antwort des Systems nur von gegenwärtigen oder vergangenen, nicht jedoch von zukünftigen Werten des Eingangssignals abhängt.
2. *Linearität*, was bedeutet, dass die Systemantwort auf eine Summe von Eingangssignalen gleich der Summe der Antworten auf die Einzelsignale ist und die Antwort auf das c-fache Eingangssignal gleich der c-fachen Antwort auf das Eingangssignal ist [Kie02]. Erreicht wird dies durch sehr kleine Anregungen um das System nicht aus dem linearen Bereich auszulenken.
3. *Zeitinvarianz*, sodass ein zeitlich verschobenes Eingangssignal mit dem entsprechend zeitlich verschobenen Ausgangssignal beantwortet wird. Überprüft werden kann dies mit Hilfe der sogenannten Kramers-Kronig-Transformation.

2.3.2. Kramers-Kronig-Test (KK)

Der Kramers-Kronig-Test ist eine weit verbreitete Bewertungsgrundlage für die Messdatenqualität von Impedanzspektren zur Überprüfung von Zeitinvarianz. Dieser basiert auf dem Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil für zeitinvariante Systeme gemäß der folgenden Gleichungen [Bou94, Bou95, Ora08, Sch14b]:

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{Im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.13)$$

und

$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot Z_{Re}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.14)$$

Dabei wird aus dem gemessenen Realteil der entsprechende Imaginärteil berechnet und mit dem tatsächlich gemessenen verglichen. Die auftretende Abweichung entspricht dem Kramers-Kronig-Residuum. Problem an dieser Herangehensweise ist, dass Frequenzen niemals bis unendlich oder null messbar sind und daher keine analytische Lösung möglich ist [Sch14b].

Um dieses Problem zu umgehen wurde zuerst von Agarwal et al. [Aga92, Aga95a, Aga95b] eine Möglichkeit aufgezeigt. Bei dieser wird statt einer direkten Anwendung dieser Gleichungen die Darstellbarkeit durch ein Kramers-Kronig transformierbares Ersatzschaltbild-Modell geprüft. Sind die Messungen dadurch beschreibbar, so sind auch die Messdaten Kramers-Kronig konform. Für den Fit wird deshalb ein sehr allgemeines Modell, um genau zu sein, eine Serie von RC-Elementen, je nach Aufbau ergänzt durch ein L und ein C, verwendet. Um ein stabileres Fit-Ergebnis zu erreichen, reduzierte Boukamp [Bou95] das Problem auf ein lineares, indem die Zeitkonstanten der RC-Elemente festgehalten wurden [Sch14b, III14].

Eine detaillierte Beschreibung der Vor- und Nachteile dieses Verfahrens, die genauen mathematischen Hintergründe, sowie das kostenlose Softwaretool (*LIN-KK-Tool*) können [Sch14b, Sch14c] entnommen werden. Generell bleibt festzuhalten, dass bei Residuen < 1% ohne systematische Abweichungen über dem auszuwertenden Frequenzbereich, von einem gültigen Spektrum ausgegangen werden kann (Abbildung 2.10).

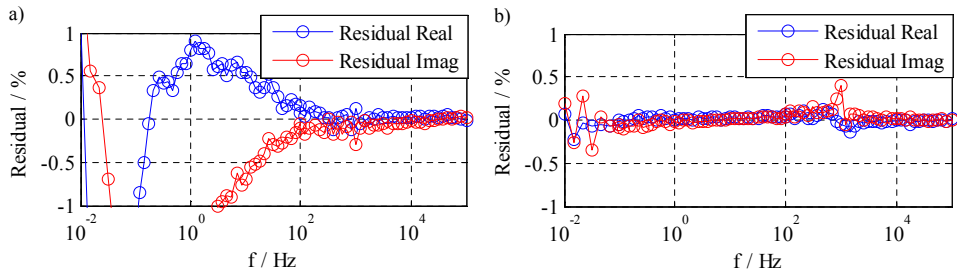


Abbildung 2.10: Messfehler bzw. Instabilitäten während der Messzeit können mit Hilfe der Kramers-Kronig Transformation detektiert werden. Das Ergebnis wird dabei als sogenannte Kramers-Kronig Residuen (hier gezeigt) dargestellt. Eine systematische Abweichung (a) bzw. eine deutliche Abweichung größer 1% geben dabei Hinweise auf eine Ungültigkeit im analysierten Frequenzintervall. Die in (b) gezeigten Residuen weisen hingegen ein gültiges Spektrum nach. Grafik nach [Uhl16] (Anordnung angepasst).

2.3.3. Distribution of Relaxation Times (DRT)

Sind die Messdaten gültig, kann eine Auswertung mit Hilfe des Konzepts der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT von engl. distribution of relaxation times) erfolgen. Wie bereits von Jan Philipp Schmidt in seiner Dissertation erläutert [Sch13], wurde das Konzept der DRT ursprünglich für Dielektrika und Kondensatoren angewandt [Sch07, Wag13].

Die erfolgreiche Adaption dieser Methode auf elektrochemische Wandler gelang Schichlein et al. [Sch02, Sch03] im Bereich der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC von engl. solid oxide fuel cell). In der Zwischenzeit konnten auch Illig et al. die Bedeutung im Bereich der Lithium-Ionen Batterieuntersuchungen verdeutlichen [Ill10, Sch13, Ill14, Ill15].

Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Darstellung des direkten Zusammenhangs von Polarisation und Frequenz, sowie die zuverlässige Separation überlappender Verlustprozesse. Auf diese Weise kann zuverlässig die Modellordnung des untersuchten Systems bestimmt werden, die gegeben ist durch die Zahl der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse.

Die DRT-Berechnung basiert dabei auf der Grundlage, dass jedes System, das Kramers-Kronig transformierbar ist, durch eine unendliche Zahl an infinitesimal kleinen RC-Gliedern korrekt dargestellt werden kann. Dieser systemtheoretische Zusammenhang konnte von Schönleber et al. nachgewiesen werden [Sch15] und gilt entsprechend auch für die in dieser Arbeit vorliegenden Lithium-Luft Zellen und symmetrischen Zellen.

Generell basiert die DRT-Transformation auf dem folgenden mathematischen Zusammenhang [Sch03]:

$$Z_{pol}(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.15)$$

mit der Normierung:

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = R_{pol} \quad (2.16)$$

Hierbei beschreibt der R_{pol} die Gesamtpolarisation, die Kreisfrequenz ist definiert als $\omega = 2\pi f$ und der Quotient $\frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau}$ gibt den Polarisationsbeitrag zwischen τ und $\tau + d\tau$ an.

Da das Spektrum in der Praxis nur durch eine endliche Zahl an RC-Elementen beschrieben werden kann, ergibt sich [Ill14]:

$$Z_{pol}(\omega) = R_{pol} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{g_n}{1 + j\omega\tau_n} = \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + j\omega\tau_n} \quad (2.17)$$

Mit R_n als Beitrag des n^{ten} RC-Elements mit der Zeitkonstante τ_n zur Gesamtpolarisation.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Helge Schichlein [Sch03] werden dabei logarithmisch verteilte Zeitkonstanten verwendet. Entsprechend wird in der weiteren Darstellung der DRT die Dichte g in $[\Omega s]$ bzw. $[\Omega s cm^2]$ über der logarithmischen Frequenz aufgetragen. Die Fläche unter den resultierenden Peaks ergibt dabei die Polarisation des jeweiligen Prozess, wobei die entsprechende Lage Rückschlüsse auf die charakteristische Frequenz zulässt.

Zur Berechnung wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die in-house entwickelten Tools Tiklab, TLab2 und All-Fit zurückgegriffen.

Diese beinhalten allesamt eine Regularisierung basierend auf Tikhonov [Tik95], wie auch in den Dissertationen von Jan Philipp Schmidt [Sch13] und Jörg Illig [Ill14] angewendet und im Detail nachzulesen. Die Aufgabe dieser Regularisierung ist es zu verhindern, dass das Messrauschen durch die DRT nachgebildet wird und somit nur physikalische Prozesse dargestellt werden.

2.3.4. Complex Nonlinear Least Square Fit (CNLS-Fit)

Um schließlich eine quantitative Auswertung der gemessenen Spektren zu ermöglichen, müssen diese durch ein geeignetes Modell dargestellt werden. Dieses sollte dabei die Daten möglichst genau beschreiben, gleichzeitig jedoch einen Rückschluss auf die zugrunde liegenden Verlustprozesse erlauben. Um deshalb ein overfitting zu vermeiden, muss zum Aufstellen eines solchen Modells entweder eine Vorkenntnis des Systems vorhanden sein, oder zumindest die Ordnung des Systems, beispielsweise mit Hilfe der DRT, ermittelt werden.

Ein in der Literatur verbreiteter Ansatz ist die Bildung solcher Modelle aus sogenannten Ersatzschaltbildelementen. Da dieser Ansatz auch hier gewählt wurde, werden diese im nächsten Abschnitt explizit vorgestellt.

Um das gewählte Modell schließlich möglichst genau an die Messdaten anzupassen, wurde in dieser Arbeit die Methode der kleinsten Quadrate angewandt. Diese basiert darauf, dass mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus die Summe der Fehlerquadrate minimiert wird. Das Fehlerquadrat ist dabei definiert als die quadratische Differenz von Mess- und entsprechendem Fitwert am jeweiligen Frequenzpunkt, gemäß der folgenden Gleichung [Mac87, Bou04]:

$$S = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(Z'(\omega_i)_{mod} - Z'(\omega_i)_{mess})^2}{|Z(\omega_i)|_{mess}} + \frac{(Z''(\omega_i)_{mod} - Z''(\omega_i)_{mess})^2}{|Z(\omega_i)|_{mess}} \right] \quad (2.18)$$

Die Qualität des dabei erhaltenen Fits kann für Real- und Imaginärteil jeweils über die relativen Residuen dargestellt werden:

$$res_{real}(\omega) = \frac{Z'(\omega)_{mod} - Z'(\omega)_{mess}}{|Z(\omega)|_{mess}} \quad (2.19)$$

bzw.

$$res_{im}(\omega) = \frac{Z''(\omega)_{mod} - Z''(\omega)_{mess}}{|Z(\omega)|_{mess}} \quad (2.20)$$

Dabei ist jedoch zu betonen, dass eine gute Übereinstimmung (kleine Fitresiduen) noch keine physikalische Bedeutung des verwendeten Modells garantiert. Es zeigt lediglich, dass das gewählte Modell eine mathematische Beschreibung ermöglicht. Die Überprüfung der physikalischen Bedeutung hingegen muss über Parametervariationen (z.B. Temperatur) erfolgen, sowie darüber ob die gewählte Modellordnung mit den DRT-Ergebnissen konform ist.

2.3.5. Ersatzschaltbild-Elemente (ESB-Elemente)

Die Idee bei der Ersatzschaltbild (ESB)-Modellierung ist, das erhaltene Impedanzspektrum durch eine Schaltung elektrischer Elemente zu beschreiben, die das analysierte Spektrum exakt nachbilden können. Dabei wird darauf geachtet, dass die gewählten ESB-Elemente eine physikalische Bedeutung für das System besitzen, also konkreten Verlustprozessen zugeordnet werden können und nicht nur das alleinige Verhalten nachbilden. Auf diese Weise sind die erhaltenen Parameter verwendbar und physikalisch interpretierbar.

Eine grundlegende Beschreibung und gute Übersicht verbreiteter ESB-Elemente kann den Standardwerken [Mac87, Ora08] entnommen werden.

An dieser Stelle werden hingegen nur die für diese Arbeit wichtigen Elemente, sowie deren physikalische Bedeutung, soweit relevant, vorgestellt.

2.3.5.1. Basis-Elemente

Die Grundelemente im Ersatzschaltbild sind R, L und C mit den Gleichungen:

$$Z_R = R \quad (2.21)$$

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.22)$$

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.23)$$

Aus diesen Gleichungen leiten sich, bis auf wenige Ausnahmen, alle weiteren durch Serien- oder Parallelverschaltung ab.

Dabei ist klar zu erkennen, dass ein ohmscher Widerstand (siehe Gleichung 2.21) keinen Imaginärteil besitzt und auch keine Frequenzabhängigkeit aufweist. Er bildet sämtliche Beiträge ab, die ohne Phasenverschiebung bereits mit Anregungsbeginn instantan vollständig aufgeklungen sind. Den bereits mit Störungsbeginn auftretenden Überspannungsanteil bezeichnet man deshalb häufig auch als *IR-Drop*. Beiträge die ein solches Verhalten zeigen sind u.a. Leitungswiderstände.

Im Gegensatz dazu besitzen eine Spule bzw. ein Kondensator eine Frequenzabhängigkeit, wobei die Spule eine Phasenverschiebung des Stroms um 90° gegenüber der vorauseilenden Spannung besitzt (positiver Phasenwinkel = induktives Verhalten) und ein Kondensator ein Nach-eilen der Spannung um 90° gegenüber der Stromstärke hervorruft (negativer Phasenwinkel = kapazitives Verhalten).

2.3.5.2. RC- und RQ-Element

Ein RC-Glied beschreibt die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und einer Kapazität und ist eines der meistverbreiteten, zusammengesetzten Elemente. Die Bedeutung dieses Elements wurde bereits für den Kramers-Kronig-Test, aber auch im Zuge der DRT beschrieben.

Es besitzt die folgende Gleichung:

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.24)$$

Wobei die entsprechende Zeitkonstante, welche die charakteristische Frequenz definiert, über die folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$\tau = RC \quad (2.25)$$

In der Elektrochemie werden RC-Elemente häufig zur Beschreibung von Grenzflächenprozessen und der Polarisierung von Korn- oder Korngrenzverlusten in Festelektrolyten verwendet [Bau69, Fle97, Fle98].

Das R beschreibt dabei den Widerstand des Übertritts bzw. den Kehrwert des entsprechenden Leitwerts. Die Kapazität C hingegen, symbolisiert die Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche bzw. bildet das dielektrische Verhalten des Materials ab.

Dabei ist zu beachten, dass eine entkoppelte Betrachtung des Grenzflächenprozess nur dann gültig ist, wenn die Diffusion zur Reaktionsstelle vernachlässigt werden kann. Dieser Aspekt wird genauer im Zuge des Randles-Elements diskutiert.

In der Praxis lassen sich reale Prozesse häufig nicht durch ein RC-Glied mit definierter Zeitkonstante beschreiben, stattdessen ist in der DRT eine Verbreiterung der Peaks und damit eine Verteilung um die charakteristische Frequenz zu erkennen. Die Literatur führt als Ursache hierfür Inhomogenitäten, oder eine fraktale Oberfläche an [Lvo12].

Entsprechend wird der Kondensator des RC-Elements durch ein Konstant-Phasen-Element (CPE, von engl. constant phase element), mit der in Gleichung 2.26 beschriebenen Formel, ersetzt [Mac84]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{A_0(j\omega)^n} \quad (2.26)$$

Mit $0 < n < 1$.

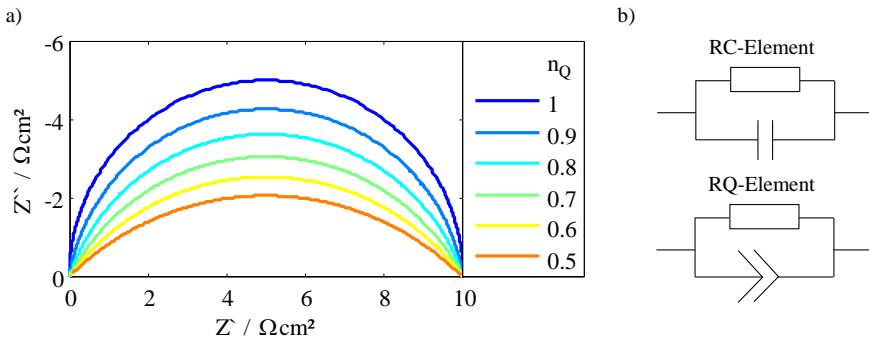


Abbildung 2.11: Impedanzspektren (a) eines RQ-Elements ($R = 10 \Omega\text{cm}^2$; $\tau = 15,9 \text{ ms}$) bei variertem n . Für $n = 1$ resultiert der für ein RC-Element typische Halbkreis. Ein Absenken des n führt hingegen zu einem Abflachen. (b) zeigt die Symbole der Ersatzschaltbildelemente RC und RQ.

Es resultiert ein sogenanntes RQ-Element, welches durch die folgende Formel beschrieben wird [Mac84, III12]:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + RA_0(j\omega)^n} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.27)$$

Da die Gleichung des CPE (Gleichung 2.26) für $n=1$ in die eines Kondensators übergeht, resultiert auch für das RQ-Element in diesem Fall der Übergang zum RC-Element. Für niedrigere Werte resultiert hingegen ein Abflachen des Halbkreises, wie es in Abbildung 2.11 mit Hilfe einer n -Variation verdeutlicht wird.

2.3.5.3. Warburg-Element

Warburg-Elemente werden verwendet zur Beschreibung von Diffusionsprozessen in elektrochemischen Systemen. Diesen Impedanzelementen sind dabei die beiden Fick'schen Diffusionsgesetze zugrunde gelegt:

$$J = -D\nabla c \quad (2.28)$$

Mit J : Teilchenstrom [$\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$]; D : Diffusionskoeffizient [cm^2s^{-1}]; ∇ : 1. Ableitung nach dem Ort und c : Konzentration [molcm^{-3}].

Sowie:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \nabla \cdot (D\nabla c) \quad (2.29)$$

Betrachtet man die Diffusion nun für verschiedene Dimensionen und Randbedingungen, so resultieren unterschiedliche Gleichungen. Um die Modellkomplexität jedoch simpel zu halten, wurden diese in der vorliegenden Arbeit für 1D-Diffusion aufgestellt.

Der ∇ -Operator, der die Ableitung nach dem Ort beschreibt, wird daher in 1D angesetzt, es resultiert:

$$J(t,x) = -D \cdot \frac{\delta c(t,x)}{\delta x} \quad (2.30)$$

Und für einen konzentrations- und ortsunabhängigen Diffusionskoeffizient:

$$\frac{\delta c(t,x)}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 c(t,x)}{\delta x^2} \quad (2.31)$$

Anschließend werden diese Gleichungen Laplace-transformiert und für gegebene Randbedingungen gelöst. Setzt man die Konzentrationsfunktion daraufhin in die Nernst-Gleichung ein, so erhält man eine konzentrationsabhängige Überspannung. Diese wird linearisiert und mit Hilfe des Stromflusses $J(t,0)$ zur Berechnung der Diffusionsimpedanz verwendet [Jac95, III14].

Die Ergebnisse dieser Prozedur zweier, für die Praxis relevanter, Randbedingungen sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

Dabei gilt allgemein: $x = 0$ beschreibt die Position der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, also den Ort an dem die Ladung (z.B. Li^+) ein-/ausgebaut wird, und $x = L$ das Ende der Diffusion (z.B. die andere Elektrode bei Diffusion zwischen zwei Elektroden).

In beiden Fällen wird für $x = 0$ der folgende Strom angenommen:

$$J(t,0) = -D \cdot \left. \frac{\delta c(t,x)}{\delta x} \right|_{x=0} \quad (2.32)$$

Wobei ein definiertes $J(t,0)$ und somit ein konstanter Strom durch die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt angenommen wird.

Für die andere Grenze ($x = L$) wird entweder mit $J(t,x)|_{x=L} = 0$ eine blockierende Randbedingung (kein Fluss) angenommen. In diesem Fall resultiert ein sogenanntes *Finite Space Warburg-Element* (FSW) [Bou04] oder auch eine *impermeable boundary diffusion* [Jac95]. Dies entspricht einer Diffusion in ein sich füllendes Objekt, wie es beispielsweise das Laden eines Partikels in der Lithium-Ionen Batterie darstellt. In diesem Fall findet keine weitere Diffusion statt, sobald die Ladung das Zentrum des Partikels erreicht hat [III14].

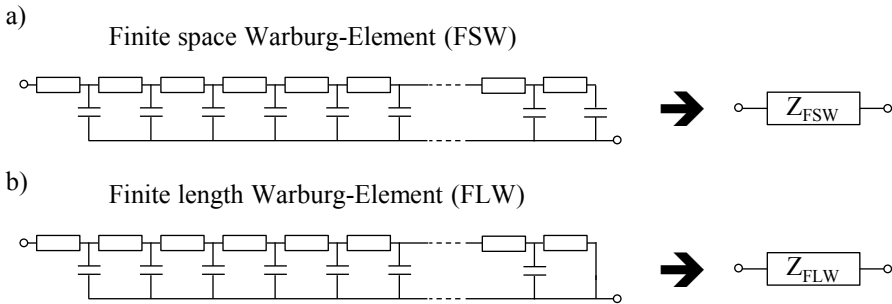


Abbildung 2.12: Ausgeschriebenes ESB-Element einer finite space Warburg Impedanz (a) und finite length Warburg Impedanz (b), sowie deren reduzierte Form (jeweils rechts). Der Unterschied beider Elemente ist lediglich die nicht blockierende Randbedingung bei einem FLW-Element (b) und dem daher kurzgeschlossenen Pfad am rechten Rand des ausgeschriebenen ESB-Elements.

Es resultiert die folgende Impedanzgleichung:

$$Z_{FSW}(\omega) = \frac{R_g TL}{z^2 F^2 c_0 D} \cdot \frac{\coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L} \quad (2.33)$$

Die andere häufig benutzte Randbedingung ist $dc/dt = 0$. Somit wird die Diffusion durch, statt in eine Diffusionszone hinein beschrieben. Im Resultat ist daher nicht das Diffusionszonenvolumen, sondern deren Länge entscheidend [III14]. Dieses Warburg-Element wird daher auch als *Finite Length Warburg* (FLW) [Bou04] oder *Nernst'sche Diffusionsschicht* [Jac95] bezeichnet und durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$Z_{FLW}(\omega) = \frac{R_g TL}{z^2 F^2 c_0 D} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot \frac{L}{2}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D}} \cdot L} \quad (2.34)$$

Für ein tieferes Verständnis dieser beiden Elemente sei auf die gemeinsame Veröffentlichung mit Schönleber et al. verwiesen [Sch17].

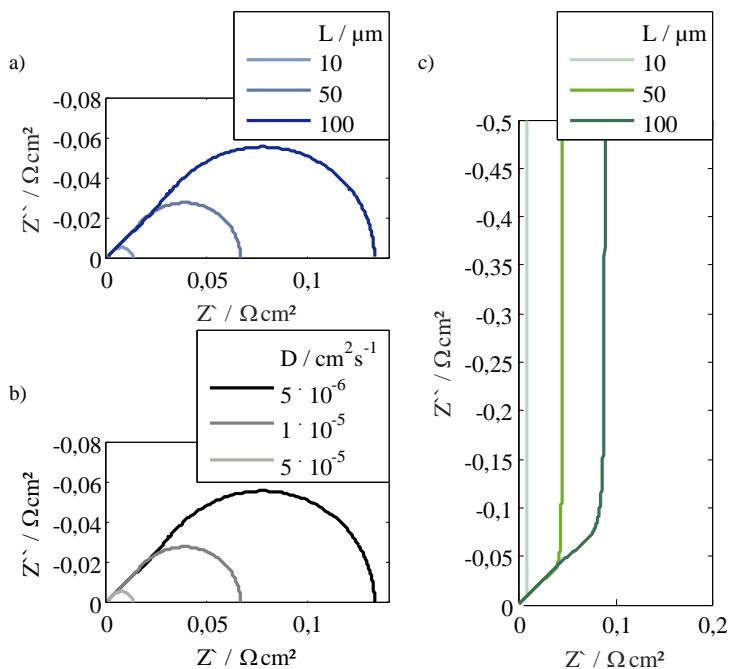


Abbildung 2.13: Impedanzspektren eines finite length Warburg-Elements (a,b) ($T = 298,15 \text{ K}$; $z = 1$; $c = 0,001 \text{ mol cm}^{-3}$; $L = 50 \text{ } \mu\text{m}$; $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). In (a) ist dabei der Einfluss einer Diffusionslängen-Variation L dargestellt, während (b) eine Variation der Diffusionskonstante D zeigt. Es ist gut zu erkennen, dass der Verlauf bei hohen Frequenzen stets identisch ist (45° -Winkel) und nur für niedrige Frequenzen entsprechend der gewählten Parameter variiert. Außerdem ist deutlich zu erkennen dass die Impedanz des Warburg-Elements mit steigender Diffusionslänge, sowie mit sinkendem Diffusionskoeffizient zunimmt. (c) zeigt schließlich eine Variation der Diffusionslänge eines finite space Warburg Elements ($T = 298,15 \text{ K}$; $z = 1$; $c = 0,001 \text{ mol cm}^{-3}$; $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Auch hier ist für hohe Frequenzen stets ein gleicher Verlauf zu erkennen, allerdings resultiert aufgrund der blockierenden Randbedingung ein kapazitives Verhalten für niedrige Frequenzen.

2.3.5.4. Randles-Element

Im Gegensatz zu einer reinen Warburg-Diffusion aus dem letzten Abschnitt, sind Elektrodenreaktionen in der Regel durch drei Aspekte kontrolliert [Aga38], dem ohmschen Anteil des Elektrolyts, der Reaktionsrate und der Diffusion von Reaktanden und Produkten. Häufig werden zwar Ladungstransfer-dominierte Reaktionen untersucht, sodass die anderen beiden Beiträge vernachlässigbar sind. Alternativ werden schnelle Reaktionsraten unter dem Aspekt alleiniger Diffusionskontrolle betrachtet [Ran47]. Allerdings sind solche isolierten Betrachtungen von Diffusion und Ladungstransfer in der Realität nicht immer zulässig, da beides sich gegenseitig beeinflusst. Eine getrennte Betrachtung ist daher nur gültig, wenn die Zeitkonstanten ausreichend weit auseinander liegen.

Randles beschäftigte sich deshalb intensiv mit der theoretischen Herleitung solcher gekoppelten Prozesse. Das ESB-Element, das eine solche Kopplung von Diffusion und Ladungstransfer beschreibt [Ran47, Bar05], wurde deshalb ihm zu Ehren als Randles-Element benannt.

Dieses, vor allem für heterogene Anwendungen wie Batterien, Brennstoffzellen und in der Katalyse relevante Element besteht wie in Abbildung 2.14 zu sehen aus dem Ladungstransferwiderstand R_{CT} und dem Diffusionselement (z.B. Warburg) in Serie, die mit einem Kondensator, der die Doppelschichtkapazität C_{DL} modellieren soll, parallelgeschaltet sind [Bar99].

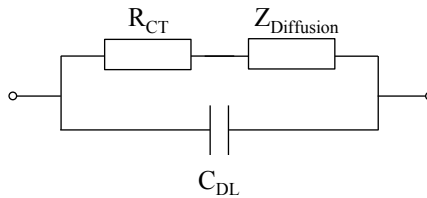


Abbildung 2.14: ESB-Element des sogenannten Randles-Elements. Der Ladungstransferwiderstand sowie die Diffusionsimpedanz (z.B. Warburg) sind in Serie und parallel zur Doppelschichtkapazität geschaltet.

Grundlegende Simulationen, wie sie Jörg Illig durchgeführt hat [Ill14], zeigen zwar, dass die resultierende Abweichung einer entkoppelten Betrachtung lediglich für höhere Frequenzen und bei Zeitkonstanten, die weniger als zwei Größenordnungen auseinander liegen, eine signifikante Rolle spielen. Es ist also speziell für schnelle Elektrodenprozesse, bei denen weder die Diffusion, noch der Ladungstransfer dominiert, von Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dennoch auf dieses Element zurückgegriffen, um Einschränkungen bezüglich der eingesetzten Zeitkonstanten zu vermeiden und so eine größere Flexibilität des Modells zu gewährleisten.

2.3.5.5. Kettenleitermodell

Das letzte für diese Arbeit relevante ESB-Element ist das sogenannte Kettenleitermodell (TLM, von engl. transmission line model). Dieses wurde erstmals von Euler und Nonnenmacher [Eul60] 1960 aufgestellt und beschreibt zwei parallele Strompfade, die über nicht-blockierende Randbedingungen gekoppelt sind. Auf diese Weise ermöglicht dieses Element eine homogenisierte Betrachtung der Oberflächenvergrößerung einer porösen Struktur und dabei insbesondere deren Einfluss auf die resultierende Impedanz.

Modelliert man mit einem solchen TLM die Elektrodenreaktionen, so beschreibt der eine Pfad die elektronische Leitfähigkeit im Aktivmaterial, während der andere die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyt darstellt (siehe Abbildung 2.15):

$$\rho_{e^-/ion} = \chi_{e^-/ion} \cdot A = \frac{1}{\sigma_{e^-/ion,eff}} [\Omega cm] \quad (2.35)$$

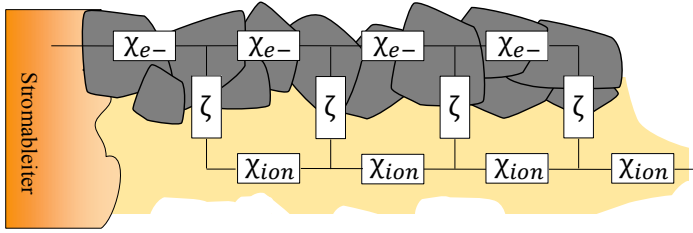


Abbildung 2.15: Ein Kettenleitermodell beschreibt zwei parallele Strompfade (mit den spezifischen Widerständen pro Flächeneinheit $\chi_{e-/ion}$) in den beiden Phasen einer porösen Struktur, die über die Impedanz der Grenzfläche gekoppelt sind (Anpassung einer Grafik von Philipp Braun).

Verknüpft sind beide Pfade über den Ladungstransfer und, je nach Elektrode, der Festkörperdiffusion, die jeweils auf der Sprosse modelliert werden [III15]. Die Mikrostrukturparameter wie Tortuosität und Porosität der Phasen sind entsprechend der Gleichung 2.36 in die jeweiligen Leitfähigkeiten der Phasen (Gleichung 2.35) implementiert:

$$\sigma_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau_{str}} \cdot \sigma_0 \quad (2.36)$$

Die Pfade werden somit durch effektive Leitfähigkeiten beschrieben, was ein zulässiger Ansatz für die homogenisierte Betrachtung ist. Die Partikelgröße bzw. entsprechend die volumenspezifische aktive Oberfläche und damit der Skalierungsfaktor für den Grenzflächenwiderstand wird deshalb auf der Sprosse berücksichtigt. Die Impedanz ergibt sich somit zu:

$$Z_{TLM,2-Pfad} = \frac{\rho_a \rho_b L}{A(\rho_a + \rho_b)} \left[1 + \frac{2 + \left(\frac{\rho_a}{\rho_b} + \frac{\rho_b}{\rho_a}\right) \cosh(\sqrt{(\rho_a + \rho_b)g} L)}{\sqrt{(\rho_a + \rho_b)g} L \sinh(\sqrt{(\rho_a + \rho_b)g} L)} \right] \quad (2.37)$$

mit

$$g = \frac{1}{A \cdot \zeta} = \frac{a_v}{Z_{int,norm}} [Scm^{-3}] \quad (2.38)$$

und $Z_{int,norm}$ als flächenspezifische Grenzflächenimpedanz [Ωcm^2], sowie a_v der volumenspezifischen aktiven Oberfläche [cm^{-1}].

Die Schichtdicke L , wie sie in Gleichung 2.37 gezeigt ist, bestimmt die Länge des Kettenleitermodells und somit die Dicke der porösen Schicht. Auf diese Weise nimmt mit zunehmendem L die tatsächliche aktive Oberfläche zu, es führt jedoch auch zu einem Ansteigen der Länge des ionischen/elektronischen Pfads. Um die Impedanz zu minimieren muss somit das Optimum gefunden werden.

Ist nun die elektrische Leitfähigkeit eines der beiden Pfade um mehrere Größenordnungen kleiner als die des anderen, kann in erster Näherung der Pfad mit kleinerem Widerstand als kurzgeschlossen betrachtet werden. Gleichung 2.37 vereinfacht sich zu:

$$Z_{TLM,1-Pfad} = \frac{\rho_a}{A(\sqrt{\rho_a \cdot g})} \coth(\sqrt{\rho_a \cdot g} L) \quad (2.39)$$

ein sogenanntes 1-Pfad-Kettenleitermodell. Die mit dieser Näherung einhergehenden geringfügigen Abweichungen vom realen Verhalten werden in Kapitel 6 im Zuge der Schichtdickenoptimierung des Lithium-Interfaces noch genauer thematisiert.

2.4. Modellierung

Zunehmend leistungsstarke Rechner lassen die modellgestützte Entwicklung von Konzepten kontinuierlich an Bedeutung gewinnen. Grund hierfür ist, dass mit diesem Ansatz erheblich Zeit (statt aufwändiger Präparation) und Geld (Verbrauch von Material) gegenüber der experimentellen Parametervariation gespart werden kann.

Voraussetzung für diese Herangehensweise ist jedoch, dass das gewählte Modell das System ausreichend genau beschreibt und dass die Abhängigkeiten, welche von Interesse sind, anhand gegebener Eingangsparameter mit der gewünschten Genauigkeit vorausgesagt werden können.

Entsprechend sind je nach Anwendungsfall sehr unterschiedliche Anforderungen an das jeweilige Modell gestellt. Diese können beispielsweise in echtzeitfähig/exakt, homogenisiert/ortsaufgelöst, physikalisch korrekt/Verhaltensmodell oder ähnliche Kategorien gegliedert werden. Je nach gewählter Umsetzung sind ein unterschiedliches Verständnis des Systems und eine unterschiedliche Genauigkeit vonnöten. Auch der Zeit- und Rechenaufwand hängt sehr stark von dieser Wahl ab.

Da mit der Lithium-Ionen Batterie ein artverwandtes System zu Lithium-Luft Batterien existiert, welches Gegenstand einer Vielzahl von Modellierungsansätzen ist, wird zunächst ein grober Überblick über die Modellierungsmöglichkeiten mittels einiger solcher Anwendungsbeispiele gegeben, um anschließend deren Übertragbarkeit auf die Lithium-Luft Batterie zu diskutieren.

2.4.1. Lithium-Ionen Batterien

Ein wichtiges und hochaktuelles Feld sind dabei insbesondere die Prognosen des Alterungsverhaltens [Eck12, Pra13, Sch14a, Far15], da hiermit zum einen die Lebensdauer abgeschätzt und zum anderen optimale Betriebsbedingungen festgelegt werden können.

Weil das Alterungsverhalten, aufgrund der vielen Einflussfaktoren, jedoch noch lange nicht im Detail verstanden ist, sind diese Modelle in der Regel nicht physikalisch begründet, sondern beschreiben gegenwärtig lediglich einen mathematischen Zusammenhang. Sie sind somit der Verhaltensmodellierung zuzuordnen.

Physikalisch begründete Modellansätze hingegen z.B. für orts aufgelöste Konzentrationsverläufe, von Strom-Spannungs-Kennlinien-Simulationen (homogenisiert, orts aufgelöst), aber auch von EIS-Daten [Doy00] basieren häufig auf dem Modellansatz von John Newman [New75].

Dieser Ansatz wurde seither sowohl von seiner eigenen Gruppe, insbesondere Marc Doyle [Doy93, Doy00, Doy03] und Thomas Fuller [Ful94a, Ful94b] gezielt erweitert und angepasst, aber auch andere Gruppen verwenden diesen Ansatz als Grundlage [End14]. So konnte beispielsweise Moses Ender [End15] eine Erweiterung des Newman-Modells veröffentlichen, bei der er die klassische Annahme einer einheitlichen Partikelgröße durch eine 1D-1D-Kopplung erweiterte und somit eine realistischere und anwendungsnähere Beschreibung ermöglichte.

Diese auf Transportgleichungen und definierten Randbedingungen basierenden FEM-Modelle haben dabei den Vorteil trotz der homogenisierten Betrachtung eine relativ genaue, physikalisch motivierte Beschreibung des Systems zu ermöglichen. Der Nachteil ist allerdings, dass bereits bei wenigen, miteinander kombinierten Materialphasen, aufgrund der numerischen Lösung erhebliche Rechenzeiten resultieren.

2.4.2. Lithium-Luft Batterien

Auch wenn, wie zuvor beschrieben, die Vielzahl an Modellansätzen aus dem LiB-Segment ein sehr großes Spektrum an Modellen zugänglich macht, so ist dennoch eine Modellierung der Lithium-Luft Batterie allein auf der Basis dieser klassischen Ansätze nicht ohne deutliche Änderungen möglich.

Die wesentlichen Unterschiede, die es deshalb für die korrekte Modellierung zu berücksichtigen gilt, sollen daher in Form einer Abgrenzung zur klassischen LiB-Modellierung im folgenden beschrieben werden. Anschließend wird außerdem kurz der Stand der Technik in der Lithium-Luft Modellierung vorgestellt.

Der erste große Unterschied zur Lithium-Ionen Batterie ist, dass Lithium-Luft Batterien aktuell im Labormaßstab angefertigt werden und deshalb keine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen. Dies ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für eine sinnvolle Verhaltensmodellierung (vgl. Altersprediktion im vorherigen Abschnitt), bei der es im Wesentlichen darum geht, das auftretende Verhalten unter gewissen Bedingungen auf den identischen Zelltyp unter vergleichbaren Umständen zu übertragen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Bedeutung der reinen Verhaltensmodellierung bis zu einer Kommerzialisierung der Lithium-Luft Batterie lediglich von untergeordneter Bedeutung sein wird.

Anders sieht es für physikalisch begründete Ansätze aus, die für das Verständnis und die Entwicklung von sehr hoher Signifikanz sind. Trotzdem existieren auch hier gewisse Herausforderungen die eine Übertragung von LiB-Modellen, wie beispielsweise im vorherigen Abschnitt beschrieben, nicht ohne erhebliche Anpassungen zulassen:

Der erste dieser Unterschiede zur klassischen LiB ist, dass es im Bereich der Lithium-Luft Batterie keine Interkalations-Elektroden gibt. Es existieren keine Elektroden in die Li^+ eingelagert wird, wie es beispielsweise die Graphit-Anode oder LiCoO_2 -Kathode in der LiB ist.

Stattdessen kommt es an der Anode zu einer Phasenneubildung (Lithium) und entsprechend einer ständig veränderten (angepassten) Oberfläche, die sich je nach Aufbau auch auf den Elektrodenabstand auswirkt.

Auch die Kathode verhält sich anders und kann eher mit Konversionselektroden oder Redox-Flow-Batterie-Elektroden verglichen werden. In diesem Fall reagiert Sauerstoff aus der Lösung während des Entladens mit bereitgestellten Elektronen an der Kathodenoberfläche zu OH^- , welches jedoch wiederum in Lösung verbleibt. Die Änderung der Zellspannung erfolgt daher lediglich aufgrund der variierenden Konzentrationen der gelösten Spezies.

Hinzu kommt, dass je nach gewählter Betriebsform außerdem ein Ausfallen des gebildeten $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ im wässrigen Elektrolyt berücksichtigt werden muss.

Eine Beschreibung basierend auf dem Newman-Modell ist mit den gerade genannten Anpassungen zwar durchaus denk- und umsetzbar, aber für ein Batteriesystem von der Komplexität und im aktuellen Stadium der Lithium-Luft Batterie nicht sonderlich zweckmäßig.

Grund ist zum einen der bereits für, aus drei Phasen bestehenden, Lithium-Ionen Batterien sehr hohe Rechenwand, der durch zusätzliche Grenzflächen und Materialphasen in der wässrigen Lithium-Luft Batterie signifikant ansteigen wird. Zum anderen sollte das Modell idealerweise einfach zu parametrieren sein, indem die notwendigen Parameter problemlos experimentell zugänglich sind.

Ist dies z.B. auf der Basis eines Ersatzschaltbild-Modells möglich, so sind die vorher genannten Punkte erfüllt und darüber hinaus eine völlig ausreichende Genauigkeit zu erwarten, wie sie grundlegende Optimierungen im aktuellen Entwicklungsschritt erfordern. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf einen solchen physikalisch motivierten Ansatz mit ausreichend kleiner Rechenzeit zurückgegriffen.

Auch in der Literatur existieren bereits einige Ansätze zur Modellierung der wässrigen Lithium-Luft Batterie, die zumindest Teile der zuvor genannten Punkte berücksichtigen. Diese haben allesamt zur Erweiterung des Verständnisses dieses Konzepts beigetragen. Besonders erwähnt seien hierbei der Beitrag zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit [Grü15] und von Zellimpedanzeffekten [Meh15].

Sämtliche dieser Ansätze haben jedoch auch gemeinsam, dass das Konzept bisher nur unvollständig abgebildet wird, da entweder Festelektrolytgrenzflächen völlig vernachlässigt werden [Grü15], obwohl Mehta et al. [Meh15] und auch Teile der Ergebnisse dieser Arbeit sehr wohl auf deren Bedeutsamkeit hinweisen [Uhl16].

Und auch die wenigen Arbeiten, die diesen Aspekt betrachten, beinhalten keine Berücksichtigung der Mikrostruktur, die jedoch erheblichen Einfluss besitzen sollte.

Dieser, noch fehlende Baustein, sowie dessen Effekt auf die erreichbare Leistungsfähigkeit, soll deshalb mit den Ergebnissen dieser Arbeit geliefert werden.

3. Experimentell

In diesem Kapitel werden die verwendeten Messparameter und -aufbauten vorgestellt. Es bildet somit die Grundlage für die praktische Umsetzung im nächsten Kapitel. Neben den eingesetzten Zellgehäusen und Messgeräten werden auch die durchgeführten Syntheseschritte erläutert.

3.1. Untersuchte Proben

Im Rahmen dieser Arbeit werden exemplarisch zwei verheißungsvolle Festkörper-Lithium-Ionen-Leiter genauer untersucht. Dies waren die bereits in den Grundlagen vorgestellten Kandidaten Lithiumlanthantitanat ($Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$; LLTO) und Lithiumlanthanzirkonat ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$; LLZO). Während ersteres ausschließlich von Toho Titanium Co., Ltd. [Ina13] geliefert wurde (siehe Abbildung 3.1a,b), konnte LLZO sowohl vom Projektpartner Forschungszentrum Jülich (FZJ) bezogen werden (siehe Abbildung 3.1c,d), als auch in Zusammenarbeit mit der Mie-Universität selbst synthetisiert werden (Abbildung 3.4b,c).

Dabei ist zu beachten, dass das vom FZJ hergestellte LLZO eine Zudotierung von Tantal in unbekannter Konzentration enthält. Ta-Dotierung führt der Literatur zufolge [Ish14] zu einer Stabilisierung des LLZO. Entsprechend zeigt diese Arbeit die Stabilitätsuntersuchungen am Ta-dotierten LLZO.

Das selbst synthetisierte LLZO hingegen enthält keine gezielte Zudotierung. Neben dem Nachweis für die Umwandlung von hexagonaler in kubische Phase des LLZO (genauer im Zuge von Abbildung 3.2) und dem Entwickeln von Verständnis zur Herstellung von Festelektrolyten, wird an diesem Material in der vorliegenden Arbeit die Analyse von Festelektrolyt-Leitfähigkeiten, sowie das Lithium-Interface untersucht.

Bevor jedoch mit der Charakterisierung und den dafür notwendigen Zellsetups begonnen wird, ist im nächsten Abschnitt die angewandte Syntheseprozedur des selbst hergestellten LLZO beschrieben. Diese wird gestützt durch die in den einzelnen Syntheseschritten erhaltenen Beugungsbilder der Röntgendiffraktometrie (XRD von engl. x-ray diffraction), mit deren Hilfe schließlich auch eine korrekte Umwandlung in kubisches LLZO nachgewiesen wird.

Im Anschluss an diese Beschreibung wird außerdem das Verfahren zum Aufsintern einer porösen LLTO-Schicht auf dichte LLTO-Pellets beschrieben. Diese Herangehensweise wird im späteren Verlauf der Arbeit notwendig um die auf Modellbasis herausgearbeitete Widerstandsminimierung von porösen Schichten experimentell zu bestätigen.

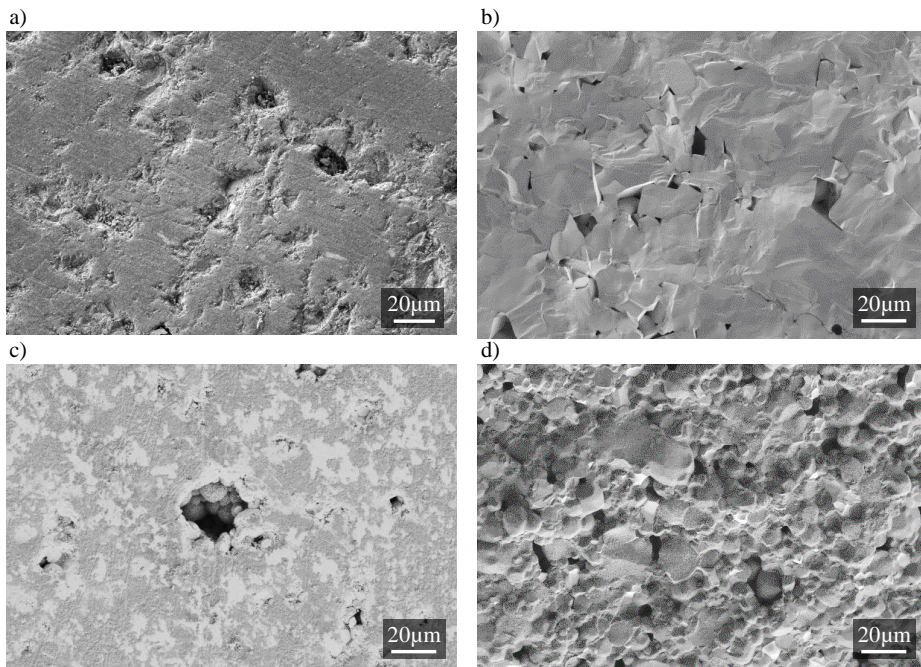


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des verwendeten LLTOs (a,b), sowie des vom FZJ gelieferten LLZOs (c,d). Die Aufnahmen auf der linken Seite zeigen dabei jeweils die Oberfläche (a,c), die anderen beiden eine Bruchkante (b,d).

3.1.1. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Synthese

Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Synthese-Vorschrift von LLZO handelt es sich um das Verfahren der Mie-Universität, welches im Rahmen eines Gastaufenthalts erlernt und durchgeführt wurde. Dazu werden Li_2CO_3 (2,845 g), ZrO_2 (2,464 g) und La_2O_3 (4,888 g) stöchiometrisch eingewogen und vermengt. Lediglich Lithiumcarbonat ist dabei mit 10 mol-% Überschuss berechnet, um das Ausdampfen von Lithium bei erhöhter Temperatur während des Sinterns zu kompensieren. Das Lanthanoxid muss außerdem wegen seiner Hygroskopie zuvor für etwa 2 h bei 1000 °C getrocknet werden, um so eine korrekte Einwaage zu garantieren. Dem entstehenden Gemenge wird anschließend ausreichend Hexan zugegeben, sodass eine weitgehend fließfähige Suspension entsteht. Diese wird dann mit ZrO_2 -Kugeln in einer Planetenkugelmühle jeweils 1 h in beide Richtungen bei 200 rpm aufgemahlen.

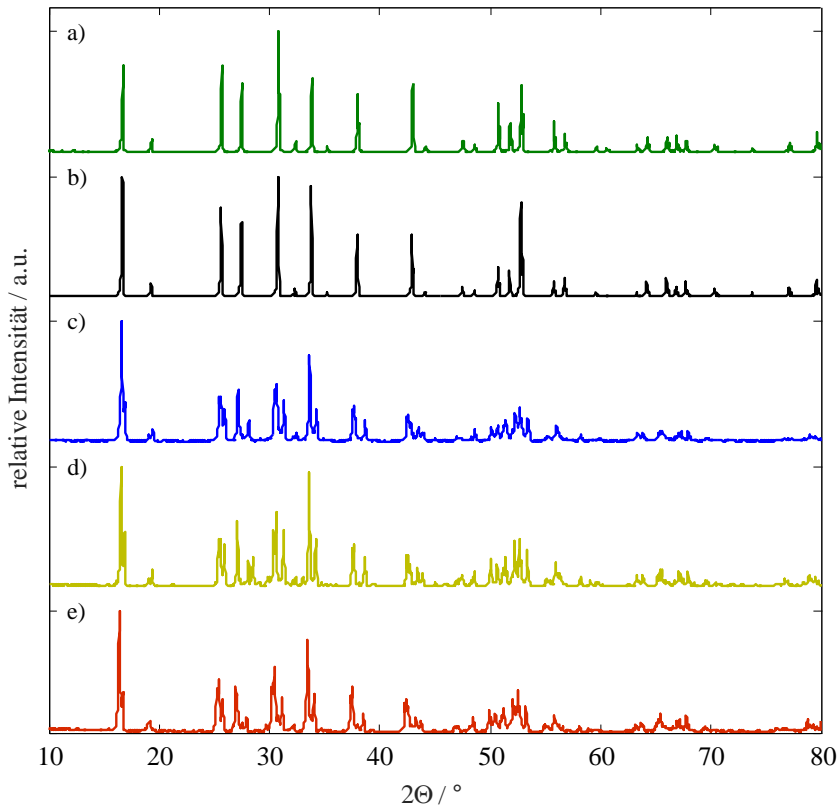


Abbildung 3.2: XRD-Spektren (von unten nach oben): von hexagonalem LLZO (Mie-Referenz) (e), Pulver nach dem ersten Sinterschritt (5 h bei 900 °C) (d), Pulver nach dem zweiten Sinterschritt (12 h bei 1000 °C) (c), Pulver nach dem finalen Sinterschritt (36 h bei 1180 °C) (b) und ein Referenzspektrum eines kubischen LLZO (Mie-Referenz) (a). Die gute Übereinstimmung der beiden oberen Spektren (a,b) zeigt eine erfolgreiche Umwandlung in kubisches LLZO im letzten Sinterschritt, sowie die Abwesenheit der hexagonalen Phase.

Nach anschließendem Abdampfen des Hexans werden 10 ungefähr 1 g-Pellets bei 150 MPa für zehn Minuten isostatisch gepresst und auf einer Goldfolie in einem Aluminiumoxid-Tiegel (Al_2O_3) bei 900 °C und einer Aufheizrate von 5 Kmin^{-1} für 5 h gesintert. In der Folge werden die dabei erhaltenen Pellets in einem Al_2O_3 -Mörser zerkleinert und anschließend erneut in Hexan für 2 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle aufgemahlen, bevor wiederum 1 g-Pellets bei 150 MPa isostatisch gepresst (10 min) und diesmal bei 1000 °C für 12 h auf einer Goldfolie gesintert werden. Vor dem letzten Sinterschritt werden die erhaltenen Pellets schließlich erneut im Mörser zerkleinert und 2 h in der Planetenkugelmühle gemahlen. In diesem letzten Schritt werden jedoch lediglich 5 Pellets zu je 0,4 g bei 150 MPa isostatisch gepresst (30 min) und anschließend im Pulverbett bei 1180 °C für 36 h gesintert. Das zu verwendende Pulverbett wird dabei aus dem verbleibenden Pulver des zweiten Sinterschritts gebildet.

Wie im XRD-Spektrum von Abbildung 3.2 klar zu erkennen, geschieht in diesem letzten Sinterschritt die Umwandlung in kubisches LLZO. Die gezeigten Messungen erfolgten an einem Rigaku RINT 2500 mit rotierender Kupferkathode und sind für eine bessere Vergleichbarkeit normiert dargestellt.

