

Die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials moderner Blei-Säure-Batterien

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



Durchgeführt am
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg



vorgelegt von
Paul Wulfert-Holzmann
geboren in Langenhagen

Würzburg 2022



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

27.09.2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Garche

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Garche
3. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Hertel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

09.12.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2017 bis Juli 2021 im Fraunhofer-Forschungs- und Entwicklungszentrum Elektromobilität Bayern FZEB am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC in Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard SEXTL angefertigt. Die direkte Betreuung erfolgte durch Dr. Jochen Settelein, Leiter der Arbeitsgruppe Analytik. Die Finanzierung erfolgte über das BMBF-geförderte Projekt „AddESun“ (Förderkennzeichen 13XP5043).

Im Rahmen dieses Projekts wurden durch Dr. Moritz Huck vom Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe ISEA der RWTH Aachen Simulationen zur Unterstützung der Korrekturfaktor-Bestimmung durchgeführt, die in Kapitel 5.4.3 diskutiert werden.

Alle sonstigen, im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden selbstständig und ohne Beiträge aus studentischen Projekt- oder Abschlussarbeiten erarbeitet.

“It’s not a man’s working hours that are important - it’s his leisure hours.”

Agatha Christie, *Hercule Poirot: The Complete Short Stories*

Publikationen und Vorträge

Im Zeitraum dieser Doktorarbeit wurden die folgenden wissenschaftlichen Publikationen und Vorträge erarbeitet:

Publikationen in wissenschaftlichen Peer-Review-Fachzeitschriften

P. Wulfert-Holzmann, M. Huck, L. Gold, J. Settelein, D. U. Sauer, G. A. Giffin, A New *In Situ* and *Operando* Measurement Method to Determine the Electrical Conductivity of the Negative Active Material in Lead-Acid Batteries during Operation, *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**, 050537, DOI: 10.1149/1945-7111/ac00f5

P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein, G. A. Giffin, Influence of the specific surface area of Stöber silica additives on the electrochemical properties of negative electrodes in lead-acid batteries, *Journal of Energy Storage*, 2021, **34**, 102193, DOI: 10.1016/j.est.2020.102193.

Vorträge auf wissenschaftlichen Konferenzen

P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein, G. Sextl, Investigation on the mechanisms of additives in the active material of stationary lead-acid batteries, 16th ELBC, Wien, September 2018.

Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen

P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein, G. Sextl, The importance of the electrical conductivity of carbon additives in the negative active material of lead-acid batteries, ATC 2019, Frankfurt, Februar 2019.

P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein, G. Sextl, The importance of the electrical conductivity of carbon additives in the negative active material of lead-acid batteries, AABC 2019, Straßburg, Januar 2019.

P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein, G. Sextl, Investigation on the mechanisms of additives in the active material of stationary lead-acid batteries, Electrochemistry 2018, Ulm, September 2018.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Status quo der Blei-Säure-Batterie	1
1.2	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	2
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Elektrochemie	5
2.1.1	Das Elektrodenpotential	5
2.1.2	Die elektrolytische Doppelschicht	7
2.1.3	Elektrodenprozesse und Überspannung	8
2.2	Die Blei-Säure-Batterie	12
2.2.1	Funktionsweise	12
2.2.2	Aufbau	15
2.2.3	Ausfallmechanismen	16
2.2.4	Einsatz von Additiven zur Eigenschaftsverbesserung	17
2.3	Die elektrische Leitfähigkeit	20
2.3.1	Physikalische Beschreibung	20
2.3.2	Typische Messmethoden	21
2.3.3	Korrekturfaktoren bei Vierpunktmessungen	22
2.3.4	Das Aktivmaterial in Blei-Säure-Batterien	25
3	Experimentelles	29
3.1	Elektrodenherstellung	29
3.2	Zellbau und Formation	31
3.3	Elektrische Tests	32
3.4	Widerstandsmessung in Modellelektroden	32
3.5	Strukturelle Untersuchungen	33
4	Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs	35
4.1	Experimenteller Ansatz	35
4.2	Synthese der Stöber-Silica	36
4.3	Physikalische Charakterisierung der Stöber-Silica	37
4.3.1	pH-Stabilität	38
4.4	Wahl der Additiv-Konzentration	39
4.5	Strukturelle Untersuchung des negativen Aktivmaterials	40
4.6	Elektrochemische Charakterisierung negativer Elektroden	42
4.6.1	Kapazitätstests	42
4.6.2	Cyclovoltammetrie	44
4.6.3	Dynamische Ladeakzeptanz	47
4.7	Zusammenfassung	49

