

1 Einleitung

Die Arbeit fügt sich ein in den Bereich der Batterieforschung für stationäre Energiespeicheranwendungen (SES). SES können im Rahmen der Energiewende der Zwischenspeicherung von Strom zur effizienten Nutzung der fluktuierenden erneuerbaren Energien unter Aufrechterhaltung der Netzstabilität dienen. Die aktuellen Herausforderungen der Forschung an SES liegen in dem Spannungsfeld der Sicherheit, der Langlebigkeit, der Kosten („€ pro kWh“), der Rohstoffverfügbarkeit und der Umwelt- und Sozialverträglichkeit im gesamten Produkt-Lebenszyklus. Die marktvorherrschenden Speichersysteme basierend auf der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) haben Nachteile insbesondere im Bereich der Sicherheit sowie im Bereich der Umwelt- und Sozialverträglichkeit bei der Rohstoffgewinnung und der Herstellung: Betrachtet man den aktuellen Stand der Technik bei den stationären Batteriespeichern, so dominieren die LIB mit den Kathodenmaterialien Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC), Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) oder Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) auf dem Markt [1–3]. Im Rahmen einer ökologischen, sozialen und ökonomisch-nachhaltigen Batteriezellfertigung in Deutschland ergeben sich damit Konflikte z.B. mit den Kriterien der Deutschen Nachhaltigkeitsstrategie [4]:

- a) Der Schlüsselrohstoff Lithium ist in den 30 von der EU 2020 als kritisch eingestuften Rohstoffen gelistet [5]. Es herrscht eine einseitige Angebotskonzentration der globalen Lithium-Erzeugung mit einem Anteil von jeweils ca. 40 % in China und Chile. Damit ergibt sich ein Preis- und Lieferrisiko für Deutschland, das einen limitierenden Faktor für die Batteriezellfertigung in Deutschland darstellt [6]. Studien bescheinigen außerdem der Lithium-Rohstoffnachfrage und dem - Rohstoffangebot eine zunehmende Abweichung, die in den kommenden Jahren zu einem Rohstoffengpasses führen kann [2, 6]. Aus ökologischer Sicht steht der

Rohstoffabbau von Lithium aufgrund der Problematik der Süßwasserkontamination in der Kritik [7].

- b) NMC- und NCA-basierte Kathoden für die LIB nutzen u.a. Cobalt als Aktivmaterial (AM). Auch hier besteht eine einseitige Angebotskonzentration mit einem Anteil von ca. 60 % des weltweiten Cobalt-Abbaus in der Demokratischen Republik Kongo [8]. Damit besteht für diesen Rohstoff ebenfalls ein Preis- und Lieferrisiko aus Sicht von Deutschland. Cobalt gehört ebenfalls zu den 30 von der EU 2020 als kritisch eingestuften Rohstoffen [5]. Nicht zuletzt aus ökologischer und sozialer Sicht steht Cobalt wegen des hohen Anteils an artisanalem Bergbau in der Kritik [9].

Diesen Nachteilen soll im Rahmen dieser Arbeit mit einem Batteriesystem auf Basis von Zink-Mangandioxid-Batterien (ZMB) mit wässrigen sauren Elektrolyten begegnet werden. Die ZMB-Technologie sticht hervor durch die Einfachheit des Systemaufbaus bei gleichzeitig hoher Sicherheit, ungiftigen Batteriebestandteilen sowie der Möglichkeit eines umwelt- und sozialverträglichen Rohstoffabbaus innerhalb der EU. Durch den Verzicht auf kritische Rohstoffe mit einer einseitigen Angebotskonzentration wie Lithium und Cobalt verringern sich Rohstoffabhängigkeiten aus Sicht von Deutschland, ebenso wie die Abhängigkeiten von umwelt- und sozialkritischem Rohstoffabbau. Beide LIB-Schlüsselrohstoffe werden nur in vernachlässigbar geringen Mengen (Anteil von < 1 % am weltweiten Rohstoffabbau) oder gar nicht in Europa abgebaut [8]. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten ZMB kann außerdem auf bestehende Rohstoffströme [10, 11] und Möglichkeiten des Recyclings [12] zurückgegriffen werden. Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen primären ZMB mit alkalischem Elektrolyten (*Alkali-Mangan-Batterie*) wird bei der sekundären ZMB – bei gleicher AM-Zusammensetzung – ein saurer Elektrolyt eingesetzt.