Auch wenn die gelblich-grüne Verfärbung der Pellets (Abbildung 3.3) auf geringe Spuren von Fremdionen im eigentlich weißen LLZO hindeuten, so zeigt das XRD doch eine zufriedenstellende Synthese von kubischem LLZO (Abbildung 3.2). Auch die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (REM) (Abbildung 3.4) zeigen trotz einer vorhandenen Restporosität eine verhältnismäßig dichte Versinterung, sodass davon auszugehen ist, dass keine durchgehende Porosität existiert (Voraussetzung für die zuverlässige Trennung von Anoden- und Kathodenraum). Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen und Focussed Ion Beam (FIB, fokussierter Ionenstrahl (Ga-Ionen) zur feinen Abtragung der Probenoberfläche) Schnitte wurden an einem ZEISS XB-1540 durchgeführt, unter Verwendung einer niedrigen Beschleunigungsspannung von 1,3 -2 kV.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeits- und Interface-Messungen finden sich zusammen mit den Resultaten der gelieferten Proben in Kapitel 4.



Abbildung 3.3: Foto von 5 LLZO-Pellets (Mie) nach dem letzten Sinterschritt. Die gelblich-grüne/bräunliche Verfärbung deutet auf minimale Verunreinigungen durch Fremdionen hin, da reines LLZO weiß sein sollte.

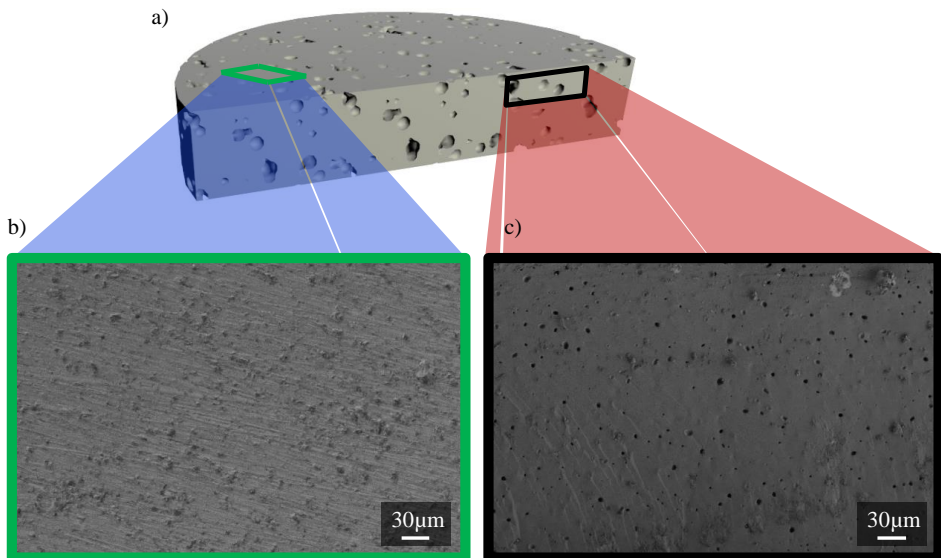


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen der polierten Oberfläche eines LLZO-Pellets (Mie) (b) und einer frischen Bruchkante (c), sowie eine schematische Zeichnung der Positionen am Pellet (a). Die kleinen runden Poren im Bruch (c) deuten auf eine sehr dichte Versinterung ohne durchgängige Porosität hin.

3.1.2. Sintern einer porösen $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ -Struktur

Um die in Kapitel 6 prognostizierte Verbesserung des Grenzflächenwiderstands durch eine vergrößerte Oberfläche nachzuweisen, wird LLTO-Pulver auf ein LLTO-Pellet aufgesintert. Zu diesem Zweck wird eine Paste hergestellt, die aus aufgemahlenden LLTO-Partikeln und dem in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC, von engl. solid oxide fuel cell) verwendeten Kathodenbinder [Mai04] besteht.

Die erhaltene Paste wird anschließend beidseitig mit Hilfe eines 1 cm²-Siebs (40 µm, VA400 Stahlnetz ohne Referenzkontakte) per Siebdruckverfahren auf das Pellet aufgebracht. Nach einer kurzen Trocknungsphase bei 60 - 70 °C wird das Pellet mit dem am Institut bewährten Programm für Kathoden aus der SOFC bei 1080 °C für 3 h gesintert. Die Aufheizrate beträgt dabei 3 Kmin⁻¹, während als Abkühlrate 5 Kmin⁻¹ gewählt wird.

Die entsprechenden Lasermikroskopaufnahmen der gebildeten Struktur, sowie ein entsprechender FIB-Schnitt, finden sich in Kapitel 6 im Zuge der dortigen Diskussion des praktischen Einflusses der Oberfläche.

3.2. Elektrochemische Messung und Analyse

3.2.1. Messgeräte

Alle in dieser Arbeit gezeigten Impedanz-Messungen wurden mit einem *Solartron 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer* (Hochfrequenzmessungen) von 5 MHz - 1 kHz oder einem *Solartron 1470E multichannel cell-test system* (mit *1455A FRA*) von 1 MHz - 0,1 Hz gemessen. Die dafür erforderlichen Messskripte wurden mit den Scribner Softwares *ZPlot*, *CorrWare* und *MultiStat* erstellt. Um eine definierte Temperatur zu garantieren wurden sämtliche Messungen in einer Klimakammer durchgeführt (z.B. *Vötsch VT 4002*).

3.2.2. Experimentalzellen

Um mit den eben beschriebenen Messgeräten Proben elektrochemisch charakterisieren zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Zellgehäuse eingesetzt. Dies ist erforderlich, um je nach untersuchter Komponente gewisse Stärken verschiedener Setups nutzen zu können. Die wesentlichen dabei eingesetzten Zellgehäuse werden deshalb an dieser Stelle vorgestellt und der zugehörige Aufbau kurz beschrieben. Auch das im Rahmen dieser Arbeit selbst entwickelte Setup wird in diesem Zuge genauer präsentiert. Begonnen wird jedoch mit der allgemein verbreiteten Pouch-Zelle.

3.2.2.1. Pouch-Zelle

Auf Pouch-Zellen wurde zur Untersuchung von fest/fest-Grenzflächen (hier Lithium/LLZO) zurückgegriffen. Der Vorteil dieses Zelltyps (Abbildung 3.5) ist zum einen, dass eine definierte Kontaktfläche leichter zu realisieren ist. Vor allem kann jedoch in diesem Aufbau ein isostatisches Pressen vollzogen werden, was zur Verbesserung der Grenzfläche unabdingbar ist.



Abbildung 3.5: Foto einer Li/LLZO/Li-Pouch-Zelle (a), sowie eine schematische Zeichnung des inneren Aufbaus (von Jörg Illig) (b).

Für den Aufbau wurden deshalb entsprechend zwei $0,5 \cdot 1 \text{ cm}^2$ -Streifen Lithium zugeschnitten. Durch Falten um die beiden Kupfer-Stromableiter resultierte jeweils ein $0,5 \cdot 0,5 \text{ cm}^2$ -Plättchen zur definierten Kontaktierung. Diese wurden dann gegenüberliegend auf den zwei kreisförmigen Stirnseiten der runden LLZO-Pellets aufgebracht und die beiden Cu-Stromableiter, um einen Kurzschluss zu vermeiden, auf entgegengesetzten Seiten aus dem Gehäuse ausgeführt. Zuletzt wurden die Pouch-Zell-Folien unter Vakuum verschweißt.

Um die Kontaktierung bzw. den Anpressdruck weitgehend zu vereinheitlichen, wurde die Zelle außerdem für etwa eine halbe Stunde bei 150 MPa isostatisch gepresst.

Die Charakterisierung erfolgte dann mittels einer Kombination aus *Solartron 1260* und *Solartron 1287*. Dazu wurde die Zelle mit Hilfe der beiden nach außen geführten Cu-Fähnchen kontaktiert und vermessen.

3.2.2.2. IWE-Zelle / Ufo-Cell

Im Gegensatz zum flexiblen Aufbau einer Pouch-Zelle stehen Zellgehäuse wie die IWE-Zelle, oder die Ufo-Cell. Diese sind sich in ihrer Funktionsweise sehr ähnlich, in beiden Fällen wird die Probe luftdicht verschlossen in einem druckresistenten Behälter verbaut (Abbildung 3.6). Während die IWE-Zelle standardmäßig am IAM-WET zum Einsatz kommt, so ist die Ufo-Cell der Standard im Institut von Professor Imanishi an der Mie-Universität. Vorteil beider Zellgehäuse ist der verhältnismäßig simple und leicht reproduzierbare Zellaufbau, der ein einfaches Auf-, sowie Abbauen der Zelle ohne das Zerstören der beinhaltenden Probe ermöglicht. Außerdem kann durch die Stärke der verbauten Feder ein definierter Anpressdruck realisiert werden. Des Weiteren können speziell Materialien, die nicht sonderlich duktil sind, wie beispielsweise ein Festelektrolyt mit dünn aufgesputterter Goldschicht, in diesem Aufbau leichter kontaktiert werden. Entsprechend wurden diese Zellgehäuse hauptsächlich bei der Charakterisierung mittels blockierender Elektroden eingesetzt.

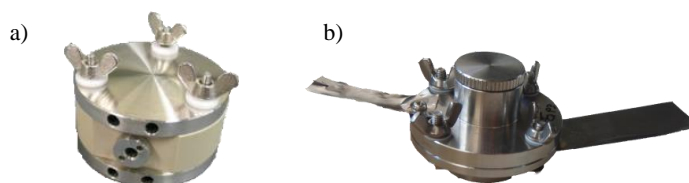


Abbildung 3.6: Foto einer IWE-Zelle (a) und einer Ufo-Cell (b).

Dazu wird das zu charakterisierende Pellet so auf den Zellboden gelegt, dass die untere Elektrode über diesen kontaktiert wird. Die andere Seite der Probe wird über einen Stahlstempel, der mit Hilfe einer Feder definierten Anpressdrucks auf die Probe drückt, zum, vom Zelltopf isolierten, Deckel kontaktiert. Das Zellsetup wurde schließlich über ein *Solartron 1260* in „Standalone“-Konfiguration im Frequenzbereich 10 MHz - 1 kHz mit Anregungsamplituden zwischen 10 - 30 mV, potentiostatisch angeregt und vermessen.

3.2.3. Interface-Zelle

Mit Hilfe der bisher präsentierten Zellkonzepte ist es möglich, fest/fest-Grenzflächen zu analysieren, außerdem werden reine Festelektrolyt-Analysen und Vollzellmessungen zugänglich gemacht. Eine isolierte Betrachtung von fest/flüssig-Interfaces ist allerdings nicht definiert möglich. Diese sind jedoch, obschon in der Literatur fast gänzlich ausgeklammert, von erheblicher Bedeutung für die mögliche Gesamtleistungsfähigkeit, wie Mehta et al. mit Hilfe von Simulationen zeigen konnten [Meh15]. Der Hauptgrund für die fehlenden Literaturdaten zu diesem Aspekt ist vermutlich, dass diese in den gängigen Aufbauten nicht korrekt analysierbar sind. Die Entwicklung eines geeigneten Messaufbaus ist demnach ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit, um dennoch eine systematische Analyse zugänglich zu machen.

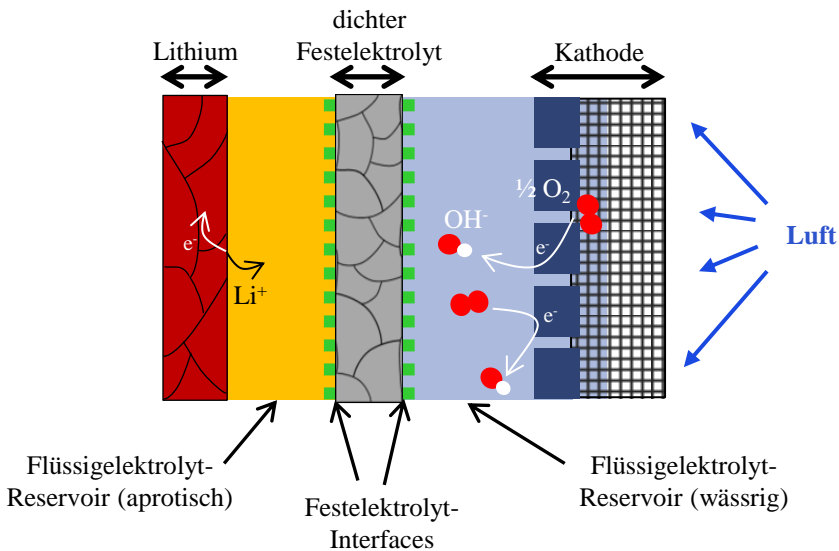


Abbildung 3.7: Querschnittsschema einer Hybrid-Lithium-Luft Zelle. Die zwei am Festelektrolyt befindlichen fest/flüssig-Grenzflächen sind mit grün gestrichelten Linien markiert.

3.2.3.1. Anforderungen

Da es in der Hybrid-Lithium-Luft Zelle zwei verschiedene fest/flüssig-Interfaces am Festelektrolyt gibt (Abbildung 3.7), gilt es für eine systematische Analyse (i) einen symmetrischen Aufbau zu realisieren. Auf diese Weise wird eine isolierte Betrachtung ermöglicht und so eine zuverlässige Auswertung ohne Fehlzuordnung erleichtert. Darüber hinaus ist für eine Vergleichbarkeit der ermittelten Werte (ii) eine definierte Kontaktfläche essentiell, um auf diese Weise flächenspezifische Widerstände zu erhalten.

Außerdem sollte es möglich sein, (iii) ohne überlagerte Anregungseffekte zu messen. Und schließlich, da die Untersuchung mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erfolgen soll, wird (iv) ein EIS-geeigneter, linearer, kausaler und zeitinvarianter Aufbau benötigt.

3.2.3.2. Umsetzung

Basierend auf einer Idee von Abe et al. [Abe04, Abe05], die mit ihrem Zelldesign die Untersuchung des elektronischen Beitrags am Ladungstransferprozess ermöglichten, wurde deshalb ein Zellgehäuse entsprechend dem Schema in Abbildung 3.8 realisiert. Dieses besteht aus zwei Flüssigelektrolytkammern, zwischen die der zu untersuchende Festelektrolyt eingespannt wird. Aufgrund der zwei getrennten Kammern kann auf diese Weise sowohl ein symmetrischer Aufbau realisiert werden, aber auch der Realfall von zwei verschiedenen, überlagerten Interfaces kann zur Validierung und anderen Untersuchungen getestet werden.

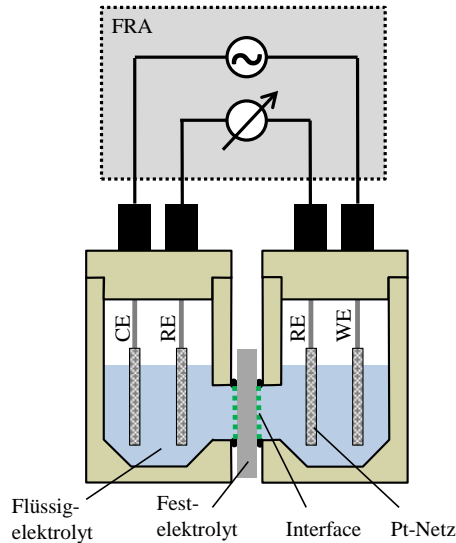


Abbildung 3.8: Schematische Zeichnung einer möglichen Umsetzung der Interface-Zelle. Dieses Setup ermöglicht einen symmetrischen Aufbau, eine definierte Kontaktfläche und die Abwesenheit von Anregungseffekten durch 4-Punkt-Kontaktierung. Grafik nach [Bra14, Uhl16] (Beschriftung und Farbe angepasst).

Um eine definierte und reproduzierbare Kontaktfläche zwischen Fest- und Flüssigelektrolyt zu erreichen wird der Aufbau mit einem festgelegten Drehmoment (hier 1,2 Nm) verspannt und beide Kammern mit ausreichend Flüssigelektrolyt gefüllt. Auf diese Weise ergibt sich mit den verwendeten Dichtringen für die wässrige Grenzfläche eine reproduzierbare Kontaktfläche von etwa $0,49 \text{ cm}^2$.

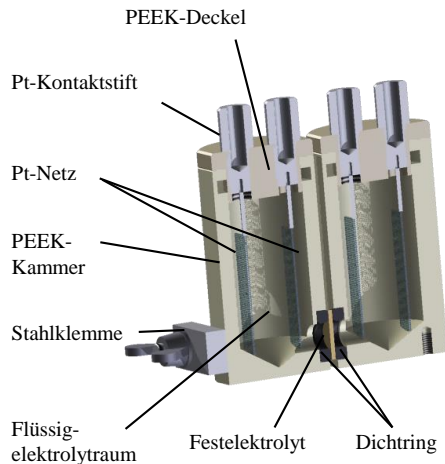


Abbildung 3.9: CAD-Zeichnung einer Interface-Zelle der ersten Generation. Grafik nach [Bra14] (Schriftart angepasst).

Der große Vorteil eines solchen Einspannens der Festelektrolytprobe gegenüber dem Einkleben ist, neben der besseren Reproduzierbarkeit der Kontaktfläche, auch deren Wiederverwendbarkeit, sowie eine einfachere Reinigungsprozedur.

Die Vermeidung von Elektrodenanregungseffekten hingegen wird dadurch gewährleistet, dass in beiden Kammern jeweils zwei Elektroden vorhanden sind. Auf diese Weise kann Anregung und Messung an jeweils verschiedenen Elektrodenpaaren erfolgen („echte“ 4-Punkt-Messung). Im vorliegenden Fall wird dazu über die beiden äußeren, auf der dem Festelektrolyt abgewandten Seite befindlichen, Elektroden (mit CE und WE gekennzeichnet in Abbildung 3.8) jeder Kammer angeregt. Die Messung hingegen erfolgt über die inneren, stromlosen Elektroden (RE). Durch diesen Aufbau werden somit weder das blockierende Verhalten, noch sonstige Einflüsse der Anregungselektroden mitgemessen.

Um schließlich auch den Ergebnissen von Ender et al. [End11, End17] Rechnung zu tragen und Referenzartefakte zu vermeiden, erhielten die eingesetzten Referenzelektroden Netzgeometrie.

Unter Beachtung aller bisherig beschriebenen Anforderungen, ergab sich somit für die erste Zellgeneration der in Abbildung 3.9 gezeigte Aufbau.

Mit Hilfe dieses grundlegenden Aufbaus können durch kleine Anpassungen sehr unterschiedliche Konfigurationen realisiert und so unterschiedliche Beiträge der Vollzelle analysiert werden. Diese werden zusammen mit den realisierten Weiterentwicklungen im Folgenden diskutiert, wobei mit dem wässrigen Aufbau begonnen wird.

3.2.3.3. Wässriger Aufbau

Ziel dieses Aufbaus ist die Untersuchung des wässrigen Grenzflächenprozesses. Dazu wird in beide Kammern nach Einspannen des zu analysierenden Festelektrolyts der wässrige Flüssigelektrolyt identischer Komposition gefüllt (symmetrischer Aufbau). Auf diese Weise misst man neben den Beiträgen von Fest- und Flüssigelektrolyt die beiden identischen wässrigen Interfaces der gewählten Konzentration als serielle Verschaltung. Teilt man den ermittelten Widerstandswert durch zwei, so ergibt sich der flächenspezifische Grenzflächenwiderstand eines einzelnen Interfaces.

Anpassungen

Um eine korrekte Messung im wässrigen Aufbau zu gewährleisten sind allerdings einige spezielle Anpassungen erforderlich, die im nun folgenden Abschnitt erläutert werden.

Dichtringe

Zu Beginn der Entwicklung erfolgte die Abdichtung des Elektrolytkanals gegenüber der eingespannten Festelektrolytprobe mittels Dichtringen aus dem Material NBR70. Dies ist ein Copolymer aus Butadien und Acrylnitril, das industriell vor allem im Bereich der Hydraulik und Pneumatik eingesetzt wird [ERI16]. Es zeigte sich jedoch, dass diese Dichtringe „schwammartiges“ Verhalten aufweisen und in Wechselwirkung mit dem eingesetzten Flüssigelektrolyten treten. Da dies Einfluss auf das zu messende Ergebnis nimmt, wurde nach einem geeigneten Ersatzmaterial gesucht, welches in FFKM (Perfluorkautschuk) aufgrund dessen hoher thermischer, sowie chemischer Beständigkeit gefunden wurde [Man15a, Man16]. Entsprechend werden sämtliche eingesetzte Dichtringe nun aus FFKM gefertigt.

Elektrodenwahl

Für Impedanzmessungen in wässriger Lösung werden Platin-Netze als Elektroden (sowohl für Anregungs- als auch Referenzelektrode) eingesetzt. Diese eignen sich aufgrund der Stabilität von Platin in nichtoxidierenden Lösungen und ihres für die Dauer der EIS-Messung stabilen Potentials. Das konnte in der Bachelorarbeit von Jennifer Wenninger [Wen14] gezeigt werden, in der auch weitere potentielle Elektrodenmaterialien untersucht werden und die Langzeitstabilität gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden an dieser Stelle jedoch lediglich exemplarisch die Kramers-Kronig-Residuen einer Messung in diesem Aufbau gezeigt (Abbildung 3.10a), wobei zu erwähnen ist, dass sämtliche verwendeten Messungen auf deren Kramers-Kronig-Validität geprüft wurden.

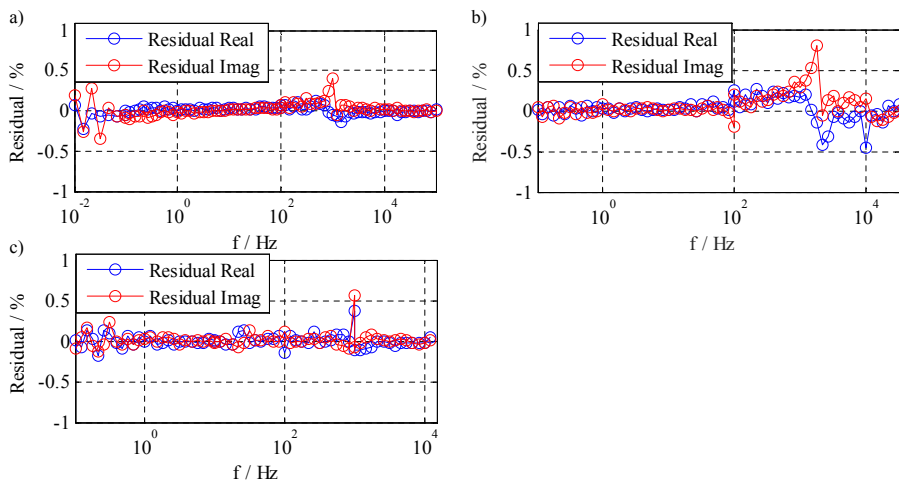


Abbildung 3.10: Kramers-Kronig-Residuen der Interface-Zelle exemplarisch für den symmetrischen wässrigen Aufbau [Uh116] (a), den symmetrischen organischen Aufbau (b), sowie eine Vollzelle (c). Da die Residuen für sämtliche Aufbauten weniger als 1 % und keine systematische Abweichung zeigen, bestätigen diese die Gültigkeit der untersuchten Spektren im jeweiligen Aufbau und somit die Tauglichkeit der eingesetzten Elektroden und Materialkombinationen.

PEEK-Einsatz

Um, ausgehend vom Aufbau in Abbildung 3.9, die zuvor beschriebenen Pt-Netze reproduzierbar, mit definiertem Abstand und korrekter (paralleler) Ausrichtung in der Zelle zu positionieren, wurde ein spezieller Einsatz mit zwei parallelen Führungsschlitzen (Abbildung 3.11) entwickelt. Eine solche Anordnung ist notwendig, um einerseits den Flüssigelektrolytbeitrag im Spektrum reproduzierbar messen zu können und außerdem, um eine definierte Feldlinienverteilung zu garantieren, was Voraussetzung ist für reproduzierbare Messungen. Um schließlich auch die Einsätze jeweils korrekt in beiden Kammern zu positionieren, sind diese mit einem Nut-Feder-System auf den Zelltopf angepasst (siehe Einsatz in Abbildung 3.13 auf Seite 59). Darüber hinaus besteht der Einsatz, wie sämtliche anderen Zellkomponenten, abgesehen von Kontaktierung, Verschraubung und Dichtringen, aus PEEK (Polyetheretherketon). Der Vorteil dieses Materials ist seine hervorragende chemische Beständigkeit, die sich bereits für diverse in-house entwickelte und gefertigte Zellgehäuse bewährt hat [Uh112, Wör14, Uh115].

Kontaktierung

Um nun die sich im PEEK-Einsatz befindenden Pt-Netze elektronisch kontaktieren zu können, werden diese mit einer überstehenden Lasche angefertigt, welche nach dem Positionieren im Schlitz jeweils nach außen (vom benachbarten Schlitz abgewandte Seite) umgeklappt werden (vgl. Abbildung 3.11). Dabei ist der Deckel der Kammer so angefertigt, dass die einzuschraubenden Kontaktstifte exakt diese umgeklappten Laschen kontaktieren.

Um dabei die Bildung eines Mischpotentials zu vermeiden und so Artefakte oder Korrosion zu verhindern, sollte der verwendete Kontaktstift idealerweise aus demselben Material gefertigt sein, wie die kontaktierte Elektrode. Da dies im Falle des Pt aus Kostengründen nicht in Frage

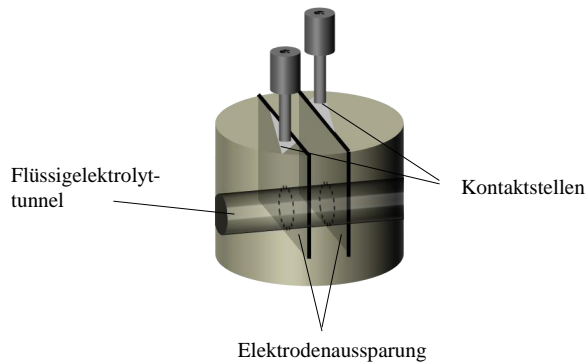


Abbildung 3.11: PEEK-Einsatz zur definierten Ausrichtung der Elektroden. Aufgrund der Aussparungen garantiert der Einsatz eine parallele Ausrichtung der Netze mit definiertem Abstand. Die Kontaktierung erfolgt jeweils mittels einer überstehenden Lasche, die oben zur Seite gebogen und über die Kontaktstifte im Zelldeckel kontaktiert wird. Grafik nach [Bra14] (Beschriftung angepasst).

kommt, wurde im Rahmen der Masterarbeit von Philipp Braun [Bra14] ein spezieller Kontaktstift entwickelt, der diese Problematik vermeidet. Dieser kontaktiert das Netz über einen Platindraht, der abgedichtet mit Hilfe des elektrolytbeständigen Spezialkleber Araldite® [Man15a] in einen aus PEEK gefertigten hohlen Kontaktstift hineingeführt wird und so ohne die Möglichkeit eines ionischen Kontakts, die dort befindliche Stahlhülse kontaktiert (Abbildung 3.12). Da diese passgenau für Bananenstecker ausgelegt ist, kann die Zelle problemlos ohne Adapter mit den verwendeten Messkabeln kontaktiert werden.

Messung

Nachdem die wässrige Interface-Zelle wie in [Bra14] beschrieben aufgebaut ist, kann direkt und ohne weitere Vorbereitung mit dem Messen begonnen werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen erfolgten dazu an einem *Solartron 1470E* (inklusive *1455A FRA*).

Dass die auf diese Weise erhaltenen Resultate reproduzierbar sind, ist exemplarisch in Abbildung 3.14 gezeigt. Hier wird dasselbe Pellet einmal gemessen im initialen Aufbau, sowie nach zerlegen, reinigen und erneutem zusammensetzen im identischen Aufbau gezeigt. Abgesehen von einem leichten Shift im R_0 , der entsprechend den Ergebnissen des nächsten Kapitels dem Flüssigelektrolyt zugeordnet werden kann und daher mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Aufnahme von CO_2 aus der Luft resultiert, existiert das gleiche Spektrum mit nahezu unveränderter Polarisation (siehe insbesondere Abbildung 3.14b). Quantifiziert man diese mit dem im nächsten Kapitel beschriebenen Ersatzschaltbild, so ergibt sich eine Abweichung von etwa 3,2%. Der Messaufbau wird daher als reproduzierbar gewertet und für Untersuchungen eingesetzt.

Diese lassen sich für die wässrige Analyse im Wesentlichen in die folgenden drei Gruppen, Stabilitätsuntersuchung, Parameterbestimmung und Flüssigelektrolytmessung, gliedern.

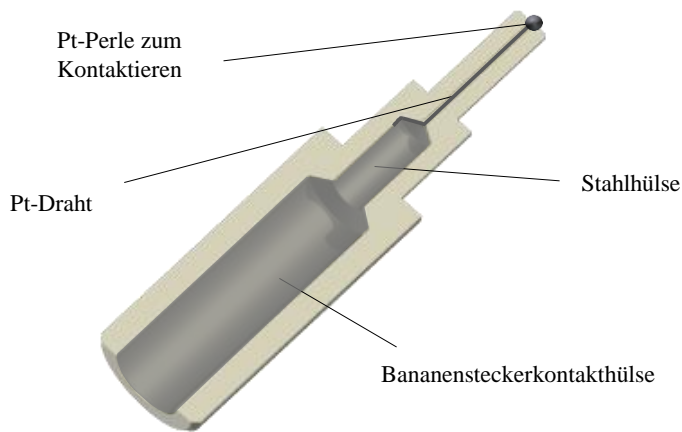


Abbildung 3.12: CAD-Querschnittszeichnung des selbst entwickelten Kontaktstifts. Die Kontaktierung der Platin-Netze erfolgt über die am Pt-Draht befestigte Pt-Perle. Der Kontakt zur Stahlhülse hingegen wird über den Pt-Draht realisiert, wobei der Durchführkanal mit dem Spezialkleber Araldite ® abgedichtet ist. Auf diese Weise ist einerseits der Stift gasdicht und gleichzeitig wird die Einstellung eines Mischpotentials verhindert, indem die Bildung eines ionischen Kontakts zwischen den verschiedenen Materialien (Pt und Stahl) unterbunden wird.

Stabilitätsuntersuchungen

Tritt an der im Interface-Zellaufbau untersuchten Grenzfläche eine zeitliche Veränderung mit Einfluss auf den resultierenden Widerstand auf, z.B. als Folge von Degradation, so kann diese auch impedanzspektroskopisch gemessen werden. Dies erfolgt entweder auf der Basis von nicht Kramers-Kronig konformen Residuen, wenn die Veränderung auf der Zeitskala der Messzeit passiert, oder aber über eine Abfolge von gültigen Spektren mit zwischenzeitlichen Ruhephasen. Tritt dabei eine kontinuierliche Veränderung der Spektren unter gleichen Bedingungen über der Zeit auf, so ist davon auszugehen, dass das System sich verändert. Je nach Art und Umfang der Veränderung sollte diese schließlich auch mit anderen Methoden z.B. morphologisch (REM) nachweisbar sein und kann auf diese Weise detaillierter bzw. ergänzend analysiert werden.

Parameterbestimmung

Ist die analysierte Grenzfläche hingegen stabil, so können verschiedene Parameterstudien erfolgen, um deren Einfluss auf Grenzflächenwiderstand und dessen charakteristische Frequenz zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden beispielsweise Temperatur, Konzentration und pH variiert. Auf diese Weise konnte die SoC-, Konzentrations- und pH-Abhängigkeit, sowie die Aktivierungsenergie des wässrigen Interfaces definiert und ohne Überlagerung durch Elektrodeneffekte erstmalig in der Literatur bestimmt werden [Uhl16].

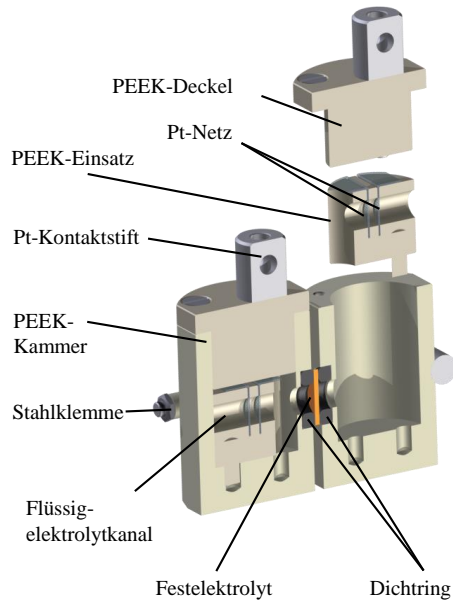


Abbildung 3.13: CAD-Zeichnung der Interface-Zelle mit eingefügtem PEEK-Einsatz für definierte Geometrie der eingesetzten Elektroden. Grafik nach [Bra14, Uhl16] (Beschriftung angepasst).

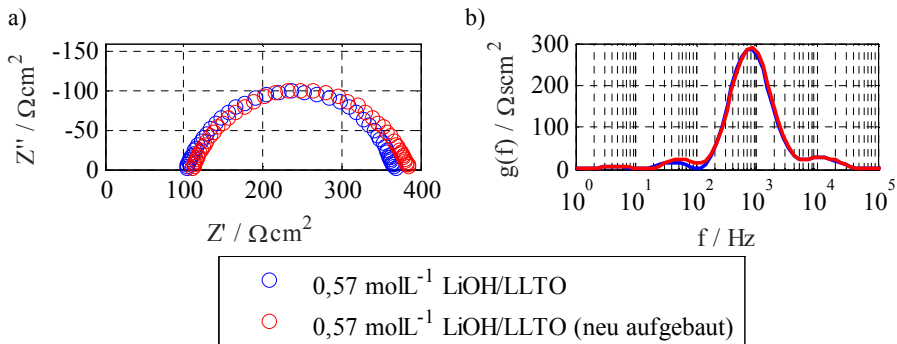


Abbildung 3.14: EIS (a) und DRT (b) einer symmetrischen Interface-Messung von LLTO in $0,57 \text{ molL}^{-1} \text{ LiOH}$ -Lösung. Die Grafiken zeigen die Messungen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ im initialen Aufbau (blau) im Vergleich mit dem erneuten Aufbau des identischen Pellets 4 d später (rot). Abgesehen von einem gewissen Shift des R_0 (ohmscher Widerstand) der vermutlich auf eine geringfügige Änderung der LiOH-Lösung durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft zurückzuführen ist (vgl. Zuordnung nächstes Kapitel), zeigt sich eine fast unveränderte Polarisation (Abweichung ca. 3,2%), gut zu sehen in der DRT (b).

Flüssigelektrolytmessung

Ein letzter Anwendungsfall des wässrigen Zellsetups ist schließlich die Charakterisierung von Flüssigelektrolyten. Dazu wird das Zellgehäuse standardmäßig aufgebaut, mit dem einzigen Unterschied, dass kein Festelektrolyt zwischen die beiden Kammern eingespannt wird (Abbildung 3.15b). Stattdessen werden beide Zelltöpfe direkt über die Öffnung verbunden.

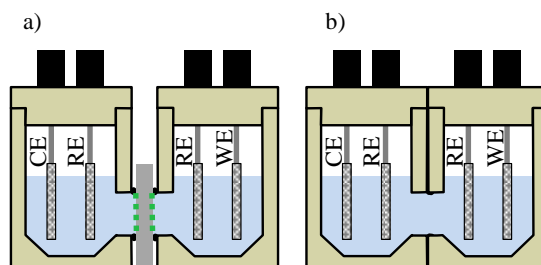


Abbildung 3.15: Schematische Gegenüberstellung des wässrigen Interface-Zellaufbaus (a) mit der Konfiguration für Flüssigelektrolytmessungen (b). Die Zelle wird identisch aufgebaut, mit dem Unterschied, dass die Öffnungen der Kammern direkt aufeinander liegen und kein Festelektrolyt dazwischen eingespannt wird. Grafik nach [Uhl16] (Farbe angepasst).

Als Resultat verbleibt ein Flüssigelektrolytkanal definierter Länge, in welchem der Flüssigelektrolyt über Elektroden mit fixem Abstand in 4-Punkt-Konfiguration charakterisiert werden kann. Auf diese Art kann die Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigelektrolyte grundlegend abgeschätzt werden. Eine darauf basierende Leitfähigkeitsberechnung ist zwar nicht vollständig korrekt, da der Flüssigelektrolytkanal, aufgrund der Auslegung des Setups für Interface-Messungen, nicht über die gesamte Länge homogen ist und die Flüssigelektrolytleitfähigkeit daher tendenziell etwas unterschätzt wird.

Dennoch ist die errechnete Leitfähigkeit in der richtigen Größenordnung zu erwarten und somit für die Weiterverwendung im Rahmen von Modellabschätzungen etc. geeignet, insbesondere für konservative Abschätzungen wie in dieser Arbeit.

Neben einer solchen Leitfähigkeitsbestimmung ist ein anderer wichtiger Aspekt dieses Aufbaus der Nachweis, ob die in der Interface-Konfiguration zu messenden Beiträge vom Festelektrolyt resultieren. Tritt ein Prozess in reiner Flüssigelektrolyt-Konfiguration nicht mehr auf, so ist davon auszugehen, dass sein physikalischer Ursprung ein Festelektrolyt- oder zumindest Interface-Prozess (Festelektrolytbeteiligung) ist.

3.2.3.4. Organischer Aufbau

Äquivalent zum wässrigen Aufbau kann für die Untersuchung der organischen Grenzfläche verfahren werden (Abbildung 3.16b). Auch für diesen Fall stellt die Interface-Zelle ein hilfreiches Tool dar, wenn gewisse Anpassungen realisiert sind.

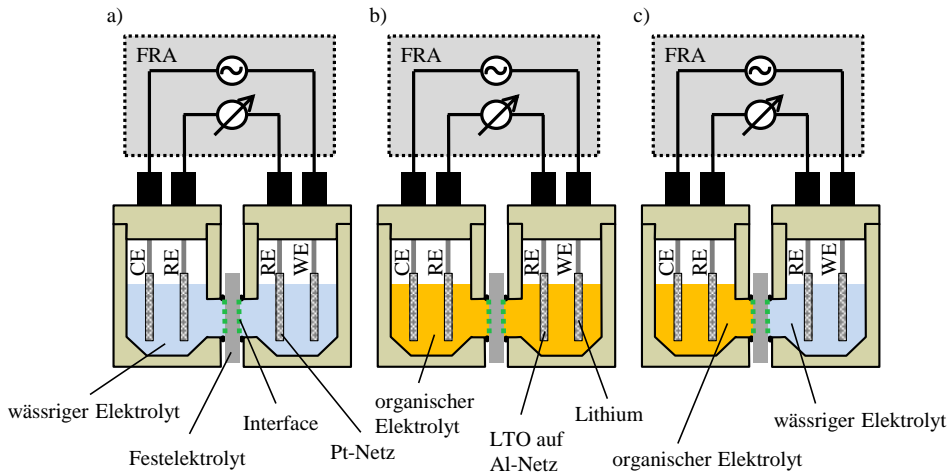


Abbildung 3.16: Schemata der verschiedenen Interface-Aufbauten für den wässrigen (a), den organischen (b) und den Vollzell-Aufbau (c). Grafik nach [Bra14, Uhl16] (Beschriftung und Farbe angepasst).

Anpassungen

Dichtringe

Auch für den organischen Aufbau wird auf FFKM-Ringe, wie sie für den wässrigen Aufbau eingesetzt werden, zurückgegriffen. Dies ist notwendig, weil sich das zuerst eingesetzte NBR im verwendeten, organischen Elektrolyt auflöst und diesen entsprechend kontaminiert.

Elektroden

Im Gegensatz zum wässrigen Elektrolyt muss für den organischen Aufbau auf Platin-Elektroden verzichtet werden, da diese einerseits kein stabiles Potential im eingesetzten Elektrolyt aufweisen und andererseits als Anregungselektroden zu einer ungewollten Zersetzung des organischen Elektrolyts führen würden. Aus diesem Grund wurde als Anregungselektrode auf Lithiummetall zurückgegriffen. Dieses erlaubt die Bereitstellung von Lithium-Ionen ohne fortlaufende Zersetzung des organischen Elektrolyts. Als Referenzelektroden wird aufgrund der benötigten Netzgeometrie, und um ein stabiles Potential zu erhalten, auf mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) beschichtete Aluminium-Netze (LTO/Al) zurückgegriffen. Dies ist gängige Praxis in Experimentalzellen des IAM-WETs [Wör14, Cos17] und wurde daher bereits in verschiedenen studentischen Arbeiten auf Eignung und Langzeitstabilität untersucht bzw. optimiert [Bas14], sowie deren Einsatzfähigkeit in der Lithium-Luft Batterie geprüft [Wen14].

Die detaillierte Beschreibung der Herstellungsprozedur kann entsprechend den beiden zuletzt genannten Arbeiten entnommen werden.

PEEK-Einsatz

Auch für die organische Messzelle ist eine korrekte Ausrichtung der Elektroden mit einem definierten, reproduzierbaren Abstand erforderlich. Da die eingesetzte Lithium-Elektrode allerdings bei Raumtemperatur eine sehr hohe Duktilität aufweist und zum Haften an diversen Materialien neigt, musste der Einsatz des wässrigen Aufbaus noch weiterentwickelt werden. Dies geschah in Form eines zweiteiligen Stecksystems. Dieses wird erst nach dem passgenauen Einbringen der Lithium-Elektrode zusammengesetzt, sodass sich diese nach dem Zusammensetzen bereits im entstehenden Schlitz befindet (Abbildung 3.17). Der zweite Schlitz, der parallel zum entstehenden verläuft ist schon im Basisteil des Steckensatzes vorhanden und wird mit der eingesetzten LTO/Al-Netz-Elektrode bestückt. Die Kontaktierung beider Elektroden erfolgt schließlich, wie im wässrigen, über die jeweils nach außen geklappten, überstehenden Laschen der Elektroden, die über die eingeschraubten Kontaktstifte kontaktiert werden.

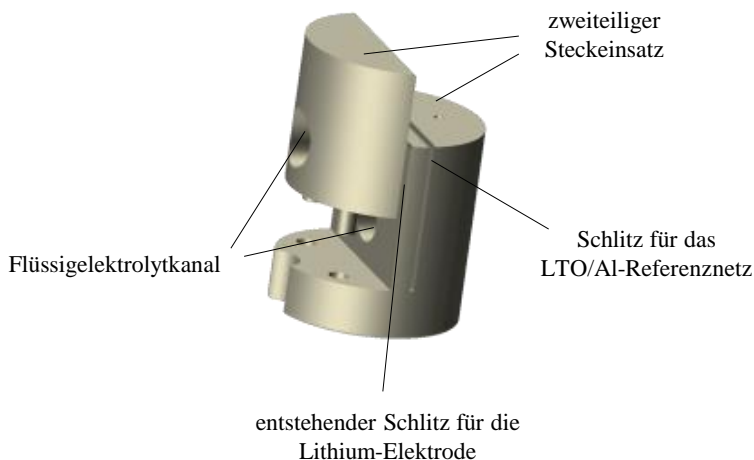


Abbildung 3.17: CAD-Zeichnung des organischen PEEK-Einsatzes. Um ein definiertes Einbringen der Lithium-Elektrode zu ermöglichen, wird der Steckensatz erst nach passgenauem Einbringen der Lithium-Elektrode zusammengesetzt. Die LTO/Al-Referenz wird wie beim PEEK-Einsatz für den wässrigen Aufbau im bestehenden Schlitz platziert.

Kontaktstifte

Auch in diesem Aufbau wird dabei auf geeignetes Material für die in den Deckel einzuschraubenden Kontaktstifte geachtet. Entsprechend wird der Referenzabgriff aus Aluminium gefertigt, die Kontakte für Lithium aus V4A-Stahl, da sich dieser bereits in Experimentalzellgehäusen für die Kontaktierung von Lithium als zuverlässig erwiesen hat. Da beide Materialien verhältnismäßig kostengünstig sind, konnten beide Kontaktstifttypen in diesem Fall aus dem Vollen gefertigt werden.

Messung

Im Gegensatz zum wässrigen Setup müssen die Referenzelektroden im organischen, nach dem Aufbau (der entsprechend in einer Argon-Glovebox stattfindet), erst noch lithiiert werden. Dies geschieht, um ein stabiles Potential innerhalb des Plateaus der OCV-Kurve von Lithiumtitatanat (LTO) zu erreichen. Ziel dieses Vorgehens ist, dass geringfügige SoC-Variationen aufgrund von Nebenreaktionen oder Selbstentladung keine nennenswerte Änderung des Potentials der Referenzelektrode bewirken, da die Potentialkurve in diesem Bereich einen sehr flachen Verlauf besitzt. Entsprechend erhält man ein stabiles Potential bei 1,56 V. Um die Referenzelektrode auf diese Weise zu lithiierten wurden Ströme mit einem Betrag kleiner oder gleich 0,5 mA gewählt. Dies ist ein Kompromiss aus möglichst schnellem Laden und der ausreichenden Einbringung von Ladung bevor die Abbruchspannung von 1,2 V erreicht wird. Anschließend verbleibt das Potential für mehrere Tage stabil auf 1,56 V, sodass problemlos diverse Variationen (z.B. Temperatur) zur Parameterbestimmung, Stabilitätsmessungen, oder auch Flüssigelektrolytuntersuchungen, äquivalent zu den Beschreibungen für den wässrigen Aufbau, durchgeführt werden können. Dass auch dieser Aufbau Kramers-Kronig konform ist, kann exemplarisch den Residuen in Abbildung 3.10b entnommen werden.

3.2.3.5. Vollzelle

Eine letzte Umsetzungsform dieses Zellsetups ist schließlich ein asymmetrischer Aufbau (Abbildung 3.16c), der es ermöglicht gezielt die Überlagerung verschiedener Grenzflächen zu messen. Dies ist beispielsweise für Vollzell-Untersuchungen von Bedeutung, da auf diese Weise reale Wechselwirkungen mit vorliegender Potentialdifferenz untersucht werden können. Außerdem ermöglicht der Aufbau, obgleich einer nicht optimalen Geometrie durch die großen Abstände der Elektroden, eine Vollzelle mit zwei Referenzelektroden. Dies ist ein großer Vorteil, da somit beide Elektroden und die Überlagerung beider Interfaces jeweils separat gemessen und zugeordnet werden können. Dadurch kann sowohl deren Abhängigkeit vom gewählten Betriebspunkt mit Hilfe einer SoC-Variation der Spektren gemessen, aber auch direkt unter Last die einzelnen Überspannungsbeiträge analysiert werden.

Zusätzlich ist diese Konfiguration für die Validierung der Messungen im symmetrischen Aufbau von Bedeutung, da hiermit gezeigt werden kann, dass durch zusammenrechnen der im symmetrischen Aufbau bestimmten Einzelbeiträge auch tatsächlich das zu messende „Vollzell“-Spektrum erhalten wird.

Die praktische Umsetzung des Vollzellaufbaus in der Interface-Zelle gestaltet sich, aufgrund der Anpassungen für beide symmetrischen Konfigurationen, schließlich relativ einfach. Es wird dazu die normale Aufbauweise der Interface-Zelle gewählt, wobei mit der organischen Halbzelle (in der Ar-Glovebox) begonnen wird. Ist diese fertiggestellt, so kann die wässrige aufgebaut werden und nach dem Fertigstellen letztgenannter und dem erfolgreichen Laden der organischen LTO-Referenz, mit der Charakterisierung begonnen werden.

Hierbei ist zu erwähnen, dass für die in dieser Arbeit gezeigte Vollzell-Untersuchung als Kathode auf eine Elektrode vom DLR, wie sie in [Hir13] beschrieben ist, zurückgegriffen wurde. Diese besteht aus Co_3O_4 als Katalysator auf einem Graphit-Substrat. Als Referenzelektrode wird wie im symmetrischen wässrigen Aufbau auf ein Pt-Netz zurückgegriffen. Dass auch im Vollzellaufbau Kramers-Kronig konforme Spektren zu messen sind, wird schließlich der Vollständigkeit halber in Abbildung 3.10c nachgewiesen.

Abschließend zur Beschreibung der Interface-Zell-Entwicklungsschritte und Anwendungsmöglichkeiten ist nochmal zu betonen, dass hiermit erstmalig in der Literatur ein Aufbau realisiert wurde, mit dem in identischer Geometrie sowohl wässrige, als auch organische Interfaces isoliert analysiert werden können. Darüber hinaus erlaubt dieser neue Aufbau auch die Umsetzung einer Vollzelle mit zwei Referenzelektroden und die Charakterisierung von Flüssigelektrolyten und ist daher einmalig zum gegenwärtigen Zeitpunkt.

4. Charakterisierung

Im letzten Kapitel wurden die experimentellen Aufbauten und die verwendeten Messgeräte dieser Arbeit beschrieben. Ziel des vorliegenden Kapitels ist es nun die praktische Umsetzung der Analyse und deren Resultate zu beschreiben. Hauptgegenstand ist dabei die Quantifizierung von Materialeitfähigkeiten, sowie der relevanten Grenzflächenwiderstände. Zu diesem Zweck ist jeweils ein physikalisch begründetes Ersatzschaltbild erforderlich. Eine korrekte Zuordnung der Prozesse, sowie die physikalische Bedeutung werden ebenfalls in diesem Zuge diskutiert. Begonnen wird jedoch mit Stabilitätsuntersuchungen der eingesetzten Festelektrolyte.

4.1. Festelektrolyte

4.1.1. Stabilitätsuntersuchungen

Die Anforderungen an Festelektrolyte für den Einsatz in der wässrigen Lithium-Luft Batterie unterscheiden sich vom klassischen Anforderungsprofil in All-solid-state Batterien. Zwar wird in beiden Fällen eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit gefordert. Allerdings muss der Festelektrolyt für Lithium-Luft Batterien überdies eine Stabilität gegenüber wässrigen Lösungen, Luft und metallischem Lithium oder zumindest organischem Elektrolyt bzw. Polymerelektrolyt besitzen.

Eine mögliche Instabilität von in Kontakt stehenden Materialphasen ist bei Ausbildung einer stabilen Passivierung akzeptabel, sofern die Grenzflächenprozesse trotzdem ausreichend niederohmig sind und nicht beeinträchtigt werden. Ist dies nicht gewährleistet, so muss zumindest eine der beiden Komponenten ersetzt werden, oder eine geeignete Zwischenschicht eingebracht werden.

4.1.1.1. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)

Wie bereits in den Grundlagen beschrieben, gibt die Literatur verschiedene Aussagen die Stabilität von LLZO betreffend. Es wurden deshalb optische Untersuchungen nach Auslagerung in verschiedenen wässrigen Lösungen mittels Lasermikroskopaufnahmen der LLZO-Oberflächen gemacht (Abbildung 4.1). Dabei zeigt sich eine Veränderung der Oberfläche durch auftretende Degradation. Diese geschieht in Form einer Furchenbildung, die besonders deutlich in neutraler Lösung erkennbar ist (z.B. Abbildung 4.1c). Ursache für diese Zersetzung ist vermutlich ein H^+/Li^+ -Austausch, wie er bereits in verschiedenen LLZO-Derivaten nachgewiesen wurde [Che15a, Lar13, Yow16]. Das sich dabei bildende LiOH wird in wässriger Lösung gelöst, wodurch keine stabile Passivierung entstehen kann, und somit die Degradation kontinuierlich fortschreitet.