5 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials	51
5.1 Entwicklung der Messmethodik	51
5.1.1 Generation 1: Erste Umsetzung der Messidee	52
5.1.2 Generation 2: Implementierung der Vierpunktmessung	55
5.2 Evaluierung der Messmethodik	57
5.2.1 Stabilität der Messspitzen	57
5.2.2 Elektrische Kontaktierung während der Formation	58
5.2.3 Messung des elektrischen Widerstands während der Formation	59
5.2.4 Ladezustand der Elektrode	61
5.2.5 Einfluss der Entladerate	64
5.2.6 Einfluss der Elektrolytdichte	66
5.2.7 Langzeitstabilität des Aktivmaterials	67
5.2.8 Temperaturentwicklung im Aktivmaterial	70
5.2.9 Widerstand benetzter und trockener Aktivmaterialien	71
5.3 Abweichungen vom erwarteten Widerstandsverlauf	72
5.3.1 Überlagerung von Messstrom und Batteriestrom	73
5.3.2 Verlustströme	75
5.3.3 Säureschichtung	76
5.4 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit	78
5.4.1 Theoretische Betrachtung der geometrischen Korrekturfaktoren	78
5.4.2 Experimentelle Annäherung	80
5.4.3 Bestimmung per Simulation	86
5.4.4 Horizontale Verschiebung der Messspitzen	89
5.4.5 Anwendung auf die Widerstandsmessung	90
5.5 Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit	92
5.5.1 Geringe Entladetiefe	92
5.5.2 Mittlere Entladetiefe	95
5.5.3 Tiefentladung	96
5.6 Zusammenfassung	98
6 Zusammenfassung und Ausblick	101
Abkürzungsverzeichnis	109
Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

1.1 Status quo der Blei-Säure-Batterie

Im Zuge der Energiewende und dem zunehmenden Bewusstsein für energiesparende und nachhaltigere Technologieentwicklung spielen elektrochemische Energiespeicher eine fundamentale Rolle. Ob als Batterie in automobilen Anwendungen oder als stationäre Speicher in Verbindung mit nachhaltigen Energiequellen, werden Batterietechnologien wie Lithium-Ionen- oder Blei-Säure-Batterien flächendeckend eingesetzt. Letztere spielt dabei auch 150 Jahre nach ihrer Erfindung eine essentielle wirtschaftliche und technologische Bedeutung, die zu Unrecht häufig gegenüber dem Siegeszug der Lithium-Ionen-Batterie vernachlässigt wird. So wurde weltweit z. B. erst ab 2017 ein höherer Gewinn mit Lithium-Ionen- als mit Blei-Säure-Batterien erzielt, was vor allem mit der aufkommenden Elektromobilität und Verkehrswende zusammenhängt, bei der Batterien mit hohen Energiedichten und niedrigeren Gewichten gefragt sind.^[1] Doch auch wenn Blei-Säure-Batterien für Anwendungen in der Elektromobilität ausscheiden, verfügt aktuell trotzdem jedes Elektrofahrzeug noch über eine Blei-Säure-Batterie als Starterbatterie (SLI-Batterie, engl. *starting, lightning, ignition*), da diese auch bei sehr niedrigen Temperaturen noch dazu im Stande sind, Energie zu liefern. Vor diesem Hintergrund stellt die automobile Anwendung mit ca. 58 % den größten Anteil am globalen Umsatz mit Blei-Säure-Batterien im Jahr 2019 dar, gefolgt von stationären Energiespeichern mit einem Anteil von 19 % und Traktionsbatterien (z. B. in Gabelstaplern) mit 10 %.^[1]