Zentrale Ziele der Arbeit sind:

- Aufbau eines tiefergehenden Verständnisses der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen der Zink-Manganoxid-Batteriezellchemie mit sauren Elektrolyten,
- Skizzierung eines industriellen Herstellungsprozesses für die Batteriezellen,

- Entwicklung, Realisierung und Charakterisierung eines leistungsfähigen und nach Nachhaltigkeitsgesichtspunkten ausgelegten ZMB-Batteriedesigns für stationäre Speicher,
- Erstellung einer technoökonomischen Bewertung der Technologie.

In Abbildung 1.1 ist die Struktur der Arbeit grafisch dargestellt und verdeutlicht deren Interdisziplinarität: Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus weist einen hohen chemischen Charakter auf, die Untersuchung von Batteriematerialien (z.B. Elektroden, Stromableiter, Elektrolytbestandteile etc.) einen hohen materialwissenschaftlichen Charakter, die Untersuchung von Herstellungsprozessen einen hohen verfahrenstechnischen Charakter und das Ziel der Arbeit, die Herstellung eines Batterieprototypen vereint schlussendlich alle Bereiche und ergänzt diese durch einen ökonomischen Charakter.

Die Grafik wird jeweils zu Beginn der inhaltlichen Kapitel 4 *Evaluation des Elektroden-Herstellungsverfahrens*, 5 *Reaktionsmechanismus & Elektrolyt* und 6 *Herstellung eines Batteriemodul-Prototyps* zur Orientierung gezeigt.

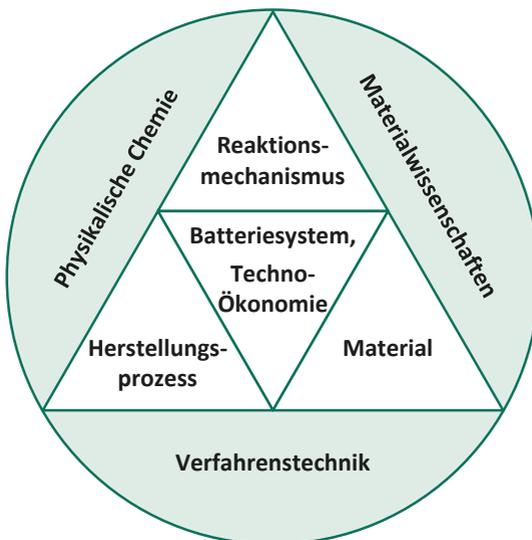


Abbildung 1.1: Grafische Darstellung der Gliederung der Arbeit mit den vier inhaltlichen Arbeitspaketen Reaktionsmechanismus, Prozesstechnik & Materialevaluation und schlussendlich der Fertigung eines Batterieprototypen. Dabei werden Elemente der relevanten Ingenieurwissenschaften der Physikalischen Chemie, der Materialwissenschaften und der Verfahrenstechnik interdisziplinär in Verbindung gebracht.

2 Grundlagen & Methoden

In den folgenden Abschnitten werden wichtige elektrochemische Grundlagen, Begriffe und Methoden erläutert, die zum Verständnis dieser Arbeit relevant sind.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Primäre und sekundäre Batterie

Eine Batterie setzt sich zusammen aus mindestens einer elektrochemischen Einheit, der sogenannten *Zelle*. Nicht wiederaufladbare Batterien werden als *primäre* Batterien, wiederaufladbare Batterien als *sekundäre* Batterien (Akkumulator) bezeichnet [13, 14].

Galvanische Zelle

Eine galvanische Zelle ist die eigenständige Grundeinheit einer Batterie und besteht aus einer positiven und einer negativen Elektrode, die räumlich voneinander getrennt sind. Sie sind durch einen Elektrolyten ionisch und durch einen äußeren Stromkreis elektrisch leitend miteinander verbunden. [13]

Nach [15] werden im Rahmen dieser Arbeit galvanische Zellen mit der folgenden verkürzten Schreibweise beschrieben:

negative Elektrode | Elektrolyt | positive Elektrode.