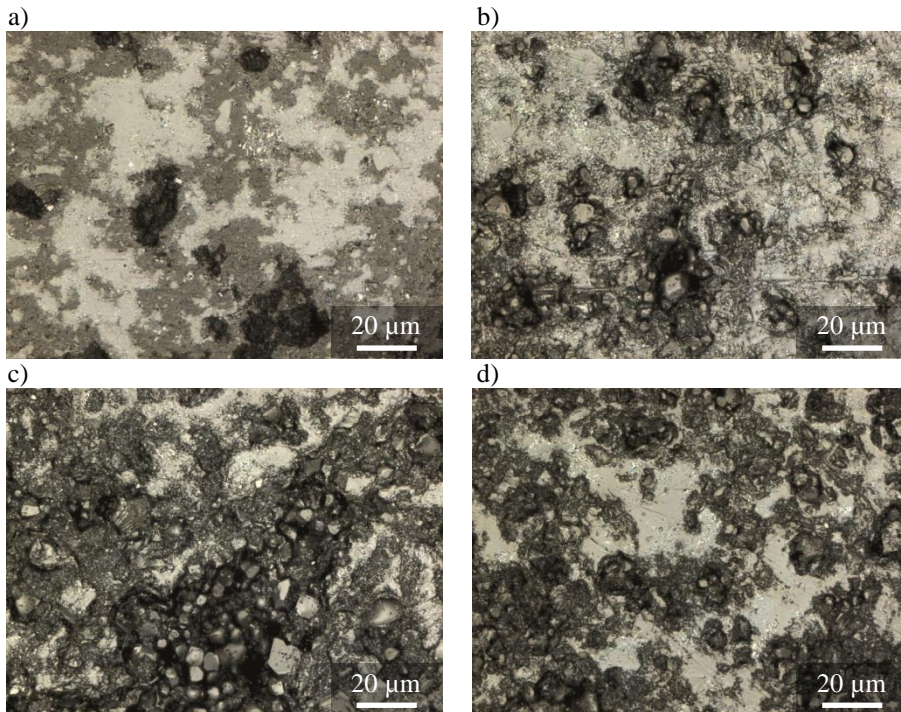


Abbildung 4.1: Lasermikroskopaufnahmen von LLZO (FZJ) einmal im abgeschliffenen Zustand vor Auslagerung (a) und nach Auslagerung in verschiedenen wässrigen Elektrolyten ((b) in destilliertem Wasser, (c) 1 molL^{-1} LiCl -Lösung und (d) 1 molL^{-1} LiOH -Lösung). In sämtlichen Elektrolyten tritt eine Degradation (Furchenbildung) durch Materialabtrag auf. Bei niedrigerem pH-Wert erscheint die Degradation überdies stärker. Grafik nach [Bra14] (Anordnung und Beschriftung angepasst).

Lagert man hingegen einen frischen Bruch für mehrere Tage an Luft so erkennt man stattdessen die Ausbildung einer Deckschicht, die die zuvor sichtbaren Körner (Abbildung 4.2) überzieht. In Übereinstimmung mit der Literatur [Jin13, Lar13] kann dies der Formierung von LiOH bzw. einer anschließenden Umsetzung mit CO₂ aus der Luft unter Bildung von Li₂CO₃ zugeordnet werden [Wil70]. Eine solche Deckschicht kann der Literatur zufolge bei Temperaturen oberhalb von 700 °C reversibel wieder zersetzt werden [Lar13]. Interessant ist vor allem, dass es zwei Körner im gezeigten Ausschnitt gibt (weiß markiert in Abbildung 4.2), die von der Deckschicht unberührt bleiben. Hierbei handelt es sich vermutlich um nicht vollständig umgesetzte Eduktreste, z.B. ZrO₂ oder andere Fremdphasen, die an Luft stabil sind.

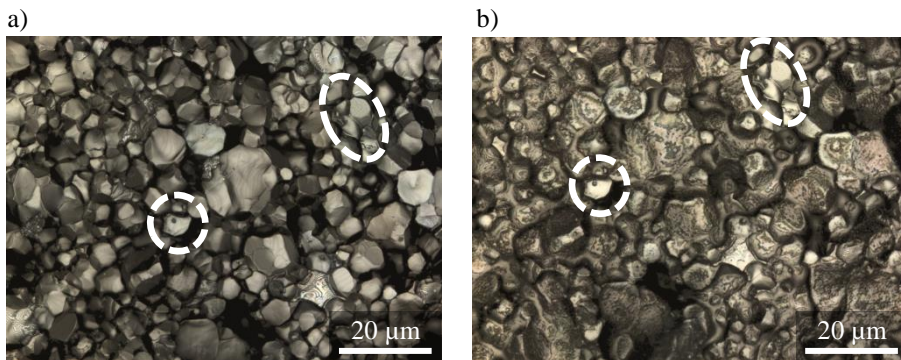


Abbildung 4.2: Lasermikroskopische Aufnahmen der LLZO-Oberfläche (FZJ) eines frischen Bruchs vor Auslagerung (a) und nach 144 h Auslagerung (b) an Luft. Weiße Kreise markieren die übereinstimmenden Stellen an denen keine Degradation stattgefunden hat. Grafik nach [Bra14] (Beschriftung und Farbe der Markierung angepasst).

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen deuten somit darauf hin, dass Wasser, sowohl in flüssiger Form, wie auch als Bestandteil der Luft zur Zersetzung von LLZO führt. Entsprechend scheint ein Einsatz dieses Festelektrolyts in Lithium-Luft Zellen nur als Hybrid in Kombination mit einer wasserstabilen Schutzschicht möglich.

4.1.1.2. Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ (LLTO)

Führt man für LLTO ebenso Stabilitätsuntersuchungen in wässriger Lösung durch, zeigt sich, dass zumindest für ausreichend alkalische Lösungen keine erkennbare Degradation (Furchenbildung) auftritt. Das mit dem Lasermikroskop bestimmte Höhenprofil (Abbildung 4.3) zeigt nach Auslagerung in gesättigter LiOH Lösung Poren in vergleichbarer Größe und Tiefe wie die initiale Probe. Lediglich in neutraler Lösung nimmt sowohl der Porendurchmesser augenscheinlich zu, wie auch die gemessene Porentiefe. Dieses Ergebnis deckt sich mit den im Weiteren gezeigten elektrochemischen Resultaten, dass für alkalische pH-Werte auch über einen längeren Zeitraum stabile Messungen möglich sind.

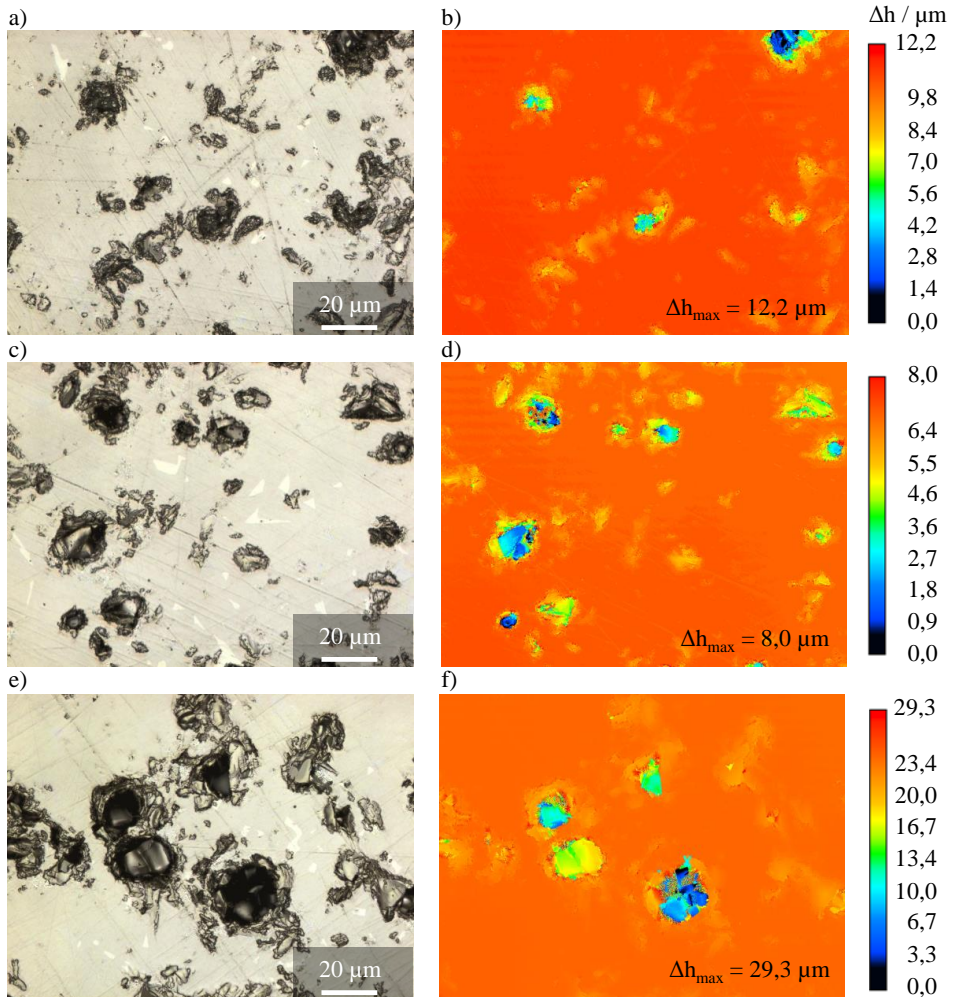


Abbildung 4.3: Lasermikroskopaufnahmen der Oberfläche von LLTO vor (a,b) bzw. nach Auslagerung in gesättigter LiOH Lösung (c,d) und gesättigter LiCl Lösung (e,f). Die Aufnahmen auf der linken Seite (a,c,e) zeigen dabei die jeweilige Laser- und Farbinformation und auf der rechten Seite (b,d,f) befindet sich die entsprechende Höheninformation mit der Angabe der maximalen Höhendifferenz. Die Oberfläche scheint durch Auslagerung in LiOH-Lösung (c,d) nicht nennenswert beeinträchtigt (Porentiefe zeigt statistische Schwankung). In neutraler Lösung (e,f) scheint jedoch Degradation stattzufinden, weshalb der Porendurchmesser und die Porentiefe zunehmen. Grafik nach [Bra14] (Anordnung und Beschriftung angepasst).

Auch die Oberflächenveränderung von LLTO bei Auslagerung an Luft wurde untersucht. Dabei zeigt sich, dass im Falle des LLTO zwar ebenso eine Veränderung an der Oberfläche wegen des H^+/Li^+ -Austausches [Bhu98] geschieht, diese jedoch viel langsamer und deutlich weniger ausgeprägt stattfindet, als beim LLZO. Während sich am LLZO innerhalb von wenigen Tagen eine nahezu vollständige Deckschicht ausbildet (Abbildung 4.2), so ist bei LLTO auch nach über einer Woche nur eine Ansammlung von Punkten zu erkennen (Abbildung 4.4a,b). Die Mehrheit der Punkte lässt sich bereits durch ein thermisches Ausheizen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ entfernen und ist daher der Bildung von LiOH zuzuordnen (Abbildung 4.4c).

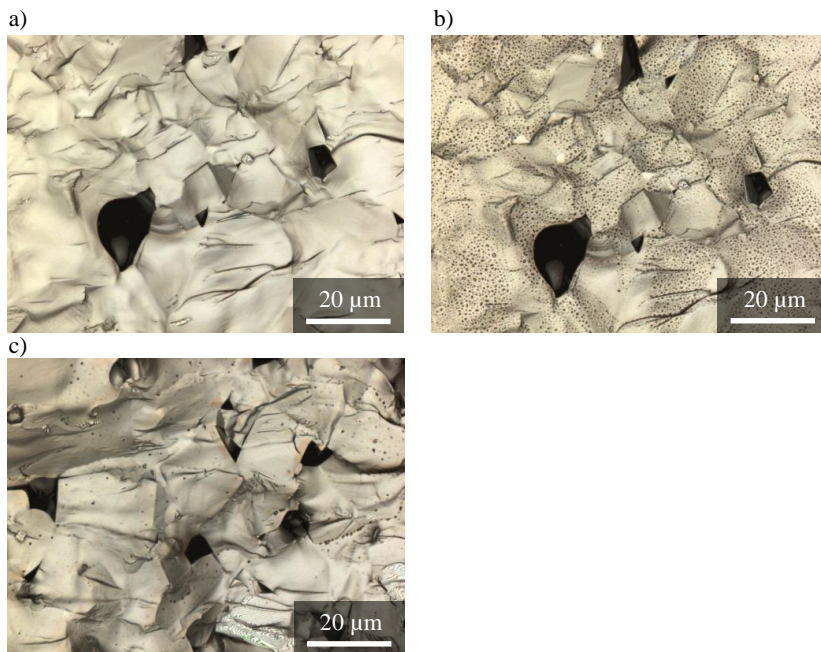


Abbildung 4.4: Lasermikroskopische Aufnahmen einer LLTO-Oberfläche vor (a) und nach (b) Auslagerung für 8 Tage an Luft. (c) zeigt die Probe nach 3 h Ausheizen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$. Die Mehrheit der Punkte auf der Oberfläche ist verschwunden, die somit dem gebildeten LiOH zugeordnet werden können. Die restlichen verbleibenden werden in Einklang mit der Literatur bereits gebildetem Li_2CO_3 zugeordnet. Dieses kann erst oberhalb von $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel zersetzt werden [Boh14]. Grafik nach [Bra14] (Beschriftung angepasst).

Der verbleibende Anteil wird in der Literatur als Li_2CO_3 identifiziert [Boh14]. Dass dieses, auch wenn langsam gebildet, nach längerer Exposition an Umgebungsluft, Einfluss auf die elektrochemischen Messungen haben kann, wird im Laufe dieses Kapitels noch diskutiert.

Ein Ausheizen für 15 Minuten bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ hat sich deshalb im Rahmen dieser Arbeit zur Entfernung der Deckschicht vor Messungen mit organischem Elektrolyt bewährt.

4.1.2. Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie

Wie in der Literatur verbreitet und im Kapitel 3 (Experimentell) beschrieben, wurde die Leitfähigkeit der in dieser Arbeit charakterisierten Festelektrolytproben impedanzspektroskopisch bestimmt (LLTO-Proben in Zusammenarbeit mit Thorsten Chrobak). Zur quantitativen Analyse der gemessenen Spektren wird dazu in Übereinstimmung mit den DRTs (Abbildung 4.6a bzw. 4.8a) ein Ersatzschaltbild der Form: L-RQ₁-RQ₂ für die in dieser Arbeit gezeigten Festelektrolyt-Auswertungen gewählt. Dieses Ersatzschaltbild beschreibt die messaufbaubedingte Induktivität (L), die hochfrequent sichtbare Polarisierung (RQ₁), die der Kornleitfähigkeit zugeordnet wird, und RQ₂, das zum Fitten des kapazitiven Verhaltens im niederen Frequenzbereich verwendet wird. Diese Änderung zur Literatur, in der lediglich ein Konstantphasenelement CPE (von engl. constant phase element) für diesen letztgenannten Prozess verwendet wird, wird getroffen, da Gold kein vollständig blockierendes Verhalten zeigt, sondern aufgrund seiner Legierfähigkeit mit Lithium einen zumindest langsamen Einbau ermöglicht. Dieser enorme Widerstand könnte die Ursache für die leichte Krümmung in diesem Bereich sein (Abbildung 4.5a und 4.7a).

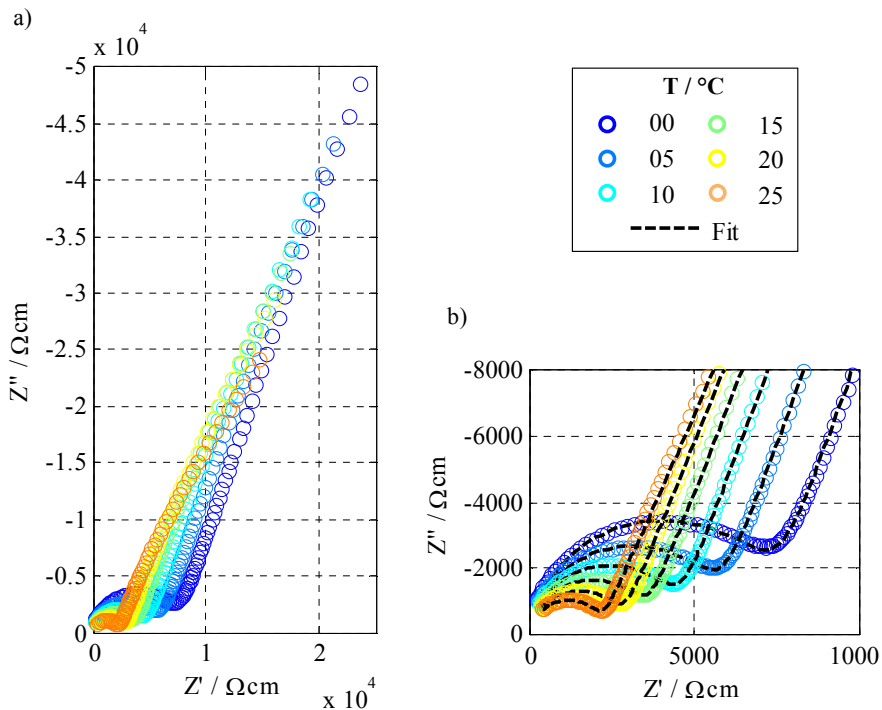


Abbildung 4.5: Impedanzspektrum von 5 MHz – 1 kHz (a) und ein Zoom mit eingezeichnetem Fit (b) einer Temperaturvariation in Au/LLZO(Mie)/Au-Konfiguration.

Der in dieser Zuordnung nicht berücksichtigte Korngrenzprozess ist, aufgrund seiner zu niedrigen charakteristischen Frequenz, bei diesen Proben vom kapazitiven Verhalten des Elektrodenprozesses überlagert und deutet sich im ausgegrauten Bereich der DRT an (Abbildungen 4.6a und 4.8a). Eine Bestimmung der Korngrenzleitfähigkeit ist somit in diesem Messaufbau nicht möglich, lediglich die Kornleitfähigkeit der untersuchten Proben kann bestimmt werden.

Der Nachweis, dass es sich bei der bei höheren Frequenzen auftretenden Polarisation tatsächlich um den Prozess mit der höchsten charakteristischen Frequenz handelt, erfolgte mit Hilfe des in [Bra17] beschriebenen Aufbaus. Dieser bestätigt, dass die hier gezeigte Polarisation der hochfrequenteste Prozess der Proben ist und somit der Kornleitfähigkeit zugeordnet werden kann.

Auch an diesem Hochfrequenz-Messplatz kann jedoch die Korngrenze nur dann vom überlagerten kapazitiven Prozess separiert werden, wenn diese ausreichend ausgeprägt ist. Für eine tatsächlich überlagerungsfreie Bestimmung der Korngrenze ist daher eine echte Vier-Punkt-Messung notwendig, um zu vermeiden, dass Elektrodeneffekte überlagert sind. Ein solcher Aufbau gelang im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der selbst entwickelten Interface-Zelle. Diese erlaubt eine echte Vier-Punkt-Messung und es war somit erstmalig in der Literatur möglich, eine nicht überlagerte Messung der Korngrenze von LLTO [Uhl16] zu realisieren. Voraussetzung für diese Methode ist allerdings ein flüssigelektrolytstabiler Festelektrolyt, sowie ein, unter den Betriebsbedingungen, vernachlässigbarer Interface-Widerstand.

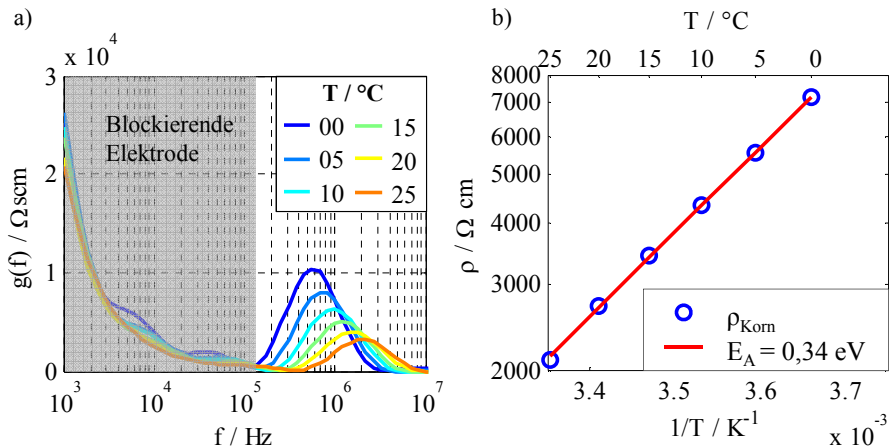


Abbildung 4.6: DRT der in Abbildung 4.5 gezeigten Temperaturvariation einer Au/LLZO(Mie)/Au Messung (a) und zugehöriger Arrheniusplot der gefitteten Widerstandswerte. Die Kornleitfähigkeit besitzt somit eine Aktivierungsenergie von etwa 0,34 eV. Die Leitfähigkeit bei 25 °C ergibt etwa $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.

Eine andere mögliche Methode zur Bestimmung der Korngrenzleitfähigkeit wäre eine Berechnung aus der in DC-Messungen bestimmten Gesamtleitfähigkeit. Dieser Ansatz ist zulässig, wenn sich die Gesamtleitfähigkeit ausschließlich aus Korn- und Korngrenzleitfähigkeit zusammensetzt. Da die Trennung von Korn- und Korngrenzleitfähigkeit jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit steht, beschränken sich die Untersuchungen an dieser Stelle lediglich auf die Kornleitfähigkeit.

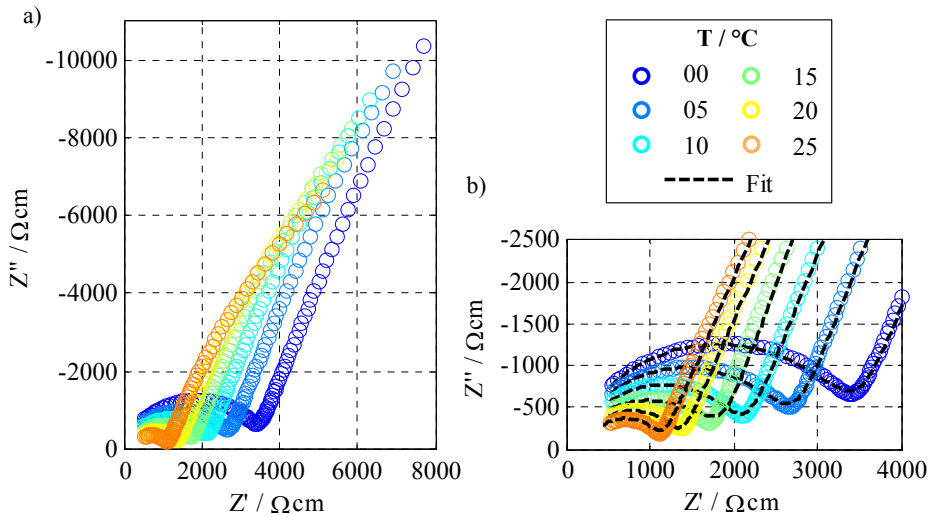


Abbildung 4.7: Impedanzspektren von 5 MHz – 1 kHz (a) und ein Zoom mit eingezeichnetem Fit (b) einer Temperaturvariation in Au/LLTO/Au-Konfiguration.

Um dabei gleichzeitig auch deren Aktivierungsenergie zu bestimmen, wird jeweils eine Temperaturvariation in 5 °C-Schritten durchgeführt. Die so erhaltenen Messdaten werden im Anschluss durch das bereits beschriebene Modell gefittet. Eine Analyse der resultierenden Fitresiduen zeigt für beide Materialien eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten bei Residuen von weniger als 0,1% über den gesamten Frequenzbereich für alle Temperaturen. Außerdem zeigt die Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturintervall Arrheniusverhalten (Abbildung 4.6b bzw. 4.8b). Für LLZO stimmt der Kornprozess sowohl in der Aktivierungsenergie von 0,34 eV, wie auch in der Leitfähigkeit von $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei 25 °C hervorragend mit den Werten aus der Literatur für LLZO überein [Mur07].

Auch für LLTO wurde in der bereits beschriebenen Weise verfahren (Abbildung 4.7 und 4.8). Dabei konnte eine geringfügig niedrigere Aktivierungsenergie des Kornprozesses von 0,31 eV, sowie eine etwa doppelt so große Kornleitfähigkeit von etwa $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei 25 °C, wie für LLZO bestimmt werden. Diese Leitfähigkeit ist jedoch geringfügig niedriger als die in der Literatur angegebene Raumtemperaturleitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [Ina93]. Grund hierfür könnte, bedingt durch die geringfügig niedrigere Sintertemperatur, sowie andere Herstellungsweise des dort verwendeten LLTOs, eine leicht andere Zusammensetzung des Bulkmaterials sein.

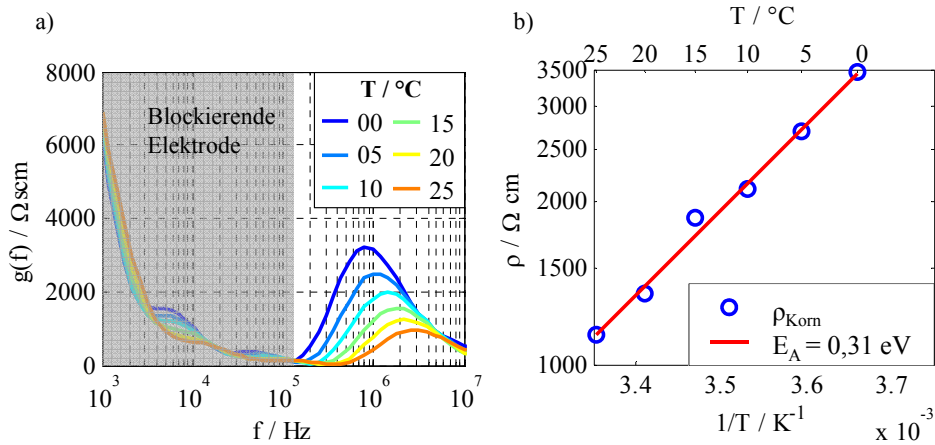


Abbildung 4.8: DRT der in Abbildung 4.7 gezeigten temperaturvariierten Au/LLTO/Au Messung (a) und zugehöriger Arrheniusplot der gefitteten Widerstandswerte (b). Die Kornleitfähigkeit von LLTO besitzt somit eine Aktivierungsenergie von etwa 0,31 eV. Die Leitfähigkeit bei 25 °C liegt bei ungefähr $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.

4.2. Flüssigelektrolyte

Neben dem Festelektrolyt ist für die Gesamtperformance einer wässrigen Lithium-Luft Batterie auch die Leitfähigkeit der Flüssigkomponenten entscheidend.

4.2.1. Wässriger Flüssigelektrolyt

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration zu untersuchen und realistische Parameter für die Modellierung zu erhalten, wurde, wie in Kapitel 3 beschrieben, mit Hilfe der Interface-Zelle zuerst eine Variation der LiCl-Konzentration einer wässrigen Lösung in Flüssigelektrolyt-Konfiguration durchgeführt (Abbildung 4.9a). Um auch die Abhängigkeit vom Ladezustand zu berücksichtigen, auf wässriger Seite ändert sich die Konzentration an LiOH mit dem SoC, wurde eine entsprechende Variation ebenso mit der LiOH-Konzentration gemacht. Diese ist in Abbildung 4.9b gezeigt. In beiden Flüssigelektrolyten zeigt sich ein qualitativ ähnliches Verhalten, es resultiert ein großer ohmscher Anteil, sowie eine kleine Polarisierung für jegliche Konzentration. Außerdem nehmen in beiden Fällen sowohl der R_0 , als auch der Polarisationswiderstand mit sinkender Konzentration zu. Einzige Ausnahme dieses Trends ist die 5-molare LiCl-Lösung (vgl. Abbildung 4.9a), diese zeigt geringere Widerstände als die 10-molare Lösung.

Die Ursache hierfür liegt in der steigenden Wechselwirkung der Ionen mit zunehmender Konzentration; es ist nicht mehr gerechtfertigt, die Ionen isoliert zu betrachten, wie in stark verdünnten Lösungen. Stattdessen nimmt auch die Viskosität der Lösung zu. Aus diesem Grund steigt die Leitfähigkeit nicht mehr mit zunehmender Konzentration und es kann sogar zu einem Abnehmen der Leitfähigkeit bei weiterer Zunahme kommen. Dies ist der Fall für LiCl-Lösungen.

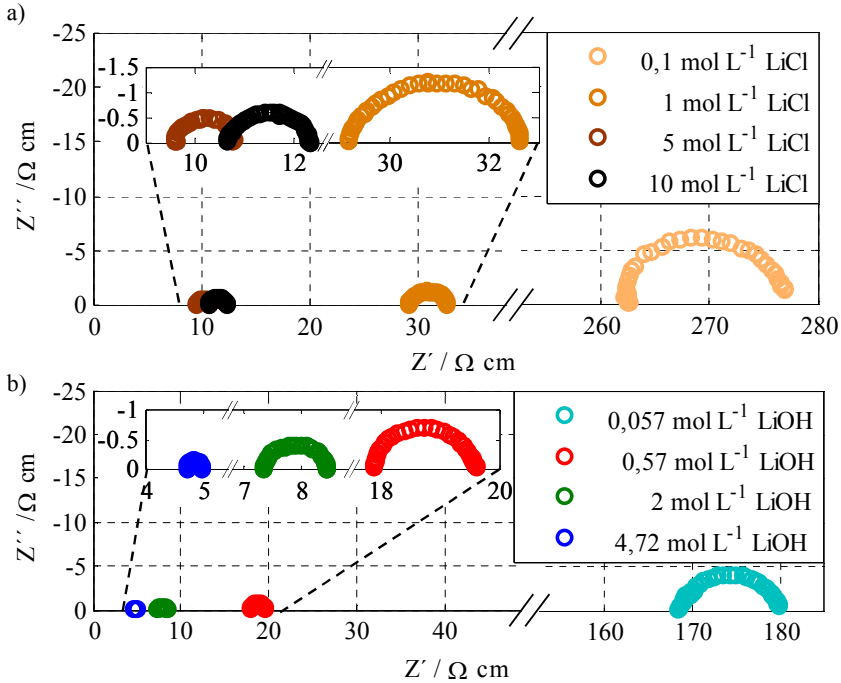


Abbildung 4.9: Im Interface-Zellaufbau gemessene EIS-Spektren einer LiCl (a) bzw. LiOH (b) -Konzentrationsvariation in Flüssigelektrolytkonfiguration (ohne eingespannten Festelektrolyt).

Für die quantitative Auswertung der Spektren wurde eine Serie aus L-R-RQ als Ersatzschaltbild angenommen. Die physikalische Ursache der Polarisation (RQ) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Zwar ist für den Flüssigelektrolyt, ebenso wie für Festelektrolyte, eine dielektrische Polarisation für hohe Frequenzen zu erwarten, allerdings ist die charakteristische Frequenz der hier gemessenen Polarisation mit knapp 100 Hz um ein Vielfaches zu niedrig. Auch müsste die überlagernde Induktivität, die dann für den R_0 durch Überlagerung der Polarisation verantwortlich ist, sehr groß sein, um bis in den kHz-Bereich signifikant zu wirken. Eine mögliche Erklärung dieser Polarisation wären deshalb feldinduzierte Doppelschichteffekte bzw. Polarisationen an der Referenzelektrode. Da die Polarisation jedoch in der Regel weniger als 10% des ohmschen Anteils ausmacht, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Leitfähigkeit aus der Summe beider Beiträge errechnet. Die dabei erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [Gie90]. Dies, sowie die Gültigkeit des Kohlrauschgesetzes über einen weiten Konzentrationsbereich (Abbildung 4.10), wird im Rahmen dieser Arbeit als Bestätigung der

erhaltenen Ergebnisse gewertet. Daher werden die hier erhaltenen Ladezustandsabhängigkeiten der Parameter dem in Kapitel 5 vorgestellten Impedanz-Modell hinterlegt.

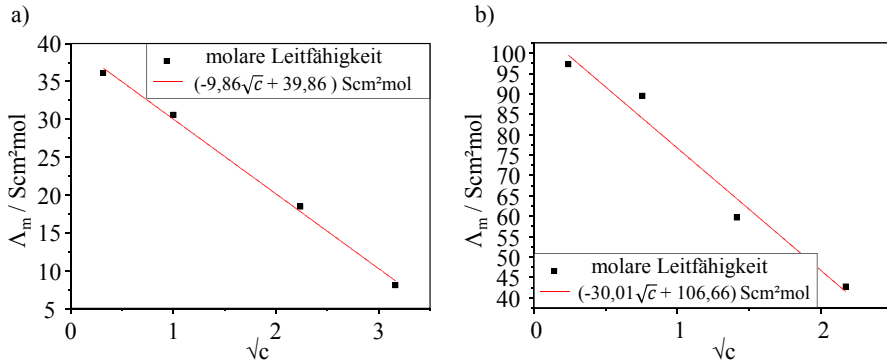


Abbildung 4.10: Der Plot der molaren Leitfähigkeit von LiCl-Lösungen (a) und LiOH-Lösungen (b) über der Quadratwurzel der Konzentration zeigt in beiden Fällen die Gültigkeit des Kohlrauschgesetzes über dem untersuchten Intervall. Dabei ergibt sich eine molare Grenzleitfähigkeit von etwa $39,86 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (LiCl) bzw. $106,66 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (LiOH).

4.2.2. Organischer Flüssigelektrolyt

Um ebenso die Leitfähigkeit des, für den Hybrid-Aufbau notwendigen, organischen Elektrolyts bestimmen zu können, wurde auch der organische Elektrolyt (hier 1 molL^{-1} LiClO_4 in EC/EMC 1:1 (wt)) in Flüssigelektrolytkonfiguration charakterisiert. Wertet man das erhaltene Spektrum bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit dem im letzten Abschnitt beschriebenen Ersatzschaltbild aus, so resultiert eine Leitfähigkeit von $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, die somit erheblich geringer ist, als wässrige Elektrolyte ähnlicher Konzentration. Da sich die Konzentration im organischen Elektrolyt jedoch nicht mit dem Ladezustand ändert, kann die bestimmte Leitfähigkeit fest im später vorgestellten Modell implementiert werden.

4.3. Grenzflächen

Abgesehen von den reinen Materialeitfähigkeiten der Komponenten ist die Leistungsfähigkeit elektrochemischer Systeme zu einem großen Anteil durch Grenzflächenbeiträge definiert. Um deren Ausmaß quantifizieren zu können, werden die Interfacewiderstände verschiedener relevanter Grenzflächen in den nächsten Unterkapiteln beleuchtet. Begonnen wird dabei mit fest/fest-Grenzflächen.

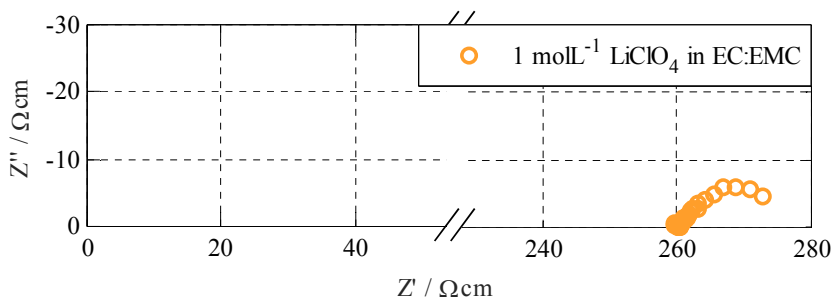


Abbildung 4.11: Im organischen Aufbau der Interface-Zelle gemessenes EIS-Spektrum des hier verwendeten organischen Elektrolyts ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in EC/EMC 1:1 (wt)). Der hier zu messende spezifische Widerstand ist erheblich größer als bei vergleichbaren Konzentrationen im wässrigen Elektrolyt, entsprechend resultiert auch eine geringere Leitfähigkeit von $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

4.3.1. Fest/fest-Grenzflächen

Fest/fest-Grenzflächen sind nicht nur aufgrund der hervorragenden Sicherheitseigenschaften von Festelektrolyten Gegenstand aktueller Forschung. Auch die Verhinderung eines zyklischerbedingten Kapazitätsverlustes durch kontinuierliche Neuformierung von Deckschichten auf den Elektroden (z.B. SEI-Bildung), sowie eine bessere Leistungsperformance aufgrund der Vermeidung von Elektrolytverarmungen bei hohen Stromraten und die resultierende Reduktion des Grenzflächenwiderstands durch Abwesenheit eines Desolvatations-Schrittes, sind nur einige der großen Vorteile von fest/fest-Grenzflächen.

Für die Analyse des für Lithium-Luft Batterien interessanten Lithium/Festelektrolyt-Interfaces wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Pouchzellen verwendet. Da LLZO als einziges der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Festelektrolyte stabil gegen Lithium-Metall ist, wurden diese Untersuchungen an selbigem durchgeführt. Die damit realisierten symmetrischen Zellen wurden im Anschluss an den Aufbau einheitlich für 30 Minuten bei 150 MPa isostatisch gepresst, um einen homogenen Kontakt sowie eine bessere Vergleichbarkeit der Resultate zu garantieren. Die dabei erhaltenen Grenzflächenwiderstände sind dennoch von enormem Ausmaß und trotz der einheitlichen Vorbehandlung auch in ihrem Betrag erheblich gestreut (Abbildung 4.12). Ursache hierfür dürfte zum einen eine nicht vollständig reproduzierbare Kontaktierfläche aufgrund der Duktilität des Lithiums und zum anderen eine variable LLZO-Oberfläche und -Porosität sein.

Um einen besseren Kontakt zu erreichen und so den Interface-Widerstand zu reduzieren, wurde deshalb der Einfluss einer thermischen Behandlung untersucht. Dazu wurden Zellen unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt und der Effekt auf deren Spektrum bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ analysiert. Die Temperaturvariation einer Zelle bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$, mit Ruhephasen von jeweils 2 h, resultiert beispielsweise, wie in Abbildung 4.13a zu erkennen, in einer Abnahme des Grenzflächenwiderstands um etwa ein Drittel des Wertes vor der thermischen Behandlung.

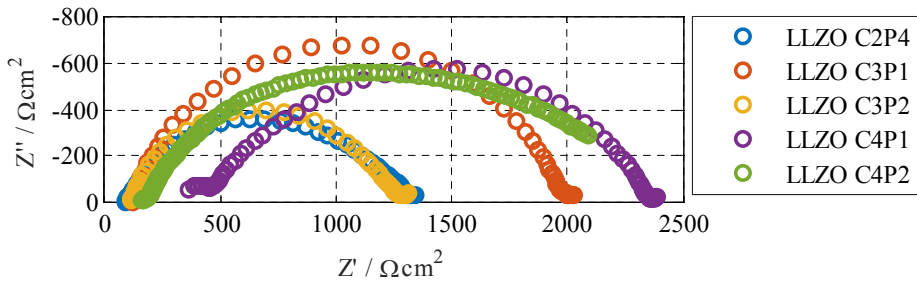


Abbildung 4.12: Impedanzmessungen bei 25 °C einiger symmetrischer Li/LLZO-Zellen (Mie) ohne thermische Behandlung. Die mitunter erhebliche Streuung der Polarisation zeigt eine deutliche Variation der Li/LLZO-Grenzfläche trotz einheitlicher Aufbau-Prozedur.

An einer anderen Zelle wurde im Anschluss an eine mehrstündige Auslagerung bei 80 °C die Temperatur für 1 h auf 140 °C erhöht. Der Vergleich der 25 °C-Spektren vor und nach dieser Behandlung sind in Abbildung 4.13b gezeigt. Eine Reduktion des Grenzflächenwiderstands auf weniger als ein Drittel des vorherigen Wertes ist die Folge. Grund für die zunehmende Reduktion des Interface-Widerstands mit wachsendem Temperatureintrag ist vermutlich die resultierende bessere Anpassung des Lithiums an die Oberflächenstruktur des LLZOs. Alternativ wäre auch die Entfernung möglicher resistiver Deckschichten denkbar, die sich auf dem Lithium als Passivierung gebildet hatten.

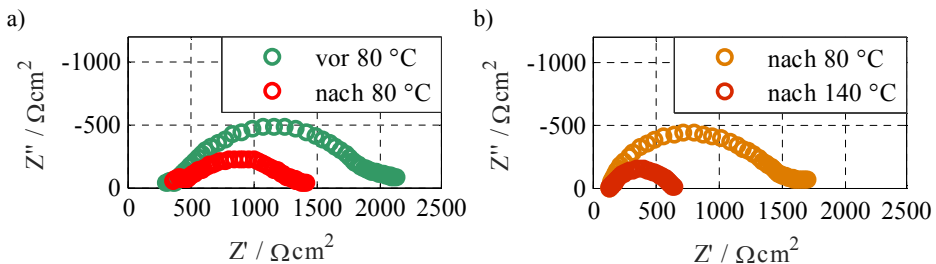


Abbildung 4.13: (a) Impedanzmessung einer symmetrischen Li/LLZO-Zelle (Mie, C4P1) bei 25 °C vor (grün) und nach (rot) Temperaturvariation bis 80 °C mit jeweils 2 h Verweildauer bei den Temperaturen. Es ist eine Reduktion des Grenzflächenwiderstands um mehr als ein Drittel des Ausgangswertes zu erkennen. (b) Impedanzmessungen einer symmetrischen Li/LLZO-Zelle (Mie, C2P3) bei 25 °C vor (ocker) und nach (dunkelrot) einstündiger Auslagerung bei 140 °C. Es ergibt sich eine Reduktion des Grenzflächenwiderstands um etwa zwei Drittel gegenüber dem bei 80 °C ausgelagerten Zustand.

Eine zuverlässige Untersuchung des Einflusses ist jedoch schwierig, da eine definierte Kontaktfläche des Lithiums, insbesondere bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt, schwer zu garantieren ist. Eine weitere große Schwierigkeit dieser Untersuchungen ist, dass es im Laufe der Messungen mittels Impedanzspektroskopie regelmäßig zu internen Kurzschlüssen kommt. Da diese jedoch nicht reproduzierbar auftreten, ist die genaue Ursache bisher nicht zuverlässig geklärt. Es ist allerdings davon auszugehen, dass sich aufgrund des großen Grenzflächenwiderstands sehr inhomogene Stromdichten ergeben, die somit ein internes Lithiumdendritenwachstum entlang der Korngrenzen ermöglichen [Sud14, Che15a, Tsa16]. Eine unterschiedliche Dichte der verschiedenen LLZO-Proben, unterschiedliche Gewundenheit der Korngrenzen, sowie die Oberflächenstruktur könnten somit die Ursache für die unterschiedlich lange Stabilität bis zum Kurzschluss sein. Gestützt wird diese Annahme außerdem durch in-house Messungen und Ergebnissen von Tsai et al. [Tsa16] mit einer Gold-Lithium-Legierung als Zwischenschicht. Setzt man eine solche ein, so ergibt sich ein erheblich niedrigerer Grenzflächenwiderstand, mit dem Nebeneffekt, dass in diesem Aufbau bisher noch keine internen Kurzschlüsse als Folge von Impedanzmessungen nachgewiesen wurden. Da allerdings LLZO, wie zu Beginn des Kapitels gezeigt, in seiner jetzigen Form keine Stabilität gegenüber wässrigen Elektrolyten aufweist, ist dieses Material vorerst nur von untergeordneter praktischer Bedeutung für die Lithium-Luft-Batterie, weshalb im Weiteren die Grenzflächen von LLTO genauer beleuchtet werden.

4.3.2. Fest/flüssig-Grenzflächen

Ist die Viskosität der verwendeten Flüssigkeit ausreichend gering, so passt diese sich problemlos der gegebenen Oberflächenstruktur des Festkörpers an. Die Kontaktfläche ist somit durch die Oberfläche des Festkörpers reglementiert. Nichtsdestotrotz hängt der Grenzflächenprozess auch von weiteren Faktoren, wie beispielsweise dem verwendeten Festelektrolyt, dem Lösungsmittel, der Konzentration, der Temperatur und vielen weiteren ab. Dies spiegelt sich sowohl im zu messenden Grenzflächenwiderstand, als auch in dessen Zeitkonstante wider.

4.3.2.1. Wässrige Grenzfläche von LLZO

Zu Beginn der Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen an der wässrigen Grenzfläche von LLZO durchgeführt. Dabei ist allerdings neben einem sehr hohen Grenzflächenwiderstand vor allem eine Degradation zu beobachten (Abbildung 4.14). Da dies durch die Ergebnisse der optischen Untersuchung bestätigt wurde und vor allem auf diese Weise keine stabilen Messungen resultieren, kann an dieser Grenzfläche keine detaillierte Parameterabhängigkeit untersucht werden.

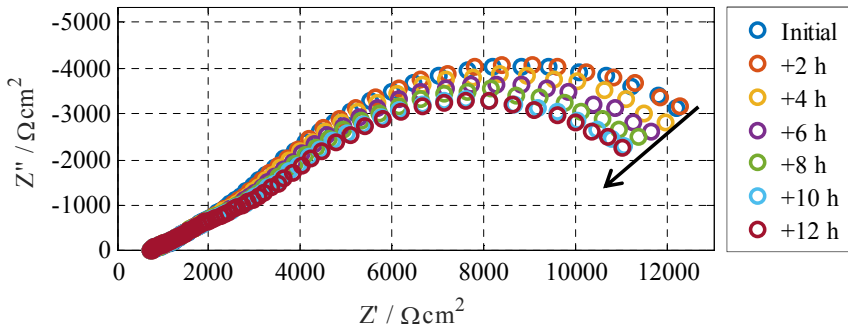


Abbildung 4.14: Abfolge einer Serie von EIS-Interface-Messungen an LLZO (FZJ) in 1 molL^{-1} LiCl-Lösung mit 2 h Ruhephase zwischen jedem Spektrum. Die kontinuierliche Abnahme der Polarisation (gekennzeichnet mit Pfeil) deutet auf eine Veränderung der Probe im Laufe der Messung hin. Möglicherweise aufgrund einer Oberflächenvergrößerung in Folge der Degradation (Furchenbildung).

4.3.2.2. Wässrige Grenzfläche von LLTO

Anders sieht es für LLTO aus, das Stabilität gegen wässrige Elektrolyte zeigt. Daher ist es möglich die wässrige Grenzfläche an verschiedenen relevanten Betriebspunkten zu untersuchen.

Qualitative Analyse

Wie in Gleichung 2.6 (Seite 12) gezeigt, wird LiOH beim Laden der Lithium-Luft Zelle verbraucht, während es beim Entladen gebildet wird. Entsprechend ändert sich die LiOH-Konzentration mit dem Ladezustand. Die Abhängigkeit des wässrigen Interfaces von dieser Größe ist daher von erheblicher Bedeutung für die Praxis. Abbildung 4.15 zeigt deshalb die zu messenden Spektren einer solchen Konzentrationsvariation. Es ist hierbei deutlich zu erkennen, dass für sinkende Konzentration der ohmsche Widerstand zunimmt. Dies ist insofern zu erwarten, da die Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyts abnimmt. Gleichzeitig wächst jedoch ein niederfrequenter Prozess (P_2) heraus, während Prozess P_1 über die gesamte Variation praktisch konstant bleibt (siehe DRT in Abbildung 4.15b).

Um eine physikalische Zuordnung der gemessenen Verluste zu ermöglichen und ein Verständnis der ablaufenden Prozesse zu gewinnen, wurden anschließend die Parameter sukzessive verändert. Insbesondere der pH und die Li^+ -Konzentration wurden separat variiert, da sich bei einer LiOH-Konzentrationsvariation beides überlagert verändert.

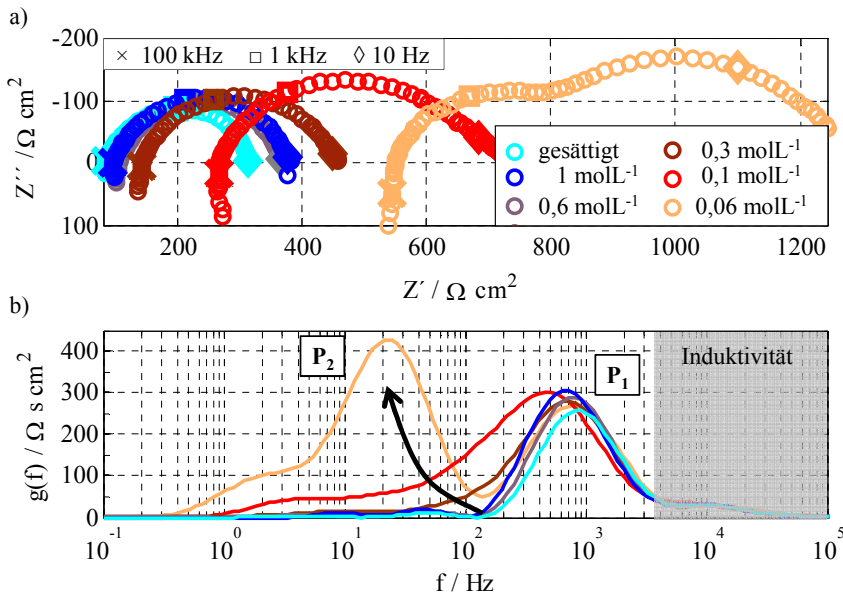


Abbildung 4.15: EIS (a) und DRT (b) einer LiOH-Konzentrationsvariation des wässrigen Interfaces von LLTO in der Interface-Zelle. Mit abnehmender Konzentration beginnt ein Prozess bei niedrigeren Frequenzen herauszuwachsen. Grafik nach [Uhl16] (Beschriftung angepasst, Frequenzpunkte markiert).

Abbildung 4.16 zeigt eine pH-Variation bei konstanter Li⁺-Konzentration von 1 molL⁻¹. Während Prozess P_1 nach wie vor unabhängig von der Variation ist, nimmt P_2 mit zunehmendem pH-Wert ab, bis er für Werte von etwa 12,9 nicht mehr isoliert werden kann. Wird stattdessen der pH-Wert konstant gehalten, so ergibt sich bei pH ≈ 6 ein sinkender Prozess P_2 für steigende Li⁺-Konzentration, während P_1 wie bisher unverändert bleibt (Abbildung 4.17a). Für hohe pH-Werte (>12,7) zeigt sich das entsprechende Verhalten, mit dem einzigen Unterschied, dass P_2 lediglich für sehr kleine Konzentrationen überhaupt isolierbar ist (Abbildung 4.17b).

Auf der Basis dieser Ergebnisse können die Prozesse bereits ihrem physikalischen Ursprung zugeordnet werden. So ist Prozess P_1 , da er keinerlei Abhängigkeit von jeglichen Flüssigelektrolytparametern zeigt und aufgrund seiner charakteristischen Frequenz, dem Korngrenzprozess von LLTO zuzuordnen. Im Gegensatz dazu weist P_2 eine klare Abhängigkeit von Flüssigelektrolytparametern auf. Es handelt sich somit voraussichtlich um den Interface-Prozess. Der verbleibende ohmsche Widerstand wird den hochfrequenten Beiträgen von Fest- und Flüssigelektrolyt zugeordnet. Und die zu messende Induktivität ist schließlich dem Messaufbau zuzuweisen.