Trotz günstigerer Preise und einer bisher nicht eingeholten Recyclingquote von bis zu 99 % bleibt der größte Konkurrent der Blei-Säure-Batterie weiterhin die Lithium-Ionen-Batterie. Selbst in stationären Anwendungen, bei denen das Batteriegewicht eine geringere Rolle spielt, werden zunehmend Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Zudem gibt es Bestrebungen, auch die SLI-Batterie in Automobilen durch Lithium-Ionen-Technologie zu ersetzen.^[2-6] Um deshalb auch für zukünftige Anforderungen und Anwendungen die Konkurrenzfähigkeit der Blei-Säure-Batterie zu gewährleisten, müssen ihre Leistungsfähigkeit erhöht und daher grundlegende Eigenschaften wie die Energiedichte, Ladeeffizienz und Zyklenlebensdauer verbessert werden.^[7-10] So wird die Lebensdauer von Blei-Säure-Batterien aktuell durch verschiedene Faktoren limitiert, die hauptsächlich auf die irreversible Sulfatierung der negativen Elektrode und die mechanische Degradation der positiven Elektrode zurückzuführen sind und zum vorzeitigen Ausfall der Batterie führen. Hinzukommt eine vergleichsweise geringe Energiedichte, die durch die hohe Dichte der Bleiverbindungen sowie eine Masseausnutzung von lediglich 50 % bedingt wird. Verbesserungen von Lebensdauer und Energiedichte könnten so eine weitere signifikante Steigerung der technologischen Relevanz bedeuten. Im Automobil-Bereich werden solche Verbesserungen z. B. konkret durch das Ziel repräsentiert, die sog. dynamische Stromaufnahme von aktuell 1 A/Ah auf dauerhaft 2 A/Ah anzuheben, um beispielsweise durch Rekuperation mehr Energie zurückzugewinnen. Eine langfristig erhöhte Ladeakzeptanz ist dabei von grundlegendem Interesse, da diese im Betrieb in der Regel signifikant abnimmt.^[10-12]

Allgemein hat sich neben der Optimierung von Gehäuse- und Elektrodendesigns vor allem die

Zugabe von Additiven als vielversprechend herausgestellt, um die Eigenschaften der Batterien zu verbessern. Diese Additive können sowohl den Elektroden, als auch dem Elektrolyten zugesetzt werden und stellen sich durch die Verwendbarkeit verschiedenster Materialklassen als sehr vielfältig dar.^[13] Eine zentrale Rolle spielen hierbei Kohlenstoff-Additive, deren Effekte in zahlreichen Studien untersucht wurden und die der negativen Elektrode im Allgemeinen zur Erhöhung der Ladeakzeptanz und Zyklenstabilität zugesetzt werden. Bis heute konnte jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden, über welche Mechanismen die Eigenschaftsverbesserung abläuft und wie diese gezielt genutzt werden können. Es existieren verschiedene Theorien und Erklärungsansätze, die die erhöhte Ladeakzeptanz mit einer Zunahme der Doppelschichtkapazitäten erklären oder die verbesserte Zyklenstabilität mit der sterischen Behinderung der Bleisulfat-Kristallisation in Verbindung bringen. Auch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials wird oft als Theorie geäußert, konnte jedoch bisher nicht nachgewiesen werden.^[14–20]

Das Verständnis des Kohlenstoff-Effekts sowie allgemein der Funktion von Additiven wird vor allem dadurch erschwert, dass viele der in der Batterie ablaufenden Prozesse immer noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Dies liegt zum einen daran, dass mittlerweile ein Großteil der Forschung im Bereich der Blei-Säure-Technologie industrie-intern abläuft, da die öffentliche Förderung von Forschungsprojekten stark abgenommen hat. Trotz zunehmender Anstrengungen durch Zusammenschlüsse wie dem *Consortium for Battery Innovation*¹ (CBI), welches den forschungsbezogenen Austausch zwischen Industrie und Wissenschaft fördern will, bleiben so viele Forschungsergebnisse unveröffentlicht. Zum anderen wurden vor allem im Zusammenhang mit Additiv-Untersuchungen oftmals „Trial&Error“-Ansätze verfolgt und so keine systematischen Untersuchungen der Wirkmechanismen durchgeführt. Doch genau diese Wirkmechanismen könnten Aufschluss darüber geben, wie physikalische oder chemische Eigenschaften eines Additivs mit den Eigenschaften der Batterie zusammenhängen. Durch Kenntnis der Wirkmechanismen wäre es möglich, neue maßgeschneiderte Additive zu entwickeln und so Parameter und Eigenschaften der Batterie zielgenau zu verändern.