Positive und negative Elektrode

An der Kathode (griech. *Rückweg, Weg nach unten*, [16]) findet die Reduktion (Elektronenaufnahme), an der Anode (griech. *Aufstieg, Weg nach oben*, [16]) die Oxidation (Elektronenabgabe) statt. Bei einem zeitgleichen Ablauf der beiden Reaktionen spricht man von *Redoxreaktionen*. Im Sprachgebrauch hat sich die Bezeichnung der Elektroden während des Entladevorgangs durchgesetzt: die Anode wird als negative Elektrode (*Minuspol*), die Kathode als positive Elektrode (*Pluspol*) bezeichnet [13, 17].

Elektrische Energie & elektrischer Widerstand

Die elektrische Energie ist definiert als

$$E = Q \cdot U . \quad (2.1)$$

Der elektrische Widerstand ist definiert als

$$U = R \cdot I . \quad (2.2)$$

Setzt man Gleichung (2.2) in (2.1), ergibt sich

$$E = R \cdot I \cdot Q . \quad (2.3)$$

Hierbei sind E die Energie, Q die elektrische Ladung, U die Spannung, R der ohmsche Widerstand und I der elektrische Strom.

Galvanostatische & potentiostatische Ladeverfahren

Zur Charakterisierung von Zelleigenschaften und der Auswirkung von Veränderungen an der Zelle können zyklische Lade-/Entlade-Tests durchgeführt werden. Dabei werden verschiedene Lade- und Entladeverfahren angewandt, z. B. die Zyklisierung mit konstantem Strom (engl. *constant current*, kurz CC) oder mit konstantem Strom und konstanter Spannung nach Erreichen der Spannungsgrenzen (engl. *constant voltage*, kurz CV). [18]

Coulomb- & Energie-Effizienz

Die Coulomb-Effizienz (CE) ist ein Kennwert zur Berechnung der Effizienz der Ladungsumsetzung in einer Batterie. Sie ist definiert als

$$CE = \frac{Q_{\text{Entladung}}}{Q_{\text{Ladung}}} . \quad (2.4)$$

Mittels der CE können Ladungsträgerverluste durch Nebenreaktionen oder Selbstentladung quantifiziert werden. [19] Mittels der CE können Ladungsträgerverluste durch Nebenreaktionen oder Selbstentladung quantifiziert werden

Die Energie-Effizienz (EE) ist ein Kennwert zur Berechnung der Effizienz der Ladungsumsetzung in einer Batterie unter Berücksichtigung des Potentialverhaltens während Ladung/Entladung und damit der Überspannungen¹. Sie ist definiert als

$$EE = \frac{E_{\text{Entladung}}}{E_{\text{Ladung}}}. \quad (2.5)$$

Faraday-Gesetz

Das erste *Faraday*-Gesetz besagt, dass die Menge der abgeschiedenen Masse M während der Elektroabscheidung direkt proportional zu der Menge an Ladung Q ist, die während der elektrochemischen Umwandlung verbraucht wird. Das zweite Gesetz definiert, dass die Menge des Produkts von der äquivalenten Masse der elektroabgeschiedenen Substanz abhängt. [19] Das Gesetz ist definiert als

$$Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F. \quad (2.6)$$

Hierbei sind Q die Ladungsmenge in As, m die absolute Masse in g, M die molare Masse in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, z die Ladungstransferzahl und F die *Faraday*-Konstante in $\text{As}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2 Nernst-Gleichung

Weichen die Umgebungsbedingungen von den Standardbedingungen² der elektrochemischen Spannungsreihe ab, können elektrochemische Reaktionen über die angewandte *Nernst*-Gleichung

$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Reduktion}}}{a_{\text{Oxidation}}} \quad (2.7)$$

mathematisch beschrieben werden [13]. Hierbei sind U die Zellspannung, U_0 das Standardpotential, z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, F die *Faraday*-Konstante und a die chemische Aktivität.

Die chemische Aktivität a kann mithilfe verschiedener Theorien mathematisch berechnet werden (z.B. *Debye-Hückel*-Theorie, *Davies*-Gleichung), wobei sich die Theorien in der

¹ siehe $E = Q \cdot U$

² Standardbedingungen: Temperatur $T = 298,15$ K, Druck $p = 1013,25$ hPa, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH 0) [20].

zugrundeliegenden Stoffmengenkonzentration c der betrachteten gelösten Spezies i unterscheiden. Grundsätzlich kann folgende Gleichung formuliert werden