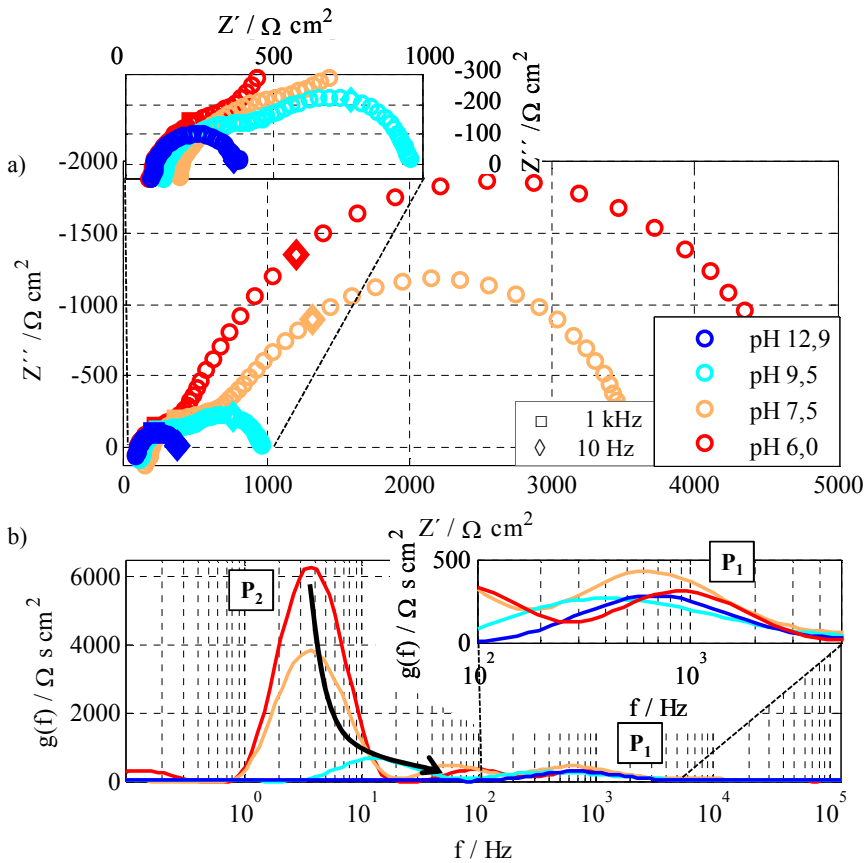


Abbildung 4.16: EIS (a) und DRT (b) einer pH-Variation des wässrigen LLTO-Interfaces, bei konstanter Li^+ -Konzentration von 1 molL^{-1} . Prozess P_1 ist unabhängig vom pH-Wert, während P_2 bei zunehmendem pH-Wert sinkt, bis er nicht mehr isolierbar ist. Grafik nach [Uhl16] (Frequenzpunkte markiert, Bildausschnitte schattiert).

Ist diese Zuordnung korrekt, so sollte in reiner Flüssigelektrolytkonfiguration, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurde, weder Prozess P_1 noch P_2 messbar sein, da in dieser Konfiguration kein Festelektrolyt vorhanden ist und somit kein Korngrenzprozess, aber auch keine fest/flüssig-Grenzfläche detektierbar sein sollte. Vergleicht man daher die Spektren bei gleicher Flüssigelektrolytzusammensetzung, so ergibt sich tatsächlich die vorhergesagte Abwesenheit von P_1 und P_2 , was deren Zuordnung bekräftigt. Gleichzeitig ist in der Flüssigelektrolytmessung erneut der kleine Polarisationsprozess zu erkennen, der bereits in Kapitel 4.2 diskutiert wurde. Da er jedoch neben der viel kleineren Ausprägung auch eine andere Frequenz als die beiden zuvor diskutierten Prozesse besitzt, ist hier von einer anderen physikalischen Ursache auszugehen (Abbildung 4.18).

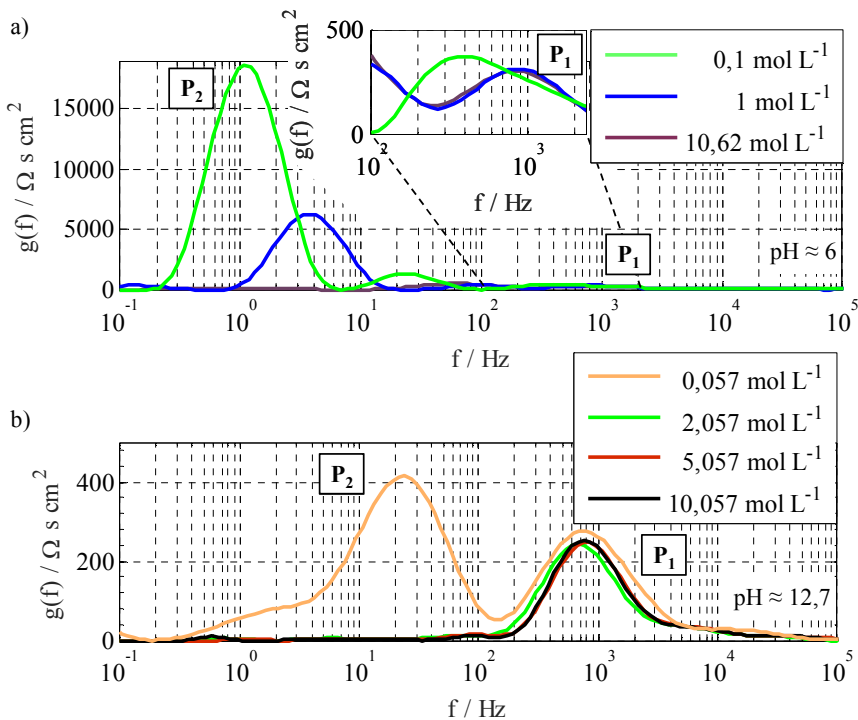


Abbildung 4.17: DRT einer Li^+ -Konzentrationsvariation bei $\text{pH} \approx 6$ (a) bzw. $\text{pH} \approx 12,7$ (b). P_1 ist in beiden Fällen unabhängig von der Konzentrationsvariation, im Gegensatz dazu steigt P_2 für abnehmende Konzentration. Für hohen pH-Wert ist P_2 nur für sehr kleine Konzentrationen sichtbar. Grafik nach [Uhl16] (Bildausschnitt schattiert).

Auch ist zu erwarten, dass dieser Prozess ebenso in der Interface-Konfiguration auftritt, dort jedoch aufgrund seiner geringen Ausprägung und Überlagerung durch die anderen Prozesse nicht isolierbar ist.

Als letzter Validierungsschritt für die getroffene Zuordnung dient schließlich ein Vergleich von Temperaturvariationen mit Literaturdaten. Abbildung 4.19 zeigt exemplarisch eine solche für das wässrige Interface von LLTO bei $0,057 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH-Lösung.

Quantitative Beschreibung

Für eine bedeutsame quantitative Auswertung dieser Messungen ist jedoch ein physikalisch begründetes Ersatzschaltbild notwendig. In Einklang mit den DRTs der Messungen, sowie der im letzten Abschnitt geschilderten Zuordnung, werden die beiden Polarisationen mit zwei RQ-Elementen beschrieben. Dies ist in der Literatur üblich zur Beschreibung von Grenzflächenprozessen [Bru84, Mac87], aber auch zum Fitten von Korn- und Korngrenzpolarisationen verbreitet [Fle97, Fle98, Abe05, Pet09, Ish13]. Der R_0 wird durch einen seriellen ohmschen Widerstand beschrieben, die Induktivität des Messaufbaus durch eine Induktivität L .

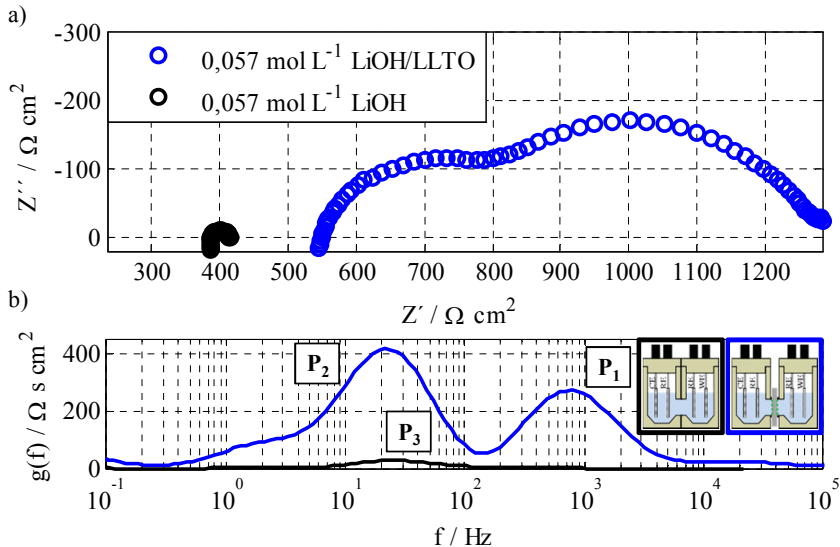


Abbildung 4.18: EIS (a) und DRT (b) einer Flüssigelektrolyt- (schwarz) und Interface-Messung (blau) von $0,057 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH-Lösung in der Interface-Zelle. Der Aufbau mit und ohne Festelektrolyt ist unten rechts schematisch gezeigt. Es zeigt sich, dass die beiden Prozesse P_1 und P_2 abwesend in der reinen Flüssigelektrolytkonfiguration sind, was deren Zuordnung als Korngrenz- und Interface-Prozess stützt. Die Ursache des kleinen Polarisationsprozess in der reinen Flüssigelektrolytmessung ist wie in Kapitel 4.2 beschrieben nicht zuverlässig geklärt. Es ist allerdings davon auszugehen, dass dieser Prozess auch in der Interface-Konfiguration vorhanden ist, dort jedoch aufgrund der geringen Ausprägung nicht isoliert werden kann. Grafik nach [Uhl16] (Frequenzpunkte markiert, Ausschnitt angepasst).

Das resultierende Ersatzschaltbildmodell kann zusammen mit der Zuordnung im Spektrum der Abbildung 4.20 entnommen werden.

Wertet man die Spektren auf Basis dieses ESB-Modells aus (Abbildung 4.21), ergibt sich für die Temperaturvariation klares Arrhenius-Verhalten für beide beschriebenen Polarisierungen (P_1 , P_2). Die auf diese Weise bestimmte Aktivierungsenergie des Korngrenzprozess liegt bei etwa 0,38-0,40 eV und ist damit in Einklang mit den dazu vorhandenen Literaturwerten für LLTO [Vij06, Sal11, Che13]. Die Raumtemperaturleitfähigkeit der Korngrenze ist mit etwa $1,77 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ jedoch geringfügig höher als entsprechende Literaturdaten [Che13], was auf die leicht höhere Sintertemperatur zurückzuführen ist. In der Folge ergibt sich mit den zuvor ermittelten Werten für die Kornleitfähigkeit somit eine Gesamtleitfähigkeit des LLTOs von etwa $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.

Da das wässrige Interface erstmalig im Rahmen dieser Arbeit quantifiziert wurde [Uhl16], existieren hierfür keine Vergleichswerte in der Literatur. Der resultierende flächenspezifische Widerstand ist jedoch mit etwa 0,46 eV geringfügig stärker temperaturaktiviert, als der Korngrenzprozess.

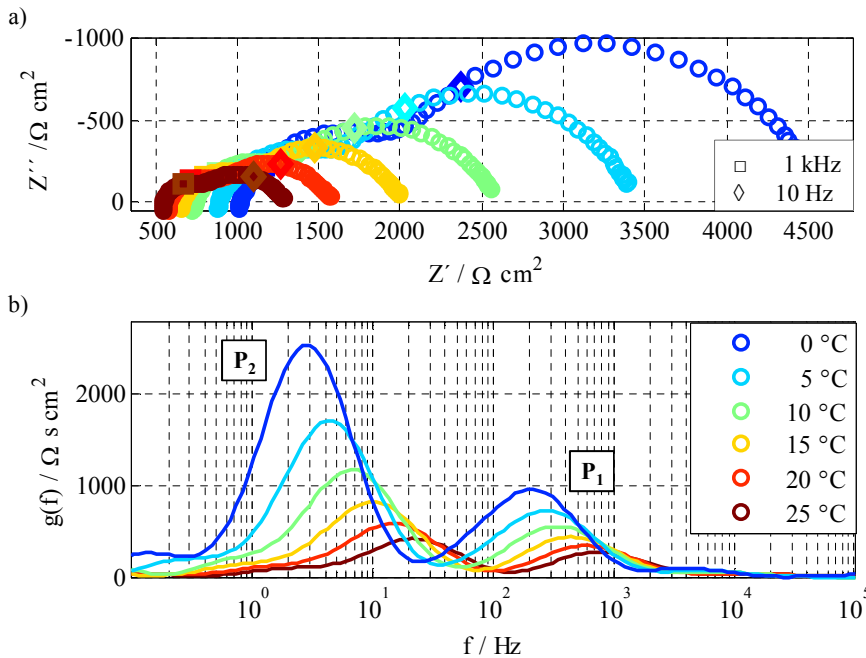


Abbildung 4.19: EIS (a) und DRT (b) einer Temperaturvariation des LLTO-Interface in der Interface-Zelle mit $0,057 \text{ molL}^{-1}$ LiOH als Flüssigelektrolyt. Grafik nach [Uhl16] (Frequenzpunkte markiert, Ausschnitt angepasst).

Auch für die Konzentrations- und pH-Abhängigkeit ist eine quantitative Beschreibung mittels des in Abbildung 4.20 gezeigten Ersatzschaltbildes erfolgt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 4.22 geplottet. Wie bereits qualitativ erarbeitet ist die Korngrenze (grau) nahezu konstant über den gesamten pH- bzw. Konzentrationsbereich, während das Interface (blau) mit zunehmendem pH- bzw. Li^+ -Konzentration, abnimmt bzw. bei hohem pH-Wert nur für sehr kleine Li^+ -Konzentration überhaupt messbar ist. Die geringfügige Streuung des Korngrenzwiderstands ist vermutlich die Folge einer leicht unterschiedlichen Pellet-Stärke. Da es bei diesen Untersuchungen um die Grenzfläche ging, wurde nicht auf diese normiert. Wird hingegen die tatsächliche Korngrenzleitfähigkeit untersucht, wie in [Bra17] gezeigt, so ergibt sich eine exakte Übereinstimmung des Korngrenzwiderstands in dieser Konfiguration mit den Messungen an blockierenden Elektroden, was die Reproduzierbarkeit des Messaufbaus unterstreicht.

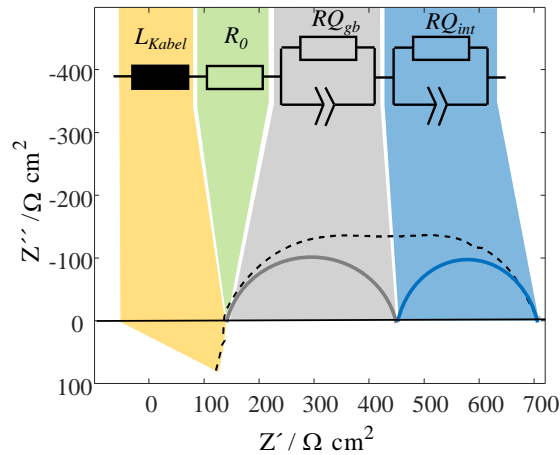


Abbildung 4.20: Physikalisch begründetes Ersatzschaltbild einer Interface-Messung. Das L beschreibt die Induktivität des Messaufbaus, der R_0 die hochfrequenten Beiträge von Fest- und Flüssigelektrolyt. RQ_{gb} stellt den Korngrenz-widerstand (von engl. grain boundary) dar, während das Interface durch RQ_{int} quantifiziert wird. Grafik nach [Uhl16] (Beschriftung angepasst).

Interpretation

Eine mögliche Erklärung für die in Abbildung 4.22 gezeigte pH-Abhängigkeit liegt in einer Konkurrenzreaktion zwischen H^+ und Li^+ begründet. Protonen können aufgrund ihres kleinen Radius auch die Lithium-Gitterplätze besetzen (Abbildung 4.23). Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, spielt das Verhältnis beider Konzentrationen eine Rolle, was erklärt, warum auch für sehr hohen pH-Wert bei ausreichenden kleinen Li^+ -Konzentrationen der Interface-Widerstand wieder signifikant wird. Dieser H^+/Li^+ -Austausch wurde bereits in der Literatur für verschiedene Li^+ -Leiter nachgewiesen [Bhu98, Bou09, Nem15, Ma15] und wird im Falle des LLTO für pH-Sensoren verwendet [Boh03a, Boh03b, Rof09]. Eine mögliche Erklärung des Einflusses auf den Grenzflächenwiderstand ist, dass dieser Austausch zu einem teilweisen Blockieren der Oberflächengitterplätze des Lithiums im LLTO durch Protonen führt. Entsprechend ist der weitere Einbau von Li^+ gehindert, der Grenzflächenwiderstand nimmt zu. Alternativ ist auch der Einfluss auf die Gitterkonstante durch die eingebauten Protonen denkbar, die damit verbundene Reduktion selbiger könnte ebenso zu einem erschwerten Einbau von Li^+ führen.

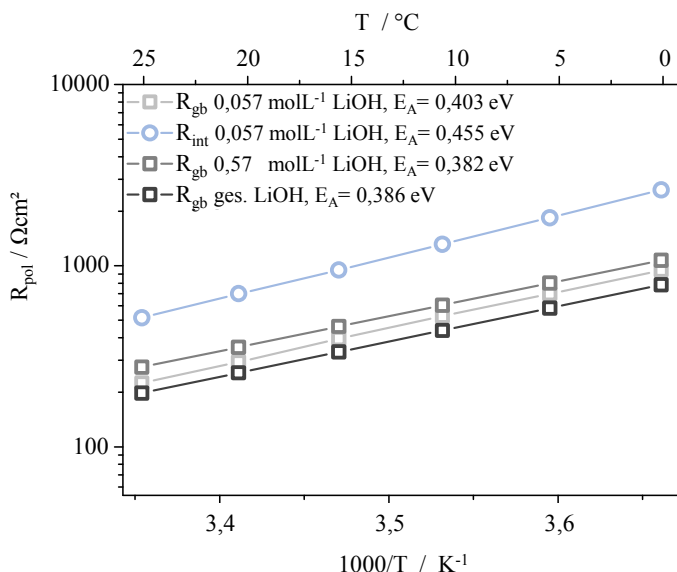


Abbildung 4.21: Arrheniusplot der gefitteten Polarisationen verschieden konzentrierter LiOH-Lösungen. Der Interface-Prozess (R_{int} bzw. P_2) ist nur für sehr kleine Konzentrationen messbar und besitzt eine Aktivierungsenergie von etwa 0,46 eV. Grafik nach [Bra14, Uhl16] (Beschriftung angepasst).

Das wässrige Interface ist nicht geeignet um den alleinigen Einfluss der Li^+ -Konzentration auf den Grenzflächenprozess zu analysieren. Grund hierfür ist, dass sich bei einer Variation dieser Konzentration stets auch das Verhältnis von H^+/Li^+ verändert. Um eine entsprechend entkoppelte Betrachtung zu erreichen, ist somit ein sogenanntes aprotisches Lösungsmittel erforderlich. Dies erfüllen die aus den Lithium-Ionen Batterien bekannten organischen Elektrolyte, die auch für das Hybrid-Konzept der wässrigen Lithium-Luft Batterie, zur Separation von Festelektrolyt und Lithium, eine Rolle spielen. Das organische Interface wird daher im nächsten Abschnitt detailliert untersucht.

4.3.2.3. Organisches Interface

Da der auf wässriger Seite aktuell verheißungsvollste Festelektrolyt LLTO keine Stabilität gegenüber Lithium-Metall besitzt, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Grenzfläche von organischem Elektrolyt zu LLTO untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten ebenfalls mit Hilfe der Interface-Zelle. Allerdings wurden die im Kapitel 3 beschriebenen Anpassungen der Elektroden verwendet. Neben angepassten Elektroden wurden für Messungen des organischen Interfaces die untersuchten Pellets im Vorfeld der Messung auch thermisch geätzt. Grund hierfür ist, dass die sich mit der Zeit bildende Deckschicht aus Hydroxiden und Carbonaten (siehe Kapitel 4.1.1) schlecht löslich im organischen Elektrolyt ist. Entsprechend resultiert mit

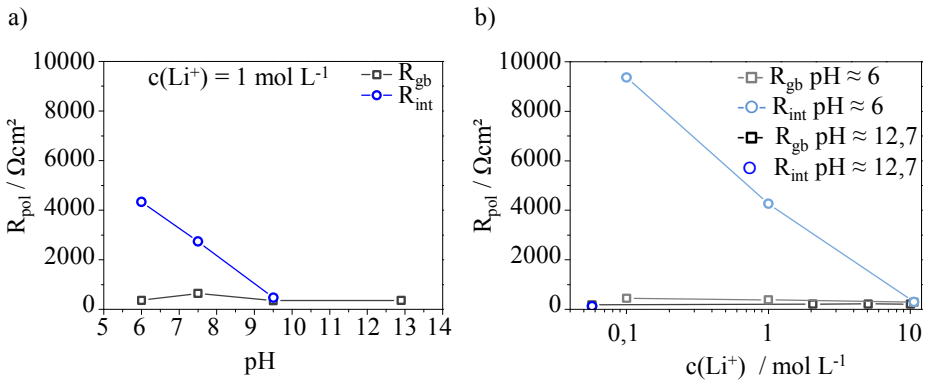


Abbildung 4.22: Plot der pH- (a) und Konzentrationsabhängigkeit (b) der beiden Polarisationen in der Interface-Zelle bei 25 °C. Der Widerstand der Korngrenze (gb, grau) zeigt keinerlei Abhängigkeit von Flüssigelektrolyt-Parametern, das Interface (blau) hingegen schon und ist für hohe pH-Werte bei ausreichender Konzentration nicht mehr isolierbar. Grafik nach [Bra14, Uhl16] (Beschriftung angepasst).

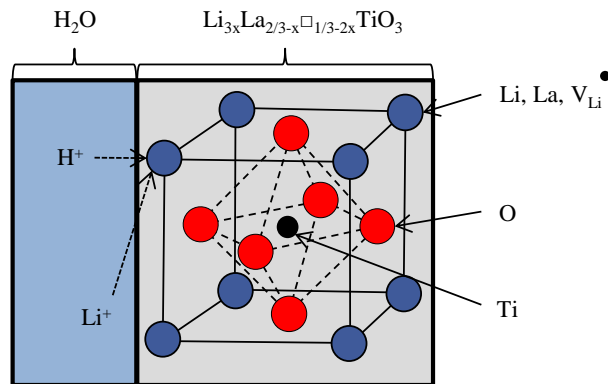


Abbildung 4.23: Schematische Abbildung des H^+/Li^+ -Austauschs an der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und dem Perowskit LLTO. Aufgrund seines kleinen Radius kann ein Proton auch die Li^+ -Gitterplätze besetzen. Grafik nach [Bra14] (Farbe und Beschriftung angepasst).

zunehmender Auslagerung an Luft ein wachsender Grenzflächenwiderstand. Um den Einfluss dieser Deckschicht zu untersuchen, wurden verschiedene Stücke des selben Pellets einmal direkt und einmal mit 15 minütigem vorherigen Ausheizen bei 900 °C mit dem gleichen organischen Elektrolyt vermessen. Der signifikante Einfluss dieser Herangehensweise ist exemplarisch an zwei Beispielen in Abbildung 4.24 zu sehen.

Entsprechend wurde im Vorfeld aller weiteren in dieser Arbeit gezeigten organischen Messungen die einheitliche Ausheizprozedur vollzogen. Für das wässrige Interface ist diese Maßnahme dagegen nicht notwendig, da sich die Schicht in Wasser lösen kann und die Grenzfläche bei ausreichend alkalischem pH-Wert sowieso nicht mehr isolierbar ist. Es konnte daher keine Verbesserung gezeigt werden.

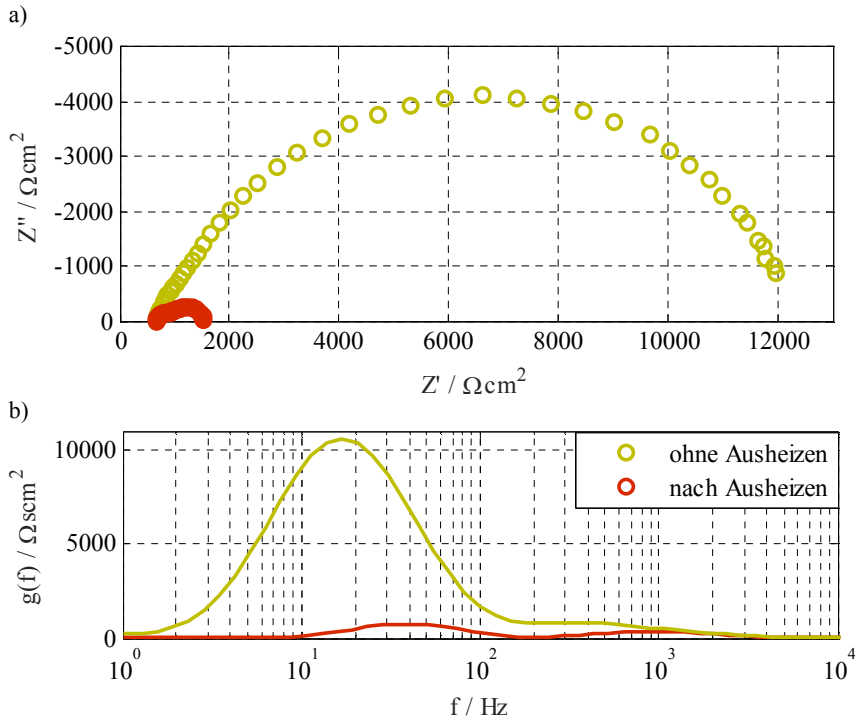


Abbildung 4.24: EIS (a) und DRT (b) einer Gegenüberstellung von symmetrischen LLTO/ $1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ -Messungen ohne (ocker) und mit vorherigem thermischen Ausheizen bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$, zweier Stücke des selben Pellets ($f = 10 \text{ kHz} - 1 \text{ Hz}$). Das thermische Ätzen führt zu einer signifikanten Verbesserung des Grenzflächenprozesses.

Führt man nun im beschriebenen Aufbau eine Temperaturvariation an thermisch geätzten Pellets durch, so kann für $1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in EC/EMC 1:1 (wt), die in Abbildung 4.25 gezeigten Spektren gemessen werden.

Für die quantitative Auswertung der Messdaten kann auch im organischen auf das in Abbildung 4.20 (Seite 85) gezeigte physikalisch motivierte Ersatzschaltbild zurückgegriffen werden. Dies ist insofern naheliegend, da die Spektren und DRTs ein ähnliches Verhalten zeigen und es sich ebenfalls um eine fest/flüssig-Grenzfläche handelt.

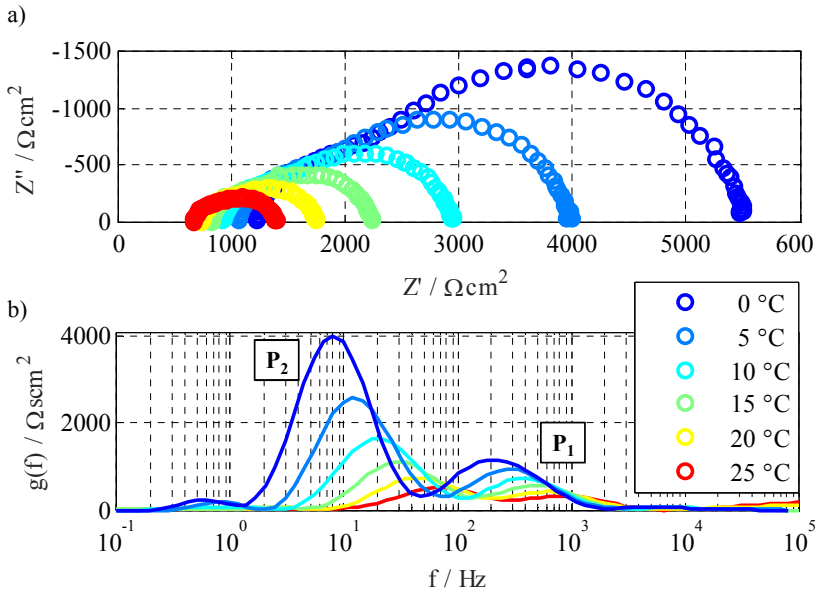


Abbildung 4.25: EIS (a) und DRT (b) einer Temperaturvariation der symmetrischen $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4 / \text{LLTO}$ -Messung im Interface-Zellgehäuse.

Verwendet man dieses Modell, so kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des wässrigen Interfaces der hochfrequente Prozess (P_1) der Korngrenze von LLTO zugeordnet werden, die in diesem Aufbau ebenfalls messbar sein muss. Auch liegt die Aktivierungsenergie von P_1 mit 0,38 eV in der Größenordnung der Messung in wässriger Konfiguration (vgl. Abbildungen 4.21 (Seite 86) und 4.26a). Der stärker temperaturaktivierte Prozess P_2 hingegen wird entsprechend durch das Interface hervorgerufen. Diese Zuordnung wird durch die zu messende Konzentrationsabhängigkeit gestützt (Abbildung 4.26b).

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die aus dem Korngrenzprozess bestimmte Leitfähigkeit im Falle der Messung mit organischem Elektrolyt deutlich, aber ohne erkennbare Systematik, zwischen verschiedenen Messungen streut. Grund hierfür ist vermutlich, dass es nicht gelingt eine vollständig reproduzierbare Kontaktfläche einzustellen. Dies tritt deshalb beim organischen Elektrolyt auf, weil dieser zum einen eine sehr niedrige Viskosität aufweist [Kor13] und deshalb auch kleinste Poren infiltrieren kann und so die durch den Dichtungsring vorgegebene Kontaktfläche in diesem Fall nicht mehr einheitlich definiert ist. Verstärkt wird es möglicherweise dadurch, dass für die thermische Ausheizprozedur jeweils Viertel der LLTO-Pellets genommen wurden (um auf Pellets im Initialzustand zurückgreifen zu können) und so beim Einspannen eine gewisse Streuung der Dichtungscontactierfläche resultiert.

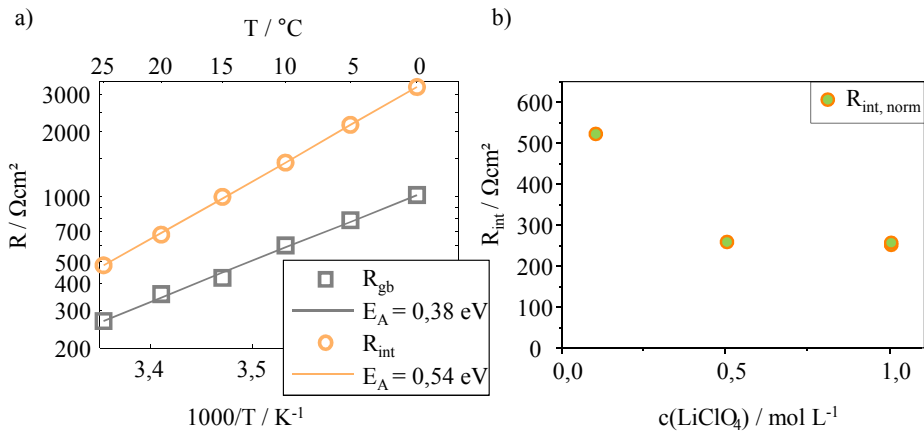


Abbildung 4.26: Arrheniusplot (a) der in Abbildung 4.25 gezeigten Temperaturvariation. Der Korngrenzprozess (grau) ist mit 0,38 eV aktiviert, das Interface (orange) mit etwa 0,54 eV. In (b) ist der Einfluss einer Konzentrationsvariation auf den organischen Grenzflächenwiderstand gezeigt. Zu beachten ist, dass die in (b) geplotteten Werte bereits auf eine Grenzfläche heruntergerechnet sind (symmetrischer Aufbau) und die exakten Kontaktflächen jeweils über einen Skalierungsfaktor berücksichtigt wurden.

Da diese Streuung bei einer Konzentrationsvariation nicht ohne weiteres durch Mittelwertbildung kompensiert werden kann, wurde für den Vergleich der Grenzflächenwiderstände die Kontaktflächenabhängigkeit des Korngrenzprozesses als Normierungsgrundlage genutzt.

Hierzu wird das Verhältnis der im besagten Aufbau gemessenen, zur im wässrigen (1 molL^{-1} LiOH) bestimmten und mit blockierenden Elektroden gemäß [Bra17] bestätigten Korngrenzleitfähigkeit ($1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) gebildet und als Skalierungsfaktor verwendet.

Ist nämlich die Kontaktfläche der maßgebliche Unterschied, so steht der gemessene Grenzflächenwiderstand im gleichen Verhältnis zum tatsächlichen, wie die Korngrenzleitfähigkeiten zueinander. Entsprechend wurden für die in Abbildung 4.26b gezeigte Konzentrationsvariation sämtliche Grenzflächenwiderstände normiert.

Bestätigt wird diese Herangehensweise zum einen durch die gute Übereinstimmung der Messungen bei 1 molL^{-1} nach dieser Prozedur (Abbildung 4.26b). Zum anderen dadurch, dass der sich abzeichnende Verlauf qualitativ dem konzentrationsabhängigen Verhalten der Austauschstromdichte ähnelt. Dies kann als Bestätigung gewertet werden, da für den Grenzflächenprozess von Butler-Volmer-Verhalten auszugehen ist. Ist dies der Fall, so ist im linearen Bereich (kleine Auslenkung) wie es für EIS Voraussetzung ist, die Austauschstromdichte entscheidend für den resultierenden Grenzflächenwiderstand [New04].

Da diese für sehr kleine Konzentration und für gesättigte Lösung jeweils sehr klein werden sollte, ist in diesen Randbereichen ein großer Grenzflächenwiderstand und dazwischen ein Minimum zu erwarten. Da man sich mit 1 molL^{-1} für LiClO_4 in EC/EMC, noch nicht im Sättigungsbereich befindet, ist im Rahmen dieser Messungen nur die Zunahme für sehr kleine Konzentrationen erkennbar (Abbildung 4.26b).

Diese schön zu erkennende Abhängigkeit von der Austauschstromdichte ist jedoch nur für das organische Interface sichtbar, da hier in Abwesenheit von aktivem Wasserstoff keine Überlagerung durch einen H^+/Li^+ -Austausch existiert.

Als Zusammenfassung sind für das organische Interface vor allem zwei Dinge hervorzuheben. (i) Im Gegensatz zum wässrigen Interface ist das organische Interface über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich der Hauptbeitrag auf organischer Seite und somit erster Ansatzpunkt für eine potentielle Optimierung. (ii) Da jedoch die Konzentration im organischen Elektrolyt im Gegensatz zum wässrigen über den Ladezustand konstant bleibt, kann zumindest das für Elektrolytleitfähigkeit und Grenzflächenwiderstand resultierende Optimum eingestellt werden. Dies scheint für kommerziell erhältliche organische Elektrolyte bereits weitgehend erfüllt zu sein, da die Messungen dieser Arbeit andeuten, dass man für 1 molL^{-1} bereits im Bereich des minimalen Grenzflächenwiderstands liegt. Dieser beträgt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, innerhalb der kontaktoberflächenbedingten Schwankungen, für eine isolierte organische Grenzfläche am LLTO etwa $290 \text{ } \Omega\text{cm}^2$.

4.4. Zusammenfassung

In Anbetracht der vielen Ergebnisse und Auswertungen, die in diesem Kapitel präsentiert werden, sollen an dieser Stelle noch in kurzen Sätzen die für die weitere Arbeit zentralen Erkenntnisse und Werte zusammengefasst werden. (i) LLZO kommt in seiner jetzigen Form nicht in Frage für die Separation von Lithium und Wasser, da es neben einem riesigen Grenzflächenwiderstand gegenüber wässrigen Lösungen auch in deren Gegenwart degradiert. (ii) LLTO weist hingegen ausreichend Stabilität auf und ist insbesondere aufgrund seines vernachlässigbaren Grenzflächenwiderstands bei ausreichend alkalischem pH-Wert für diese Anwendung geeignet. (iii) Kombinierte Leitfähigkeitsmessungen ergeben außerdem eine Gesamtleitfähigkeit von LLTO bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Diese setzt sich aus einer Kornleitfähigkeit von $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ und einer Korngrenzleitfähigkeit von $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ zusammen, wobei die charakteristische Frequenz der Korngrenze bei etwa 1 kHz liegt. (iv) Für den eingesetzten organischen Elektrolyt ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in EC/EMC 1:1 (wt)) kann hingegen eine Leitfähigkeit von etwa $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ abgeschätzt werden. (v) Für diesen Elektrolyt resultiert außerdem ein Grenzflächenwiderstand zu LLTO von etwa $290 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. (vi) Grenzflächenwiderstand und Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyts variieren hingegen mit dem Ladezustand. Besonders zu betonen ist dabei das Resultat, dass durch eine Begrenzung auf $\text{pH} > 12$ bei $1 \text{ molL}^{-1} \text{ Li}^+$ -Konzentration, oder Alternativ bei $c(\text{LiOH}) > 0,1 \text{ molL}^{-1}$ (in Abwesenheit eines Leitsalzzusatzes), der Grenzflächenwiderstand vernachlässigbar, also kleiner $5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, wird. Da eine Einschränkung des Zyklierintervalls auf diese Grenze (von $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiOH}$ bis $50 \text{ wt-}\% \text{ LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) lediglich eine Energieeinbuße von weniger 1% zur Folge hätte, ist eine praktische Umsetzung dieser Erkenntnis definitiv zu empfehlen.

Mit Hilfe der hier zusammengetragenen Werte kann außerdem im nächsten Abschnitt das aufgestellte Modell physikalisch motiviert parametrisiert werden.

5. Modellierung

5.1. Basismodell

Nachdem im letzten Abschnitt die wesentlichen Materialeigenschaften untersucht und quantifiziert werden konnten, soll nun basierend auf diesen Werten, sowie unter Zuhilfenahme von Literaturdaten, eine modellbasierte Beschreibung der einzelnen Grenzflächen bzw. der Gesamtzelle erfolgen. Bevor die zugrunde liegenden Gleichungen und Annahmen im Detail erklärt werden, soll jedoch noch kurz die praktische Bedeutung einer solchen Modellierung skizziert werden.

5.1.1. Motivation

Physikalisch motivierte Modellansätze, sogenannte „white box“-Modelle [Klo12], aber auch diverse Verallgemeinerungen, sind für die kontinuierliche Weiterentwicklung bzw. Verbesserung bereits etablierter elektrochemischer Systeme von großer Bedeutung. Insbesondere da mit zunehmender Rechenleistung hier erheblich Zeit und Geld für Entwicklungsarbeit gespart werden kann. Außerdem kann mit Hilfe eines entsprechenden Modells auch das Verständnis für die ablaufenden Prozesse in neuen Konzepten erweitert und eine grundlegende Abschätzung über deren Realisierbarkeit getroffen werden. Auch die maximal mögliche Leistungsfähigkeit bzw. Energiedichte kann auf der Basis eines Modells gut kalkuliert werden.

In dieser Arbeit sollen so die erreichbaren Daten der Lithium-Luft Batterie mit Benchmarks aus bereits kommerzialisierten Lithium-Ionen Batterien verglichen werden. Auf diese Weise kann eine erste Einschätzung in puncto Konkurrenzfähigkeit, aber auch bezüglich der Stärken und Schwächen, erfolgen. Neben der Verwendung realistischer Parameter, es sollten allesamt keine fiktiven Werte, sondern bereits experimentell zugängliche Parameter sein, soll bei diesem Modell auch der Einfluss der Mikrostruktur berücksichtigt werden. Grund hierfür ist, dass dieser Aspekt in der Literatur zu Lithium-Luft Simulationen bisher gänzlich ausgeklammert wurde. Trotzdem ist eine solche Berücksichtigung von sehr hoher Relevanz, da Grenzflächen einen großen Beitrag zum Gesamtinnenwiderstand liefern [Meh15, Uhl16].

5.1.2. Aufgestelltes Modell und Validierung

Wie im letzten Kapitel gezeigt, können die auftretenden Grenzflächen der Hybrid-Lithium-Luft Batterie für nichtporöse Oberflächen mit Hilfe von RQ-Elementen beschrieben und so die resultierenden Parameter und deren Abhängigkeiten ermittelt werden. Grund für die Eignung dieses ESB-Elements ist die vorliegende Doppelschicht an Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichem Potential. Diese Doppelschicht besitzt abhängig von ihrer Ausprägung eine sogenannte Doppelschichtkapazität, welche zusammen mit dem resultierenden Ladungsdurchtrittswiderstand an der Grenzfläche zu einer Parallelschaltung von R und C, somit RC-Verhalten, führt. Wie in den Grundlagen bereits motiviert, kommt es an realen Grenzflächen aufgrund von Inhomogenitäten und fraktalen Oberflächen [Lvo12] allerdings zu einer Verteilung der Relaxationszeiten. Die Beschreibung des physikalischen Verhaltens erfolgt somit korrekter durch RQ-Elemente, die genau das berücksichtigen. Auch für die Modellierung von Grenzflächen wird daher im ersten Schritt dieses Element eingesetzt, weil es, neben seiner physikalischen Bedeutung und Interpretierbarkeit, einfach mit Hilfe experimentell zugänglichen Werten parametrisiert werden kann.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des letzten Kapitels können weiterhin die Flüssigelektrolyte in guter Näherung durch einen rein ohmschen Widerstand beschrieben werden, in den der Beitrag der betragsmäßig sehr kleinen Polarisation mit einbezogen wird.

Der Festelektrolyt kann schließlich, resultierend aus den vorher präsentierten Ergebnissen, für den Frequenzbereich in dem klassische Batteriemessgeräte arbeiten (kHz - Hz), durch eine serielle Verschaltung von R und RQ-Element simuliert werden, da der hochfrequente Kornprozess in diesem Frequenzband bereits vollständig aufgeklungen ist.

Weil in der Hybrid-Lithium-Luft Batterie (gezeigt in Abbildung 5.1a) vier Grenzflächen (Lithium, organische Festelektrolytgrenzfläche, wässrige Festelektrolytgrenzfläche und Kathode), eine dichte Schicht Festelektrolyt, sowie der organische und wässrige Flüssigelektrolyt existieren, ergibt sich somit das in Abbildung 5.1b gezeigte Ersatzschaltbild, das, basierend auf den experimentell isoliert bestimmten Parametern, die komplette Vollzelle abbildet.

Dass diese Modellvorstellung gültig und zutreffend ist, kann mit einer Simulation der Vollzelle durch das dargestellte Ersatzschaltbild (Abbildung 5.1b) und anschließendem Vergleich der aufgebauten Experimentalvollzelle gezeigt werden (Abbildung 5.3). Dazu werden die in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgelisteten Parameter angewandt, die aus symmetrischen Messungen bestimmt wurden und im Verlauf der Modellerweiterung noch genauer diskutiert werden. Sämtliche RQ-Elemente werden außerdem mit einem n von 0,8 simuliert, da die in dieser Arbeit ermittelten Fit-Werte stets in dieser Größenordnung lagen.

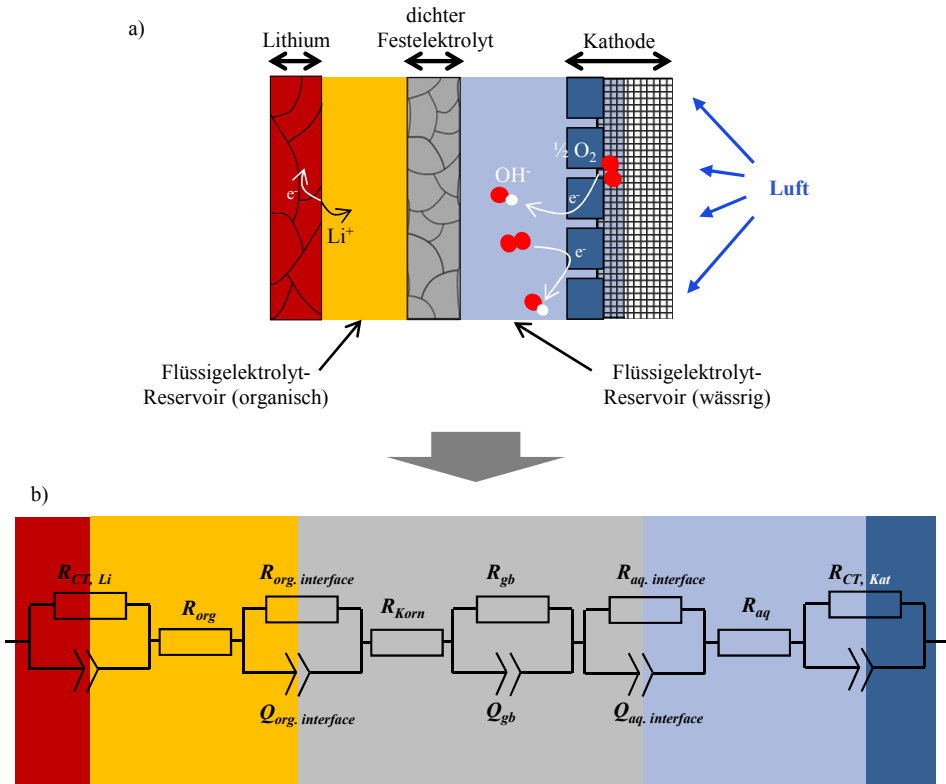


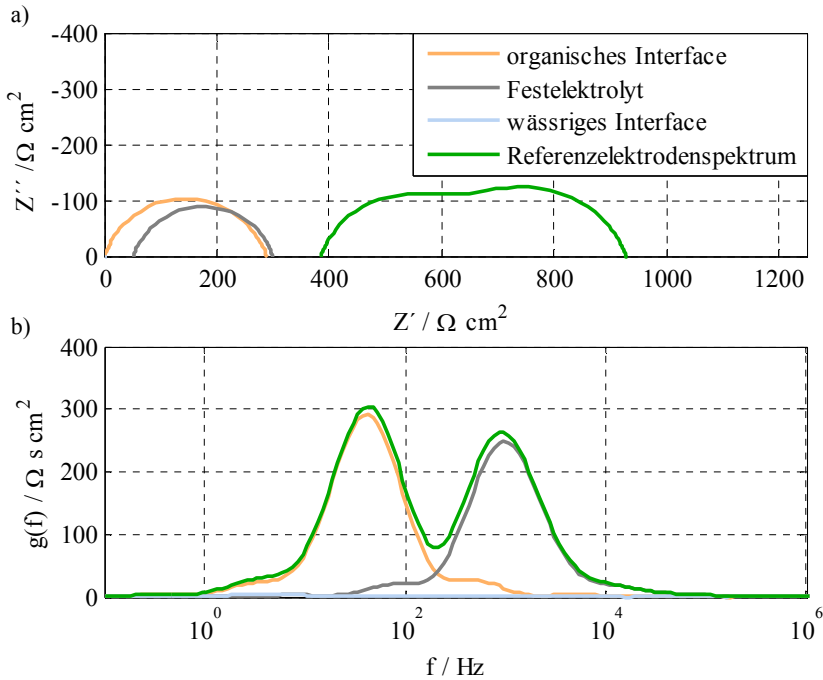
Abbildung 5.1: Schematische Zeichnung eines Querschnitts der wässrigen Lithium-Luft Batterie (a), sowie farblich hinterlegtes Ersatzschaltbildmodell derselben (b).

Tabelle 5.1: Verwendete Leitfähigkeiten und zugehörige charakteristische Frequenz der Schichtbeiträge

	Leitfähigkeit	Frequenz
org. Elektrolyt (1 molL ⁻¹ LiClO ₄ in EC/EMC)	3,6 mScm ⁻¹	-
Festelektrolyt (LLTO)		
-Kornleitfähigkeit	0,88 mScm ⁻¹	-
-Korngrenzleitfähigkeit	0,18 mScm ⁻¹	1000 Hz
wässriger Elektrolyt (1 molL ⁻¹ LiOH)	80,5 mScm ⁻¹	-

Tabelle 5.2: Verwendete Grenzflächenwiderstände und charakteristische Frequenzen der Grenzflächenbeiträge

	Grenzflächenwiderstand	Frequenz
Lithium/org. Elektrolyt	115 Ωcm^2	3,6 kHz
organisches Interface	290 Ωcm^2	40 Hz
wässriges Interface	5 Ωcm^2	4 Hz
Kathode [Doy14]	101,528 Ωcm^2	11,1 Hz

**Abbildung 5.2:** Simuliertes Impedanzspektrum (a) und zugehörige DRT (b), wie es im Schichtaufbau der Interface-Zelle zwischen den beiden Referenzelektroden zu erwarten ist.

Weil die Werte für die Kathode der Literatur entnommen sind [Doy14] und daher keine Kathode mit den entsprechenden Werten für die experimentelle Umsetzung zur Verfügung steht, und außerdem die Lithiumelektrode während des Betriebs nicht reproduzierbar ist (Phasenneubildung und Oberflächenveränderung), wird für die Validierung das zwischen den Referenzelektroden zu messende Spektrum herangezogen. Entsprechend werden auch nur die dazu beitragenden Anteile der Flüssigelektrolyte, des Festelektrolyts und beider Grenzflächen simuliert (Abbildung 5.2).

Vergleicht man das auf diese Weise gemessene Spektrum mit den simulierten Werten, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, so erkennt man eine gute Übereinstimmung. Dieses Ergebnis bestätigt somit zum einen die Gültigkeit des aufgestellten Modells selbst. Darüber hinaus rechtfertigt es außerdem die für die Parameterbestimmung angewandte isolierte Betrachtung der einzelnen Grenzflächen und Komponenten, wie es z.B. im symmetrischen Aufbau der Interface-Zelle erfolgt ist. Die geringfügige Abweichung, die trotzdem zu erkennen ist, resultiert im hochfrequenten vermutlich aus der fehlenden Simulation einer Induktivität. Im niederfrequenten dürfte die Abweichung auf das, trotz thermischer Vorbehandlung, nicht komplett reproduzierbare, organische Interface zurückzuführen sein. Da es sich hierbei jedoch um keine nennenswerten Abweichungen handelt, wird im Weiteren das Modell als validiert betrachtet.

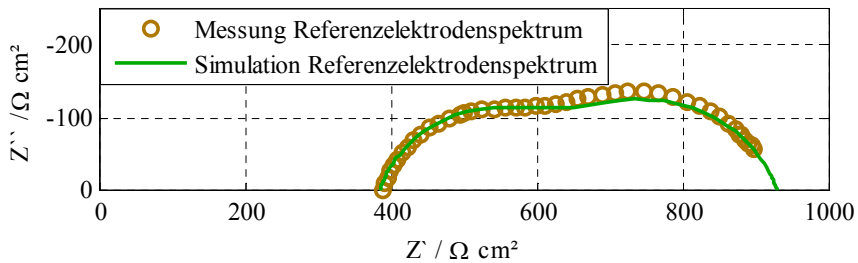


Abbildung 5.3: Messung (LTO/1 molL⁻¹ LiClO₄/LLTO/1 molL⁻¹ LiOH/Pt) und Simulation der überlagerten Beiträge zwischen den Referenzelektroden. Die Grafik zeigt sehr gute Übereinstimmung der Simulationswerte mit den Messdaten (f = 0,5 MHz - 5 Hz).

5.1.3. Bewertung der resultierenden Impedanzspektren

Simuliert man nun für einen Vergleich mit anderen Konzepten die gesamte Vollzelle (Abbildung 5.4), resultiert eine Impedanz, die mit mehr als $1200 \Omega\text{cm}^2$ von erheblichem Ausmaß ist.