1.2 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Obwohl ihm eine zentrale Rolle beim „Kohlenstoff-Effekt“ zugeordnet wird, ist der Wirkmechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bislang vergleichsweise wenig untersucht worden und konnte dementsprechend noch nicht vollständig aufgeklärt werden.^[16–19] Mit dem Anspruch, diese Forschungslücke zu schließen, zielt die vorliegende Doktorarbeit darauf ab, den Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit auf die Performance der Batterie systematisch herauszuarbeiten und so einen Beitrag zur Generierung neuer Entwicklungsansätze zu leisten, z. B. in Form von maßgeschneiderten Additiven. Bislang ist noch unklar, ob allein die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials relevant ist oder diese auch durch Additive beeinflusst wird. Das liegt vor allem daran, dass geeignete Messmethoden fehlen und deshalb der Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials wenig untersucht wurde. Deswegen zielt diese Arbeit auch darauf ab, eine neuartige Messmethode zu entwickeln, um die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials im laufenden Betrieb bestimmen zu können. Aufgrund der Vorkenntnisse und

¹Ehemals *Advanced Lead-Acid Battery Consortium* (ALABC).

Vorarbeiten am Fraunhofer ISC werden die Untersuchungen dabei auf die negative Elektrode limitiert.^[21,22] Insgesamt unterteilt sich die Doktorarbeit in die folgenden beiden Abschnitte, in denen jeweils die Rolle der elektrischen Leitfähigkeit der Additive und des Aktivmaterials untersucht wird:

Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs (Kapitel 4)

Die zentrale Fragestellung dieser Herangehensweise ist, inwiefern die elektrische Leitfähigkeit von Additiven die Eigenschaften des negativen Aktivmaterials beeinflusst. Um dies zu untersuchen, wird auf eine zuvor am ISC durchgeführte Messreihe aufgebaut, die neue Erkenntnisse über den Einfluss der Struktur von Kohlenstoff-Additiven auf die Eigenschaften negativer Elektroden geliefert hat. Durch einen systematischen Vergleich wird ergründet, ob elektrisch isolierende Stöber-Silica ähnliche Effekte erzielen können und welchen Einfluss dabei die elektrische Leitfähigkeit beider Additive hat. Dazu stehen elektrochemische Parameter wie die Doppelschichtkapazität, die Wasserstoffentwicklung oder die dynamische Ladeakzeptanz von negativen Elektroden im Fokus.

Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials (Kapitel 5)

In diesem zweiten Ansatz soll geklärt werden, wie sich die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials im Betrieb der Batterie verändert und wie Additive diese beeinflussen. Hierzu existieren einige wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen, diese umfassen jedoch keine *operando*-Studien und sie betrachten ebenfalls nicht dezidiert den Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials. Aus diesem Grund ist es zunächst nötig, eine neuartige Messmethodik zu entwickeln, die im laufenden Betrieb und damit *in situ* und *operando* die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials ermöglicht. Diese wird umfassend evaluiert und durch eine Simulation in Kooperation mit dem Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe ISEA der RWTH Aachen zusätzlich verifiziert.² Abschließend wird mithilfe der Methodik erstmalig untersucht, inwiefern Additive die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials beeinflussen.

Bevor die beiden genannten Ansätze und die dazugehörigen Ergebnisse ausführlich dargestellt werden, werden im folgenden Kapitel 2 zunächst die theoretischen Grundlagen erörtert und in Kapitel 3 experimentelle Details beschrieben. Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit der Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick für die weitere Forschung.

²Angefertigt durch Dr. Moritz Huck im Rahmen des BMBF-Projekts „AddESun“.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden ausgewählte theoretische Grundlagen vermittelt, die zum Verständnis der hier berichteten Arbeiten und Ergebnisse nötig sind. Da es sich bei der Blei-Säure-Batterie um ein elektrochemisches System handelt, wird in Abschnitt 2.1 zunächst in die Grundlagen der Elektrochemie eingeführt. Anschließend wird in Abschnitt 2.2 die Blei-Säure-Batterie charakterisiert und ausgewählte Eigenschaften diskutiert, zudem wird der aktuelle Stand hinsichtlich der Zugabe von Additiven vorgestellt. Zum Abschluss dieses Kapitels wird in Abschnitt 2.3 die elektrische Leitfähigkeit als physikalische Größe zusammen mit gängigen Messmethoden und ihren Anforderungen diskutiert, sowie der aktuelle Forschungsstand bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials in Blei-Säure-Batterien vorgestellt.