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_0}, \quad (2.8)$$

wobei γ den Aktivitätskoeffizienten und c_0 die Standard-Stoffmengenkonzentration (meist 1 mol.l⁻¹) darstellen [20]. Betrachtet man Gasgemische statt Lösungen, so kann Gleichung (2.8) in der Form

$$a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p_0} \quad (2.9)$$

geschrieben werden. Hierbei stellen p_i bzw. p_0 den Partial- bzw. Standard-Druck (meist 1 bar) dar, und γ wird hier auch als Fugazitätskoeffizient bezeichnet. [20]

Im Falle ausreichend kleiner Stoffmengenkonzentrationen c_i bzw. Partialdrücke p_i kann die Aktivität a mit dem Quotienten c_i/c_0 bzw. p_i/p_0 gleichgesetzt werden, woraus aus Gleichung (2.7) jeweils

$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left(\frac{c_i}{c_0}\right)_{\text{Reduktion}}}{\left(\frac{c_i}{c_0}\right)_{\text{Oxidation}}} \quad (2.10)$$

$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)_{\text{Reduktion}}}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)_{\text{Oxidation}}} \quad (2.11)$$

folgt. Diese Gleichsetzung kann für geringe Stoffmengenkonzentrationen (z.B. $c < 0,01$ mol.l⁻¹) bzw. geringe Partialdrücke als hinreichend genau angesehen werden [21]. Bei höheren Stoffmengenkonzentrationen bzw. Partialdrücken sollte die Aktivität a anhand geeigneter Theorien bzw. Tabellenwerke berechnet werden [17].

2.3 pH-Wert & pH-Puffer

Im Rahmen der Untersuchung der Batteriezellen mit wässrigen Elektrolyten spielt der pH-Wert eine wichtige Rolle. Der pH-Wert ist eine Funktion der Protonenaktivität $a(\text{H}^+)$ und folgendermaßen definiert: [19]

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}^+). \quad (2.12)$$

In gleicher Weise ist der pOH-Wert definiert, der sich auf die Hydroxidionenaktivität bezieht:

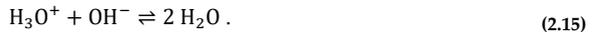
$$\text{pOH} = -\log_{10} a(\text{OH}^-). \quad (2.13)$$

Beide Gleichungen (2.12) und (2.13) stehen in der Form

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (2.14)$$

miteinander in Beziehung.

Betrachtet man eine wässrige Lösung, so besteht durch die Autoprotolyse des Wassers das Gleichgewicht



Nach der Säure-Base-Theorie von Brønsted-Lowry wird das Oxonium-Ion als Protonendonator bzw. Säure und das Hydroxid-Ion als Protonenakzeptor bzw. Base bezeichnet [19]. Allgemein kann das Dissoziationsgleichgewicht einer Säure-Base-Reaktion als



formuliert werden [22], wobei HA für die Säure (= Protonendonator) und A⁻ für die Base (= Protonenakzeptor) steht. Betrachtet man hierbei die Säure, so kann der Grad der Dissoziation mit der Säurekonstante K_a in der Form

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (2.17)$$

definiert werden, wobei c für die Stoffmengenkonzentration steht. Daraus kann die Dissoziationskonstante $\text{p}K_a$ definiert werden, die auch als Säurestärke bezeichnet wird und den Vergleich verschiedener Säuren ermöglicht:

$$\text{p}K_a = -\log_{10}(K_a). \quad (2.18)$$

Über die Gleichung

$$\text{p}K_{\text{water}} = \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \quad (2.19)$$

stehen die Dissoziationskonstanten der Säure pK_a und der Base pK_b im Zusammenhang.

Betrachtet man eine polyvalente Säure mit n Protonen (H_nA), so weist diese n Dissoziationsstufen auf, für die jeweils eine Dissoziationskonstante $pK_{a,n}$ bestimmt werden kann.

Zur Berechnung von pH-Werten einer wässrigen Lösung lässt sich die *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung (auch Puffergleichung)

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \left(\frac{c(A^-)}{c(HA)} \right) \quad (2.20)$$

anwenden [23]. Mithilfe dieser Gleichung kann – z.B. zur Auslegung eines pH-Puffers als konkreten Anwendungsfall – das Verhältnis der Säure zur konjugierten Base bei einem gewünschten pH-Wert berechnen.

Zur Unterscheidung der Säurestärke kann unter Beachtung von Gleichung (2.18) folgende Definition formuliert werden:

- schwache Säure: $pK_a > 0$,
- starke Säure: $pK_a < 0$.