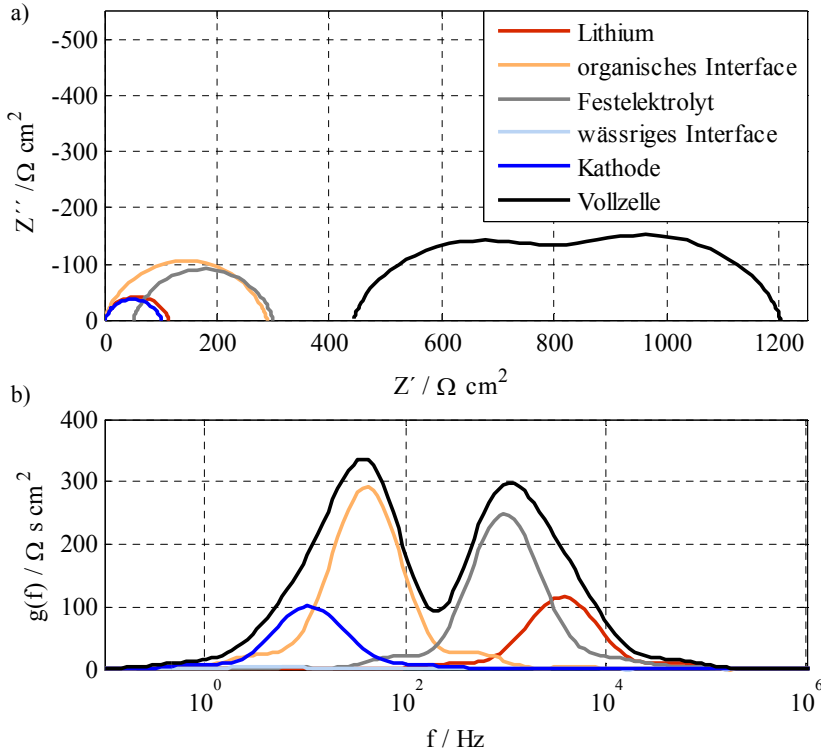


Abbildung 5.4: EIS (a) und DRT (b) der Einzelbeiträge, sowie Vollzelle einer simulierten Lithium-Luft Batterie im Schichtaufbau (ohne poröse Struktur) bei 25°C . Die beiden größten Beiträge sind der Festelektrolyt, der erheblich dünner gefertigt werden müsste, sowie das organische Interface, das durch beispielsweise eine poröse Grenzflächenstruktur minimiert werden könnte. Der dargestellte Kathodenprozess ist hier nicht korrekt simuliert, da die Sauerstoffdiffusion komplett vernachlässigt wurde.

Der Innenwiderstand kommerzieller Lithium-Ionen Batterien liegt im Vergleich dazu bei etwa $25 \Omega\text{cm}^2$ [III14], und beträgt somit nur etwa 2% des simulierten Wertes. Dies ist insbesondere deshalb zu betonen, weil in der hier gezeigten Simulation des Schichtaufbaus zur Vereinfachung nur der Ladungstransferprozess an der Kathode berücksichtigt, die zugehörige Sauerstoffdiffusion jedoch vernachlässigt wurde. Da dies zu einer Unterschätzung des Kathodenbeitrags und somit der Gesamtimpedanz führt, ist der Unterschied zur Lithium-Ionen Batterie in der Realität sogar noch drastischer zu erwarten.

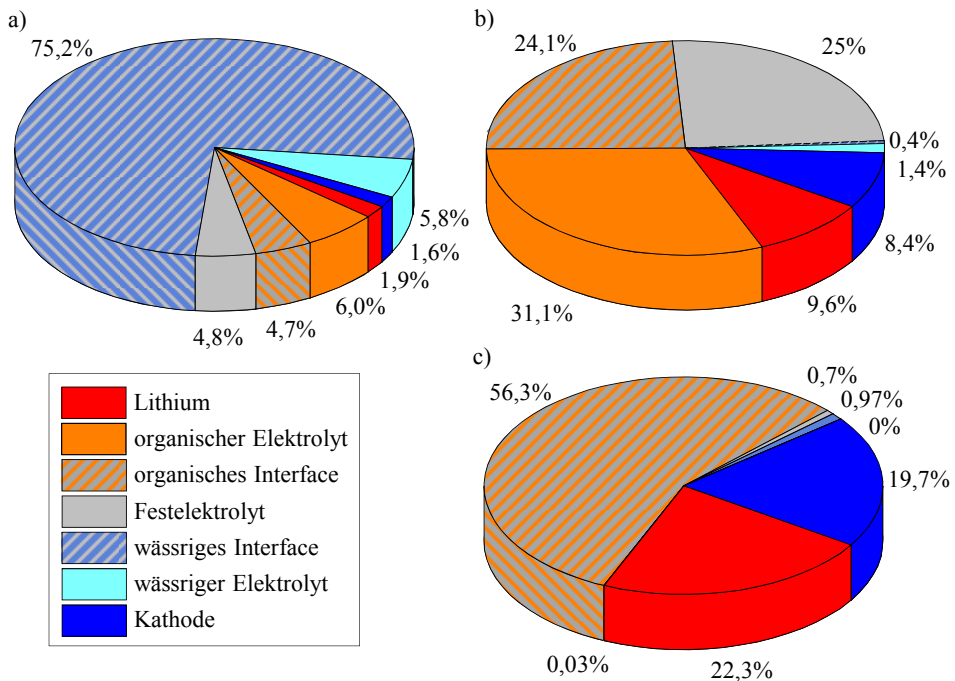


Abbildung 5.5: Prozentuale Zuordnung der einzelnen Verlustanteile der Gesamtimpedanz für verschiedene wässrige Lithium-Luft Zellen: (a) Interface-Zellgeometrie ($0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiCl}$), (b) Interface-Zellgeometrie ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiOH}$; in Abbildung 5.4 simuliert), (c) Schichtaufbau ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiOH}$) mit technisch realisierbaren Dicken (jeweils $5 \mu\text{m}$). Abgesehen von den speziell aufgeführten Eigenschaften sind stets die in Tabelle 5.1 und 5.2 gewählten Parameter verwendet worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Einstellung des optimalen Konzentrationsbereichs auf wässriger Seite, wie sie im letzten Kapitel herausgefunden wurde, der wässrige Grenzflächenwiderstand nahezu vernachlässigt werden kann (vgl. (a) außerhalb und (b) innerhalb des aufgestellten Intervalls). Der Vergleich von Interface-Zellgeometrie (b) und Schichtaufbau mit $5 \mu\text{m}$ -Schichten (c) zeigt schließlich den Einfluss der Schichtdicken, bei ansonsten identischen Materialparametern. Hier ist klar zu erkennen, dass durch rein geometrische Optimierung der Schichten, die Widerstandsbeiträge derselben erheblich reduziert werden können, sodass es sich bei den verbleibenden Hauptbeiträgen ausschließlich um Grenzflächenprozesse (v.a. organisches Interface, Lithium, Kathode) handelt.

Da eine Impedanz in ähnlicher Größenordnung wie LiBs jedoch Voraussetzung für eine konkurrenzfähige Leistungsfähigkeit ist, sind erhebliche Verbesserungen notwendig. Um die Einzelbeiträge, sowie deren Optimierungspotential besser erfassen zu können, stellt deshalb Abbildung 5.5b die prozentualen Anteile der verschiedenen Verlustprozesse dar.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die wässrige Grenzfläche lediglich einen vernachlässigbaren Einfluss besitzt (0,4 %). Dies ist jedoch bereits die Folge einer basierend auf den Erkenntnissen des letzten Kapitels gewählten Zusammensetzung des wässrigen Elektrolyts (hier simuliert für 1 molL^{-1} LiOH; Abbildung 5.5b). Nimmt man hingegen eine Konzentration an, welche sich außerhalb der aufgestellten Zyklierintervallbegrenzung (Kapitel 4.4) befindet (hier $0,1 \text{ molL}^{-1}$ LiCl; Abbildung 5.5a), so ist klar ersichtlich, weshalb eine Beschränkung des Konzentrationsbereichs im wässrigen Elektrolyt bedeutsam ist.

Um das Ausmaß der resultierenden Verbesserung des Innenwiderstands zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.6 auch der Absolutbeitrag beider Zellen dargestellt. Die Gesamtperformance verbessert sich um mehr als Faktor 5.

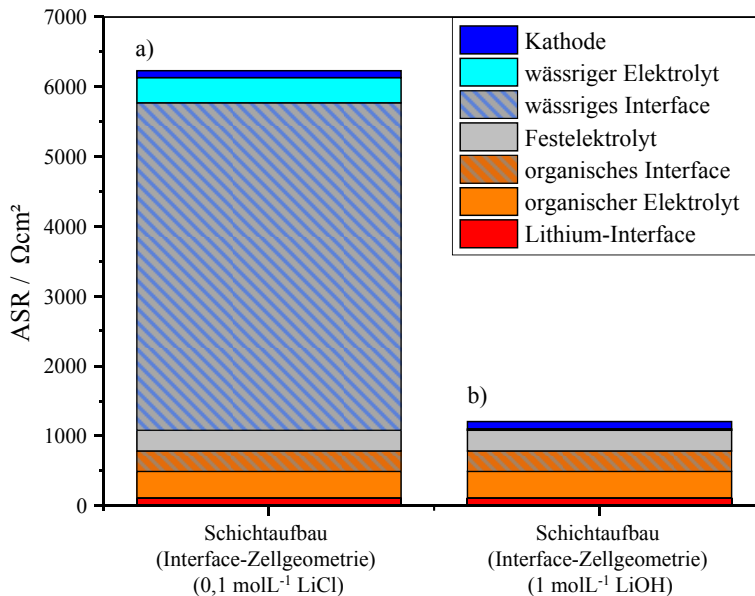


Abbildung 5.6: Säulendiagramm der simulierten DC-Widerstandsbeiträge einer wässrigen Lithium-Luft Zelle im Schichtaufbau, wie sie bei Realisierung in der Interface-Zelle ohne Beschränkung des Zyklierintervalls (hier $0,1 \text{ molL}^{-1}$ LiCl) (a) und innerhalb der aufgestellten Zykliergrenzen (hier 1 molL^{-1} LiOH) (b) mit den ansonsten in Tabelle 5.1 und 5.2 gegebenen Parametern resultieren würden. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Innenwiderstand innerhalb des Zyklierintervalls mehr als um einen Faktor 5 geringer ist.

Da, wie bereits zuvor erwähnt, trotz der Begrenzung des Zyklrierintervalls noch kein zu LIBs konkurrenzfähiger Innenwiderstand resultiert, müssen auch die verbleibenden Beiträge noch optimiert werden. Die größten Anteile besitzen Abbildung 5.5b zufolge der organische Elektrolyt und der Festelektrolyt.

Dabei ist insbesondere zu berücksichtigen, dass der organische Elektrolyt vor allem aufgrund des großen Abstands der Elektroden im Interface-Zelldesign (hier 1,35 cm zwischen Elektrode und Festelektrolyt), derart signifikant ins Gewicht fällt. Eine Skalierung der Transportlänge auf wenige μm würde dessen Beitrag daher vernachlässigbar werden lassen. Auch der Festelektrolyt ist mit 450 μm deutlich dicker dimensioniert als erforderlich, entsprechend kann auch dessen Beitrag alleine durch dünnere Fertigung erheblich reduziert werden. Dieser Aspekt der geometrischen Optimierung ist in Abbildung 5.5c gezeigt, wobei die identischen Materialparameter wie für Abbildung 5.5b (Tabelle 5.1 und 5.2) verwendet wurden, mit dem einzigen Unterschied, dass für den wässrigen und den organischen Flüssigelektrolyt, sowie den Festelektrolyt jeweils eine Schichtdicke von 5 μm angenommen wurde.

Nach Anpassung des Zyklrierintervalls und der eben beschriebenen geometrischen Optimierung, handelt es sich bei den verbleibenden Hauptbeiträgen (organisches Interface, Lithium, Kathode, siehe Abbildung 5.5c) jeweils um sogenannte Grenzflächenprozesse. Diese skalieren nicht mit der Stärke einer Materialkomponente, können jedoch durch Maximierung der Grenzfläche reduziert werden.

Neben der bereits für die wässrige Grenzfläche geschilderten Variation der Zusammensetzung, die jedoch nicht in jedem Fall möglich ist, ergeben sich somit zwei weitere Optimierungsmöglichkeiten für die Zelle. Diese lassen sich in geometrische (Reduktion der Materialdicke) und mikrostrukturelle (Verbesserung der Grenzfläche) Anpassung gliedern. Beides ist gängige Praxis, beispielsweise in Lithium-Ionen Batterien.

Aus diesem Grund werden zu Beginn des nächsten Abschnitts die Unterschiede dieser beiden Methoden bzw. deren Anwendungsbereich noch genauer analysiert, bevor anschließend eine geeignete Modellerweiterung implementiert wird, um so die Bedeutung einer Mikrostrukturierung bewerten zu können.

5.2. Mikrostrukturelle Erweiterung und Parametrierung

Wie bereits im letzten Abschnitt angedeutet, existieren in der Lithium-Luft Batterie verschiedene Beiträge, die mit unterschiedlichen geometrischen, bzw. mikrostrukturellen Größen skalieren. Eine genaue Kenntnis der Beiträge bzw. welcher Gruppe diese zuzuordnen sind, ist deshalb für eine korrekte Implementierung in das Impedanz-Modell und damit einer zielorientierten Optimierung von großer Bedeutung.

Für eine einfachere Unterscheidung werden die verschiedenen Verlustprozesse im Rahmen dieser Arbeit in Schicht- und Grenzflächenbeiträge gegliedert. Grundlage für die Zuordnung in eine dieser beiden Gruppen ist, ob diese durch rein geometrische (Schichtbeiträge) oder mikrostrukturelle Änderungen (Grenzflächenbeiträge) variiert werden können (beispielhaft zugeordnet in Abbildung 5.7).

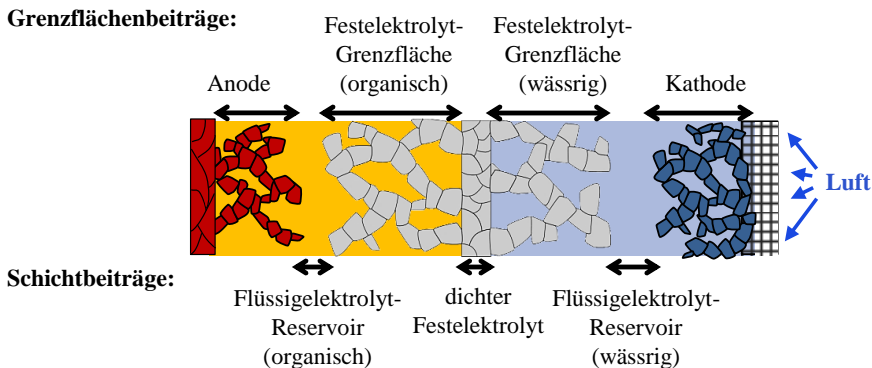


Abbildung 5.7: Die Grafik zeigt beispielhaft die Zuordnung der verschiedenen Verlustbeiträge einer Hybrid-Lithium-Luft Batterie in die beiden Kategorien Schicht- (unten markiert) und Grenzflächenbeiträge (oben markiert) anhand einer schematischen Zeichnung mit porösen Grenzflächen zur Oberflächenvergrößerung (Anpassung und Erweiterung einer Grafik von Philipp Braun).

5.2.1. Schichtbeiträge

Unter dem Begriff *Schichtbeitrag* werden dabei sämtliche Widerstandsanteile zusammengefasst, die allein aufgrund des Ladungstransports durch eine Materialphase resultieren. Im Normalfall bestehen diese Materialkomponenten aus einer über den gesamten Querschnitt reichenden, und somit durchgängigen, Schicht. Aufgabe einer solchen Schicht ist es beispielsweise, den Kontakt zwischen zwei Phasen zu verbessern, oder die Trennung verschiedener Komponenten, die nicht im direkten Kontakt zueinander stabil sind.

Ein Beispiel hierfür ist die dichte Festelektrolytschicht, die verhindert, dass Wasser mit Lithium in Kontakt kommt [Ima08, Vis10, Sun14]. Die Beiträge solcher Schichten werden im Rahmen des Modells gemäß der folgenden Formel berücksichtigt:

$$Z_{Schicht} = \rho_{Material} \cdot \frac{l}{A} [\Omega] \quad (5.1)$$

Diese Näherung berücksichtigt zwar keine Änderungen des Leitfähigkeitsmechanismus für sehr kleine Dimensionen, spiegelt aber in erster Näherung den zu erwartenden Verlauf wider, dass der Widerstandsbeitrag mit abnehmender Schichtdicke sinkt. Entsprechend muss die jeweilige Schicht so dünn wie möglich gefertigt werden. Begrenzung hierfür ist lediglich die fertigungstechnische Erreichbarkeit und eine noch ausreichende Stabilität um die gewünschte Funktion ausüben zu können. Für die jeweiligen Schichten werden daher realistische Stärken definiert und im Zuge der Festlegung der Designrichtlinien vorgestellt (Kapitel 6). Die zugrunde liegenden mathematischen Gleichungen und physikalischen Parameter hingegen werden bereits in den nächsten Abschnitten erklärt.

5.2.1.1. Festelektrolyt

Die relevanteste Schicht der wässrigen Lithium-Luft Batterie ist, wie bereits erwähnt, die dichte Festelektrolytschicht, die Anoden- und Kathodenraum voneinander trennt. In Übereinstimmung mit Festelektrolytmessungen (vgl. Kapitel 4 Korngrenze LLTO) wird diese mit Hilfe einer R-RC-Verschaltung simuliert (R_{ion} in Abbildung 5.8). Dies ist zwar eine Vernachlässigung, da auch der Kornbeitrag, hier durch ein R beschrieben, bei Hochfrequenzmessungen eine Polarisation (RC bzw. RQ) aufweist. Allerdings ist diese mit den in dieser Arbeit eingesetzten Messgeräten für Vollzellmessungen, aufgrund deren Eigeninduktivität, nicht mehr auflösbar. Um somit die Vergleichbarkeit von Messung und Simulation dennoch zu ermöglichen, wird dieses Verhalten auch durch die Simulation abgebildet und daher der Kornprozess durch einen ohmschen Widerstand beschrieben.

Eine weitere Vereinfachung resultiert daraus, dass die Polarisation des Korngrenzprozess durch ein reines RC-Element beschrieben wird und so das in der Realität zu beobachtende Abflachen des Halbkreises nicht korrekt wiedergegeben wird. Diese Vereinfachung, die ebenso für alle Polarisationen in den Kettenleitermodellen getroffen wird, ist jedoch insofern zu vertreten, als dass für sämtliche Optimierungsroutinen der Designrichtlinien und Entladekennliniensimulationen (vgl. Kapitel 6) lediglich der Realteil verwendet wird und somit keinerlei Abweichung resultiert. Gleichzeitig reduziert sich jedoch durch diese Anpassung die Modellkomplexität.

Die sich ergebende Gleichung lautet konsequenterweise:

$$Z_{FE,dicht} = \left(\rho_{FE,Korn} + \rho_{FE,gb} \cdot \frac{1}{1 + \frac{j\omega}{2\pi f_{char}}} \right) \cdot \frac{L_{FE}}{A} \quad (5.2)$$

$\rho_{FE,Korn}$ stellt dabei den spezifischen Widerstand des Kornprozesses dar, in Übereinstimmung mit Kapitel 4 für LLTO hat dieser den Wert 1136,4 Ωcm . Der spezifische Korngrenz Widerstand $\rho_{FE,gb}$ wird zu 5555,6 Ωcm gesetzt und die charakteristische Frequenz f_{char} liegt bei 1000 Hz. L_{FE} und A beschreiben die Stärke der gewählten Schicht, sowie deren Querschnittsfläche.

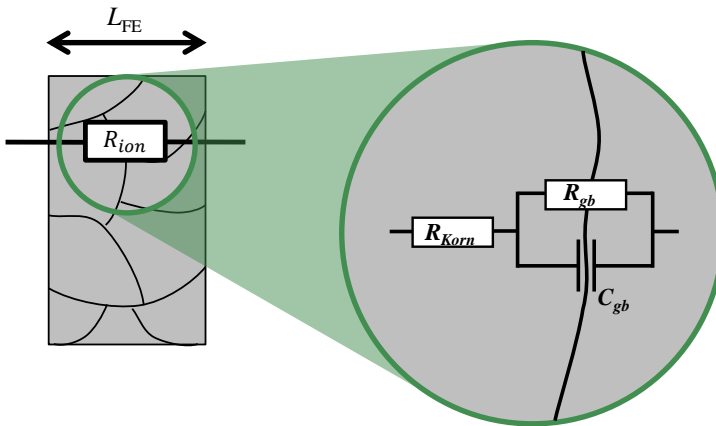


Abbildung 5.8: Die dichte Festelektrolytschicht zur Trennung beider Flüssigelektrolyte wird im Rahmen des Modells durch R_{ion} beschrieben, und setzt sich wie in der Grafik gezeigt aus dem Beitrag von Korn- und Korngrenzleitfähigkeit (gb von engl. grain boundary) zusammen.

5.2.1.2. Organischer Elektrolyt

Da sämtliche gegenwärtig bekannten gut Li^+ -leitfähigen Festelektrolytkandidaten, die Stabilität in wässriger Lösung besitzen, nicht stabil gegen metallisches Lithium sind, muss zur Trennung eine geeignete Zwischenschicht eingefügt werden. Dabei ist es für das Modell grundsätzlich egal, ob es sich hierbei um einen Flüssig- oder Polymerelektrolyt handelt. Mathematisch wird diese Schicht in dem hier verwendeten Ansatz durch einen spezifischen Widerstand (rein ohmsch) beschrieben, der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird:

$$Z_{org,dicht} = \rho_{org} \cdot \frac{L_{org}}{A} \quad (5.3)$$

Der basierend auf eigenen Messungen gewählte und in dieser Simulation verwendete spezifische Widerstand ρ_{org} beträgt $277,8 \Omega\text{cm}$.

Für den wässrigen Elektrolyt wird äquivalent verfahren, es wird lediglich der spezifische Widerstand ($32,8 \Omega\text{cm}$), sowie die geometrischen Dimensionen, angepasst.

5.2.2. Grenzflächenbeiträge

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Schichtbeiträgen stehen die *Grenzflächenbeiträge*. Unter diesem Begriff werden sämtliche Anteile des Innenwiderstandes gefasst, die aus dem Übergang zwischen verschiedenen Materialphasen resultieren. Diese skalieren nicht direkt mit deren Dimension, sondern werden minimiert, indem eine größere Kontaktfläche beider Phasen geschaffen wird, z.B. durch poröse Strukturen. Es ergibt sich schematisch ausgehend von Abbildung 5.1a (Seite 95) die optimierte Struktur in Abbildung 5.10a.

Da mit zunehmender Schichtdicke einer solchen Struktur zwar die Kontaktfläche steigt, gleichzeitig aber auch die Transportlänge in den Materialphasen zunimmt, resultiert bei einer definierten spezifischen Oberfläche jeweils eine optimale Schichtdicke mit minimalem Widerstand.

Um diese modellbasiert bestimmen zu können, ist eine korrekte Beschreibung der Grenzflächen vonnöten. In Einklang mit der Literatur erfolgt dies für poröse Strukturen über ein sogenanntes Kettenleitermodell (Gleichung 2.37 auf Seite 40) [Eul60, Bis99], wie es zu deren Beschreibung bereits in der Praxis eingesetzt wird [Che03, Ill15]. Dieses setzt sich ganz allgemein aus zwei parallelen Pfaden zusammen, die über Sprossen verknüpft sind (Abbildung 5.9). Die beiden Pfade (χ_1 und χ_2), beschrieben durch die Formel 2.35 auf Seite 39, entsprechen dabei dem ionischen bzw. elektronischen Transport innerhalb einer Materialphase. Die Sprosse ζ (Gleichung 2.38 auf Seite 40) hingegen beschreibt den jeweiligen Grenzflächen-Prozess.

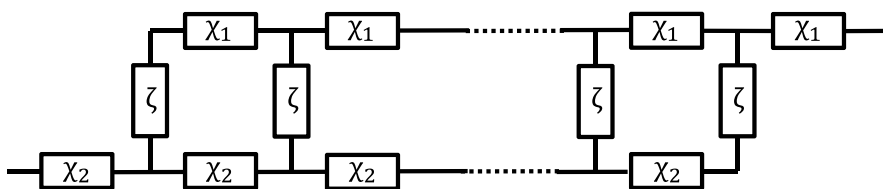


Abbildung 5.9: Ersatzschaltbild eines allgemeinen 2-Pfad Kettenleitermodells

Als Grenzfall für eine glatte Grenzfläche (nichtporöse Struktur) sind die beiden Transportpfade vernachlässigbar, somit wird nur die entsprechende Grenzflächenimpedanz Z_{int} berücksichtigt, die in diesem Falle jedoch nur mit der Querschnittsfläche skaliert wird.

In allen anderen Fällen wird die Oberflächenvergrößerung, sowie die effektive Leitfähigkeit der Materialphase über Mikrostrukturparameter, wie schon in Kapitel 2 beschrieben, homogenisiert berücksichtigt.

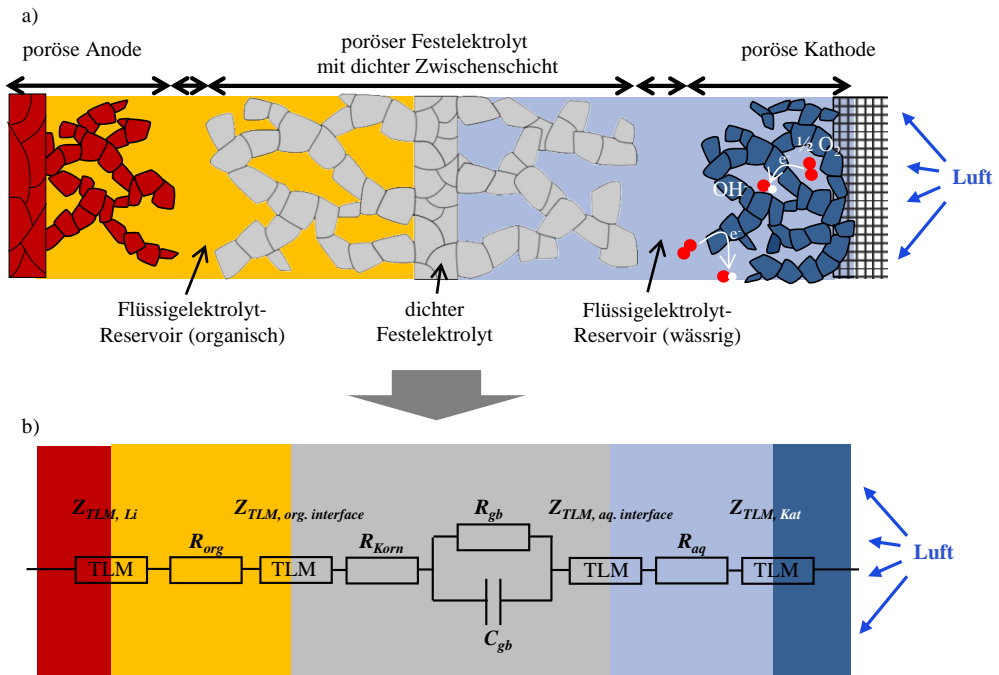


Abbildung 5.10: Schematische Zeichnung eines Querschnitts der wässrigen Lithium-Luft Batterie mit optimierter Grenzfläche (Anpassung und Erweiterung einer Grafik von Philipp Braun) (a), sowie farblich hinterlegtes Ersatzschaltbildmodell derselben (b).

5.2.2.1. Mikrostrukturparameterdefinition

Um deren praktische Bedeutung zu skizzieren und das notwendige Verständnis zu entwickeln, sollen die vier dafür angewandten Mikrostrukturparameter, Volumenanteil ϵ , Tortuosität τ_{str} , spezifische Oberfläche a_v , und Schichtdicke L , sowie deren Einfluss, kurz diskutiert werden.

Volumenanteil

Unter dem Volumenanteil ϵ , oder auch Porosität bei nicht festen Phasen in einer festen Matrix [Spe00], versteht man den Anteil der jeweiligen Phase am Gesamtvolumen des entsprechenden Volumenelements. Konsequenterweise liegt der Volumenanteil ϵ_i zwischen 0, für vollständige Abwesenheit, und 1, für das alleinige Vorliegen der Phase i im Volumenelement.

Ein wichtiger Aspekt des Volumenanteils ist dessen Einfluss auf die gemessene Leitfähigkeit, da neben der charakteristischen Materialphasenleitfähigkeit auch deren Anteil den Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit gewichtet. Wie in Gleichung 2.36 (Seite 40) verdeutlicht, ist darüber hinaus jedoch auch die Anordnung der Materialphasen für die effektive Leitfähigkeit von Bedeutung (Abbildung 5.11), was über die Einführung der Tortuosität τ_{str} berücksichtigt wird.

Tortuosität

Unter der Tortuosität τ_{str} versteht man, wie stark sich die Transportpfade durch die nicht zum Transport beitragende Struktur winden [Bou96, End14]. In der Praxis kann dies als Wegverlängerung aufgrund der Materialverteilung interpretiert werden. Da dies zu einer Abnahme der effektiven Leitfähigkeit führt, besitzt τ_{str} aus Gleichung 2.36 (Seite 40) Werte größer oder gleich 1, wobei 1 bedeutet, dass keine Wegverlängerung resultiert (Abbildung 5.11a). Eine detailliertere Erklärung der geometrischen Bedeutung, sowie die Bestimmung der Tortuosität in der Praxis, kann der Arbeit von Moses Ender [End14] entnommen werden. An dieser Stelle soll hingegen nur ein grundlegendes Verständnis über die getroffenen Annahmen vermittelt werden, welches für die weitere Arbeit von Bedeutung ist.

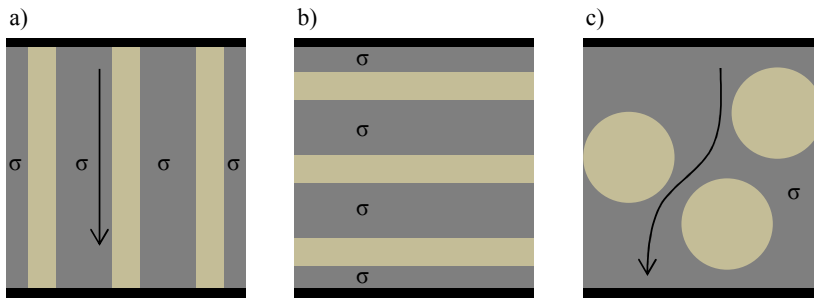


Abbildung 5.11: Beispielstrukturen verschiedener Kombinationen einer leitfähigen und einer isolierenden Phase. Dabei ist zu erkennen, dass nicht alleine der Volumenanteil, sondern auch deren Verteilung entscheidend ist. Da sich je nach Anordnung eine Verlängerung des Weges ($\tau_{str} > 1$) zwischen den Elektroden (c) gegenüber dem direkt verbundenen Fall ($\tau_{str} = 1$) (a) ergibt, oder sogar dazu führt, dass keine Verbindung ($\tau_{str} \rightarrow \infty$) existiert (b). Grafik nach [End14].

Um die Abhängigkeit der Tortuosität von der Porosität ohne großen Simulationsaufwand zu berücksichtigen, wurde als Zusammenhang zwischen Porosität und Tortuosität die Bruggeman-Beziehung angenommen. Dies ist gängige Praxis in der Literatur zur Abschätzung der Tortuosität für Kugeln:

$$\tau_{str} = \varepsilon^{1-\alpha} \quad (5.4)$$

Bruggeman [Bru35] hat in seiner Veröffentlichung aufbauend auf den Arbeiten von Rayleigh [Ray92] und Lichtenecker [Lic34] an der Berechnung der effektiven Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten gearbeitet. Ein Spezialfall des dabei erhaltenen Resultats ist heute als Bruggeman-Beziehung bekannt.

Gemäß Ender [End14] ist das erhaltene Resultat auch übertragbar auf diffusive und andere Transporte. Dies führen Ebner et al. [Ebn15] darauf zurück, dass in diesen Fällen ebenso durch die Laplace-Gleichung $\Delta\phi = 0$ beschrieben wird. Auch experimentell ist die Bruggeman-Beziehung (Gleichung 5.4) zumindest für Kugeln nachweisbar [De 59]. Der Exponent kann dabei als 1,5 bestimmt werden. Dies ist auch der Wert, der in Batterie-Simulationen [Tho09] weit verbreitet ist. In Übereinstimmung mit der Literatur wird daher im Weiteren ein Exponent von 1,5 für die Bestimmung der Tortuosität aus der Porosität verwendet.

Eine realitätsnähere Berücksichtigung, beispielsweise auf Grundlage von Rekonstruktionsdaten, kann in Zukunft problemlos ergänzt werden. Für die vorliegende Arbeit ist die Bruggeman-Beziehung jedoch ausreichend, da auf diese Weise grundlegend berücksichtigt wird, dass mit zunehmendem Volumenanteil erwartungsgemäß die Tortuosität dieser Phase abnimmt.

Spezifische Oberfläche und Partikelgröße

Als spezifische Oberfläche a_v bezeichnet man die aktive Fläche pro Volumeneinheit. Da aufgrund der homogenisierten Betrachtung nicht die Form der Partikel oder deren Größenverteilung, sondern lediglich die spezifische Oberfläche selbst zur Berechnung des Widerstands relevant ist, geschah die entsprechende Definition im Weiteren direkt über die spezifische Oberfläche. Bei Kenntnis der Porosität kann aus dieser jedoch mit Hilfe eines bekannten Oberfläche-Volumen-Verhältnis' für gleichförmige Partikel die mittlere Partikelgröße bestimmt werden. Ein Spezialfall zur Abschätzung von Partikelgrößen, auf den im Laufe dieser Arbeit zurückgegriffen wird, ist der von nicht überlappenden Kugeln, da der Durchmesser von Kugeln ein aussagekräftiges Kriterium zur Beurteilung der Partikelgröße ist. Nimmt man eine homogene Partikelgröße der Kugeln an, so gilt für die spezifische Oberfläche:

$$a_v = \frac{\sum_{i=1}^N A_{Kugel,i}}{V_{VE}} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{Kugel,i}}{(\sum_{i=1}^N V_{Kugel,i}) \cdot \frac{1}{\varepsilon}} = \frac{A_{Kugel} \cdot \varepsilon}{V_{Kugel}} = \frac{4\pi r^2 \cdot \varepsilon}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3\varepsilon}{r} = \frac{6\varepsilon}{d} \quad (5.5)$$

Mit N der Anzahl an Kugeln im betrachteten Volumenelement (VE). Entsprechend gilt für die Partikelgröße (den Durchmesser):

$$d = \frac{6\varepsilon}{a_v} \quad (5.6)$$

Diese Relation ist Grundlage für die Angabe der Partikelgrößen verschiedener spezifischer Oberflächen in der weiteren Arbeit.

Schichtdicke

Der letzte für die homogenisierte Simulation benötigte Parameter ist die Schichtdicke L . Unter diesem versteht man die Dicke der porösen Schicht und insofern die Grenzflächenausdehnung. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Grenzfläche größer und damit der Übertritt zwischen den Phasen erleichtert. Gleichzeitig verlängert sich jedoch auch der Gesamtweg in den beteiligten Phasen um die Dicke der porösen Schicht. Als Konsequenz ergibt sich für die jeweiligen Leitfähigkeiten und den Grenzflächenwiderstand, wie bereits erwähnt, abhängig von den zuvor präsentierten Mikrostrukturparametern, eine optimale Schichtdicke, für welche der zu messende Widerstand minimal ist.

5.2.2.2. Parametervorstellung

Neben diesen Mikrostrukturparametern, die vor allem im nächsten Kapitel zur Festlegung von Designrichtlinien eine Rolle spielen, sind auch die verwendeten Materialparameter und die in das Kettenleitermodell implementierten Gleichungen von hoher Signifikanz. Diese sollen deshalb in den folgenden Abschnitten für sämtliche Grenzflächen vorgestellt werden. Dabei ist anzumerken, dass auch für die Grenzflächen jegliche Ladungstransfer-, Interface- und Korngrenzprozesse, wie bereits für den Festelektrolyt weiter oben beschrieben, soweit nicht anders angemerkt, durch RC-Elemente dargestellt werden. Eine solche Vereinfachung der Modellkomplexität ist möglich, da der Realteil der Simulation unbeeinflusst bleibt. Lediglich der Imaginärteil wird durch diese Annahme etwas überschätzt. Allerdings findet die Festlegung der Designrichtlinien (Kapitel 6) auf Basis des Realteils statt, worauf diese Näherung keinerlei Auswirkung besitzt. Für einen Vergleich mit realen Spektren, kann jedoch problemlos auch eine nachträgliche Implementierung von RQ-Elementen ins Modell erfolgen, um auch den Imaginärteil korrekt nachzubilden.

Organisches Interface

Da sich die Konzentration im organischen Elektrolyt nicht mit dem Ladezustand ändert, bleiben die ionischen Leitfähigkeiten beider Elektrolyte, sowie der Grenzflächenwiderstand, an der organischen Grenzfläche über den gesamten SoC-Bereich konstant. Die beiden differentiellen Widerstände $\chi_{1/2}$ (siehe Abbildung 5.12) werden entsprechend durch die in Kapitel 2 gezeigten Gleichungen beschrieben.

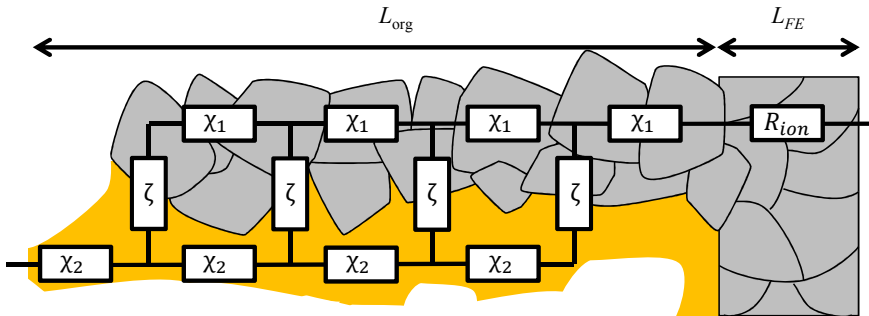


Abbildung 5.12: Kettenleitermodell am Beispiel des organischen Interfaces (organischer Elektrolyt orange, Festelektrolyt grau gezeichnet). χ_1 beinhaltet die Leitfähigkeit des Festelektrolyts, χ_2 die des organischen Elektrolyts und ζ berücksichtigt den organischen Grenzflächenwiderstand (Anpassung einer Grafik von Philipp Braun).

Dabei setzt sich ρ_{fest} wie bereits für die dichte Festelektrolytschicht beschrieben aus $\sigma_{Korn} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ($\rho_{Korn} = 1136,4 \text{ } \Omega\text{cm}$), $\sigma_{gb} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ($\rho_{gb} = 5555,6 \text{ } \Omega\text{cm}$) und der charakteristischen Frequenz 1000 Hz zusammen. Der zweite Pfad ist definiert durch die Leitfähigkeit des organischen Elektrolyts σ_{org} , welche mit einem Wert von $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ($\rho_{org} = 277,8 \text{ } \Omega\text{cm}$) entsprechend den Ergebnissen des letzten Kapitels angesetzt wird. Der letzte Bestandteil des Kettenleiters ist der, in der Sprosse ζ berücksichtigte, organische Interface-Widerstand. Dieser beträgt den eigenen Messungen zufolge etwa $290 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ bei $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, für $1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiClO}_4$ in EC/EMC 1:1 (wt) und hat eine charakteristische Frequenz von ca. 40 Hz.

Wässriges Interface

Das wässrige Interface ist von seinem grundlegenden Aufbau sehr ähnlich dem organischen (siehe Abbildung 5.13). Der Festelektrolyt-Pfad χ_1 wird ebenso wie im vorherigen Unterkapitel beschrieben simuliert.

Ein großer Unterschied besteht jedoch darin, dass sich sowohl die Flüssigelektrolytleitfähigkeit, aber auch der Grenzflächenwiderstand mit dem Ladezustand ändert [Uhl16]. Für den Grenzflächenwiderstand konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass für eine Einschränkung des SoC-Intervalls eine mitunter erhebliche Reduktion des Interface-Widerstands von über $4000 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, auf einen nicht mehr isolierbaren Beitrag erreicht werden kann. Eine Einschränkung des pH-Wertes auf größer 12, was eine Energiedichtenreduktion von weniger als 1% zur Folge hat, scheint daher durchaus vertretbar. Um den ganzen Konzentrationsbereich abzudecken, ent-

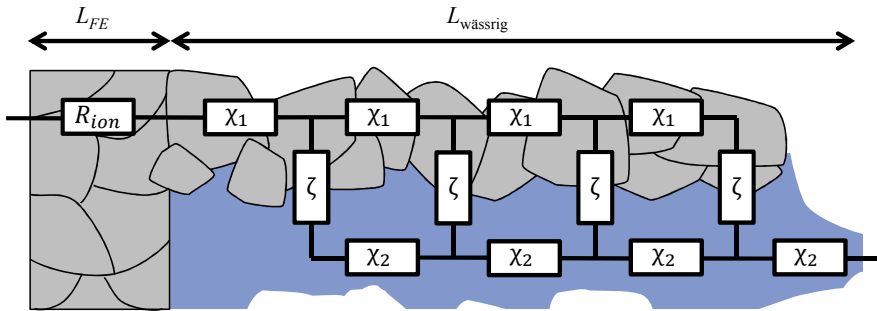


Abbildung 5.13: Kettenleitermodell schematisch gezeigt für das wässrige Interface (wässriger Elektrolyt blau, Festelektrolyt grau gezeichnet). χ_1 beinhaltet die Leitfähigkeit des Festelektrolyts, χ_2 die des wässrigen Elektrolyts und ζ berücksichtigt schließlich den konzentrations- und pH-abhängigen wässrigen Grenzflächenwiderstand (Anpassung einer Grafik von Philipp Braun).

hält das Modell zwar eine empirische Formel, die auf den in [Uhl16] und [Bra14] ermittelten Abhängigkeiten basiert. Da diese Konzentrationen in der Praxis jedoch nur von untergeordneter Bedeutung sein sollten, ist für die weiteren in dieser Arbeit gezeigten Simulationen ein Grenzflächenwiderstand von $5 \Omega\text{cm}^2$ zugrunde gelegt worden.

Dieser Wert resultiert aus der Annahme, dass bei einer im Spektrum der symmetrischen Zelle auftretenden Polarisation von etwa $300 \Omega\text{cm}^2$ eine zusätzliche Polarisation größer als $10 \Omega\text{cm}^2$ (doppelt, da zwei Grenzflächen) noch in der DRT zu erkennen sein sollte. Entsprechend wird mit $5 \Omega\text{cm}^2$ die Grenze des nicht mehr isolierbaren Widerstands für die Modellierung angenommen, da definitiv ein, wenn auch zu vernachlässigender, Widerstand vorhanden sein sollte.

Auch der Einfluss auf den spezifischen Widerstand des wässrigen Elektrolyts konnte experimentell ermittelt und die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz gezeigt werden. Die in Kapitel 4 vorgestellte Abhängigkeit ist dazu im Modell für dynamische Simulationen (z.B. Entladekennlinien) hinterlegt, für stationäre Simulationen (EIS-Spektren) wurde eine Leitfähigkeit von $30,5 \text{ mScm}^{-1}$ ($\rho = 32,8 \Omega\text{cm}$) gewählt, um eine Art „worst case“-Abschätzung zu erhalten.

Lithium-Interface

Die Grenzfläche an der Lithium-Elektrode lässt sich prinzipiell auf zwei Arten bzw. Mischformen dieser beiden realisieren: In Form einer Lithium/Festelektrolyt-Grenzfläche, als fest/fest-Grenzfläche, bzw. als Lithium/Flüssigelektrolyt, somit fest/flüssig-Grenzfläche.

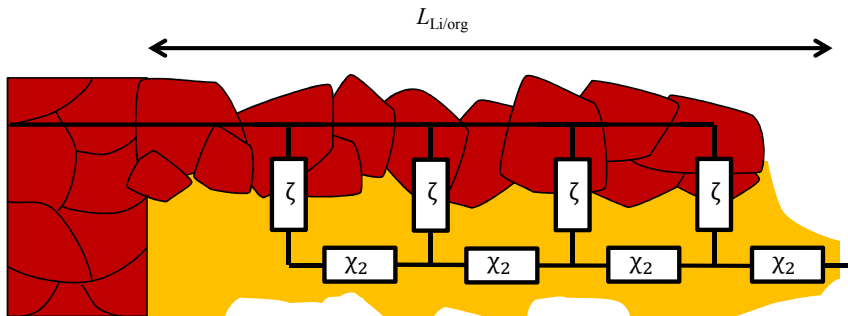


Abbildung 5.14: Das 1-Pfad-Kettenleitermodell besitzt Bedeutung, wenn ein Pfad gegenüber dem anderen eine um ein Vielfaches höhere Leitfähigkeit besitzt, wie es an der Lithium-Grenzfläche der Fall ist. In diesem Fall (hier die elektronische Leitfähigkeit im (rot gezeichneten) Lithium) kann dieser Pfad vernachlässigt werden und somit kurzgeschlossen betrachtet werden ($\chi_1 = 0$). χ_2 beschreibt hingegen erneut den Widerstandsbeitrag des organischen Elektrolyts (orange gezeichnet) und ζ den Ladungstransferwiderstand des Lithiums (Anpassung einer Grafik von Philipp Braun).

Auf Modellebene unterscheiden sich diese jedoch lediglich in den eingesetzten Werten für Ladungstransfer und ionische Leitfähigkeit. In jedem Fall ist jedoch die elektronische Leitfähigkeit von Lithium (etwa 10^5 Scm^{-1}) um mehrere Größenordnungen oberhalb der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyts ($\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ für org. Flüssigelektrolyte bzw. $< 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ für Festelektrolyte). Als Konsequenz ist der elektronische Pfad des Kettenleiters vernachlässigbar und wird daher als kurzgeschlossen betrachtet (siehe Abbildung 5.14). Die Formel vereinfacht sich wie in Gleichung 2.39 (Seite 41) zu sehen.

Der ionische Pfad χ_2 ergibt sich je nach simulierter Grenzfläche aus den für den jeweiligen Elektrolyt vorgestellten Leitfähigkeiten (hier $\sigma_{org} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$). Als Ladungstransferwiderstand wird für fest/flüssig auf einen Wert von $115 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ und einer charakteristischen Frequenz von 3,6 kHz zurückgegriffen. Der Widerstand ist dabei etwa Faktor drei größer gewählt, als der bei eigener Messung über die Referenzelektrode initial bestimmte Lithium-Ladungstransferwiderstand. Dies ist für eine konservative Abschätzung sinnvoll, weil davon auszugehen ist, dass durch das Laden der Referenzelektrode bereits eine gewisse Oberflächenvergrößerung resultiert. Für den fest/fest-Ladungstransferwiderstand kann der Literatur [Che15a, Che15b] ein Grenzflächenwiderstand von $37 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ mit 12 kHz entnommen werden.

Kathode

Die Kathodenreaktion ist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Grenzflächen etwas komplexer zu modellieren. Grund hierfür ist, dass für die Reaktion drei Spezies zusammentreffen müssen. Die deshalb notwendigerweise zusammen laufenden Pfade sind daher der elektronische Pfad, der Sauerstoff-Pfad und der Hydroxidionen-Transportpfad. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich die Pfade nicht beliebig kombinieren lassen, sondern an jedem Verknüpfungspunkt (Sprosse) alle drei Pfade verknüpft sein müssen.

Grund ist, dass für die Entladereaktion gleichzeitig Elektronen, Sauerstoff, sowie die Abtransportmöglichkeit der gebildeten Hydroxidionen vorhanden sein muss.

Um die korrekte Verknüpfung zu gewährleisten, werden der Sauerstofftransport und der elektronische Pfad auf den gleichen Pfad gelegt, weil der Transport aus der gleichen Richtung erfolgt (Abbildung 5.15). Da in diesem Modell jedoch ausschließlich der Sauerstofftransport gelöst im wässrigen Elektrolyt berücksichtigt wird, werden als Tortuosität und Porosität für den Sauerstoff-Pfad trotzdem die der Flüssigphase verwendet. Außerdem kann der elektronische Widerstand in guter Näherung vernachlässigt werden, da der Katalysator in der Regel auf metallischem oder graphitischem Substrat aufgebracht und der Widerstand somit unwesentlich ist. χ_1 berechnet sich somit ausschließlich aus dem Widerstand der aus dem Sauerstofftransport resultiert. Dieser kann durch ein sogenanntes finite length Warburg-Element (FLW) beschrieben werden (Gleichung 2.34 auf Seite 37).

Die zur Simulation benötigten Konstanten sind allgemein bekannt bzw. können der Literatur entnommen werden. Explizit für die Sauerstoffdiffusion wurde $c = 2,6875 \cdot 10^{-7} \text{ molcm}^{-3}$; $n = 4$; $D = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [And12] gewählt. Der andere elektrische Pfad beschreibt den Hydroxidtransport, entsprechend setzt sich χ_2 aus der Serienverschaltung des Diffusions- und des Migrationswiderstands zusammen.

Dabei wird die Migration erneut durch eine Leitfähigkeit von $30,5 \text{ mScm}^{-1}$ beschrieben und die für die Diffusion (Gleichung 2.34 auf Seite 37) benötigten Konstanten der Literatur entnommen. Dies sind für Hydroxid $n = 1$; $c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ molcm}^{-3}$ (wegen der unteren Zyklengrenze) und $D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Der Diffusionskoeffizient ist dabei etwas kleiner gewählt (ca. 15%) als von Noulty et al. [Nou84] bestimmt, um eine konservative Abschätzung zu garantieren. Dieser Wert beinhaltet jedoch bereits die gekoppelte Diffusion, wie es für binäre Elektrolyte aufgrund der Überführungszahl kleiner 1 notwendig ist und liegt, wie für wässrige System zu erwarten, in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [New04].

In beiden Fällen wird die Diffusion mit Hilfe eines finite length Warburg Elementes beschrieben, da dieses keine blockierende Randbedingung aufweist und somit das reale Verhalten gut nachbildet. Dies ist die Folge des im Vergleich zur Diffusionslänge großen Speichervolumens in das diffundiert wird. Kapazitives Verhalten ist somit nicht zu erwarten. Der letzte verbleibende Parameter ist die Ladungstransferreaktion (auf der Sprosse). Diese wird mit Hilfe eines sogenannten Randles-Elements simuliert. Somit werden auch die Querdiffusion innerhalb einer Pore vom Volumen zur katalytisch aktiven Oberfläche, sowie der Ladungstransferprozess von Sauerstoff zu Hydroxid bzw. umgekehrt berücksichtigt. Da es sich bei dieser Querdiffusion um mitunter sehr kurze Distanzen handelt (hier $0,3 \mu\text{m}$) und damit die Zeitkonstante sehr klein wird, ist diese gekoppelt mit dem Ladungstransfer berücksichtigt. Die benötigten Werte werden dazu in Ermangelung eigener Messwerte der Literatur entnommen. Der Ladungstransferwiderstand wird zu $101,528 \Omega\text{cm}^2$ und die zugehöriger Kapazität zu $141,6 \cdot 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ ($f_{\text{Kathode}} = 11,1 \text{ Hz}$) gewählt [Doy14].