2.1 Grundlagen der Elektrochemie

2.1.1 Das Elektrodenpotential

Grundlage eines jeden in einer Batterie ablaufenden Prozesses ist das Verständnis der elektrolytischen Doppelschicht und den damit verbundenen Vorgänge an den Elektroden. Die elektrolytische Doppelschicht entsteht z. B. dann, wenn ein Metallblech in eine wässrige Lösung seiner Metallionen Me^{z+} getaucht wird. Da das Metallblech aus den in seinem Gitter vorhandenen Metallionen und den freien Elektronen besteht, liegen nebeneinander Metallionen im Metallblech sowie in der Lösung vor. Aufgrund der verschiedenen Umgebungen unterscheiden sich die Metallionen vorrangig in ihren chemischen Potentialen μ_i , welches definiert ist als^[23,24]

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (2.1)$$

Dabei sind μ_i^\ominus das chemische Potential unter Standardbedingungen, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und a_i die Aktivität der Komponente i . Das System strebt einem Ausgleich dieser chemischen Potentiale entgegen, um ein chemisches Gleichgewicht zwischen Metall (M) und Lösung (L) herzustellen, in dem gilt

$$\mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{L}) = \mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{M}) \quad (2.2)$$

Abhängig von der Lage der chemischen Potentiale wird dieses chemische Gleichgewicht entweder durch Auflösen des Metallblechs (Potential im Metall überwiegt) oder durch Ablagerung am Metallblech (Potential in der Lösung überwiegt) erreicht. In beiden Fällen bewirkt die Herstellung des Gleichgewichts eine Veränderung der elektrischen Ladung des Metallblechs: Entweder die Metalloberfläche lädt sich negativ auf, da Metallionen in Lösung gehen und die Elektronen zurückbleiben, oder sie lädt sich positiv auf, da Metallionen in das Metall diffundieren und so zu einer positiven Überschussladung im Metall sorgen. In der Folge verschiebt sich die Ladungsverteilung an den Grenzflächen und es kommt zur Anlagerung von Metallionen und Wassermolekülen an der Elektrodenoberfläche, was als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet

wird. Damit einher gehen auch die Bildung einer elektrischen Potentialdifferenz sowie die Änderung der Gleichgewichtsbedingung in Gleichung (2.2) um den Beitrag der elektrischen Arbeit $z_i F \phi$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{L}) + zF\phi(\text{L}) &= \mu_{\text{Me}^{z+}}(\text{M}) + zF\phi(\text{M}) \\ \Rightarrow \mu_{\text{Me}^{z+}}^*(\text{L}) &= \mu_{\text{Me}^{z+}}^*(\text{M})\end{aligned}\quad (2.3)$$

Hierbei sind F die Faraday-Konstante (elektrische Ladung eines Mols einfach geladener Teilchen)^[25] mit $F = 96485 \text{ C/mol}$, ϕ das elektrische Potential der jeweiligen Phase (Metall oder Lösung) und $\mu_i^* = \mu_i + z_i F \phi$ das sogenannte elektrochemische Potential. Das chemische Gleichgewicht aus Gleichung (2.2) geht damit über in ein elektrochemisches Gleichgewicht. Die vorherrschende Potentialdifferenz $E = \Delta\phi$, die sich in diesem Gleichgewicht einstellt, ergibt sich damit wie folgt aus Gleichung (2.3)

$$\Delta\phi = \phi(\text{M}) - \phi(\text{L}) = \frac{\mu_{\text{Me}^{z+}}^\ominus - \mu_{\text{Me}}^\ominus}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}\quad (2.4)$$

Die Aktivität der Metallionen im Metall a_{Me} kann hier per Definition gleich eins gesetzt werden, da es sich um eine reine Phase handelt. Die Gleichung wird durch Einführung des Terms $\phi^\ominus = (\mu_{\text{Me}^{z+}}^\ominus - \mu_{\text{Me}}^\ominus)/zF$ umgeformt und es ergibt sich die nach dem deutschen Physikochemiker Walther Nernst benannte Nernst'sche Gleichung, welche eine zentrale Rolle in der Elektrochemie einnimmt

$$\phi_0 = \Delta\phi = \phi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}\quad (2.5)$$

Für den Fall einer Redoxreaktion der Spezies S_{red} und S_{ox} ,



bei der die Aktivität keiner Komponente vernachlässigt werden kann, nimmt die Nernst-Gleichung die allgemeine Form an^[23,24,26–28]

$$\phi_0 = \phi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{S_{\text{ox}}}}{a_{S_{\text{red}}}}\quad (2.7)$$