Bei ausreichend hoher Säurestärke kann die Aktivität a in Gleichung (2.12) durch die Stoffmengenkonzentrationen c ersetzt werden, woraus

$$\text{pH} = -\log_{10} c(H^+) \quad (2.21)$$

folgt. Steigt nach obiger Formel die Protonenkonzentration, sinkt der pH-Wert und umgekehrt. Die quantitative Messung des pH-Werts kann mittels pH-Messsonden erfolgen. [24]

Bei schwachen Säuren kann der pH-Wert über die Gleichung

$$\text{pH} = \frac{pK_a - \log_{10}[c(HA) - c(A^-)]}{2} = \frac{pK_a - \log_{10}[c(HA) - c(H_3O^+)]}{2} \quad (2.22)$$

berechnet werden. [22]

Wird zu einer wässrigen Lösung eines bestimmten pH-Werts eine Säure bzw. Base hinzugegeben, so sinkt bzw. steigt der pH-Wert dieser Lösung entsprechend. In Abhängigkeit der pH-Puffereigenschaften und -kapazität dieser betrachteten Lösung ist die

pH-Veränderung stärker oder weniger stark ausgeprägt. Diesem Verhalten liegt die Fähigkeit der wässrigen Lösung mit ihrem jeweiligen pH-Pufferverhalten zugrunde, inwiefern sie die hinzugegebenen Oxonium- bzw. Hydroxidionen neutralisieren kann (z.B. durch Protonentransfer nach der Säure-Base-Theorie von *Brønsted-Lowry*).

Zur Bestimmung des pH-Pufferverhaltens und der Pufferkapazität lassen sich Titrations anwenden. Eine Titrationskurve für eine wässrige Lösung kann erstellt werden, indem eine definierte Menge eines bekannten Titranten (auch *Maßlösung* genannt) zu einer wässrigen Lösung hinzugegeben und die resultierende pH-Veränderung gemessen wird. In Abbildung 2.1 ist eine exemplarische Titrationskurve für eine Dissoziationsstufe einer schwachen Säure mit einer starken Base dargestellt. [25]

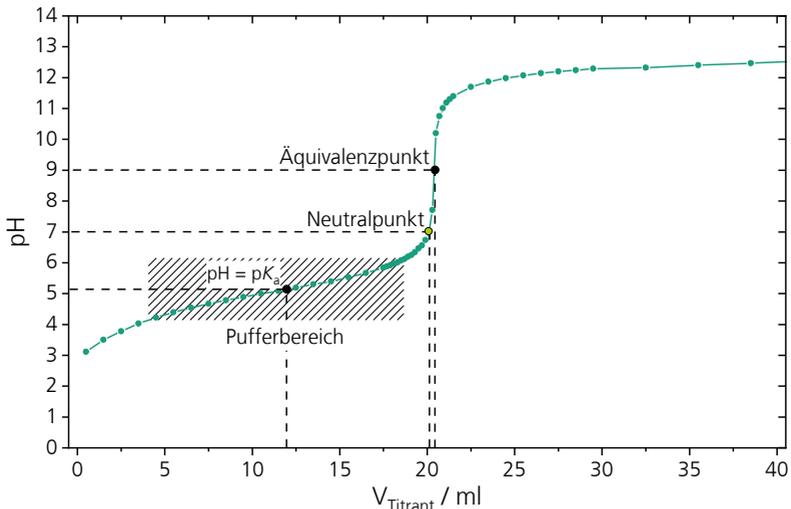


Abbildung 2.1: Darstellung einer exemplarischen Titrationskurve mit einer Dissoziationsstufe. Der Äquivalenzpunkt kennzeichnet den pH-Umschlagspunkt und der schraffierte Bereich den pH-Pufferbereich.

Im Pufferbereich (s. Abbildung 2.1) gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung (s. Gleichung (2.20)): Im Wendepunkt des Pufferbereichs ist der pH-Wert gleich dem pK_a -Wert der schwachen Säure, da hier die Anteile der undissoziierten Säure und der dissoziierten Säure (entspricht dann der konjugierten Base) gleich sind. Dieser Punkt entspricht der Hälfte des Äquivalenzvolumens, an dem 50 % der Pufferkapazität verbraucht ist. Der