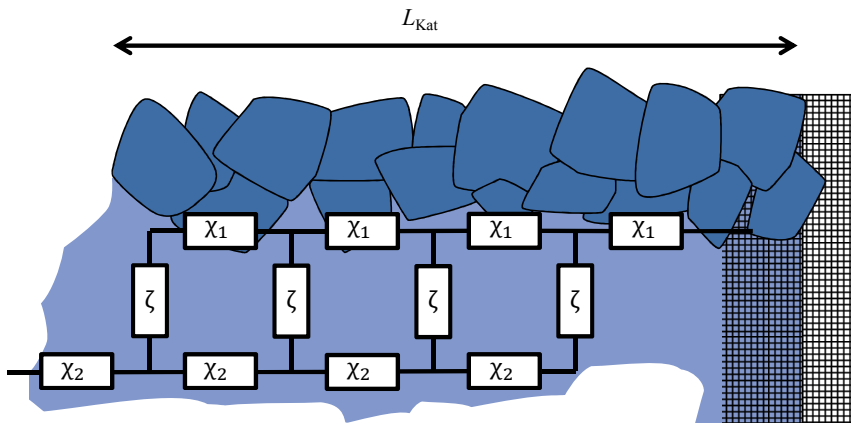


Abbildung 5.15: Das Kettenleitermodell am Beispiel der Kathode (wässriger Elektrolyt hellblau, Kathodenoberfläche dunkelblau und gasdurchlässiger Stromableiter als Gitter gezeichnet). In χ_1 wird die elektronische Leitfähigkeit des Trägermaterials (hier vernachlässigt) und die Sauerstoffdiffusion im Elektrolyt berücksichtigt. χ_2 beinhaltet hingegen den Hydroxid-Transport und ζ den Ladungstransferwiderstand (Anpassung einer Grafik von Philipp Braun).

5.2.3. Gesamt-Impedanz

Mit Hilfe der in den letzten Abschnitten beschriebenen Einzelimpedanzen, lässt sich nun das Gesamtverhalten der Batterie unter Berücksichtigung der Mikrostruktur modellieren (vgl. Abbildung 5.10b, Seite 106). Dies erfolgt durch Serienschaltung und ist mitunter gültig, weil das elektrochemische Impedanzspektrum den stationären Fall abbildet und deshalb eine isolierte Betrachtung der Beiträge zulässig ist.

Entsprechend kann mit Hilfe der hier gezeigten Modellerweiterung in Abhängigkeit der vorliegenden Mikrostruktur das resultierende Impedanzspektrum der Vollzelle, sowie die zugrunde liegenden Teilimpedanzen der Einzelkomponenten simuliert werden. Somit wird ausgehend hiervon nun die Mikrostruktur genauer untersucht. Gegenstand des nächsten Kapitels ist daher die Festlegung der optimalen Designrichtlinien für einen minimalen Innenwiderstand einer Lithium-Luft Batterie auf Basis der aktuell realisierbaren Materialparameter. Außerdem wird das dabei resultierende Impedanzspektrum simuliert und mit kommerziellen LiB-Spektren verglichen und diskutiert.

6. Festlegung von Designrichtlinien

6.1. Modellgestützte Optimierung

Ist man in der Lage die notwendigen Komponenten einer Lithium-Luft Batterie als sehr dünne Schichten zu fertigen und einzusetzen, so ergibt sich, wie bereits im letzten Kapitel diskutiert, eine erhebliche Reduktion des Innenwiderstands (Gegenüberstellung gezeigt in Abbildung 6.1; Werte in Tabelle 6.1).

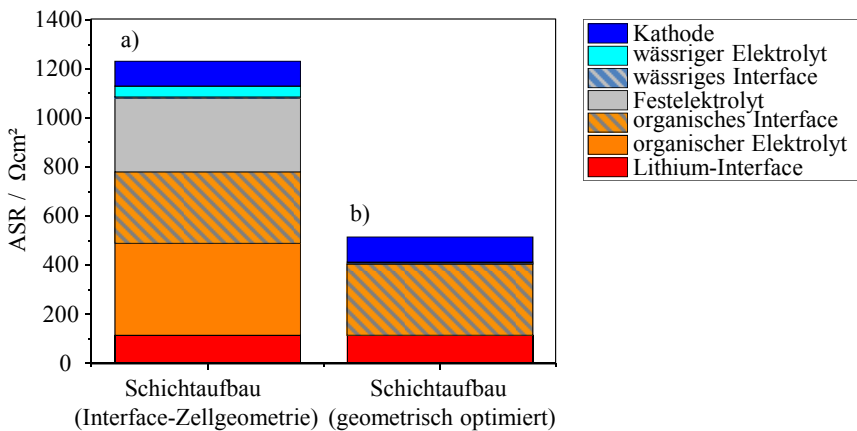


Abbildung 6.1: Säulendiagramm der simulierten DC-Widerstandsbeiträge einer wässrigen Lithium-Luft Zelle im Schichtaufbau, wie sie bei Realisierung in der Interface-Zelle (a) oder bei Reduktion der Schichtdicken auf jeweils $5\ \mu\text{m}$ (b) resultieren würden. Während die Impedanz im ersten Fall (a), aufgrund der ungünstigen Geometrie (große Transportlängen), stark vom Festelektrolytbeitrag und dem des organischen Elektrolyts dominiert ist, so wird die Zellimpedanz nach Reduktion der Schichtdicken (b) fast ausschließlich von Grenzflächenwiderständen bestimmt (Lithium, organische Grenzfläche, Kathode). Die für die Simulation verwendeten Modellparameter können den Tabellen 6.2 und 6.3 entnommen werden und entsprechen abgesehen von der Leitfähigkeit des wässrigen Flüssigelektrolyts, der für eine konservative Abschätzung zu $30,5\ \text{mScm}^{-1}$ gesetzt wurde, den Werten der Simulation zu Beginn des letzten Kapitels. Die genauen Werte der Einzelbeiträge und die Schichtdicken können der nachfolgenden Tabelle (6.1) entnommen werden.

In diesem Fall, das ist gut in Abbildung 6.1 zu erkennen, wird der resultierende Innenwiderstand der Zelle allerdings maßgeblich von Grenzflächenbeiträgen dominiert. Für eine weitere Optimierung des Innenwiderstands muss folglich eine Reduktion selbiger erfolgen.

Tabelle 6.1: Berechnete DC-Widerstandsbeiträge der in Abbildung 6.1 gezeigten Konfigurationen

	Widerstand / Ωcm^2	Dicke / mm	Abbildung
Lithium	115	-	6.1a,b
org. Elektrolyt ($3,6 \text{ mScm}^{-1}$)	375	13,5	6.1a
	0,14	0,005	6.1b
org. Interface	290	-	6.1a,b
Festelektrolyt ($0,15 \text{ mScm}^{-1}$)	301	0,45	6.1a
	3,3	0,005	6.1b
wässriges Interface	5,0	-	6.1a,b
wässriger Elektrolyt ($30,5 \text{ mScm}^{-1}$)	44,3	13,5	6.1a
	0,016	0,005	6.1b
Kathode	101,5	-	6.1a,b

Da diese jedoch ganz allgemein indirekt proportional zur aktiven Oberfläche sind, kann dies über eine Anpassung der Mikrostruktur geschehen. Dieses Vorgehen ist unter anderem aus kommerziellen Lithium-Ionen Batterien bekannt und soll deshalb nun simulativ auf Lithium-Luft Batterien übertragen werden.

Dazu werden, auf Basis des im letzten Kapitel beschriebenen Modells, die, für die zuvor bestimmten Materialparameter, optimalen Designrichtlinien simulativ festgelegt. Für ein genaues Verständnis der modellbasierten Optimierung wird daher in den nächsten Unterkapiteln die angewendete Prozedur im Detail vorgestellt. Auch die ermittelten Designparameter werden in diesem Zuge präsentiert, um so die Basis für eine zukünftige, praktische Fertigung zu schaffen.

6.1.1. Mikrostrukturparameterdefinitionen

Neben den verschiedenen Interface-Widerständen, Zeitkonstanten und Leitfähigkeiten, sind für eine korrekte Modellierung auch die entsprechenden Mikrostrukturparameter von Bedeutung. Da es sich bei dem hier aufgestellten Modell um ein homogenisiertes Modell handelt, wird über die gesamte Mikrostruktur gemittelt und diese entsprechend mit Hilfe der vier im letzten Kapitel erläuterten Parameter, Volumenanteil, Tortuosität, spezifische Oberfläche und Schichtdicke in die Modellierung einbezogen. Da diese Mikrostrukturparameter teilweise voneinander abhängen, ist es wichtig zuerst die unabhängigen zu ermitteln und daraus die verbleibenden zu bestimmen. Begonnen wird deshalb mit dem optimalen Volumenanteil (Porosität) ϵ , da dieser in erster Näherung isoliert betrachtet werden kann. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, ergibt sich aus diesem die entsprechende Tortuosität mit Hilfe der Bruggeman-Beziehung.

6.1.1.1. Optimaler Volumenanteil

Ziel einer porösen Struktur an der Grenzfläche ist es, die aktive Oberfläche zu maximieren, um so den Grenzflächenwiderstand zu reduzieren. Durch den Übergang von einer flachen Grenzfläche zu einer porösen Struktur ergibt sich allerdings gleichzeitig eine zusätzliche Transportlänge in den beiden Materialphasen. Für eine Ausnutzung der gesamten entstehenden Grenzfläche sollte der Transport in beiden Phasen idealerweise gleich gut erfolgen, damit der Transport innerhalb des elektrochemisch aktiven Bereichs (idealerweise die gesamte Dicke) der porösen Schicht in beiden Materialphasen stattfindet. Der Widerstandsbeitrag der Grenzfläche ist deshalb niedriger, wenn die schlechter leitfähige Materialphase einen entsprechend größeren Volumenanteil besitzt. Der optimale Volumenanteil einer homogenisierten Struktur ergibt sich somit aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten der beteiligten Phasen.

Da das Verhältnis der Leitfähigkeiten für jede der untersuchten Grenzflächen jedoch geringfügig verschieden ist, wurde der DC-Widerstand aller Grenzflächen abhängig von Schichtdicke und Porosität (zwischen 0,3 und 0,75 wegen technischer Realisierbarkeit) getrennt simuliert und das jeweilige Optimum bestimmt und so die entsprechende Porosität festgelegt. Um eine einheitliche Bezeichnung zu garantieren wurde mit Porosität $\epsilon_{\text{flüssig}}$ bei den vorliegenden binären Grenzflächen stets der Volumenanteil der flüssigen Phase bezeichnet.

Als spezifische Oberfläche für diese Simulationen wurde 50000 cm^{-1} angenommen. Dies ist für das zu bestimmende Porositäts optimum ohne Einfluss, wirkt sich jedoch auf den Betrag des resultierenden Widerstandes aus. Der Wert 50000 cm^{-1} ist dabei ein guter Kompromiss um fertigungstechnisch nicht an Grenzen zu stoßen, aber dennoch eine ausreichende Oberfläche zu erreichen. In Lithium-Ionen Batterien werden beispielsweise Werte zwischen 3950 cm^{-1} (Anode) und 63010 cm^{-1} (Kathode) realisiert [End14], insofern sollte der gewählte Wert durchaus praktisch umsetzbar sein. Auf den genauen Einfluss der spezifischen Oberfläche wird nachfolgend im Zuge der Schichtdickenoptimierung noch detaillierter eingegangen. Zunächst wird jedoch die dafür notwendige optimale Porosität in den folgenden Abschnitten festgelegt.

Lithium

Eine Simulation des DC-Widerstands der Lithium-Grenzfläche (siehe Abbildung 6.2) ergibt einen minimalen Widerstand für möglichst hohe Porosität. Dies ist vor allem deshalb zu erwarten, weil die Lithium-Leitfähigkeit die des organischen Elektrolyts um ein Vielfaches übersteigt. Da der Effekt jedoch nur marginal ist und eine technische Umsetzung geringerer Porosität einfacher ist, wird für die weiteren Simulationen eine Porosität von 50% festgelegt. Dies entspricht basierend auf der im letzten Kapitel beschriebenen Partikelgrößenabschätzung bei der angegebenen spezifischen Oberfläche einer Partikelgröße des Lithiums von ca. $0,6 \mu\text{m}$.

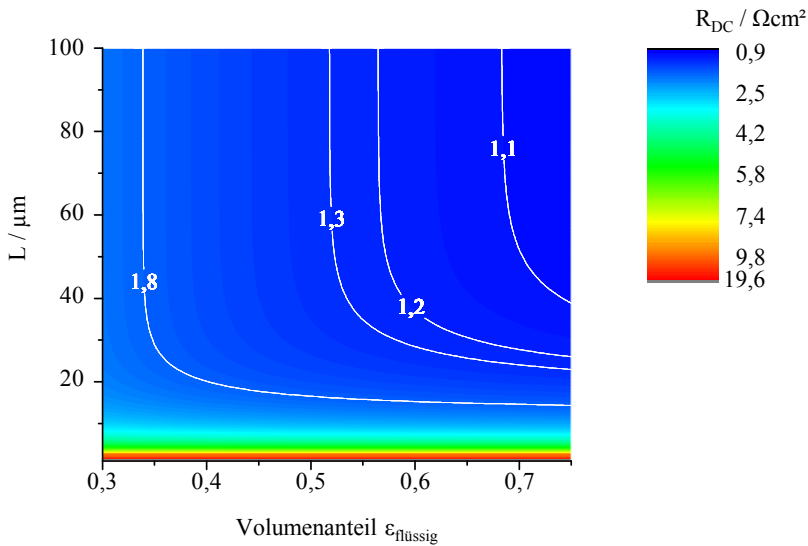


Abbildung 6.2: Der DC-Widerstand der Lithium-Grenzfläche wird minimal für möglichst hohen Volumenanteil des Flüssigelektrolyts. Dies lässt sich damit erklären, dass die Leitfähigkeit des Lithiums erheblich größer als die des Elektrolyts ist und somit ein deutlich kleinerer Transportquerschnitt vollkommen ausreichend ist um ähnliche Leitwerte beider Phasen zu erzielen. Da ein Volumenanteil von 50% jedoch einfacher zu handhaben ist und der Einfluss auf den Widerstand nicht signifikant beeinflusst wird, wurde im Rahmen der Simulation ein Volumenanteil von 50% für die Lithium-Grenzfläche festgelegt.

Festelektrolyt-Grenzflächen

Für die beiden Festelektrolyt-Grenzflächen (Abbildung 6.3 und 6.4) ergibt sich jeweils ein minimaler Widerstand für sehr kleine Porosität.

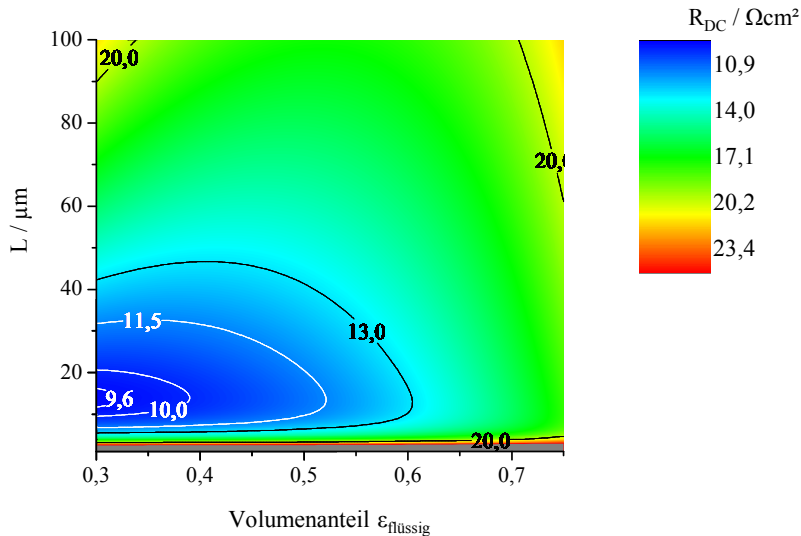


Abbildung 6.3: Der DC-Widerstand der Grenzfläche organischer Elektrolyt/Festelektrolyts wird minimal für möglichst kleinen Volumenanteil des Flüssigelektrolyts. Grund ist die erhöhte Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyts gegenüber dem Festelektrolyt. Um jedoch eine ausreichende Perkolation (offene Poren) zu gewährleisten, wird deshalb die Porosität auf 30% festgelegt.

Grund ist die überlegene Leitfähigkeit der Flüssigelektrolyte gegenüber dem Festelektrolyt. Um jedoch eine perkolierende Struktur zu garantieren, also eine offene Porosität, wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jochen Joos [Joo15] eine minimale Porosität von 30% zugelassen. Dies ist insofern wichtig, als dass nur offene Poren zu einer Zunahme und damit Verbesserung der Grenzfläche beitragen. Entsprechend wurde für beide Grenzflächen 0,3 als optimale Porosität gewählt, die fertigungstechnisch umsetzbar ist. Die errechnete Partikelgröße des Festelektrolyts liegt daher bei ca. 0,8 μm .

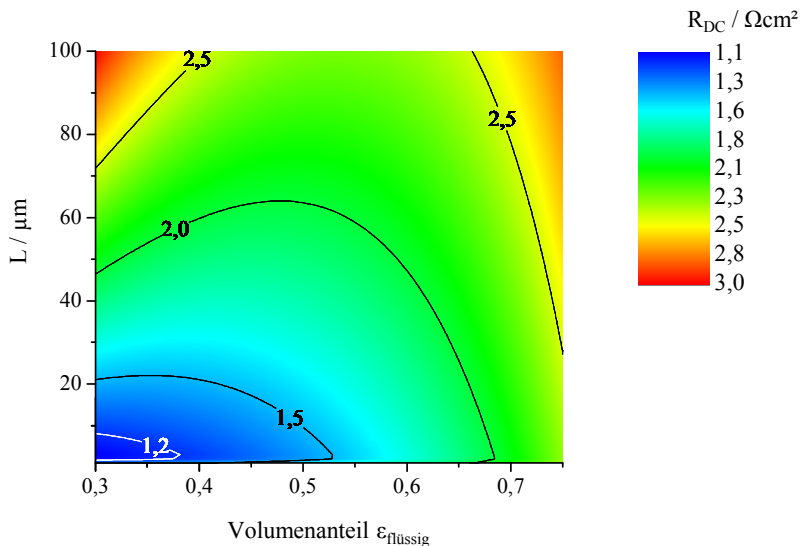


Abbildung 6.4: Der DC-Widerstand der Grenzfläche wässriger Elektrolyt/Festelektrolyts wird minimal für möglichst kleinen Volumenanteil des Flüssigelektrolyts. Grund ist erneut die deutlich bessere Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyts gegenüber dem Festelektrolyt. Um jedoch auch hier eine ausreichende Perkolation (offene Poren) zu gewährleisten, wird deshalb die Porosität auf 30% festgelegt.

Kathode

Das Simulationsergebnis für die Kathode zeigt wiederum minimalen Widerstand für möglichst hohe Porosität (siehe Abbildung 6.5). Dies ist insofern zu erwarten, als dass der Elektronentransport nahezu verlustfrei erfolgt und alle anderen zum Widerstand beitragende Leitfähigkeiten durch den Volumenanteil des wässrigen Elektrolyts limitiert sind. Entsprechend reduziert sich der Widerstand für einen hohen Volumenanteil der wässrigen Phase.

Um jedoch auch hier technisch umsetzbare Parameter zu definieren, wurde in Anlehnung an Mehta et al. [Meh15] 75% für die weitere Simulation und Optimierung gewählt.

Das ist für die angenommene spezifische Oberfläche gleichbedeutend mit einer Partikelgröße des Kathodenmaterials von etwa $0,3 \mu\text{m}$, basierend auf dem im letzten Kapitel beschriebenen Zusammenhang von Porosität und spezifischer Oberfläche.

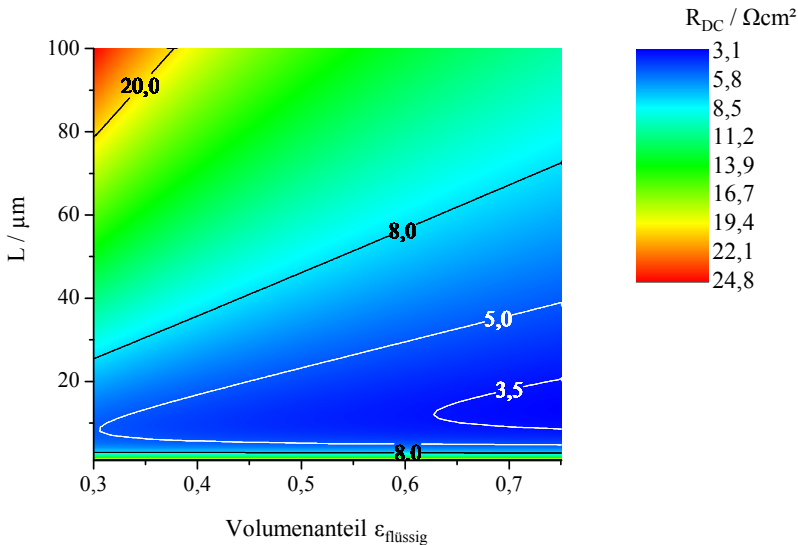


Abbildung 6.5: Der DC-Widerstand der Kathode wird minimal für möglichst großen Volumenanteil des Flüssigelektrolyts. Grund ist der vernachlässigbare Widerstand des elektronischen Pfads gegenüber den Diffusionsprozessen im Flüssigelektrolyt. Entsprechend wird die Obergrenze aus der Literatur von 75% [Meh15] als optimale Porosität gewählt.

6.1.1.2. Schichtdickenoptimierung

Mit der für sämtliche Grenzflächen bestimmten optimalen Porosität, kann nun für verschiedene spezifische Oberflächen der resultierende Innenwiderstand und dessen Schichtdicken-Abhängigkeit bestimmt werden (Abbildung 6.6). Generell ist dabei der Trend zu erkennen, dass mit steigender spezifischer Oberfläche der Minimumwiderstand sinkt. Abhängig von der Leitfähigkeit der beiden beteiligten Phasen ergibt sich das Ausmaß des Oberflächeneinflusses, sowie die genaue Lage dieses Minimums. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich das Minimum mit zunehmender spezifischer Oberfläche zu kleineren Schichtdicken verschiebt. Grund hierfür ist die Limitierung durch die Leitwerte der Phasen. Diese können durch eine geringere Schichtdicke erhöht werden, ohne dass der Grenzflächenwiderstand erneut begrenzend wird, da die hohe spezifische Oberfläche trotzdem ausreichend aktive Oberfläche garantiert.

Das Lithium-Interface stellt dabei den einzigen Sonderfall dar (Abbildung 6.6a), welches zwar das grundsätzliche Verhalten ebenso zeigt, jedoch kein Minimum besitzt. Stattdessen ergibt sich eine bestimmte Schichtdicke, ab der ein konstanter, minimaler Innenwiderstand resultiert.

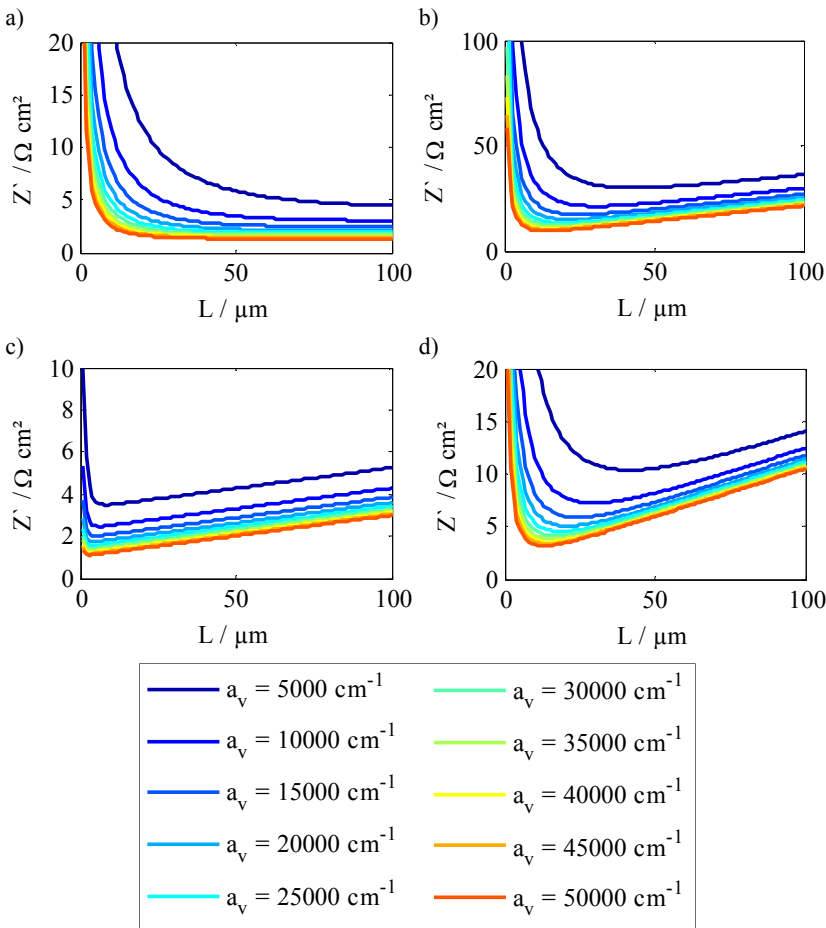


Abbildung 6.6: Einfluss einer Schichtdickenvariation auf den Realteil des Gleichstromwiderstands in Abhängigkeit von verschiedenen spezifische Oberflächen für Lithium (a), organisches Interface (b), wässriges Interface (c) und Kathode (d).

Dies ist eine Folge der Simulation mit Hilfe eines 1-Pfad-Kettenleiters, da bei diesem der Widerstand der besser leitfähigen Phase zu null gesetzt wird. Entsprechend tritt nach Erreichen des Minimalwertes keine erneute Verschlechterung durch weitere Erhöhung der Schichtdicke auf, da der Transport im zusätzlich entstehenden Weg ausschließlich in der widerstandslosen Phase erfolgt. Der Widerstand reduziert sich aber entsprechend auch nicht mehr weiter, weil die Grenzfläche dann in diesem Bereich auch nicht mehr aktiv ist, da sich sonst gleichzeitig der Transportweg in der schlechter leitfähigen Phase verlängern würde. Dies hätte wiederum eine Erhöhung des Gesamtwiderstands zur Folge, da in diesem Bereich nicht mehr die Kontaktfläche, sondern der Leitwert der schlechter leitfähigen Phase limitierend ist.

Auch in der Realität ist für das Lithium-Interface zwar ein sehr geringer Einfluss der Schichtdicke oberhalb eines gewissen Wertes zu erwarten. Es wird jedoch für sehr große Schichtdicken zu einem erneuten Anstieg des Widerstands kommen, da die Lithium-Leitfähigkeit zwar um ein Vielfaches höher als die des Elektrolyts, aber dennoch nicht unendlich ist.

Um daher einerseits nicht in den Bereich von zu großen Schichtdicken zu kommen, aber auch gleichzeitig einen möglichst kleinen Grenzflächenwiderstand zu erhalten, wurde eine Schichtdicke von 50 μm festgelegt. Für diese ist ein Widerstand von weniger als 1,4 Ωcm^2 zu erwarten, was ausreichend klein sein sollte.

Für die Optimierung der organischen Grenzfläche existiert hingegen ein definiertes Minimum, dieses ergibt sich bei einer spezifischen Oberfläche von 50000 cm^{-1} , für eine Schichtdicke von 14 μm mit einem Widerstand von 9,5 Ωcm^2 .

Im Gegensatz zum organischen Interface muss für das wässrige eine Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. dem Ladezustand berücksichtigt werden, da sowohl die Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyts, als auch der Grenzflächenwiderstand [Uhl16] von diesem abhängen. Um dieser Abhängigkeit Rechnung zu tragen wurde basierend auf den experimentell bestimmten Werten eine Konzentrationsabhängigkeit des Grenzflächenwiderstand, sowie der Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyts dem Modell hinterlegt. Da jedoch eine Begrenzung auf $\text{pH} > 12$ bereits einen vernachlässigbaren Grenzflächenwiderstand von weniger als 5 Ωcm^2 zur Folge hat, während gleichzeitig nur eine Energiedichteneinbuße von weniger als 1% resultiert, ist eine solche Begrenzung des Zyklrierintervalls durchaus vertretbar [Uhl16]. Entsprechend wurden die Designrichtlinien für einen festen Wert von 5 Ωcm^2 und einer Leitfähigkeit von $30,5 \cdot 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ zu 2,6 μm Schichtdicke mit einem Widerstand von etwa 1,1 Ωcm^2 bestimmt.

Legt man die im letzten Kapitel vorgestellten Gleichungen für den Kathodenprozess zugrunde, so ergibt sich eine optimale Schichtdicke von 13 μm , mit einem resultierenden Grenzflächenwiderstand von 3,2 Ωcm^2 . Der Übersichtlichkeit halber sind die unter den beschriebenen Randbedingungen (vgl. Tabelle 6.2 und 6.3) optimalen Schichtdicken, sowie die dabei resultierenden Widerstände der porösen Grenzflächen zusammen mit den Schichtbeiträgen (dichter Festelektrolyt, organischer Elektrolyt) in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Verwendete Leitfähigkeiten und zugehörige charakteristische Frequenz der Schichtbeiträge

	Leitfähigkeit	Frequenz
org. Elektrolyt	3,6 mScm^{-1}	-
Festelektrolyt		
-Kornleitfähigkeit	0,88 mScm^{-1}	-
-Kornrenzleitfähigkeit	0,18 mScm^{-1}	1000 Hz
wässriger Elektrolyt	30,5 mScm^{-1}	-

Tabelle 6.3: Verwendete Grenzflächenwiderstände und charakteristische Frequenzen der Grenzflächenbeiträge

	Grenzflächenwiderstand	Frequenz
Lithium/org. Elektrolyt	115 Ωcm^2	3,6 kHz
organisches Interface	290 Ωcm^2	40 Hz
wässriges Interface	5 Ωcm^2	4 Hz
Kathode [Doy14]	101,528 Ωcm^2	11,1 Hz

Tabelle 6.4: Optimierte Schichtdicken und resultierender DC-Widerstand für eine spezifische aktive Oberfläche von 50000 cm^{-1}

	Porosität	optimierte Schichtdicke	DC-Widerstand
Lithium/org. Elektrolyt	0,5	50 μm	1,4 Ωcm^2
org. Elektrolyt	-	5 μm	0,14 Ωcm^2
organisches Interface	0,3	14 μm	9,5 Ωcm^2
Festelektrolyt	-	5 μm	3,3 Ωcm^2
wässriges Interface	0,3	2,6 μm	1,1 Ωcm^2
wässriger Elektrolyt	-	5 μm	0,02 Ωcm^2
Kathode	0,75	13 μm	3,2 Ωcm^2

6.1.2. Simulation der Impedanzspektren

6.1.2.1. Einfluss der Mikrostrukturierung auf die Vollzellimpedanz

Simuliert man nun, basierend auf den soeben aufgestellten Mikrostruktur-Designrichtlinien, die Zellimpedanz, so zeigt ein Vergleich mit dem reinen Schichtaufbau (Abbildung 6.7) eine Verbesserung um etwa Faktor 60, obwohl sämtliche Materialeitfähigkeiten und Grenzflächenwiderstände identisch gewählt sind (Tabelle 6.2 und 6.3). Dieser Vergleich hebt damit deutlich hervor, wie groß die Bedeutung einer korrekten Dimensionierung und Mikrostrukturierung ist.

Um auch die Einzelbeiträge der Impedanz detailliert aufzuschlüsseln und vergleichen zu können, werden in Abbildung 6.8 die Teilimpedanzen mit den oben beschriebenen Designrichtlinien simuliert. Mit Hilfe dieser Darstellung ist klar ersichtlich, dass die Hauptbeiträge zur Gesamtimpedanz von Kathode, Festelektrolyt und vor allem dem organischen Interface ausgehen. Letzteres trägt etwa 50% zur Gesamtimpedanz bei und besitzt somit das größte Optimierungspotential.

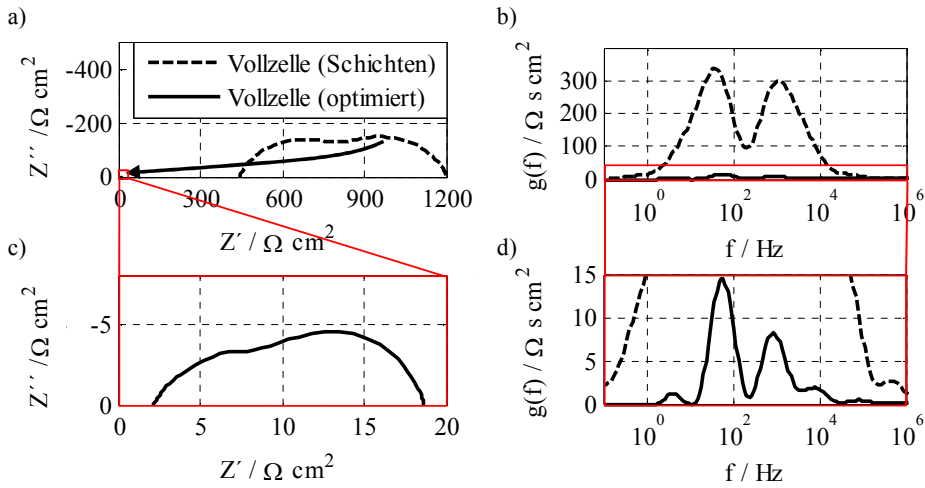


Abbildung 6.7: Simulierte EIS (a,c) und DRT (b,d) einer Lithium-Luft Vollzelle im Schichtenbau (Interface-Zelle) (gestrichelt), sowie mit aufgestellten Mikrostruktur-Designrichtlinien unter Verwendung der identischen Materialeigenschaften und Grenzflächenwiderstände.

Eine Verbesserung der Zellimpedanz um etwa Faktor 60 ist die resultierende Konsequenz.

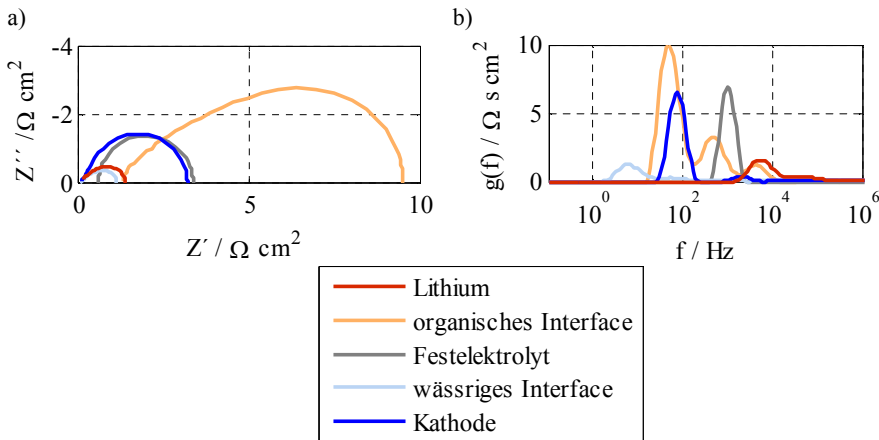


Abbildung 6.8: EIS (a) und DRT (b) der simulierten Einzelbeiträge der in Abbildung 6.7c gezeigten optimierten Lithium-Luft Vollzelle.

Es ist deutlich erkennbar, dass der bei weitem größte Anteil von der organischen Grenzfläche herrührt.

6.1.2.2. Einfluss des organischen Elektrolyts

Neben einer gezielten Optimierung der Elektrolytleitfähigkeit, sowie einer Reduktion des Interface-Widerstands, z.B. mit Hilfe eines geeigneten Polymerelektrolyts, ist die Realisierung eines direkten Lithium/Festelektrolyt-Interfaces von sehr großer Bedeutung. Messungen aus der Literatur [Che15b] geben beispielsweise einen möglichen Grenzflächenwiderstand von etwa $37 \Omega\text{cm}^2$ zwischen Lithium und LLZO an. Auf der Basis dieses Wertes wurde die wässrige Lithium-Luft Batterie erneut simuliert, wobei die beiden organischen Grenzflächen (Lithium/organischer Elektrolyt bzw. organischer Elektrolyt/Festelektrolyt) und der Beitrag des organischen Elektrolyts durch eine Grenzfläche Lithium/Festelektrolyt ersetzt wurden. Lässt man sämtliche sonstige Leitfähigkeiten und Grenzflächenwiderstände unverändert, so resultiert die in Abbildung 6.9 gezeigte Verbesserung gegenüber der zuvor simulierten Lithium-Luft Vollzelle. Es ergibt sich somit eine Optimierung der Zellimpedanz um etwa 40%.

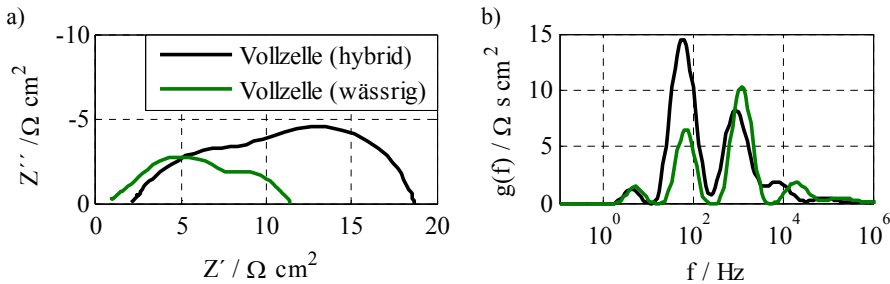


Abbildung 6.9: Simulierte EIS (a) und DRT (b) einer mikrostrukturierten Lithium-Luft Zelle mit organischem Elektrolyt (schwarz) und direkter Lithium/Festelektrolyt-Grenzfläche (grün). Durch Umsetzung eines direkten Lithium/Festelektrolyt-Interfaces resultiert eine Innenwiderstandreduktion um etwa 40%.

Diese Verbesserung ist auch in Abbildung 6.11 noch einmal quantitativ gezeigt. Erst durch das Wegfallen des organischen Elektrolyts wird, wie die DRT in Abbildung 6.10 bzw. die quantitative Auswertung in Abbildung 6.11b,c zeigt, der Kathodenprozess zum größten und somit dominierenden Beitrag der Gesamtimpedanz. Dies ist insofern hervorzuheben, weil die Optimierung der Kathodenimpedanz, aktuell größter Forschungsschwerpunkt der wässrigen Lithium-Luft Batterie, erst durch das Wegfallen des organischen Beitrags zentrale Bedeutung erlangen würde.

6.1.2.3. Diskussion des Lithium/Festelektrolyt-Interfaces

So vielversprechend die Simulationsergebnisse eines Lithium/Festelektrolyt-Interfaces auch sein mögen, so herausfordernd ist deren praktische Umsetzung. Grund hierfür ist zu allererst der Bedarf eines Festelektrolyts, der sowohl gegen metallisches Lithium, als auch in Kontakt mit wässrigem Elektrolyt stabil ist und trotzdem eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit und kleine Grenzflächenwiderstände besitzen sollte. Eine derartige Komposition ist aktuell jedoch nicht bekannt,

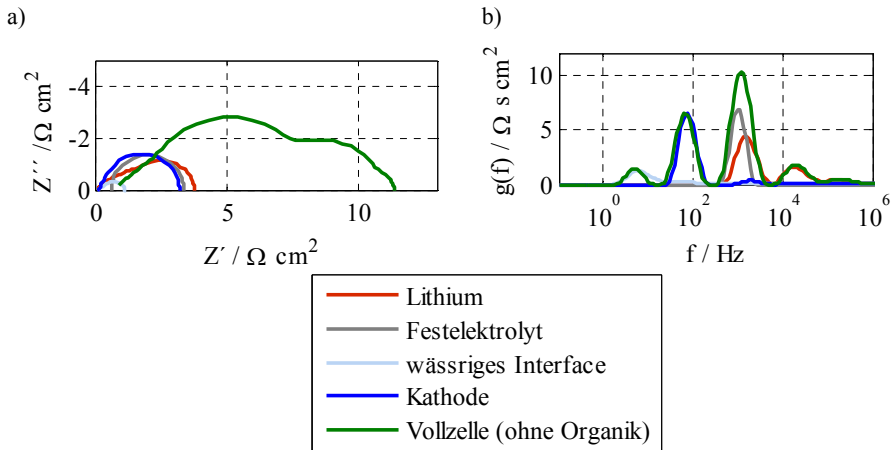


Abbildung 6.10: EIS (a) und DRT (b) der simulierten Lithium-Luft Zelle mit direktem Lithium/Festelektrolyt-Interface aus Abbildung 6.9, sowie der zugehörigen Teilimpedanzen. Mit Ausnahme des wässrigen Interfaces sind die Beiträge nun in einer ähnlichen Größenordnung und müssten nun für eine weitere signifikante Verbesserung allesamt materialspezifisch optimiert werden.

denn LLZO zeigt zwar eine hohe Stabilität gegenüber metallischem Lithium, degradiert jedoch in Kontakt mit Wasser, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde. Andererseits ist LLTO zwar gegen wässrige Lösungen im alkalischen stabil, dafür besitzt dieses Material keine Stabilität gegenüber metallischem Lithium.

Eine mögliche Umsetzung für die Zukunft wäre daher ein entsprechender Hybrid z.B. bestehend aus LLZO und LLTO. Auf diese Weise könnte die erforderte Stabilität gegenüber beiden in Kontakt stehenden Phasen erreicht werden, allerdings muss gewährleistet werden, dass auch die Grenzfläche zwischen den Festelektrolyten keine hochresistiven Eigenschaften, z.B. aufgrund des Übergangs zwischen unterschiedlichen Gittertypen, aufweist.

Neben dieser, das Material betreffenden Anforderung verursacht auch die fest/fest-Grenzfläche selbst eine sehr große Herausforderung. Grund hierfür ist, dass es sich bei der Lithium-Elektrode nicht um eine Interkalationselektrode handelt, stattdessen wird beim Entladen das Lithium und somit die elektronisch leitfähige Phase an der Grenzfläche abgetragen und erst beim Laden wieder abgeschieden. Voraussetzung für beide Vorgänge ist jedoch die Verknüpfung des elektronischen mit dem ionischen Pfad, da das Abtragen bzw. Abscheiden genau an dieser Stelle erfolgt. Geschieht dieses jedoch nicht homogen, oder kommt es durch das Entladen zu einer dauerhaften Delamination, so ist zum einen das Lithium, das dadurch nicht mehr im Kontakt zur ionischen Phase steht, irreversibel verloren. Zum anderen kann auch während des Ladens an der delaminierten Stelle kein Lithium mehr abgeschieden werden, da kein Kontakt zwischen ionischem und elektronischem Pfad mehr existiert.

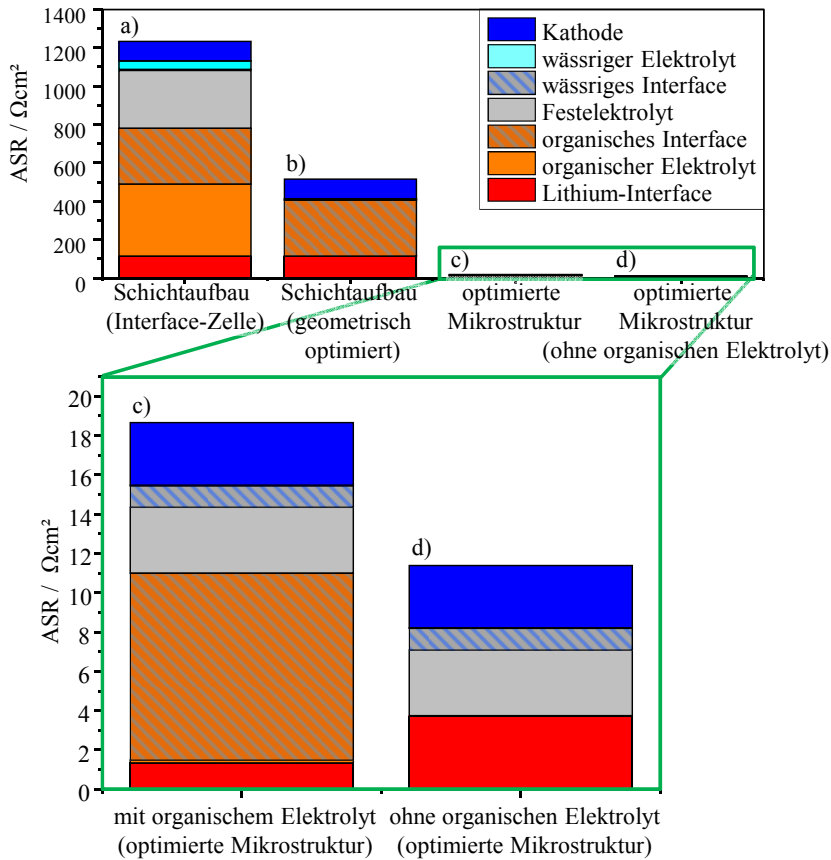


Abbildung 6.11: Säulendiagramm der DC-Widerstandsbeiträge verschiedener Konfigurationen der wässrigen Lithium-Luft Batterie: (Oben) Übersicht der Verbesserung durch geometrische Optimierung (etwa Faktor 2,4; vgl. (a,b)) und der zusätzlichen mikrostrukturellen Optimierung (mehr als Faktor 27; vgl. (b,c)). Der Einfluss der Zyklrierintervallbegrenzung (mehr als Faktor 5; vgl. Abbildung 5.6) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. (Unten) Vergleich der beiden mikrostrukturell optimierten Konfigurationen mit organischem (Hybrid-Lithium-Luft-Konfiguration) (c) und ohne organischem Elektrolyt (direkte Lithium/Festelektrolyt-Grenzfläche) (d), deren Spektren bereits in Abbildung 6.9 gezeigt sind. Weil der Festelektrolyt eine geringere Leitfähigkeit besitzt, als der organische Flüssigelektrolyt, ist der Lithium-Prozess in der wässrigen Konfiguration (d) deutlicher ausgeprägt. Da die Zunahme dieses Beitrags jedoch um ein Vielfaches kleiner ist, als der wegfallende Beitrag des organischen Interfaces, resultiert die beschriebene Verbesserung der Gesamtimpedanz um etwa 40%.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen sind verschiedene Strategien denkbar, die an dieser Stelle kurz diskutiert werden sollen:

- (i) Realisierung sehr feiner Poren, sodass das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von Lithium sehr groß ist. Auf diese Weise bleibt idealerweise kein „Bulk“-Lithium, aufgrund von Delamination vom ionischen Pfad, zurück. Auch in diesem Fall muss jedoch ein Stromableiter den Kontakt zum ionischen Pfad selbst im entladenen Zustand aufrechterhalten, sodass zumindest ausgehend von dieser Kontaktierung Lithium wieder an der Grenzfläche aufwachsen kann. Sind die Poren ausreichend klein und existieren genug Stromableiterkontaktpunkte, so ist trotz der Tatsache, dass nicht die gesamte Oberfläche gleichzeitig elektrochemisch aktiv ist, ein ausreichend kleiner Ladungstransferwiderstand zu erwarten.
- (ii) Denkbar wäre außerdem das Realisieren eines mischleitenden Stromableiters, in dessen Poren das Lithium eingebaut wird. Auf diese Weise könnte Lithium auch nie die Anbindung an die beiden Phasen verlieren, es gäbe keine Delamination, sondern allenfalls etwas erhöhte Kontaktwiderstände aufgrund einer reduzierten Kontaktfläche.
- (iii) Alternativ könnte auch ein Lithium-stabiles Polymer mit niedrigem Schmelzpunkt eingesetzt werden. Dieses könnte in regelmäßigen Abständen bei erhöhter Temperatur „regeneriert“ werden, indem es sich neu an die aktuelle Lithiumoberfläche anpasst.
- (iv) Zuletzt wäre auch ein sich ausdehnender Stromableiter denkbar, der sich entsprechend dem Lithiumabbau kontinuierlich ausdehnt und so konstant für Kontakt zwischen Lithium und dem Festelektrolyt sorgt und die Delamination verhindert.

Auch wenn mit Hilfe der beschriebenen Lösungsansätze durchaus Ideen für eine praktische Umsetzung einer Lithium/Festelektrolyt-Grenzfläche existieren, so ist der aktuelle Stand jedoch noch weit von der Marktreife entfernt und somit noch erheblicher Forschungsaufwand notwendig, um eine geeignete Realisierung zu ermöglichen. Aus diesem Grund werden für die folgenden Spektrenbewertungen und den Vergleich mit kommerziellen Zellen weiterhin auf die Version mit Verwendung des organischen Elektrolyts zurückgegriffen, auch wenn die damit simulierten Impedanzen erheblich größer als im Aufbau ohne organischen Elektrolyt sind.

6.1.2.4. Vergleich einer mikrostrukturierten Lithium-Luft Zelle mit kommerziellen Lithium-Ionen Batterien

Um die Simulationsdaten bewerten zu können, wurden in Abbildung 6.12 die Simulationsergebnisse der Lithium-Luft Batterie in optimierter Mikrostruktur den Spektren aus einer kommerziellen 18650 Lithium-Ionen Batterie (*SE US18650FT* von Sony) gegenübergestellt (gemessen von Jan Philipp Schmidt). Dabei ist zu erkennen, dass selbst der Aufbau mit organischem Elektrolyt durch Mikrostrukturierung in der Größenordnung der Spektren kommerzieller Lithium-Ionen Batterien liegt. Die Leistungsfähigkeit einer solchen optimierten Lithium-Luft Batterie ist also durchaus konkurrenzfähig zu erwarten. Schafft man die bereits diskutierte zuverlässige Umsetzung des Lithium/Festelektrolyt-Interfaces, so wäre sogar eine klar überlegene Leistungsfähigkeit realistisch.

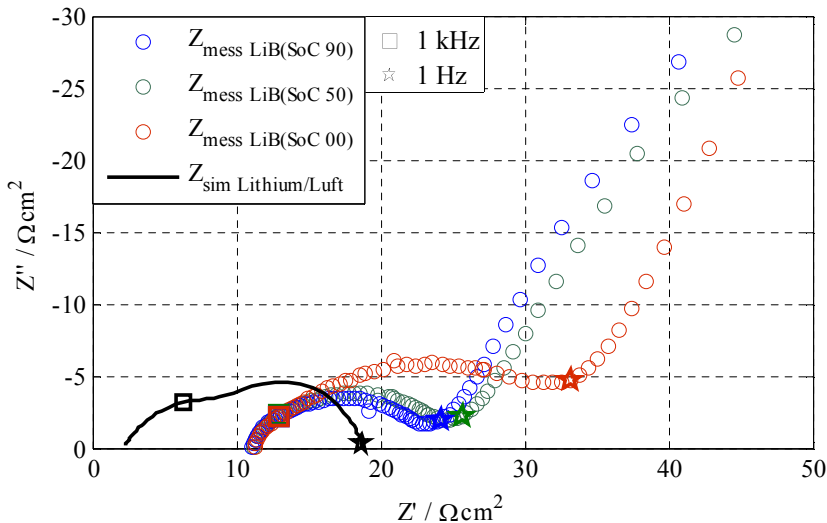


Abbildung 6.12: Impedanzspektren der simulierten Lithium-Luft Batterie im Vergleich mit Spektren einer kommerziellen 18650 Lithium-Ionen Batterie bei verschiedenen Ladezuständen. Bei der gemessenen kommerziellen Batterie handelt es sich um die in [End14, III14] untersuchte 18650 Hochleistungszelle *SE US18650FT* von Sony.