Der Logarithmus-Term in dieser Gleichung ähnelt dabei dem Massenwirkungsterm der zugrundeliegenden Reaktion. Die Aktivitäten a können also, je nach Reaktionspartnern, auch durch den Druck p oder die Konzentration c ersetzt werden. Der Term ϕ^\ominus ist hier das Standard-Elektrodenpotential, welches durch Messung der elektrischen Spannung gegen eine bekannte Referenz bestimmt werden kann und für zahlreiche elektrochemische Systeme (Halbzellen) tabelliert ist. Nach IUPAC-Konvention (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) wurde als Bezugspunkt die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) gewählt, bei der ein platinirtes Platinblech in eine wässrig-saure Lösung mit $a_{\text{H}^+} = 1$ taucht und von Wasserstoffgas mit einem Druck von $p_{\text{H}_2} = 1013 \text{ mbar}$ umspült wird. Die ablaufende Reaktion lautet



Das Elektrodenpotential dieser Reaktion unter Standardbedingungen wurde per Definition auf $\phi_{\text{NHE}} = 0 \text{ V}$ gesetzt. Verschiedene Halbzellen können durch Vergleich mit diesem Bezugspunkt gemäß ihres Standard-Elektrodenpotentials klassifiziert werden, was in der elektrochemischen Spannungsreihe resultiert. Metalle mit Halbzellenpotentialen $\phi < \phi_{\text{NHE}}$ werden dabei als „unedel“, Metalle mit $\phi > \phi_{\text{NHE}}$ analog als „edel“ bezeichnet.^[23,24,26–28]

2.1.2 Die elektrolytische Doppelschicht

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, bildet sich an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt eine elektrolytische Doppelschicht und damit verbunden eine Potentialdifferenz aus. Diese Doppelschicht hat weitreichende Konsequenzen für die physikochemischen Eigenschaften dieser Elektrode und spielt eine wichtige Rolle für ihre elektrochemische Betrachtung. Aus diesem Grund existieren verschiedene Ansätze zur physikalischen Beschreibung der Doppelschicht.^[29,30] Die erstmalige Beschreibung erfolgte 1879 durch Helmholtz, der ebenfalls den Begriff der Doppelschicht prägte.^[31] Nach Helmholtz lagert sich eine Monolage von gegensätzlich zur Elektrode geladenen Ionen an der Elektrode an, sodass es zur Ausbildung einer starren Doppelschicht kommt, ähnlich eines Plattenkondensators. Das elektrische Potential fällt innerhalb dieser Schicht so stark ab, dass keine weiteren Ionen (oder Solvensmoleküle) angezogen werden, unabhängig von der Potentialhöhe und der Konzentration des Elektrolyten.

Gouy^[32] und Chapman^[33] entwickelten diese Theorie weiter und ergänzten sie um den Einfluss des Potentials und der Elektrolytkonzentration. Sie beschrieben die Doppelschicht als weniger starr, sondern eher als diffus, mit einer variablen Dicke und bestehend aus beweglichen Ionen. In ihrem Modell fällt das Potential nicht linear, sondern exponentiell mit steigender Entfernung von der Doppelschicht ab. 1924 vereinte Stern dieses Modell mit dem von Helmholtz und fasste die Doppelschicht als Summe einer starren Schicht (Helmholtz-Modell) und einer diffusen Schicht (Gouy-Chapman-Modell) auf.^[29] Ausgehend von der Elektrode nimmt das Potential demzufolge zunächst linear ab, bis es mit dem Übergang von der starren in die diffuse Doppelschicht (OHP, *outer Helmholtz plane*) exponentiell abfällt. Die in der Doppelschicht gespeicherte Ladungsmenge lässt sich durch die Doppelschichtkapazität C_{DL} beschreiben, die sich wie folgt aus den Beiträgen der starren und diffusen Doppelschicht ergibt

$$\frac{1}{C_{\text{DL}}} = \frac{1}{C_{\text{starr}}} + \frac{1}{C_{\text{diff}}} \quad (2.9)$$

Der Beitrag C_{diff} der diffusen Doppelschicht kann dabei für ausreichend konzentrierte Lösungen vernachlässigt werden und die Doppelschichtkapazität ergibt sich allein aus dem Beitrag C_{starr} der starren Doppelschicht.^[24,29,34]