Dass bereits auf Grundlage aktueller Materialien mit Hilfe der ermittelten Designrichtlinien konkurrenzfähige Innenwiderstände möglich sind, ist insofern von großer Bedeutung, da die Kapazität und damit der Energieinhalt einer Lithium-Luft Batterie nicht von der Mikrostrukturierung der Elektroden abhängt. Abgesehen vom enthaltenen Lithium ist diese ausschließlich über die Wassermenge definiert. Entsprechend kann die Speicherkapazität bei gegebenem Innenwiderstand durch die Verwendung eines externen Wassertanks beliebig gesteigert werden. Nutzt man diesen gleichzeitig zum Lösen des Sauerstoffs im Wasser, so können durch gleichmäßiges Zirkulieren des wässrigen Elektrolyts überdies die Diffusionsverluste gesenkt werden.

Welche spezifische Energie und Leistung mit diesem Zellkonzept bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt praktisch erreichbar sein sollte, wird nachfolgend simuliert und mit einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie verglichen. Ausgehend hiervon wird schließlich ein kurzes Statement über die zukünftige Bedeutung der Lithium-Luft Batterie gegeben.

Zunächst soll jedoch noch ein experimenteller Nachweis über die praktische Relevanz der zuvor beschriebenen Mikrostrukturierung geliefert werden.

6.2. Umsetzung von Designrichtlinien

Um auch praktisch den Einfluss einer porösen Struktur auf den Grenzflächenwiderstand nachzuweisen, wurde mittels Siebdruck (Unterstützung durch Sarah van den Hazel), wie im Kapitel Experimentell beschrieben, eine poröse LLTO-Schicht auf LLTO-Pellets gesintert (Abbildung 6.13).

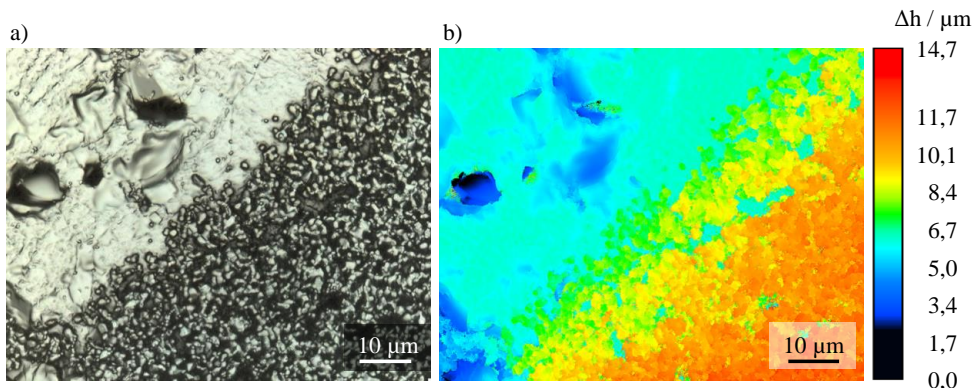


Abbildung 6.13: Lasermikroskopische Aufnahmen der mittels Siebdruck aufgetragenen porösen LLTO-Schicht auf einem LLTO-Pellet. (a) zeigt den Randbereich der aufgesinterten porösen Schicht als Laserintensität mit überlagerter Farbinformation, während in (b) das Höhenprofil der gleichen Stelle dargestellt ist. Es ergibt sich eine Höhendifferenz und damit eine Schichtdicke in dem analysierten Randbereich von 6-8 μm .

Die daraus resultierende poröse Schicht hat eine Dicke von knapp 6-8 μm und eine mittlere Partikelgröße von etwa 1-2 μm (Abbildung 6.13 und 6.14).

Bestimmt man den Mittelwert der Porosität mit dem Programm *ImageJ* aus verschiedenen FIB-Schnittbildern (die mit Unterstützung von Philipp Braun erstellt wurden), so ergibt sich eine Porosität von 40,87%. Da es sich hierbei jedoch erstens um eine Bestimmung aus einem 2D-Bild und zweitens um einen nicht-repräsentativen Ausschnitt handelt, ist dieser Wert nur als Größenordnung zu betrachten. Die Auswertung streut etwa zwischen 30-50% (vgl. Abbildung 6.14), sodass davon auszugehen ist, dass die Porosität in dieser Größenordnung liegt.

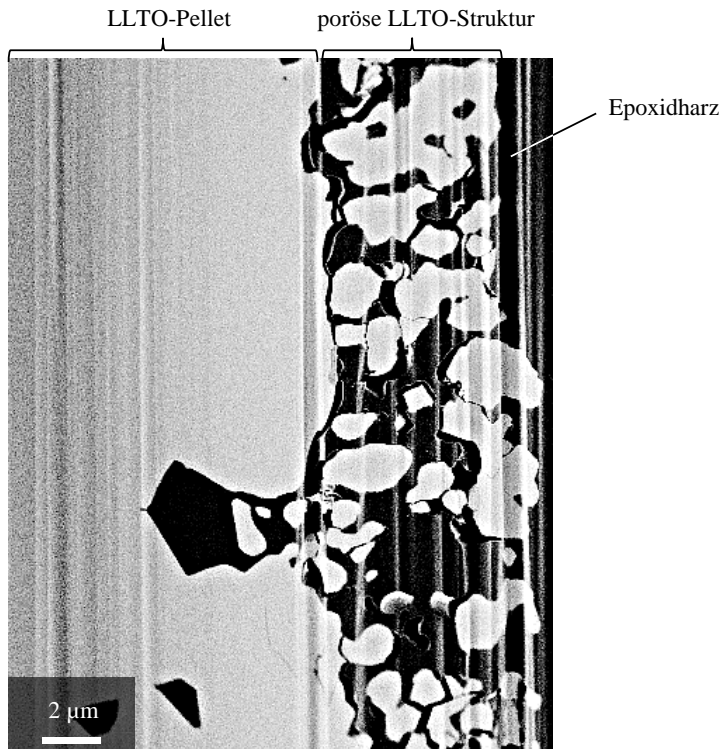


Abbildung 6.14: FIB-Schnitt einer in Epoxidharz eingebetteten porösen LLTO-Schicht. Die Schicht ist etwa 6-8 µm dick und besitzt eine Partikelgröße von 1-2 µm.

Es ergeben sich somit zumindest näherungsweise die für das wässrige Interface angegebenen Zielparameter. In der Folge wurde deshalb der Einfluss anhand der wässrigen Grenzfläche untersucht. Für diese Gegenüberstellung wurde ein unbehandeltes LLTO-Pellet und eines mit aufgesinterter poröser Schicht jeweils definiert in die Interface-Zelle eingespannt. Damit der zu messende Grenzflächenwiderstand von ausreichendem Betrag ist und so eine zuverlässige Trennung vom Korngrenzprozess garantiert werden kann, wurde eine 1 molL^{-1} LiCl-Lösung für die Benetzung gewählt. Um in beiden Fällen ausreichend Zeit für den auftretenden H^+/Li^+ -Austausch (vgl. Kapitel 4) zu gewähren, wurde jeweils 6 Tage gewartet. Die Messung der Spektren zeigte anschließend einen um etwa Faktor 5 reduzierten Interface-Widerstand im Falle

der porösen Oberflächenstruktur (Abbildung 6.15). Für eine zuverlässige Quantifizierung der aktiven Oberfläche wäre eine FIB-Rekonstruktion vonnöten. Da diese jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt wurde, kann an dieser Stelle keine exakte Abschätzung über die zu erwartende Verbesserung des Grenzflächenwiderstandes aufgrund der porösen Struktur getroffen werden. Stattdessen bleibt allerdings festzuhalten, dass für die Zielparameter des wässrigen Interfaces eine Verbesserung um etwa Faktor 5 für den Fall mit Grenzflächenwiderstand $5 \Omega\text{cm}^2$ (Reduktion auf etwa $1,1 \Omega\text{cm}^2$) prognostiziert wurde. Dass keine direkte Skalierung mit der entstehenden Oberflächenvergrößerung resultiert, liegt dabei zum einen an dem zusätzlichen Transportweg innerhalb der Materialphasen, der nicht verlustfrei stattfindet, zum anderen daran, dass nicht die gesamte Oberfläche gleichmäßig aktiv ist (für unterschiedliche Leitwerte der beiden Materialphasen).

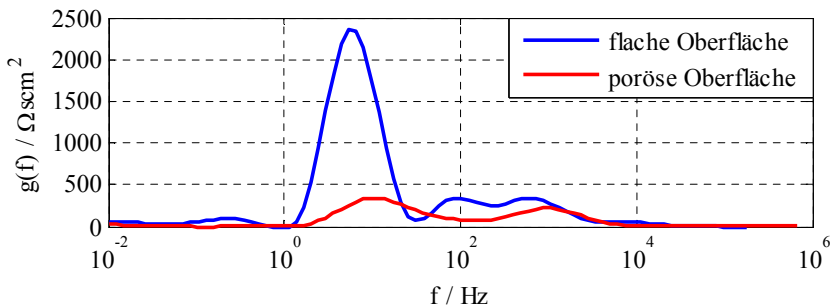


Abbildung 6.15: DRT eines reinen LLTO-Pellets (blau) und mit poröser Oberfläche (rot) bei 25°C im symmetrischen Aufbau der Interface-Zelle mit 1 molL^{-1} LiCl. Die poröse Struktur führt zu einer Verbesserung des Grenzflächenwiderstandes um etwa Faktor 5.

Da die prognostizierte Verbesserung nun jedoch auch experimentell nachgewiesen werden konnte, wird dies als Bestätigung der modellgestützten Prognosen gewertet und somit die Gültigkeit des Modells ebenso für sämtliche anderen, beschriebenen Grenzflächen angenommen. Die systematische Umsetzung der durch das Modell aufgestellten Designrichtlinien über geeignete Synthesevorschriften ist somit ein sehr verheißungsvoller Ansatz für die Zukunft und damit ein wichtiger Schritt zum Erreichen der Marktreife von Lithium-Luft Batterien.

6.3. Simulation der Leistungsfähigkeit

6.3.1. Simulation der theoretischen Zellspannung

Um außerdem auch die praktische Bedeutung der aufgestellten Designrichtlinien für Kenndaten wie spezifische Energie und Leistung zu bewerten, wird in diesem Abschnitt auf der Basis einer linearen Näherung die hierfür notwendigen Entladekennlinien einer optimierten wässrigen Lithium-Luft Batterie simuliert. Anschließend kann hieraus das resultierende Ragone-Diagramm berechnet und mit Benchmarks aus dem kommerziellen Lithium-Ionen Batteriebereich verglichen werden. Die hierfür durchgeführten Schritte werden daher im Folgenden näher erklärt.

Ausgangspunkt für die Entladekennliniensimulation ist dabei die korrekte Beschreibung der Leerlaufkennlinie (OCV von engl. open circuit voltage). Diese lässt sich aus der Differenz der ladezustandsabhängigen Potentiale von Kathode und Anode berechnen.

Während das Anodenpotential konstant über dem SoC ist, da sich die Lithium-Konzentration im Elektrolyt nicht verändert, ist das Kathodenpotential gemäß der Nernst-Gleichung von Sauerstoff- und Hydroxidkonzentration abhängig. Da beide eine Ladezustandsabhängigkeit besitzen, hängt die resultierende OCV-Kennlinie vom gewählten Zyklintervall ab.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurde dieses zwischen $0,1 \text{ molL}^{-1}$ als SoC100 (für kleinen Interface-Widerstand) und gemäß Grübl et al. [Grü15] 50 wt-% $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ als SoC0 (um noch ausreichend zirkulierbar zu sein) festgelegt. Wie in Abbildung 6.16a gezeigt, ergibt sich dabei eine spezifische Kapazität von etwa 380 Ahkg^{-1} bezogen auf die Masse des Aktivmaterials. Diese ist somit fast 2,5 mal so groß wie die von LiCoO_2 (155 Ahkg^{-1} [Grü15]).

6.3.2. Simulation von Entladekennlinien

Nimmt man nun ein lineares Verhalten der Zelle beim Entladen an, so kann ausgehend von der Impedanz ein SoC- und zeitabhängiger Innenwiderstand berechnet werden, der multipliziert mit dem angelegten Strom (im Falle des Entladens besitzt dieser ein negatives Vorzeichen!) die resultierende Überspannung ergibt. Diese kann auf die theoretische Zellspannung addiert werden, woraus sich die simulierte Entladespannung ergibt (vgl. Gleichung 6.1):

$$U_{sim}(SoC, t, I) = U_{OCV}(SoC) + R(SoC, t) \cdot I \quad (6.1)$$

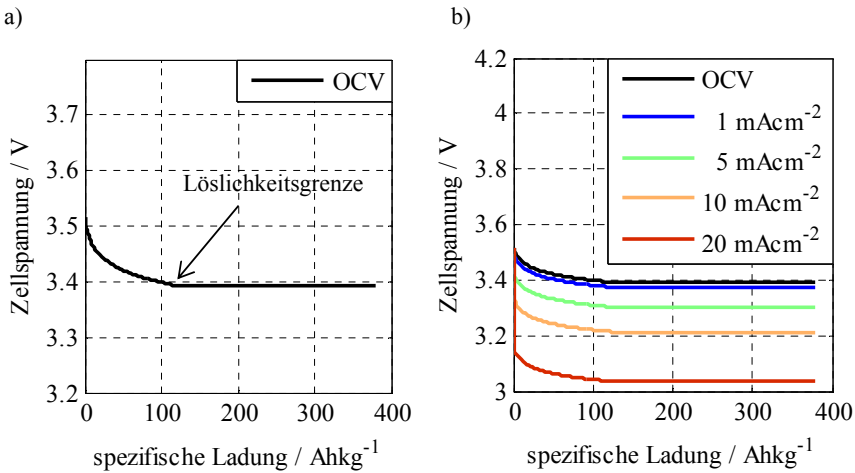


Abbildung 6.16: (a) Simulierte OCV-Kennlinie einer wässrigen Lithium-Luft Vollzelle über der spezifischen Ladung pro Aktivmaterialmasse. Mit Erreichen der Löslichkeitsgrenze bleibt die Zellspannung konstant, weil sich dann weder die Sauerstoff- noch die Hydroxidkonzentration bei ausreichender Sauerstoffzufuhr weiter verändern. (b) Simulation der Entladekurven einer wässrigen Lithium-Luft Zelle unter Variation der angelegten Stromdichte.

Mit Hilfe dieses Ansatzes ergeben sich die in Abbildung 6.16b gezeigten stromdichteabhängigen Entladekurven. Die dazu getroffenen Näherungen sind (i) die Vernachlässigung von Nichtlinearitäten, was unter anderem zu einer Überschätzung des Ladungstransferwiderstandes (Butler-Volmer Verhalten) führt. Außerdem werden, wie im Impedanzmodell selbst, die Grenzflächen (ii) homogenisiert und (iii) entkoppelt betrachtet. (iv) Eine mögliche Verstopfung der Grenzflächen aufgrund von ausfallendem $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ wird vernachlässigt.

Dabei ist jedoch anzumerken, dass die drei zuletzt aufgezählten Annahmen für eine gute Zirkulation des wässrigen Elektrolyts, sowie das Filtern des ausfallenden $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ im externen Speicher (Tank), durchaus gerechtfertigt sind. Allerdings berücksichtigt das Modell (v) abgesehen von der Kathodengrenzfläche keinerlei Diffusionsbeiträge im Flüssigelektrolyt. Dies ist im wässrigen Elektrolyt bei guter Zirkulation evtl. noch näherungsweise vernachlässigbar, im organischen Elektrolyt hingegen existiert keine Zirkulation und Diffusion ist somit wirksam. Demzufolge ist die Vernachlässigung im Gleichgewichtsfall (Impedanzspektroskopie) zwar aufgrund der großen Zeitkonstante der Diffusion bis in den Hz-Bereich hinein berechtigt, im Gleichstromfall müsste hingegen für eine exakte Entladekennliniensimulation die Diffusion noch implementiert werden.

Trotz dieser Näherungen kann auf der Basis des Modells bereits eine relevante Abschätzung der erreichbaren spezifischen Energie und Leistung erfolgen. Diese sollten, insbesondere aufgrund der eher konservativen Auswahl sämtlicher Parameter, definitiv in der Praxis erreichbar sein.

Notwendig für solche Abschätzungsrechnungen ist jedoch, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, eine Kenntnis der Zelldimensionierung.

6.3.3. Auslegung von energie- und leistungsbezogenen Komponenten

Da die Kapazität der wässrigen Lithium-Luft Batterie im Wesentlichen über die Menge des wässrigen Elektrolyten definiert ist, der Innenwiderstand der Zelle hingegen durch die Größe und Dimension der Reaktionsfläche, können Energieinhalt und Leistungsfähigkeit unabhängig voneinander angepasst werden. Diese Abhängigkeiten sind schematisch in Abbildung 6.17 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass auch wenn die spezifische Energie unabhängig von der Leistungsfähigkeit des Systems durch Zunahme der Tankgröße gesteigert werden kann, nehmen doch alle Komponenten Einfluss auf die Gesamtmasse und damit sowohl auf spezifische Energie, als auch auf spezifische Leistung. Das richtige Verhältnis zwischen energiebezogenen und leistungsbezogenen Komponenten muss somit für jede Anwendung gefunden werden.

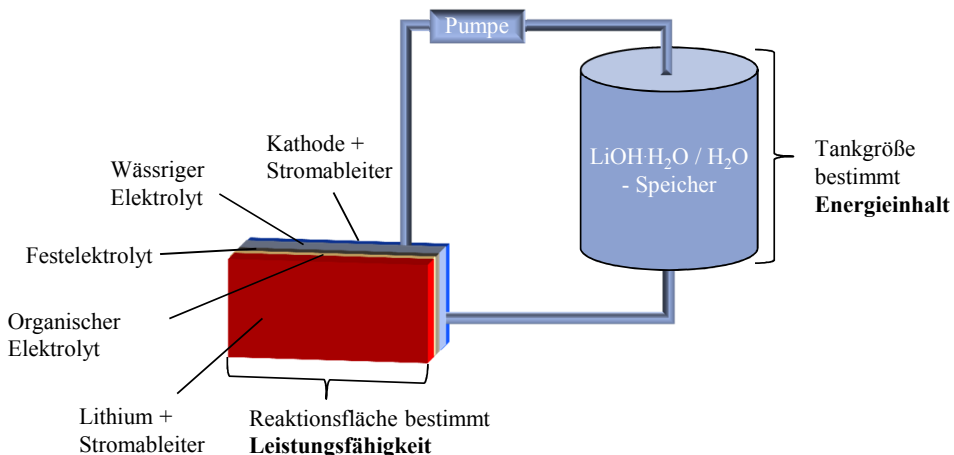


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Energieinhalts von der Tankgröße und der isoliert variierbaren Leistungsfähigkeit über die verwendete Reaktionsfläche.

6.3.4. Massenbeiträge der Komponenten

Wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben, lassen sich die Komponenten entsprechend ihrer Wirkweise in energiebezogene und leistungsbezogene Beiträge aufgliedern. Während erstere auch als speicherskalierend bezeichnet werden können, ihre Masse nimmt mit zunehmender Speicher bzw. Tankgröße zu, sind die Komponenten zur Steigerung der Leistungsfähigkeit flächenskalierend, da ihr Gewicht mit zunehmender Fläche des Reaktionsareals steigt (Abbildung 6.18). In den nächsten beiden Unterkapiteln, erfolgt deshalb die Zuordnung der benötigten Komponenten, sowie die Vorstellung von deren Massenberechnung mit Hilfe von Literaturdaten.

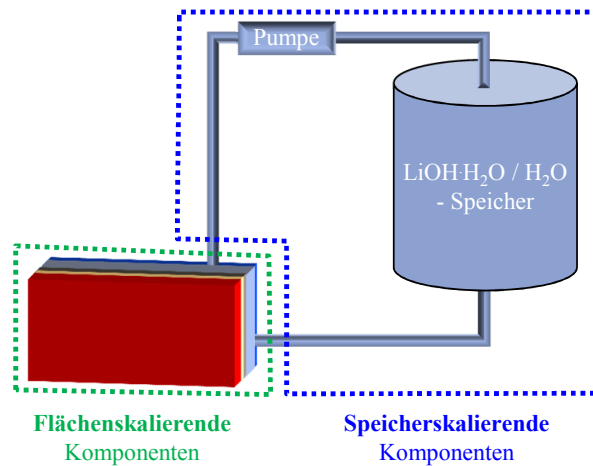


Abbildung 6.18: Schematische Zuordnung der Zellkomponenten in flächenskalierende (leistungsbezogene) und speicherskalierende (energierelevante) Anteile.

6.3.4.1. Flächenskalierende Komponenten

In Einklang mit den in den Designrichtlinien festgelegten Dimensionen der Mikrostruktur (siehe Tabelle 6.4) kann für jede Phase anhand deren Stärke L und deren Porosität ε ein flächenspezifisches Volumen errechnet werden. Zusammen mit den der Literatur entnommenen Dichten (vgl. Tabelle 6.5) ergeben sich daraus flächenspezifische Massen. Konsequenterweise kann bei Kenntnis der gewählten Reaktionsfläche die resultierende Masse durch Multiplikation errechnet werden.

Da auch das notwendige Zellgehäuse mit zunehmender Reaktionsfläche schwerer wird, ist zur Abschätzung der Gehäusemasse 1 gcm^{-2} , bezogen auf die Reaktionsfläche, gewählt worden. Da diese mit zunehmender Fläche jedoch nicht linear anwachsen wird, weil dann durch Wicklungen Gehäusemasse eingespart werden kann, handelt es sich hierbei um eine eher konservative Abschätzung. In der Realität sollten somit sogar höhere spezifische Energien/Leistungen erreichbar sein.

Tabelle 6.5: Materialdichten

$\rho_{m,org.Elektrolyt}$	$0,9988 \text{ gcm}^{-3}$	[Grü14]
$\rho_{m,Festelektrolyt}$	$3,05 \text{ gcm}^{-3}$	[Grü14]
$\rho_{m,Kathode}$	$0,9493 \text{ gcm}^{-3}$	[Grü14]
$\rho_{m,Stromableiter,Kathode}$	$2,7 \text{ gcm}^{-3}$	[Grü15]
$\rho_{m,Stromableiter,Anode}$	$8,96 \text{ gcm}^{-3}$	[Grü15]

6.3.4.2. Speicherskalierende Komponenten

In diese Kategorie werden sämtliche Beiträge gegliedert, die in direktem Zusammenhang mit dem Energieinhalt stehen. Dies sind vor allem Wasser und Lithium, die für die Berechnungen als Aktivmaterial zusammengefasst und in ihrem Verhältnis so gewählt werden, dass eine vollständige Ausnutzung des gesamten Aktivmaterials erreicht werden kann. Hierauf wird ein Überschuss von 30% Lithium hinzuaddiert, um einen möglichen Verlust durch Nebenreaktionen kompensieren zu können. In Abhängigkeit von der gewählten Aktivmaterialmenge muss außerdem eine entsprechende Pumpengröße verwendet werden, um die jeweilige Flüssigkeitsmenge ausreichend gut zirkulieren zu können. In Anlehnung an Pumpleistung und Pumpengewicht von kommerziell erhältlichen Wasserpumpen wurde hierbei eine Masse von 340 g pro 5 L mit einer Leistung von 2,8 W veranschlagt [EHE16]. Hierbei ist, wie auch bei der Gehäuse-/Tankmasse, die mit 10% der Aktivmaterialmasse abgeschätzt wird, wieder davon auszugehen, dass bei einer ausreichenden Skalierung der Batteriegröße diese Komponenten und Gehäuse deutlich weniger ins Gewicht fallen sollten. Entsprechend ist zu erwarten, dass die aufgestellten spezifischen Energie- und Leistungswerte in den nächsten Abschnitten als untere Grenzen des machbaren zu betrachten sind und somit auf jeden Fall übertroffen werden können.

6.3.5. Simulation der spezifischen Leistung

Um die Bedeutung einer gezielten Auslegung von Lithium-Luft Batterien bezüglich spezifischer Leistung und Energie aufzuzeigen, aber auch um ein reales Betriebsfenster abzustecken, werden nun zunächst zwei Extremfälle der Auslegung simuliert, die daher eher theoretischer Natur sind, bevor anschließend eine für den praktischen Anwendungsfall geeignete Gewichtung vorgestellt wird.

6.3.5.1. Leistungsoptimierte Auslegung

Um die spezifische Leistung zu maximieren, muss die Masse sämtlicher lediglich der Energiespeicherung zutragenden Komponenten minimiert werden.

Entsprechend wird für eine Extremfallabschätzung der externe Speicher weggelassen und somit nur die Menge an Wasser in den Poren der Reaktionsfläche als Energiespeicher verwendet. Simuliert man eine solche Zelle mit einer Reaktionsfläche von 1 m², so ergibt sich unter Verwendung der zuvor beschriebenen Annahmen eine Aktivmaterialmasse von lediglich 25,2 g.

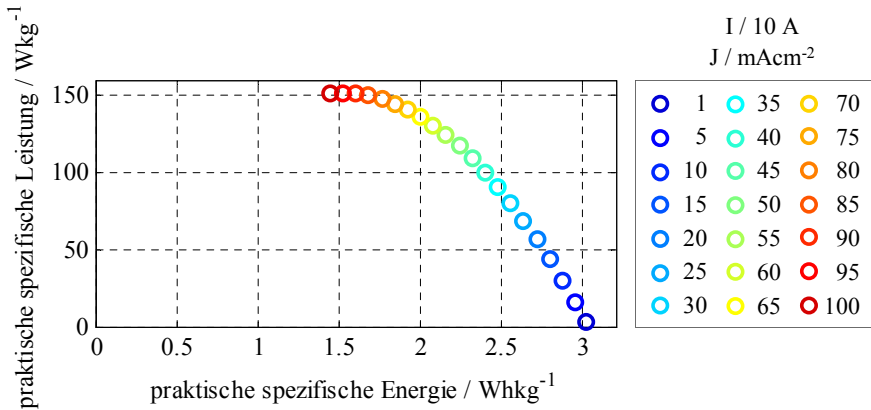


Abbildung 6.19: Ragone-Plot einer „leistungsoptimierten“ Lithium-Luft Zelle. Aufgrund der geringen Masse durch Abwesenheit eines Speichertanks, lassen sich spezifische Leistungen von mehr als 150 Whkg^{-1} erreichen. Allerdings ist die Bedeutung einer solchen Zelle eher theoretischer Natur, da diese nur spezifische Energien in der Größenordnung von etwa $1,5 - 3 \text{ Whkg}^{-1}$ ermöglicht.

Berücksichtigt man das zuvor beschriebene Pumpengewicht, sowie deren benötigte Leistung, so ergibt sich das in Abbildung 6.19 gezeigte Ragone-Diagramm. Gut zu sehen ist, dass eine derartige „Hochleistungs“-Lithium-Luft Zelle eine spezifische Leistung von mehr als 150 Whkg^{-1} ermöglichen würde. Gleichzeitig ist jedoch auch schnell erkennbar, dass eine solche Konfiguration eher nicht praxisrelevant ist, bietet sie doch lediglich eine spezifische Energie von ca. $1,5 - 3 \text{ Whkg}^{-1}$.

6.3.5.2. Energieoptimierte Auslegung

Nimmt man für die andere Extremauslegung eine Aktivmaterialmasse von 50 kg , bei gleichbleibender Reaktionsfläche von 1 m^2 an, so ergibt sich unter Berücksichtigung der notwendigen Pumpenmasse und -leistung das in Abbildung 6.20 gezeigte Ragone-Diagramm.

Zu betonen ist hierbei, dass durch eine solche Auslegung eine entnehmbare Kapazität von etwa 19 kAh resultiert. Außerdem wäre beim Leistungsmaximum ($\sim 23 \text{ Whkg}^{-1}$) immerhin eine spezifische Energie von 450 Whkg^{-1} zugänglich. Der dafür notwendige Strom von 950 A ist aufgrund der großen Kapazität jedoch lediglich $C/20$ was sehr lange Lade- bzw. Entladezeiten zur Folge hätte. Sind die Anforderungen an Stromraten nicht so hoch, so könnten bei einer Stromrate von ca. $C/127$ (150 A) sogar knapp 840 Whkg^{-1} entnommen werden.

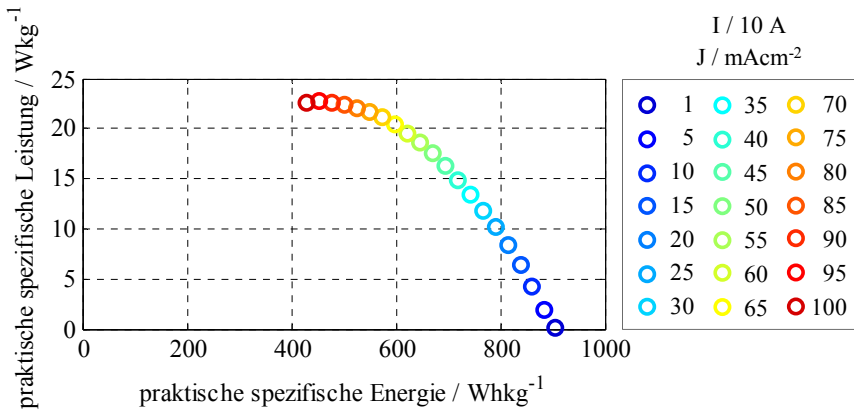


Abbildung 6.20: Ragone-Plot einer „energieoptimierten“ Lithium-Luft Zelle. Aufgrund der Aktivmaterialmasse von 50 kg ergibt sich eine Kapazität von etwa 19 kWh. Entsprechend resultiert für einen Entladestrom von 950 A ein Leistungsmaximum von etwa 23 Whkg⁻¹ bei jedoch immerhin 450 Whkg⁻¹ entnehmbarer Energie. Nachteil dieses Aufbaus ist, dass dies aufgrund der großen Kapazität einer C-Rate von lediglich C/20 entspricht.

6.3.5.3. Ausgeglichene Auslegung

Um die Vorteile des „energieoptimierten“ Aufbaus weitgehend zu sichern, aber gleichzeitig ausreichend hohe Stromraten für das Zyklieren zu ermöglichen, wurde eine „leistungsoptimierte“ Traktionsbatterie simuliert. Diese enthält ebenso wie zuvor eine Aktivmaterialmasse von 50 kg, ist jedoch darüber hinaus mit einer Reaktionsfläche von 10 m² versehen. Abbildung 6.21 zeigt das dabei resultierende Ragone-Diagramm, in dem leicht zu erkennen ist, dass eine entnehmbare spezifische Energie von 350 Whkg⁻¹ bei einer Stromrate von immerhin C/10 möglich ist.

Auch am Leistungsmaximum wären noch mehr als 200 Whkg⁻¹ bei einem Strom von 9000 A (C/2; 90 mAcm⁻²) entnehmbar (Abbildung 6.21).

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die hohen Stromdichten der Leistungsmaxima in sämtlichen der simulierten Ragone-Plots erheblich über den gängigen Stromdichten in Lithium-Ionen Batterien liegen. Lediglich die Stromdichten im niedrigeren Bereich (bis ~ 15 mAcm⁻²) sind vergleichbar zu heutigen kommerziellen Lithium-Ionen Batterien. Entsprechend ist daher davon auszugehen, dass das simulierte Leistungsmaximum unabhängig vom Balancing vorerst nicht erreichbar sein wird.

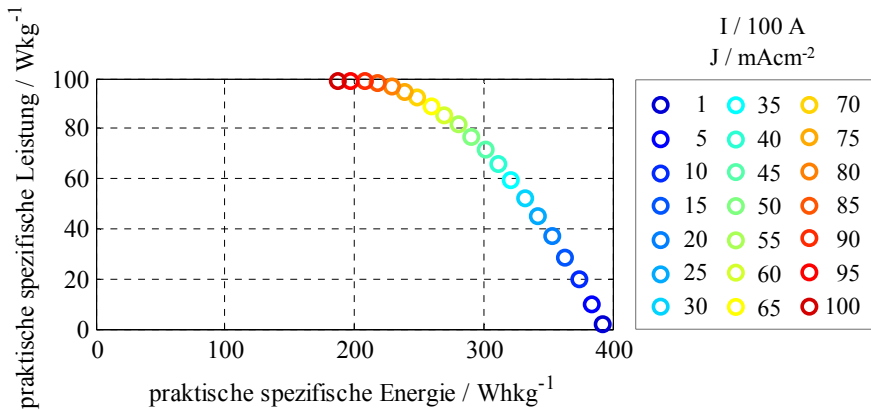


Abbildung 6.21: Ragone-Plot einer ausgeglichenen Auslegung der Lithium-Luft Batterie mit 50 kg Aktivmaterial und einer Reaktionsfläche von 10 m². Diese Auslegung ermöglicht eine entnehmbare spezifische Energie von 350 Whkg⁻¹ für einen Strom von etwa C/10, sowie ein Leistungsmaximum von knapp 100 Whkg⁻¹ bei C/2 (9000 A) mit 200 Whkg⁻¹.

Trotzdem ist zu erwähnen, dass längerfristig durchaus mit einer zumindest moderaten Erhöhung der erreichbaren Stromdichte in der Lithium-Luft Batterie zu rechnen ist. Grund hierfür ist die, aus dem Umherpumpen des wässrigen Elektrolyts, resultierende interne Zellkühlung der Batterie, die der Zellerwärmung bei hohen Stromraten entgegenwirkt. Da die Maximalstromdichten gegenwärtiger Lithium-Ionen Batterien, den Ergebnissen von Moses Ender zufolge, tatsächlich durch die interne Zelltemperatur begrenzt sind [End14], könnte die integrierte Zellkühlung dazu führen, dass in Lithium-Luft Batterien künftig eine höhere Stromdichte als in LiBs möglich ist.

6.3.6. Diskussion der praktischen Bedeutung

Für eine realistische Bewertung der eben vorgestellten Simulationsergebnisse ist ein Vergleich mit kommerzialisierten Lithium-Ionen Batterien notwendig. Entsprechend wird in Abbildung 6.22 das Ragone-Plot aus Abbildung 6.21 einer Kokam Hochenergie-Zelle (SLPB 353452; 560 mAh) gegenübergestellt (gemessen von Michael Weiss).

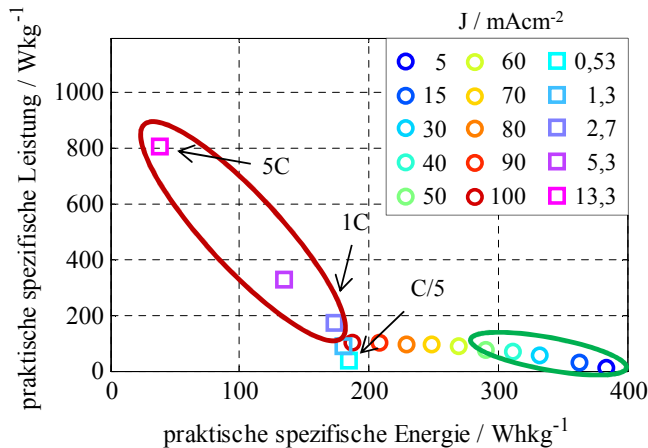


Abbildung 6.22: Ragone-Plot einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie (Quadrate) (Kokam Hochenergiezelle SLPB 353452) und der praxisnahen Auslegung aus dem letzten Abschnitt (Kreise). Während die spezifische Leistung der Lithium-Luft Zelle bereits bei 1 C nicht mehr mithalten kann (rote Umrandung), so ist deutlich zu erkennen, dass eine solche Zelle erhebliche Steigerung der spezifischen Energie realisieren könnte (grüne Umrandung).

Es ist dabei deutlich sichtbar, dass in puncto spezifische Leistung die Lithium-Luft Batterie, auf Basis gegenwärtiger Materialparameter, nicht annähernd konkurrenzfähig, selbst gegenüber Hochenergie-Lithium-Ionen Batterien, sein wird (rote Umrandung in Abbildung 6.22). Bereits die spezifische Leistung einer 1 C-Entladung ist nicht einmal am Leistungsmaximum der Lithium-Luft Batterie erreichbar.

Als Ursache hierfür ist zum einen die unabhängige Dimensionierung von Speicher und Wandler (energie- und leistungsbezogenen Komponenten) aufzuführen, die eine Steigerung der spezifischen Energie zu Lasten der spezifischen Leistung ermöglicht. Viel gravierender für diesen Aspekt dürfte jedoch die konservative Abschätzung von Pumpenleistung und -gewicht, sowie insbesondere der überdimensional groß veranschlagte Anteil des Gehäusegewichts (mehr als zwanzigfach im Vergleich zur gegenübergestellten Lithium-Ionen Batterie) sein. Tatsächlich sollten deshalb auch höhere spezifische Leistungen erreichbar sein.

Außerdem ist auch klar ersichtlich, dass eine erhebliche Steigerung der spezifischen Energie, trotz konservativer Abschätzung, durchaus zu erwarten ist (grüne Umrandung in Abbildung 6.22). So scheint eine Verdopplung der entnehmbaren spezifischen Energie, zumindest für ausreichend kleine Entladeströme, definitiv im Bereich des realistischen.

In der Praxis wären solche Batterien somit vor allem für Anwendungen ohne hohe Leistungsansprüche geeignet. Dies wäre z.B. das Feld der Konsumerelektronik, wie beispielsweise Notebooks [Jos06], aber auch stationäre Speicher, wie sie durch den Einsatz erneuerbarer Energien immer bedeutender werden. Andererseits wäre eine Anwendung auch in anderen Bereichen denkbar, sofern eine Kombination mit leistungsfähigeren Speichern (z.B. Lithium-Ionen Batterien) erfolgt. So könnten beispielsweise in Elektrofahrzeugen die begrenzten „Beschleunigungsphasen“ durch Lithium-Ionen Batterien getragen werden, während die Reichweite durch trägere Speicher mit höherer spezifischer Energie, wie der Lithium-Luft Batterie, gewährleistet würde.

Die Ergebnisse unterstreichen somit, dass eine für die Praxis ausreichende Leistungsfähigkeit auch an Lithium-Luft Batterien möglich sein wird. Entscheidend für die kommerzielle Realisierung werden deshalb vor allem die Umsetzung der aufgestellten Designrichtlinien, die Kosten, sowie die Alterungseigenschaften dieses Batterietyps sein. Für die dazu notwendigen weiteren Untersuchungen bieten die Ergebnisse sowie das Modell der vorliegenden Arbeit eine gute Basis um eine zielorientierte Entwicklung und Fertigung zu ermöglichen.

7. Zusammenfassung

Die Lithium-Luft Batterie gilt in der Literatur gemeinhin als verheißungsvolles Nachfolgekonzzept um die Energiedichte gegenwärtig eingesetzter Lithium-Ionen Batterien zu steigern. Das ist insbesondere in mobilen Anwendungen wie Elektrofahrzeugen von großer Bedeutung um ausreichende Reichweiten zu erzielen.

Die zentrale Herausforderung dieses Batterietyps ist jedoch neben der Degradation [Sun14, Ye15] auch die geringe Leistungsfähigkeit, die sich in sehr kleinen möglichen Lade-/Entladestromraten äußert [Li14]. Da dies sowohl die Ladedauer, als auch die Rekuperation beim Bremsvorgang, sowie die Beschleunigung beschränkt, lag der Fokus dieser Arbeit zu einem großen Teil auf der Untersuchung der Leistungsfähigkeit. Entsprechend lassen sich die Ergebnisse in drei Hauptaspekte untergliedern:

- (i) die Charakterisierung von Komponenten der wässrigen Lithium-Luft Batterie
- (ii) die Entwicklung eines homogenisierten Mikrostruktur-Modells auf Grundlage der zuvor bestimmten Parameter
- (iii) die Festlegung von fertigungstechnisch umsetzbaren Designrichtlinien zur Minimierung der Zellimpedanz

Die in den entsprechenden Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit sollen daher hier noch einmal kurz zusammengefasst werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit kann dabei jedoch nicht mehr auf sämtliche Ergebnisse im Detail eingegangen werden, stattdessen werden kurze Verweise auf die entsprechenden Kapitel gegeben. Wo es sinnvoll erscheint, wird außerdem ein kurzer Ausblick auf die möglichen Anwendungen der Ergebnisse gegeben.

7.1. Charakterisierung von Komponenten der wässrigen Lithium-Luft Batterie

Obwohl es verschiedene Realisierungsformen von Lithium-Luft Batterien gibt (für Details siehe Kapitel 2), beschränkt sich diese Arbeit auf die Analyse von Komponenten für das wässrige Konzept. Dieses bietet eine höhere Zellspannung und ein lösliches Reaktionsprodukt. Außerdem schirmt der eingesetzte Festelektrolyt die Lithiumhalbzelle zuverlässig von Sauerstoff, Feuchtigkeit, sowie weiteren Komponenten der Umgebungsluft ab. Auf diese Weise werden Sicherheitsrisiken reduziert, und gleichzeitig die ungewollte Selbstentladung durch Shuttle-Prozesse vermieden.

Den vielen unterschiedlichen Herausforderungen zum Trotz, beschränkt sich die Literatur in ihren Untersuchungen zur Lithium-Luft Batterie fast ausschließlich auf die Analyse und Optimierung der Kathode. Allenfalls die Gesamtleitfähigkeit des Festelektrolyts ist auch partiell Gegenstand der Forschung. Um diesem Mangel Rechnung zu tragen, wurden in dieser Arbeit schwerpunktmäßig die weiteren Interfaces analysiert. Im Detail sind dies die beiden Festelektrolyt-Grenzflächen (organisch & wässrig), sowie der Ladungstransferprozess des Lithiums.

Um diese Grenzflächen jedoch systematisch analysieren zu können, ist ein geeigneter Messaufbau notwendig. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit in Form eines neuen Zelldesigns entwickelt, das die Untersuchung von Interfaces mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie in „echter“ 4-Punkt Kontaktierung erlaubt (Kapitel 3.2.3). Außerdem ermöglicht dieses Setup einen symmetrischen Aufbau mit definierter Kontaktfläche. Dies ist erforderlich zur Bestimmung des flächenspezifischen Interface-Widerstands bei Variation verschiedener Parameter (Temperatur, Festelektrolyt, Flüssigelektrolytzusammensetzung).

Mit Hilfe dieses Zelldesigns gelang es schließlich erstmalig in der Literatur, die Abhängigkeiten des wässrigen Grenzflächenwiderstands eines Lithium-Ionen leitenden Festelektrolyts zu untersuchen (Kapitel 4.3.2.2) [Uhl16]. Dies betraf sowohl den Nachweis der auftretenden Li^+ -Konzentrationsabhängigkeit, als auch der pH-Abhängigkeit, die durch einen reversiblen H^+/Li^+ -Austausch erklärt werden konnte. Außerdem konnte für den Interface-Widerstand von $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) im wässrigen eine Aktivierungsenergie von etwa 0,46 eV bestimmt werden.

Ein weiteres Ergebnis von besonderer Relevanz für die praktische Anwendung ist, dass für LLTO der Grenzflächenwiderstand bei LiOH -Konzentrationen oberhalb von $0,1 \text{ molL}^{-1}$ vernachlässigbar wird. Eine darauf basierende Festlegung des Zyklrierintervalls erlaubt eine deutliche Verbesserung der Zellperformance in Vollzellen.

Auch das organische Interface konnte durch Anpassung der eingesetzten Anregungs- (Lithium) und Referenzelektroden (LTO-beschichtete Aluminium-Netze) im entwickelten Setup untersucht werden. Eine Konzentrationsvariation ergab dabei ebenso eine Abhängigkeit des Grenzflächenwiderstands von der Li^+ -Konzentration. Mögliche Erklärung hierfür ist Butler-Volmer Verhalten, da auch in diesem Fall eine Ladungstransferreaktion vorliegt. Die Konzentrationsabhängigkeit resultiert dann aus der Abhängigkeit der vorliegenden Austauschstromdichte.

Neben detaillierten Interface-Untersuchungen wurde auch der Festelektrolyt selbst charakterisiert (Kapitel 4.1.2). Wie aus der Literatur bekannt, wurden dazu blockierende Goldelektroden eingesetzt. Dieser Aufbau ermöglicht jedoch nur die Messung hochfrequenter Prozesse (z.B. Kornleitfähigkeit von LLTO $\sim 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ @ 25 °C), niederfrequente Beiträge (z.B. Korngrenzprozess von LLTO) sind dabei teilweise durch den resultierenden kapazitiven Ast der blockierenden Elektroden überlagert. Mit Hilfe der neu entwickelten Zelle konnte daher erstmals in der Literatur auch dieser Beitrag für LLTO isoliert gemessen werden ($\sim 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ @ 25 °C; mit einer thermischen Aktivierung von etwa 0,4 eV; Kapitel 4.3.2.2) [Uhl16].

Da neben der Leitfähigkeit auch die Stabilität der Komponenten von Bedeutung ist, wurden überdies zwei verheißungsvolle Festelektrolyte auf diese hin untersucht (Kapitel 4.1.1). $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) zeigte dabei deutliche Instabilität sowohl gegenüber Umgebungsluft (Deckschichtbildung), als auch gegenüber wässrigem Elektrolyt (Furchenbildung). LLTO ist hingegen zumindest bei ausreichend alkalischem pH-Wert für die hier untersuchte Messzeit von mehreren Tagen stabil gegenüber wässrigem Elektrolyt. Auch im Falle des LLTOs tritt jedoch eine reversible Carbonatbildung auf der Oberfläche bei Auslagerung an Luft auf. Dieser Prozess geht im Gegensatz zu LLZO allerdings viel langsamer vonstatten. Lediglich bei längerer Lagerung an Umgebungsluft empfiehlt sich daher eine thermische Vorbehandlung bei 900 °C im Vorfeld der Messung.

Als letzte Materialkomponenten wurden auch die Flüssigelektrolyte im 4-Punkt Aufbau elektrochemisch analysiert. Die dabei bestimmten molaren Leitfähigkeiten folgen über einen weiten Konzentrationsbereich dem Kohlrausch Quadratwurzelgesetz und sind in der Größenordnung von vergleichbaren Flüssigelektrolyten in der Literatur (wässriger Elektrolyt ($0,057 \text{ molL}^{-1}$ LiOH-gesättigt): $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ - $0,2 \text{ Scm}^{-1}$).

Um die zuvor isoliert bestimmten Teilparameter im Vollzellaufbau validieren zu können, wurde schließlich noch eine Vollzelle mit zwei Referenzelektroden realisiert. Da die darin gemessenen Spektren mit den Einzelmessungen korreliert werden konnten, ist die in dieser Arbeit angewandte Separation zur Analyse zulässig. In Konsequenz konnte somit gezeigt werden, dass die Interface-Zelle ein hilfreiches Tool zur Untersuchung diverser fest/flüssig-Grenzflächen, aber auch Fest- bzw. Flüssigelektrolyte selbst dienen kann. Dieser Aufbau ist somit auch unabhängig von der reinen Lithium-Luft Batterie Charakterisierung als wertvolles Hilfsmittel zur Parameterbestimmung verschiedenster elektrochemischer Systeme zu betrachten.

7.2. Entwicklung eines homogenisierten Modells

Da gegenwärtig in der Literatur präsentierte Lithium-Luft Batterien allesamt sehr große Innenwiderstände besitzen, können diese nur mit sehr kleinen Stromraten betrieben werden. Für eine Reduktion dieses Innenwiderstands ergeben sich vor allem zwei Stellschrauben: Ein Austausch der Materialien bzw. Materialkombinationen, sowie die Optimierung der Mikrostruktur und die Reduktion der Materialdicken.

Insbesondere die Optimierung der Mikrostruktur erscheint dabei vielversprechend, da in den Messungen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass Lithium-Luft Batterien i. d. R. grenzflächendominiert sind. Eine Anpassung der Mikrostruktur in Form poröser Strukturen ist für solche Systeme gängige Praxis, wie am Beispiel von Lithium-Ionen Batterien zu erkennen.

Da eine auf „trial and error“ basierende, experimentelle Anpassung der Mikrostruktur wenig zielführend ist und viel Zeit benötigt, wurde in dieser Arbeit ein Impedanzmodell aufgestellt (Kapitel 5). Mit Hilfe dieses Modells können Materialparameter auf deren Eignung untersucht werden, außerdem können Zielparameter für eine geeignete Mikrostrukturierung anhand gegebener Materialparameter festgelegt werden. Die Berücksichtigung der Mikrostrukturparameter im Modell erfolgt dazu in Form von Porosität, Tortuosität, Schichtdicke und der aktiven Oberfläche, die in ein Kettenleitermodell implementiert sind.

Um eine realistische Beschreibung durch das Modell zu gewährleisten, wurde dieses schließlich für den Schichtaufbau experimentell validiert (Kapitel 5.1.2). Dazu konnte gezeigt werden, dass simulierte Spektren in guter Übereinstimmung mit den experimentell zu messenden Vollzellimpedanzen im entsprechenden Aufbau sind.

7.3. Festlegung von fertigungstechnisch umsetzbaren Designrichtlinien

Im nächsten Schritt wurden basierend auf real erreichbaren Parametern Designrichtlinien für minimal möglichen Innenwiderstand aufgestellt. Dazu wurden die in dieser Arbeit bestimmten Materialparameter, wie Grenzflächen-, Ladungstransferwiderstände und Leitfähigkeiten, sowie deren Abhängigkeiten (Kapitel 4) verwendet. Lediglich der Ladungstransferwiderstand an der Kathode, sowie Diffusionskonstanten und Löslichkeitsgrenzen, wurden der Literatur entnommen.

Mit Hilfe dieser Parameter wurde dann für sämtliche Grenzflächen die optimale Porosität bestimmt (Kapitel 6.1.1.1). Dies geschah unter Berücksichtigung von fertigungstechnischen Grenzen aus der Literatur. Anschließend wurde außerdem für eine ausgewählte, aktive Oberfläche die optimale Schichtdicke bestimmt.

Die aus den erhaltenen Werten resultierende optimierte Vollzellimpedanz wurde schließlich simuliert und diskutiert. Drei wichtige Ergebnisse sind dabei besonders hervorzuheben:

- (i) Die Mikrostrukturierung und geometrische Optimierung einer Zelle erlaubt die Reduktion des Innenwiderstands um den Faktor 60 gegenüber dem Schichtaufbau (Interface-Zellgeometrie). Diese Herangehensweise ist daher ein wichtiger, auch in Zukunft nicht zu vernachlässigender Aspekt für die praktische Umsetzung von Lithium-Luft Batterien oder anderer grenzflächendominierter Systeme.
- (ii) Weiterhin ist zu betonen, dass die aus der Mikrostrukturierung resultierenden Impedanzspektren in der Größenordnung von kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Batterien liegen. Da zur Simulation bereits realisierbare Leitfähigkeiten und Grenzflächenwiderstände verwendet wurden, könnten bereits mit gegenwärtigen Komponenten vergleichbare Stromdichten wie in Lithium-Ionen Batterien erreicht werden. Voraussetzung dafür ist allerdings die Fertigung der entsprechenden Mikrostrukturen.
- (iii) Die Simulationen zeigen außerdem, dass bei den verwendeten Parametern das organische Interface der Hauptoptimierungspunkt für eine konkurrenzfähige Zellperformance ist. Dieses macht aktuell ca. 50% der Gesamtimpedanz aus. Eine Reduktion des Interface-Widerstands bzw. die Realisierung eines Lithium/Festelektrolyt-Interfaces würde daher eine erhebliche Performancesteigerung erlauben. Simulationen zeigen eine Reduktion des Innenwiderstands um weitere 40%. Eine Diskussion der damit verbundenen Herausforderungen, sowie möglicher Lösungsansätze findet sich daher in Kapitel 6.1.2.3.

Um schließlich auch die praktische Bedeutung solcher Simulationen nachzuweisen, wurde eine poröse LLTO-Schicht auf ein entsprechendes LLTO-Pellet gesintert (Kapitel 6.2). Gemäß der Auswertung des angefertigten FIB-Schnitts, liegen die dabei erhaltenen Mikrostrukturparameter in der Größenordnung der errechneten Zielparame-ter des wässrigen Interfaces. Mit Hilfe eines ausgewählten wässrigen Elektrolyts ($1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiCl}$) konnte daran auch die zu erwartende Reduktion des Grenzflächenwiderstands um etwa Faktor 5 gegenüber dem eines normalen Pellets (ohne poröse Struktur) nachgewiesen werden. Dies wurde als Bestätigung der aufgestellten Designrichtlinien interpretiert.

Nachdem in dieser Arbeit grundlegend gezeigt wurde, dass die abgeschätzte Optimierung auch in der Praxis messbar ist, wird es in Zukunft von großer Bedeutung sein, reproduzierbare Syntheseschritte zu definieren, die eine entsprechende Zellfertigung gemäß den Vorgaben ermöglichen. Die dafür aufgestellten Zielparame-ter sämtlicher Grenzflächen können dazu der Tabelle 6.4 (Seite 124) entnommen werden.

Als abschließendes Fazit dieser Arbeit bleibt festzuhalten, dass eine deutliche Reduktion des Innenwiderstands und somit die Steigerung der Leistungsfähigkeit allein auf der Basis von geometrischer und mikrostruktureller Anpassung erfolgen kann. Daraus ergibt sich, dass es von erheblich größerer Bedeutung ist, die Zyklrierbarkeit, sowie die Langzeitstabilität der Grenzflächen von Lithium-Luft Batterien weiterzuentwickeln, als weitere Optimierungsschritte an

Leitfähigkeiten und Grenzflächenwiderständen zu vollziehen. Grund hierfür ist, dass durch besagte Mikrostrukturierung auch gegenwärtig erreichbare Parameter genügen um weitgehend konkurrenzfähig zu „state-of-the-art“-Lithium-Ionen Batterien zu sein, Degradation kann hingegen dadurch nicht behoben werden.

Ob sich Lithium-Luft Batterien daher in der Praxis durchsetzen werden können, hängt vor allem davon ab, ob man die Alterungs- und Degradationserscheinungen in den Griff bekommt. Dass eine erhebliche Steigerung der spezifischen Energie (selbst bei konservativer Schätzung zumindest Faktor 2) auch in der praktischen Umsetzung (inklusive Gehäuse, Tank, Pumpvorrichtung...) möglich sein sollte, konnte in dieser Arbeit simulativ gezeigt werden (Kapitel 6.3.6). Das Potential zum Einsatz als Hochenergiezelle, die für spezifische Leistungsanwendungen gegebenenfalls durch eine Lithium-Ionen Batterie ergänzt wird, ist somit definitiv vorhanden.

Eine Realisierung der aufgestellten Designrichtlinien ist hierfür jedoch von grundlegender Bedeutung und damit ein wichtiger Schritt in Richtung Energiedichtensteigerung bei gleichbleibender Performance.

8. Anhang

A. In dieser Arbeit verwendete kommerziell erhältliche Zellen

Tabelle A.1: Sony-Zelle

Hersteller	Sony
Zelltyp	SE US18650FT
Gehäuse	18650
Elektroden	C ₆ /LiFePO ₄
Nennkapazität	1,1 Ah
Ladeschlussspannung	3,6 V
Entladeschlussspannung	2,0 V

Tabelle A.2: Kokam-Zelle

Hersteller	Kokam
Zelltyp	SLPB 353452
Gehäuse	Pouch-Zelle
Elektroden	C ₆ /NCA-LCO
Nennkapazität	560 mAh
Ladeschlussspannung	4,2 V
Entladeschlussspannung	2,7 V

B. In dieser Arbeit gezeigte Zellen

Zellname	Elektrolyt	Elektroden	Zellgehäuse	Messung
AJ02-0968	kommerziell	C ₆ /LFP	18650	SoCVar
AG02-1990	kommerziell	C ₆ /NCA-LCO	Pouch-Zelle	C-Raten
AU02-2046	1 molL ⁻¹ LiC/LLZT-B	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, Stab
AT02-2088	LLTO	Au/Au	IWE-Zelle	EIS, TVar
AT02-2198	0,57 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2203	0,1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH6)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2205	0,57 molL ⁻¹ Li ⁺ /LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT02-2206	1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH6)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2207	10 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH6)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2214	0,29 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AC02-2224	0,057 molL ⁻¹ LiOH	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2226	0,057 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT02-2237	gesättigt LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT02-2251	2,057 molL ⁻¹ LiOH (pH12,7)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2262	5,057 molL ⁻¹ LiOH (pH12,7)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT02-2265	10,057 molL ⁻¹ LiOH (pH12,7)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT02-2284	1 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AC02-2293	0,57 molL ⁻¹ LiOH	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AC02-2301	gesättigt LiOH	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT02-2418	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AC02-2491	1 molL ⁻¹ LiClO ₄	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-2885	gesättigt LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-2908	0,1 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-2917	1 molL ⁻¹ LiOH/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-3463	1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH12,9)/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar

Zellname	Elektrolyt	Elektroden	Zellgehäuse	Messung
AT-3497	1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH9,5)/ LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-3507	1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH7,5)/ LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-3509	1 molL ⁻¹ Li ⁺ (pH6)/ LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AC-3609	10 molL ⁻¹ LiCl	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AC-3625	1 molL ⁻¹ LiCl	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AC-3642	0,1 molL ⁻¹ LiCl	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-4329	1 molL ⁻¹ LiCl/ LLTO+poröse Schicht	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-4344	1 molL ⁻¹ LiCl/LLTO	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-4401	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO/ 1 molL ⁻¹ LiOH	Li/Pt	Interface-Zelle	EIS
AC-4578	2 molL ⁻¹ LiOH	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AC-4580	5 molL ⁻¹ LiCl	Pt/Pt	Interface-Zelle	EIS
AT-4644	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ / LLTO(n.a.)	Li/Li	Interface-Zelle	EIS
AT-4645	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO	Li/Li	Interface-Zelle	EIS
AT-4876	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO	Li/Li	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-4911	0,5 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO	Li/Li	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-4912	0,1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO	Li/Li	Interface-Zelle	EIS, TVar
AT-4977	1 molL ⁻¹ LiClO ₄ /LLTO/ 1 molL ⁻¹ LiOH	Li/Pt	Interface-Zelle	EIS, TVar
Mie-C2P1	LLZO(Mie)	Au/Au	Ufo-Zelle	EIS, TVar
Mie-C2P3	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, Auslagerung
Mie-C2P4	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, Stab
Mie-C3P1	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, Stab
Mie-C3P2	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, Stab
Mie-C4P1	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, TVar
Mie-C4P2	LLZO(Mie)	Li/Li	Pouch-Zelle	EIS, Stab

C. In dieser Arbeit gezeigte Proben

Probennummer	Methode	Kommentar
LLZT-B B7N33	REM, Lasermikroskop	Bruch, Oberfläche, Auslagerung 1 molL^{-1} LiOH
LLZT-B B7N34	Lasermikroskop	initial nach abschleifen, Auslagerung Wasser
LLZT-B B7N38	Lasermikroskop	Auslagerung Luft
LLZT-B B7N39	Lasermikroskop	Auslagerung 1 molL^{-1} LiCl
LLZO Mie C2P5	XRD	Nachweis kubisches LLZO
LLZO Mie C3P4	REM	Bruch, Oberfläche
LLTO B3N14	REM, Lasermikroskop	Bruch, initial, ges. LiOH, ges. LiCl
LLTO B3N17	Lasermikroskop	Auslagerung Luft
LLTO B5N40P1	Lasermikroskop	mit poröser LLTO-Schicht
LLTO B5N47P2	REM/FIB	mit poröser LLTO-Schicht
LLTO B5N48	REM	Oberfläche

D. Betreute studentische Arbeiten

- Mirko Wörn, *Ursachen von irreversiblen Kapazitätsverlust in Lithium-Ionen Batterien*, (Betreuung zusammen mit M. Weiss), Masterarbeit 2014.
- Daniel Bast, *Untersuchung der Stabilität und Reproduzierbarkeit von Referenz-Elektroden für Lithium-Ionen Experimentalzellen*, (Betreuung zusammen mit M. Weiss), Bachelorarbeit 2014.
- Philipp Braun, *Untersuchung von Grenzflächenreaktionen in der Lithium-Luft-Zelle*, Masterarbeit 2014.
- Alena Larissa Weber, *Entwurf eines Ladeverfahrens für Lithium-Ionen Batterien im Tieftemperaturbereich*, (Betreuung zusammen mit M. Weiss), Bachelorarbeit 2014.
- Jennifer Wenninger, *Stabilität von Referenzelektroden im wässrigen Elektrolyten einer Hybrid Lithium-Luft-Zelle*, Bachelorarbeit 2014.
- Christoph Eberle, *Leitfähigkeitsmessung von Festelektrolyten für Hybrid Lithium-Luft Batterien*, Bachelorarbeit 2014.

E. Veröffentlichungen

- C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée: In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells, *J. of Power Sources*, **279** (2015), 428-438.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, LLTO) solid electrolyte, *J. of Power Sources*, **307** (2016), 578-586.
- P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée: Separation of the Bulk and Grain Boundary Contributions to the Total Conductivity of Solid Lithium-ion Conducting Electrolytes, *J Electroceram* (2017).
doi:10.1007/s10832-016-0061-y.
- M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge, *Electrochimica Acta*, **243** (2017), 250-259.
- P. Braun, C. Uhlmann, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: Assessment of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *in preparation*.

F. Tagungsbeiträge

- C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, A. Weber, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *In situ detection of lithium metal plating on graphite via reference electrodes and optical test-cells*, 223rd Meeting of The Electrochemical Society (Toronto, Canada), 12.05. - 17.05.2013.
- C. Uhlmann, J. Illig, T. Chrobak, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *KIT research on high energy density systems*, Workshop on Materials and Components to Meet High Energy Density, German Science Days (Kyoto, Japan), 25.10. - 26.10.2013.
- C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *Lithium plating onto Graphite, analyzed by reference electrodes and optical test-cells*, Gordon Research Seminar on Batteries (GRS) (Ventura, California), 08.03. - 09.03.2014.
- C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *Lithium plating onto Graphite, analyzed by reference electrodes and optical test-cells*, Gordon Research Conference on Batteries (GRC) (Ventura, California), 09.03. - 14.03.2014.
- P. Braun, C. Uhlmann, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Analysis of the liquid/solid interface in a mixed aprotic/aqueous lithium-air battery*, 14th Ulm Electrochemical Talks (UECT) (Ulm, Germany), 24.06. - 26.06.2014.

- C. Uhlmann, M. Ender, J. Illig, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *Analyzing Lithium plating onto Graphite by reference electrodes and optical test-cells*, 14th Ulm Electrochemical Talks (UECT) (Ulm, Germany), 24.06. - 26.06.2014.
- M. Weiss, C. Uhlmann, M. Wörn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Li-metal plating studied by voltage relaxation and impedance analysis of a high-energy pouch cell*, 14th Ulm Electrochemical Talks (UECT) (Ulm, Germany), 24.06. - 26.06.2014.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Characterizing the liquid/solid interface of a mixed aprotic/aqueous lithium-air battery*, Bunsen-Kolloquium (Solid-State Batteries from Fundamental to Application) (Frankfurt, Germany), 27.11. - 28.11.2014.
- C. Uhlmann, M. Ender, J. Illig, R. Schuster, E. Ivers-Tiffée, *In situ detection of Lithium plating on Graphite by pulse-relaxation and optical microscopy*, EST 2015 (Energy Science Technology) (Karlsruhe, Germany), 20.05. - 22.05.2015.
- C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, E. Ivers-Tiffée, *Analysis of the aqueous/solid interface in a mixed aprotic/aqueous lithium-air battery*, 227th Meeting of The Electrochemical Society (Chicago, Illinois), 24.05. - 28.05.2015.

Abkürzungen

ASR	Flächenspezifischer Widerstand, <i>area specific resistance</i>
CAD	<i>computer-aided design</i>
CE	Anregungselektrode, <i>counter electrode</i>
CNLS	<i>complex nonlinear least square fit</i>
CPE	Konstantphasenelement, <i>constant phase element</i>
CT	Ladungstransfer, <i>charge transfer</i>
DC	Gleichstrom
DL	Doppelschicht, <i>double layer</i>
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten, <i>distribution of relaxation times</i>
EC	Ethylencarbonat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite Elemente Methode
FFKM	Perfluorkautschuk
FIB	fokussierter Ionenstrahl, <i>focused ion beam</i>
FLW	<i>finite length warburg</i>
FRA	<i>frequency response analyzer</i>
FSW	<i>finite space warburg</i>
FZJ	Forschungszentrum Jülich
IAM-WET	Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
KK	Kramers-Kronig
LFP	Lithiumeisenphosphat (Li_xFePO_4)
LIB	Lithium-Ionen Batterie
LLTO	Lithiumlanthantitanat ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$)
LLZO	Lithiumlanthanzirkonat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)
LTO	Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
Mie	Mie-Universität
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
OCV	Leerlaufspannung, <i>open circuit voltage</i>
PEEK	Polyetheretherketon

RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	<i>solid electrolyte interphase</i>
SoC	Ladezustand, <i>state of charge</i>
SOFC	Festelektrolyt-Brennstoffzelle, <i>solid oxide fuel cell</i>
TLM	Kettenleitermodell, <i>transmission line model</i>
TOHO	Toho Titanium Co. Ltd
WE	Arbeitslektrode, <i>working electrode</i>
XRD	Röntgenbeugung, <i>x-ray diffraction</i>

Symbole

A	Elektrodenfläche/Fläche
C_{spez}	spezifische Kapazität
nC	auf die Kapazität der Zelle normierte Stromrate: sie gibt an, dass bei besagtem Strom innerhalb einer Stunde die n-fache Kapazität der Zelle als Ladung transportiert werden würde
D	Diffusionskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie
E	Elektrodenpotential
F	Faraday-Konstante
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie
I	Strom
L	Diffusionslänge
M	molare Masse
$P_{th,m}$	theoretische spezifische Leistung
$P_{pr,m}$	praktische spezifische Leistung
Q	Ladung
R_g	ideale Gaskonstante
R	Widerstand
T	Temperatur
U	Spannung
U_{OCV}	Spannung unter OCV
U_{sim}	simulierte Zellspannung
V_m	molares Volumen
$W_{th,m}$	theoretische spezifische Energie
$W_{th,V}$	theoretische Energiedichte
$W_{pr,m}$	praktische spezifische Energie
Z	komplexe Impedanz
Z'/Z''	Real-/Imaginärteil der komplexen Impedanz

a_v	spezifische Oberfläche
c	Konzentration
c_0	Gleichgewichtskonzentration
d	Durchmesser
f	Frequenz
f_{char}	charakteristische Frequenz
j	imaginäre Einheit
m_{Zelle}	Zellmasse
t_{Entl}	Entladedauer
z	Zahl der pro Formeleinheit übertragenen Ladungen
α	Bruggeman-Exponent
γ/g	kontinuierliche/diskrete Verteilung der Relaxationszeiten
ε	Volumenanteil (Porosität)
ϕ	Phasenwinkel
$\chi_{e^-/ion}$	differentieller elektronischer/ionischer Widerstand
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_m	Dichte
$\sigma_{e^-/ion}$	spezifische elektronische/ionische Leitfähigkeit
σ_{eff}	effektive Leitfähigkeit
τ	Zeitkonstante
τ_{str}	Tortuosität
ζ	spezifischer Grenzflächenwiderstand
ω	Kreisfrequenz

Literaturverzeichnis

- [Abe04] ABE, Takeshi; OHTSUKA, Masahiro; SAGANE, Fumihiro; IRIYAMA, Yasutoshi und OGUMI, Zempachi: Lithium Ion Transfer at the Interface between Lithium-Ion-Conductive Solid Crystalline Electrolyte and Polymer Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* (2004), Bd. 151(11):S. A1950
- [Abe05] ABE, Takeshi; SAGANE, Fumihiro; OHTSUKA, Masahiro; IRIYAMA, Yasutoshi und OGUMI, Zempachi: Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2005), Bd. 152(11):S. A2151
- [Aga38] AGAR, J. N. und BOWDEN, F. P.: The Kinetics of Electrode Reactions. I and II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1938), Bd. 169(937):S. 206–234
- [Aga92] AGARWAL, Pankaj; ORAZEM, Mark E. und GARCIA-RUBIO, Luis H.: Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy - I. Demonstration of Applicability. *Journal of The Electrochemical Society* (1992), Bd. 139(7):S. 1917–1927
- [Aga95a] AGARWAL, Pankaj; CRISALLE, Oscar D.; ORAZEM, Mark E. und DESLOUIS, Claude: Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy - II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(12):S. 4149
- [Aga95b] AGARWAL, Pankaj; ORAZEM, Mark E. und GARCIA-RUBIO, Luis H.: Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy - III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(12):S. 4159
- [And12] ANDREI, P.; ZHENG, J. P.; HENDRICKSON, M. und PLICHTA, E. J.: Modeling of Li-Air Batteries with Dual Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(6):S. 770–780
- [Arm08] ARMAND, M. und TARASCON, J.-M.: Building better batteries. *Nature* (2008), Bd. 451(7179):S. 652–657

- [Aur16] AURBACH, Doron; MCCLOSKEY, Bryan D.; NAZAR, Linda F. und BRUCE, Peter G.: Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries. *Nature Energy* (2016), Bd. 1(9):S. 16128
- [Awa09] AWAKA, Junji; KIJIMA, Norihito; HAYAKAWA, Hiroshi und AKIMOTO, Junji: Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* (2009), Bd. 182(8):S. 2046–2052
- [Bar99] BARSOUKOV, Evgenij; KIM, Jong Hyun; KIM, Jong Hun; YOON, Chul Oh und LEE, Hosull: Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence. *Solid State Ionics* (1999), Bd. 116(3-4):S. 249–261
- [Bar05] BARSOUKOV, Evgenij und MACDONALD, J. Ross: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2. Aufl. (2005)
- [Bar07] BARTHEL, Josef und GORES, H. J.: Liquid Nonaqueous Electrolytes. *Handbook of Battery Materials* (2007):S. 457–497
- [Bas14] BAST, Daniel: *Stabilität und Reproduzierbarkeit von Referenzelektroden für Lithium-Ionen-Zellen*, Bachelor thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [Bau69] BAUERLE, J.E.: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1969), Bd. 30:S. 2657
- [Bhu98] BHUVANESH, N.S.P.; BOHNKE, O.; DUROY, H.; CROSNIER-LOPEZ, M.P.; EMERY, J. und FOURQUET, J.L.: Topotactic H^+/Li^+ Ion Exchange on $\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$: new metastable perovskite phases $\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x(\text{OH})_{3x}}$ and $\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$ obtained by further dehydration. *Materials Research Bulletin* (1998), Bd. 33(11):S. 1681–1691
- [Bin10] BING, Yonghong; LIU, Hansan; ZHANG, Lei; GHOSH, Dave und ZHANG, JiuJun: Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews* (2010), Bd. 39(6):S. 2184–2202
- [Bir97] BIRKE, P.; SCHARNER, S.; HUGGINS, Robert A. und WEPPNER, Werner: Electrolytic Stability Limit and Rapid Lithium Insertion in the Fast-Ion-Conducting $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ Perovskite-Type Compound. *Journal of The Electrochemical Society* (1997), Bd. 144(6):S. 167
- [Bis99] BISQUERT, Juan; GARCIA-BELMONTE, Germa; FABREGAT-SANTIAGO, Francisco und COMPTE, Albert: Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications* (1999), Bd. 1:S. 429–435
- [Boh03a] BOHNKE, C.; DUROY, H. und FOURQUET, J.: pH sensors with lithium lanthanum titanate sensitive material : applications in food industry. *Sensors and Actuators B: Chemical* (2003), Bd. 89(3):S. 240–247

- [Boh03b] BOHNKE, C. und FOURQUET, J.: Impedance spectroscopy on pH-sensors with lithium lanthanum titanate sensitive material. *Electrochimica Acta* (2003), Bd. 48:S. 1869–1878
- [Boh14] BOHNKE, O.; LORANT, S.; ROFFAT, M. und BERGER, P.: Fast H⁺/Li⁺ ion exchange in Li_{0.30}La_{0.57}TiO₃ nanopowder and films in water and in ambient air. *Solid State Ionics* (2014), Bd. 262:S. 563–567
- [Bou94] BOUKAMP, Bernard A. und ROSS MACDONALD, J.: Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions. *Solid State Ionics* (1994), Bd. 74(1-2):S. 85–101
- [Bou95] BOUKAMP, Bernard A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(6):S. 1885
- [Bou96] BOUDREAU, Bernard P.: The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1996), Bd. 60(16):S. 3139–3142
- [Bou04] BOUKAMP, Bernard A.: Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances. *Solid State Ionics* (2004), Bd. 169(1-4 SPEC. ISS.):S. 65–73
- [Bou09] BOULANT, Anthony; MAURY, Pierre; EMERY, Joël; BUZARE, Jean-Yves und BOHNKE, Odile: Efficient Ion Exchange of H⁺ for Li⁺ in (Li_{0.30}La_{0.57}Vac_{0.13})TiO₃ Perovskite in Water: Protons As a Probe for Li Location. *Chemistry of Materials* (2009), Bd. 21(11):S. 2209–2217
- [Bra14] BRAUN, Philipp: *Untersuchung von Grenzflächenreaktionen in der Lithium-Luft-Zelle*, Master thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [Bra17] BRAUN, Philipp; UHLMANN, Christian; WEBER, André; STÖRMER, Heike; GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Separation of bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes. *J Electroceram* (2017)
- [Bru35] BRUGGEMAN, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen 1. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* (1935), Bd. 24(5):S. 636–664
- [Bru84] BRUG, G. J.; VAN DEN EDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M. und SLUYTERS, J. H.: The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1984), Bd. 176:S. 275–295
- [Bru11] BRUCE, Peter G.; FREUNBERGER, Stefan A.; HARDWICK, Laurence J. und TARASCÓN, Jean-Marie: Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials* (2011), Bd. 11(02):S. 172–172

- [Che03] CHEN, Guoying; WARAKSA, Chad C.; CHO, Hungoo; MACDONALD, Digby D. und MALLOUK, Thomas E.: EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles I. Impedance of Oxide Catalyst Supports. *Journal of The Electrochemical Society* (2003), Bd. 150(9):S. E423
- [Che13] CHEN, Kai; HUANG, Mian; SHEN, Yang; LIN, Yuanhua und NAN, C.W.: Improving ionic conductivity of $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ceramics by introducing $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ sol into the precursor powder. *Solid State Ionics* (2013), Bd. 235(3):S. 8–13
- [Che15a] CHENG, Lei: *Interface Engineering of Garnet Solid Electrolytes*, Phd thesis, UC Berkeley (2015)
- [Che15b] CHENG, Ma; RANGASAMY, Ezhiylmurugan; LIANG, Chengdu; SAKAMOTO, Jeffrey; MORE, Karren L. und CHI, Miaofang: Excellent stability of a lithium-ion-conducting solid electrolyte upon reversible Li^+/H^+ exchange in aqueous solutions. *Angewandte Chemie - International Edition* (2015), Bd. 54(1):S. 129–133
- [Chr12] CHRISTENSEN, Jake; ALBERTUS, Paul; SANCHEZ-CARRERA, Roel S.; LOHMANN, Timm; KOZINSKY, Boris; LIEDTKE, Ralf; AHMED, Jasim und KOJIC, Aleksandar: A Critical Review of Li-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(2):S. R1
- [Cos17] COSTARD, Janina; ENDER, Moses; WEISS, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Three-electrode Setups for Lithium-Ion Batteries - Part II: Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and their Implications for half-cell Impedance Spectra. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(2):S. A80–A87
- [Dah11] DAHBI, Mouad; GHAMOUSS, Fouad; TRAN-VAN, Francois; LEMORDANT, Daniel und ANOUTI, Mérim: Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF_6 electrolytes for electrochemical storage. *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(22):S. 9743–9750
- [De 59] DE LA RUE, Robert E. und TOBIAS, Charles W.: On the Conductivity of Dispersions. *Journal of The Electrochemical Society* (1959), Bd. 106(9):S. 827–832
- [Doy93] DOYLE, Marc; FULLER, Thomas F. und NEWMAN, John: Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1993), Bd. 140(6):S. 1526–1533
- [Doy00] DOYLE, Marc; MEYERS, Jeremy P. und NEWMAN, John: Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2000), Bd. 147(1):S. 99–110
- [Doy03] DOYLE, Marc und FUENTES, Yuris: Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs. *Journal of The Electrochemical Society* (2003), Bd. 150(6):S. A706–A713

- [Doy14] DOYLE, Richard L. und LYONS, Michael E. G.: The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2014), Bd. 18:S. 3271–3286
- [Ebn15] EBNER, Martin und WOOD, Vanessa: Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2015), Bd. 162(2):S. 3064–3070
- [Eck12] ECKER, Madeleine; GERSCHLER, Jochen B.; VOGEL, Jan; KÄBITZ, Stefan; HUST, Friedrich; DECHENT, Philipp und SAUER, Dirk Uwe: Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 215:S. 248–257
- [EHE16] EHEIM GMBH: Streamon (2016), URL https://www.eheim.com/de/{}_DE/produkte/technik/stroemungspumpen/streamon
- [End11] ENDER, Moses; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations. *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Bd. 159(2):S. A128–A136
- [End14] ENDER, Moses: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [End15] ENDER, Moses: An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 282:S. 572–580
- [End17] ENDER, Moses; ILLIG, Jörg und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Three-electrode Setups for Lithium-Ion Batteries - Part I: FEM Simulation of Different Reference Electrode Designs and their Implications for half-cell Impedance Spectra. *Journal of The Electrochemical Society* (2017), Bd. 164(2):S. A71–A79
- [ERI16] ERIKS: Nitril / NBR (2016), URL <http://o-ring.info/de/materialien/nitrile--nbr/>
- [Eul60] EULER, J. und NONNENMACHER, W.: Stromverteilung in porösen Elektroden. *Electrochimica Acta* (1960), Bd. 2(4):S. 268
- [Far15] FARMANN, Alexander; WAAG, Wladislaw; MARONGIU, Andrea und SAUER, Dirk Uwe: Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 281:S. 114–130
- [Fle97] FLEIG, J. und MAIER, J.: Rough electrodes in solid and liquid electrochemistry: impact of morphology on the impedance. *Solid State Ionics* (1997), Bd. 94(1-4):S. 199–207

- [Fle98] FLEIG, J. und MAIER, J.: A Finite Element Study on the Grain Boundary Impedance of Different Microstructures. *Journal of The Electrochemical Society* (1998), Bd. 145(6):S. 2081–2089
- [Fre11] FREUNBERGER, Stefan A.; CHEN, Yuhui; PENG, Zhangquan; GRIFFIN, John M.; HARDWICK, Laurence J.; BARDÉ, Fanny; NOVÁK, Petr und BRUCE, Peter G.: Reactions in the rechargeable lithium-O₂ battery with alkyl carbonate electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* (2011), Bd. 133(20):S. 8040–8047
- [Ful94a] FULLER, Thomas F.; DOYLE, Marc und NEWMAN, John: Relaxation Phenomena in Lithium Ion Insertion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (1994), Bd. 141(4):S. 982–990
- [Ful94b] FULLER, Thomas F.; DOYLE, Marc und NEWMAN, John: Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* (1994), Bd. 141(1):S. 1–10
- [Gas05] GASTEIGER, Hubert A.; KOCHA, Shyam S.; SOMPALLI, Bhaskar und WAGNER, Frederick T.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* (2005), Bd. 56:S. 9–35
- [Gie90] GIERSZEWSKI, P. J.; FINN, P. A. und KIRK, D. W.: Properties of LiOH and LiNO₃ Aqueous-Solutions. *Fusion Engineering and Design* (1990), Bd. 13(1):S. 59–71
- [Gir10] GIRISHKUMAR, G.; MCCLOSKEY, B.; LUNTZ, A. C.; SWANSON, S. und WILCKE, W.: Lithium-air battery: Promise and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2010), Bd. 1(14):S. 2193–2203
- [Grü14] GRÜBL, D.; DANNER, T.; SCHULZ, V. P.; LATZ, A. und BESSLER, W. G.: Multi-Methodology Modeling and Design of Lithium-Air Cells With Aqueous Electrolyte. *ECS Transactions* (2014), Bd. 62(1):S. 137–149
- [Grü15] GRÜBL, Daniel und BESSLER, Wolfgang G.: Cell design concepts for aqueous lithium-oxygen batteries: A model-based assessment. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 297:S. 481–491
- [Han09] HANNIG, Florian; SMOLINKA, Tom; BRETSCHNEIDER, Peter; NICOLAI, Steffen; KRÜGER, Sven; MEISSNER, Frank und VOIGT, Marco: Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie – Ableitung von Anforderungen an und Auswirkungen auf die Investitionsgüterindustrie. *BMW-Auftragsstudie* (2009):S. 119
- [Hay10] HAYNES, W. M. (Editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 91. Aufl. (2010)

- [Hir13] HIROSE, Kei: *Untersuchung des Einflusses der hydrophoben Schicht auf die Funktion bifunktionaler Sauerstoffelektroden für die Lithium-Luft-Batterie*, Diploma thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2013)
- [Hor13] HORSTMANN, Birger; DANNER, Timo und BESSLER, Wolfgang G.: Precipitation in aqueous lithium-oxygen batteries: a model-based analysis. *Energy & Environmental Science* (2013), Bd. 6:S. 1299–1314
- [Hug09] HUGGINS, Robert A.: *Advanced Batteries - Materials Science Aspects*, Springer Science+Business Media, New York (2009)
- [III10] ILLIG, J.; CHROBAK, T.; ENDER, M.; SCHMIDT, J.P.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: Studies on LiFePO₄ as cathode material in Li-ion batteries. *ECS Transactions* (2010), Bd. 28(30):S. 3–17
- [III12] ILLIG, J.; ENDER, M.; CHROBAK, T.; SCHMIDT, J. P.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFEE, E.: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling. *Journal of The Electrochemical Society* (2012), Bd. 159(7):S. A952–A960
- [III14] ILLIG, Jörg Nils: *Physically based Impedance Modelling of Lithium-ion Cells*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [III15] ILLIG, J.; ENDER, M.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 282:S. 335–347
- [Ima08] IMANISHI, Nobuyuki; HASEGAWA, Satoshi; ZHANG, Tao; HIRANO, Atushi; TAKEDA, Yasuo und YAMAMOTO, Osamu: Lithium anode for lithium-air secondary batteries. *Journal of Power Sources* (2008), Bd. 185(2):S. 1392–1397
- [Ima12] IMANISHI, Nobuyuki; TAKEDA, Yasuo und YAMAMOTO, Osamu: Aqueous Lithium-Air Rechargeable Batteries. *Electrochemistry* (2012), Bd. 80(10):S. 706–715
- [Ima14] IMANISHI, Nobuyuki; LUNTZ, Alan C. und BRUCE, Peter: *The Lithium Air Battery : Fundamentals*, Springer Science+Business Media, New York (2014)
- [Ina93] INAGUMA, Y.; LIQUAN, C.; ITOH, M. und NAKAMURA, T.: High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Communications* (1993), Bd. 86(10):S. 689–693
- [Ina13] INAGUMA, Yoshiyuki und NAKASHIMA, Mamoru: A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 228:S. 250–255
- [Ish13] ISHIGURO, K.; NAKATA, Y.; MATSUI, M.; UECHI, I.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. und IMANISHI, N.: Stability of Nb-Doped Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂ with Lithium Metal. *Journal of The Electrochemical Society* (2013), Bd. 160(10):S. A1690–A1693

- [Ish14] ISHIGURO, K.; NEMORI, H.; SUNAHIRO, S.; NAKATA, Y.; SUDO, R.; MATSUI, M.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. und IMANISHI, N.: Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for Water-Stable Lithium Electrode of Lithium-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* (2014), Bd. 161(5):S. A668–A674
- [IT12] IVERS-TIFFÉE, E.: Batterien und Brennstoffzellen WS 12-13. *University Lecture* (2012)
- [Jac95] JACOBSEN, Torben und WEST, Keld: Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta* (1995), Bd. 40(2):S. 255–262
- [Jin13] JIN, Ying und MCGINN, Paul J.: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte stability in air and fabrication of a $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_0.1\text{V}_2\text{O}_5$ solid-state battery. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 239:S. 326–331
- [Joo15] JOOS, Jochen: *Microstructural Characterization, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2015)
- [Jos06] JOSSEN, Andreas und WEYDANZ, Wolfgang: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Reichardt Verlag, München, 1. Aufl. (2006)
- [Jos13] JOSSEN, Andreas und WEYDANZ, Wolfgang: *Basiskurs Batterien* (2013)
- [Kam11] KAMAYA, Noriaki; HOMMA, Kenji; YAMAKAWA, Yuichiro; HIRAYAMA, Masaaki; KANNO, Ryoji; YONEMURA, Masao; KAMIYAMA, Takashi; KATO, Yuki; HAMA, Shigenori; KAWAMOTO, Koji und MITSUI, Akio: A lithium superionic conductor. *Nature materials* (2011), Bd. 10(9):S. 682–6
- [Kie02] KIENCKE, Uwe und JEAKEL, Holger: *Signale und Systeme*, Oldenbourg Verlag (2002)
- [Klo12] KLOTZ, Dino: *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2012)
- [Kna09] KNAUTH, Philippe: Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* (2009), Bd. 180(14-16):S. 911–916
- [Kor13] KORTHAUER, Reiner: *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*, Springer-Verlag, Heidelberg (2013)
- [Kow07] KOWALCZK, Ian; READ, Jeffery und SALOMON, Mark: Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities. *Pure and Applied Chemistry* (2007), Bd. 79(5):S. 851–860
- [Kum10] KUMAR, Binod; KUMAR, Jitendra; LEESE, Robert; FELLNER, Joseph P.; RODRIGUES, Stanley J. und ABRAHAM, K. M.: A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. *Journal of The Electrochemical Society* (2010), Bd. 157(1):S. A50

- [Kum11] KUMAZAKI, Shota; IRIYAMA, Yasutoshi; KIM, Ki Hyun; MURUGAN, Ramaswamy; TANABE, Kinuka; YAMAMOTO, Kazuo; HIRAYAMA, Tsukasa und OGUMI, Zempachi: High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si. *Electrochemistry Communications* (2011), Bd. 13(5):S. 509–512
- [Lar13] LARRAZ, G.; ORERA, A. und SANJUÁN, M. L.: Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration. *Journal of Materials Chemistry A* (2013), Bd. 1(37):S. 11419
- [Li12a] LI, Yutao; HAN, Jian Tao; WANG, Chang An; VOGEL, Sven C.; XIE, Hui; XU, Maowen und GOODENOUGH, John B.: Ionic distribution and conductivity in lithium garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* (2012), Bd. 209:S. 278–281
- [Li12b] LI, Yutao; HAN, Jian-Tao; WANG, Chang-An; XIE, Hui und GOODENOUGH, John B.: Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework. *Journal of Materials Chemistry* (2012), Bd. 22:S. 15357
- [Li13] LI, Fujun; KITAURA, Hirokazu und ZHOU, Haoshen: The pursuit of rechargeable solid-state Li–air batteries. *Energy & Environmental Science* (2013), Bd. 6:S. 2302
- [Li14] LI, Longjun und MANTHIRAM, Arumugam: Decoupled bifunctional air electrodes for high-performance hybrid lithium-air batteries. *Nano Energy* (2014), Bd. 9:S. 94–100
- [Lic34] LICHTENECKER, Karl: Über Elektrische Leitfähigkeit und andere Körpereigenschaften desselben Typus bei binären Aggregaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* (1934), Bd. 40(1):S. 11–14
- [Log12] LOGÉAT, Alan; KÖHLER, Thomas; EISELE, Ulrich; STIASZNY, Barbara; HARZER, Andreas; TOVAR, Michael; SENYSHYN, Anatoliy; EHRENBERG, Helmut und KOZINSKY, Boris: From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_2-x\text{O}_{12}$ ($x=0-2$). *Solid State Ionics* (2012), Bd. 206:S. 33–38
- [Lvo12] LVOVICH, Vadim F.: *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley & Sons, Inc. (2012)
- [Ma15] MA, Cheng; RANGASAMY, Ezhiylmurugan; LIANG, Chengdu; SAKAMOTO, Jeffrey; MORE, Karren L und CHI, Miaofang: Excellent Stability of a Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte upon Reversible Li^+/H^+ Exchange in Aqueous Solutions. *Angewandte Chemie* (2015), Bd. 127(1):S. 131–135
- [Mac84] MACDONALD, J. Ross: Note on the Parameterization of the Constant-Phase Admittance Element. *Solid State Ionics* (1984), Bd. 13:S. 147–149
- [Mac87] MACDONALD, J. Ross: *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1987)

- [Mai04] MAI, Andreas: *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*, Phd thesis, Jülich Research Center (2004)
- [Man15a] MANKA, Daniel und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Electro-optical measurements of lithium intercalation/de-intercalation at graphite anode surfaces. *Electrochimica Acta* (2015), Bd. 186:S. 642–653
- [Man15b] MANTHIRAM, Arumugam und LI, Longjun: Hybrid and aqueous lithium-air batteries. *Advanced Energy Materials* (2015), Bd. 5(4):S. 1–17
- [Man16] MANKA, Daniel: *Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2016)
- [Mat14] MATSUI, Masaki; SAKAMOTO, Kimie; TAKAHASHI, Keita; HIRANO, Atsushi; TAKE-DA, Yasuo; YAMAMOTO, Osamu und IMANISHI, Nobuyuki: Phase transformation of the garnet structured lithium ion conductor: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* (2014), Bd. 262:S. 155–159
- [Meh15] MEHTA, M.; BEVARA, V. und ANDREI, P.: Maximum theoretical power density of lithium-air batteries with mixed electrolyte. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 286:S. 299–308
- [Mur07] MURUGAN, Ramaswamy; THANGADURAI, Venkataraman und WEPPNER, Werner: Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2007), Bd. 46(41):S. 7778–81
- [Nem15] NEMORI, H; MATSUDA, Y; MITSUOKA, S; MATSUI, M; YAMAMOTO, O; TAKEDA, Y und IMANISHI, N: Stability of garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_2\text{-yByO}_{12}$ (A=Nb or Ta, B=Sc or Zr). *Solid State Ionics* (2015), Bd. 282:S. 7–12
- [Neu09] NEUPERT, Ulrik; EUTING, Thomas; KRETSCHMER, Thomas; NOTTHOFF, Claudia; RUHLIG, Klaus und WEIMERT, Birgit: *Energiespeicher*, Fraunhofer IRB Verlag, Euskirchen (2009)
- [New75] NEWMAN, John und TIEDEMANN, William: Porous-electrode theory with battery applications. *American Institute of Chemical Engineers Journal* (1975), Bd. 21(1):S. 25–41
- [New04] NEWMAN, John und THOMAS-ALYEA, Karen E.: *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, third Aufl. (2004)
- [Nou84] NOULTY, Robert A. und LEAIST, Derek G.: Activity Coefficients and Diffusion Coefficients of Dilute Aqueous Solutions of Lithium, Sodium, and Potassium Hydroxides. *Journal of Solution Chemistry* (1984), Bd. 13(11):S. 767–778
- [Nov71] NOVAK, G. A. und GIBBS, G. V.: The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. *The American Mineralogist* (1971), Bd. 56

- [Now10] NOWICKA, Anna Maria; HASSE, Ulrich; SIEVERS, Gustav; DONTEN, Mikolaj; STOJEK, Zbigniew; FLETCHER, Stephen und SCHOLZ, Fritz: Selective Knockout of Gold Active Sites. *Angewandte Chemie - International Edition* (2010), Bd. 49(17):S. 3006–3009
- [Oht11] OHTA, Shingo; KOBAYASHI, Tetsuro und ASAOKA, Takahiko: High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-X}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-X}\text{Nb}_X)\text{O}_{12}$ ($X = 0-2$). *Journal of Power Sources* (2011), Bd. 196(6):S. 3342–3345
- [Ora08] ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, B.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley VHC (2008)
- [Ott13] OTTAKAM THOTIYL, Muhammed M.; FREUNBERGER, Stefan A.; PENG, Zhangquan; CHEN, Yuhui; LIU, Zheng und BRUCE, Peter G.: A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. *Nature materials* (2013), Bd. 12(September):S. 1050–6
- [Pet09] PETERS, Christoph; WEBER, André; BUTZ, Benjamin; GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen: Grain-size effects in YSZ thin-film electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society* (2009), Bd. 92(9):S. 2017–2024
- [Pra13] PRASAD, Githin K. und RAHN, Christopher D.: Model based identification of aging parameters in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* (2013), Bd. 232:S. 79–85
- [Ran47] RANDES, J. E. B.: Kinetics of Rapid Electrode Reactions. *Discussions of the Faraday Society* (1947), Bd. 1:S. 11–19
- [Ray92] RAYLEIGH, Lord: LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *Philosophical Magazine Series 5* (1892), Bd. 34(211):S. 481–502
- [Rof09] ROFFAT, Mickaël; NOËL, Olivier; SOPPERA, Olivier und BOHNKE, Odile: Investigation of the perovskite ceramic $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ by Pulsed Force Mode AFM for pH sensor application. *Sensors and Actuators, B: Chemical* (2009), Bd. 138(1):S. 193–200
- [Sak95] SAKAI, T.; IWAKI, T.; YE, Z. und NOREUS, D.: Air-Metal Hydride Battery Construction and Evaluation. *Journal of The Electrochemical Society* (1995), Bd. 142(12):S. 4040–4050
- [Sal11] SALKUS, T.; KAZAKEVICIUS, E.; KEZIONIS, A.; ORLIUKAS, A. F.; BADOT, J. C. und BOHNKE, O.: Determination of the non-Arrhenius behaviour of the bulk conductivity of fast ionic conductors LLTO at high temperature. *Solid State Ionics* (2011), Bd. 188(1):S. 69–72
- [Sch07] SCHWEIDLER, Egon Ritter V.: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* (1907), Bd. 329(14):S. 711–770

- [Sch02] SCHICHLEIN, H.; MÜLLER, A. C.; VOIGTS, M.; KRÜGEL, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* (2002), Bd. 32(8):S. 875–882
- [Sch03] SCHICHLEIN, Helge: *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Phd thesis, Universität Karlsruhe (2003)
- [Sch13] SCHMIDT, J. P.: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2013)
- [Sch14a] SCHMALSTIEG, Johannes; KÄBITZ, Stefan; ECKER, Madeleine und SAUER, Dirk Uwe: A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 257:S. 325–334
- [Sch14b] SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D. und IVERS-TIFFÉE, E.: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta* (2014), Bd. 131:S. 20–27
- [Sch14c] SCHÖNLEBER, Michael: Linearer Kramers-Kronig Test (Lin-KK-Tool) (2014), URL <https://www.iam.kit.edu/wet/english/Lin-KK.php>
- [Sch15] SCHÖNLEBER, M. und IVERS-TIFFÉE, E.: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications* (2015), Bd. 58:S. 15–19
- [Sch17] SCHÖNLEBER, Michael; UHLMANN, Christian; BRAUN, Philipp; WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen: A consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge. *Electrochimica Acta* (2017), Bd. 243:S. 250–259
- [Sei14] SEINO, Yoshikatsu; OTA, Tsuyoshi; TAKADA, Kazunori; HAYASHI, Akitoshi und TATSUMISAGO, Masahiro: A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science* (2014), Bd. 7(2):S. 627–631
- [Spe00] SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT: Volumenanteil (2000), URL <http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/porositaet/12601>
- [Sto15] STOERZINGER, Kelsey A.; LÜ, Weiming; LI, Changjian; ARIANDO; VENKATESAN, T. und SHAO-HORN, Yang: Highly active epitaxial La(1-x)Sr_xMnO₃ surfaces for the oxygen reduction reaction: Role of charge transfer. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2015), Bd. 6(8):S. 1435–1440

- [Sud14] SUDO, R.; NAKATA, Y.; ISHIGURO, K.; MATSUI, M.; HIRANO, A.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. und IMANISHI, N.: Interface behavior between garnet-type lithium-conducting solid electrolyte and lithium metal. *Solid State Ionics* (2014), Bd. 262:S. 151–154
- [Sun14] SUNAHIRO, S.; MATSUI, M.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. und IMANISHI, N.: Rechargeable aqueous lithium-air batteries with an auxiliary electrode for the oxygen evolution. *Journal of Power Sources* (2014), Bd. 262:S. 338–343
- [Suz16] SUZUKI, Y.; WATANABE, K.; SAKUMA, S. und IMANISHI, N.: Electrochemical performance of an all-solid-state lithium-oxygen battery under humidified oxygen. *Solid State Ionics* (2016), Bd. 289:S. 72–76
- [Tar01] TARASCON, J. M. und ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* (2001), Bd. 414(November):S. 359–367
- [Tha14] THANGADURAI, Venkataraman; NARAYANAN, Sumaletha und PINZARU, Dana: Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* (2014), Bd. 43(13):S. 4714–27
- [Tho09] THORAT, Indrajeet V.; STEPHENSON, David E.; ZACHARIAS, Nathan A.; ZAGHIB, Karim; HARB, John N. und WHEELER, Dean R.: Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials. *Journal of Power Sources* (2009), Bd. 188:S. 592–600
- [Tik95] TIKHONOV, Andrei Nikolaevich: *Numerical methods for the solution of ill-posed problems*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Dordrecht (1995)
- [Tsa16] TSAI, Chih Long; RODDATIS, Vladimir; CHANDRAN, C. Vinod; MA, Qianli; UHLENBRUCK, Sven; BRAM, Martin; HEITJANS, Paul und GUILLON, Olivier: Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. *ACS Applied Materials and Interfaces* (2016), Bd. 8(16):S. 10617–10626
- [Uhl12] UHLMANN, Christian: *Nachweis und Vorhersage von Lithium-Plating in Experimentaltzellen*, Diploma thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2012)
- [Uhl15] UHLMANN, C.; ILLIG, J.; ENDER, M.; SCHUSTER, R. und IVERS-TIFFÉE, E.: In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. *Journal of Power Sources* (2015), Bd. 279:S. 428–438
- [Uhl16] UHLMANN, C.; BRAUN, P.; ILLIG, J.; WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E.: Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate (Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO₃, LLTO) solid electrolyte. *Journal of Power Sources* (2016), Bd. 307:S. 578–586
- [Var16] VARZI, Alberto; RACCICHINI, Rinaldo; PASSERINI, Stefano und SCROSATI, Bruno: Challenges and prospects on the role of solid electrolytes for the revitalization of lithium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A* (2016)

- [Vie03] VIELSTICH, Wolf; LAMM, Arnold und GASTEIGER, Hubert A. (Editoren): *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley, 2. Aufl. (2003)
- [Vij06] VIJAYAKUMAR, Murugesan und BOHNKE, Odile: The current detour effect observed on materials with random microstructure: experimental evidence from $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$ studied by impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society* (2006), Bd. 26(15):S. 3221–3231
- [Vis10] VISCO, S.J. und NIMON, Y.S.: Active metal/aqueous electrochemical cells and systems (2010)
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy: Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. *Annalen der Physik* (1913), Bd. 345(5):S. 817–855
- [Wal12] WALKER, Alan R.: *Invent or Discover: the art of useful science*, alanrwalker books, Edinburgh (2012)
- [Wen14] WENNINGER, Jennifer Samira: *Referenzelektrodenmessungen im wässrigen Milieu einer Hybrid Lithium-Luft-Zelle*, Bachelor thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [Wil70] WILLIAMS, D. D. und MILLER, R. R.: Effect of Water Vapor on the LiOH-CO_2 Reaction. Dynamic Isothermal System. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* (1970), Bd. 9(3):S. 454–457
- [Win04] WINTER, Martin und BRODD, Ralph J.: What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews* (2004), Bd. 104(10):S. 4245–4270
- [Wol08] WOLFENSTINE, J. und ALLEN, J. L.: Reaction of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ with water. *Journal of Materials Science* (2008), Bd. 43(22):S. 7247–7249
- [Wör14] WÖRN, Mirko: *Ursachen von irreversiblen Kapazitätsverlust in Lithium-Ionen Batterien*, Master thesis, Karlsruhe Institute of Technology (2014)
- [Ye15] YE, Luhan; LV, Weiqiang; CUI, Junyi; LIANG, Yachun; WU, Peng und WANG, Xiaoning: Lithium – Air Batteries : Performance Interplays with Instability Factors. *ChemElectroChem* (2015), Bd. 2:S. 312–323
- [Yow16] YOW, Zhen Feng; OH, Yuan Liang; GU, Wenyi; RAO, Rayavarapu Prasada und ADAMS, Stefan: Effect of Li^+/H^+ exchange in water treated Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* (2016), Bd. 292:S. 122–129
- [Zha11] ZHANG, Tao; IMANISHI, Nobuyuki; TAKEDA, Yasuo und YAMAMOTO, Osamu: Aqueous Lithium/Air Rechargeable Batteries. *Chemistry Letters* (2011), Bd. 40(7):S. 668–673
- [Zho10] ZHOU, Haoshen; WANG, Yonggang; LI, Huiqiao und HE, Ping: The development of a new type of rechargeable batteries based on hybrid electrolytes. *ChemSusChem* (2010), Bd. 3(9):S. 1009–1019

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O₃. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave
Applications.** 2007
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären
Brennstoffzellensystemen.** 2007
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius
**Approaches to Passive Operation of a Direct
Methanol Fuel Cell.** 2007
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 14** Stefan F. Wagner
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15** Christoph Peters
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16** Bernd Rüger
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17** Henrik Timmermann
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18** André Leonide
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means
of Impedance Spectroscopy. 2010
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19** Cornelia Endler-Schuck
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20** Annika Utz
The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned
Ni Anodes of SOFCs. 2011
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd
Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen. 2012
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks. 2012
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz
Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques. 2012
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp
Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells. 2013
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt
Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. 2013
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender
Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. 2014
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig
Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells. 2014
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 31

Der zunehmende Bedarf an gesteigerter Energiedichte, um etwa größere Reichweiten bei Elektrofahrzeugen zu erzielen, bringt die gegenwärtig eingesetzten Li-Ionen Batterien an ihre Grenzen. Eine verheißungsvolle Alternative ist die wässrige Li-Luft Batterie, deren theoretische spezifische Energie ($\sim 2200 \text{ Whkg}^{-1}$) etwa den zehnfachen Wert heutiger Li-Ionen Batterien verspricht. Fraglich ist hierbei jedoch: (i) Welche Leistung kann mit diesem System erzielt werden? Und (ii) was für eine spezifische Energie ist dann praktisch erreichbar?

Um dies zu beantworten, wurde in der vorliegenden Arbeit ein physikalisch begründetes Modell aufgestellt, das erstmalig auch die Mikrostruktur von Li-Luft Zellen berücksichtigt. Die hierfür notwendigen Parameter wurden dabei größtenteils in eigenen Messungen bestimmt. Unter anderem wurde dazu ein Messsetup entwickelt, das die Quantifizierung von fest/flüssig Grenzflächenwiderständen ermöglicht. Auf Basis des entwickelten Modells wurden schließlich fertigungstechnisch umsetzbare Designrichtlinien für minimalen Innenwiderstand festgelegt. Anschließend Simulationen zeigten, dass selbst bei konservativen Abschätzungen eine Verdopplung der spezifischen Energie heutiger Li-Ionen Batterien realistisch ist.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0671-3

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0671-3



9 783731 506713 >