Dieses Modell wurde 1947 schließlich von Grahame^[35] weiterentwickelt und um spezifisch adsorbierte Ionen ergänzt, welche ohne Solvathülle direkt an der Elektrodenoberfläche und damit stark gebunden sind. Durch die Zentren dieser Ionen verläuft die sogenannte innere Helmholtz-Ebene (IHP, analog zur äußeren Helmholtz-Ebene). Der Potentialverlauf ändert sich dadurch im Vergleich zum Stern-Modell nicht. Eine letzte Ergänzung des Grahame-Modells erfolgte 1963 durch Bockris et al., die annahmen, dass in der inneren Helmholtz-Ebene ebenfalls Solvensmoleküle

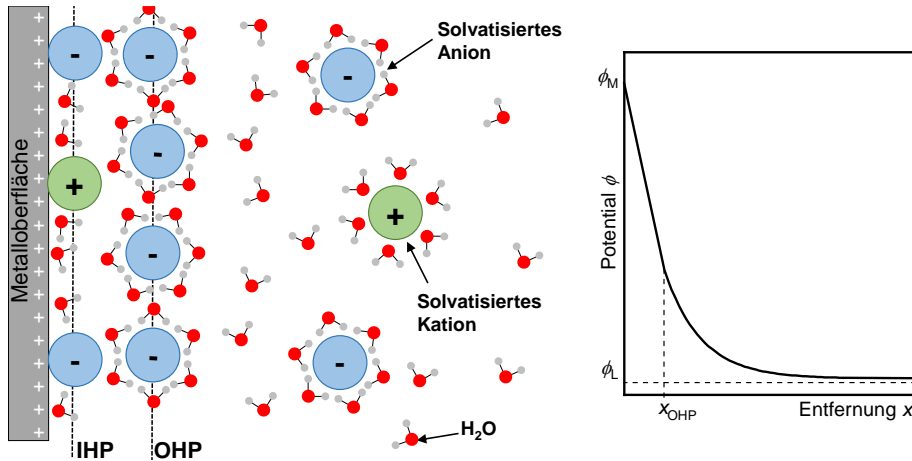


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht nach Grahame bzw. Bockris et al. mit Potentialverlauf ausgehend von der (hier positiv geladenen) Metalloberfläche. Eigene Darstellung in Anlehnung an Hamann/Vielstich^[24] und Brown et al.^[37]

an der Elektrode adsorbieren.^[36] Beide Modelle und der entsprechende Potentialverlauf sind in Abb. 2.1 dargestellt.

2.1.3 Elektrodenprozesse und Überspannung

Neben der thermodynamischen Betrachtung von chemischen Gleichgewichten an Elektroden spielt auch ihre Kinetik eine wichtige Rolle. Sobald das Gleichgewicht durch einen elektrischen Stromfluss gestört wird, tritt eine Abweichung des Elektrodenpotentials ϕ vom Gleichgewichtspotential ϕ_0 auf, die als Überspannung $\eta = \phi - \phi_0$ bezeichnet wird.^[24,38] Das Vorzeichen von η richtet sich dabei nach dem aufgeprägten Strom bzw. nach der Richtung der induzierten Reaktion. Abhängig vom jeweils ablaufenden Prozess wird zwischen verschiedenen Arten von Überspannungen unterschieden, für deren detaillierte Behandlung an dieser Stelle auf weiterführende Fachliteratur verwiesen sei.^[24,38,39,41,42] So beschreibt η_D die sog. Durchtrittsüberspannung, die aus der endlichen Geschwindigkeit resultiert, mit der z. B. ein Elektron die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt durchquert. Hinzukommen die Diffusionsüberspannung η_d als Resultat gehemmter Stofftransporte sowie die Reaktionsüberspannung η_r , die aus vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen entsteht. Beide können als Konzentrationsüberspannung η_C zusammengefasst werden, die im Allgemeinen Konzentrationsänderungen von Spezies berücksichtigt, die an Elektrodenprozessen beteiligt sind und sich in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt befinden. Des Weiteren können Nukleations- oder Kristallisationsüberspannungen auftreten. Für das Elektrodenpotential ϕ einer an einer Entladung beteiligten Elektrode ergibt sich damit beispielsweise

$$\phi = \phi_0 - |\eta_D| - |\eta_C| - IR_I \quad (2.10)$$

Mit dem Term IR_I wird hier zusätzlich der Innenwiderstand der Elektrode berücksichtigt. Mit Gleichung (2.10) wird deutlich, dass Überspannungen einen signifikanten Einfluss auf den Potential- bzw. Spannungsverlauf einer Elektrode oder Zelle sowie allgemein auf elektrochemische Prozesse haben können. So kann die negative Elektrode einer Blei-Säure-Batterie mit einem

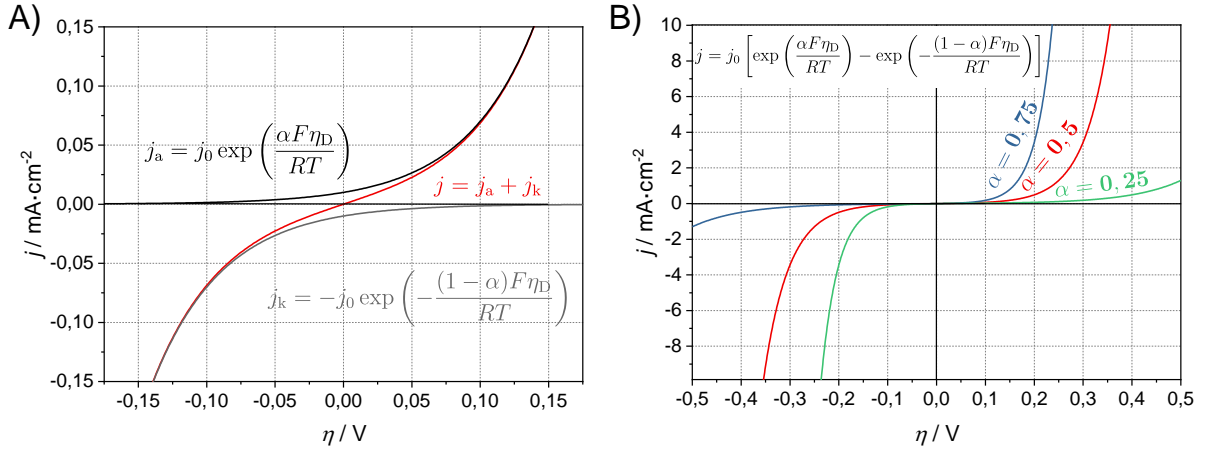


Abbildung 2.2: Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurven nach Butler-Volmer. A) Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung und der Beiträge der kathodischen und anodischen Teilreaktion ($\alpha = 0,5$), B) Einfluss des Durchtrittsfaktors α auf den Verlauf von j . Für die Berechnung wurde eine Austauschstromdichte $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ gewählt. Eigene Darstellung in Anlehnung an Schmickler, Atkins und Bard/Faulkner.^[38–40]

Standard-Elektrodenpotential von $-0,358 \text{ V}$ vs. NHE nur deshalb über einen weiten Potentialbereich genutzt werden, weil die Überspannung der Wasserstoff-Bildung an Blei sehr hoch ist.^[24,43,44] Je nach Reaktionsführung und experimentellem Aufbau können die einzelnen Beiträge der Überspannung beeinflusst und reduziert werden. Für die allgemeine Reaktion in Gleichung (2.6) lassen sich dann folgende Zusammenhänge zwischen Stromdichte und Überspannung herleiten, wenn der Ladungsdurchtritt geschwindigkeitsbestimmend ist (Durchtrittshemmung)^[24,38,40]

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}\right) \quad \text{für } S_{\text{red}} \longrightarrow S_{\text{ox}} + z e^- \quad (2.11)$$

$$j_k = -j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta_D}{RT}\right) \quad \text{für } S_{\text{ox}} + z e^- \longrightarrow S_{\text{red}} \quad (2.12)$$

Dabei sind j_a und j_k jeweils die Stromdichten der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion, j_0 die Austauschstromdichte, α den Durchtrittsfaktor, z die Anzahl ausgetauschter Elektronen, F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Als Austauschstromdichte wird dabei die Stromdichte im stromlosen Zustand und damit beim Gleichgewichtspotential $\phi = \phi_0$ bezeichnet, bei der die Beträge der Teilstromdichten j_a und j_k gleich groß sind. Sie ist abhängig von den Konzentrationen sowie freien Aktivierungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Spezies. Der aus der Theorie des aktivierten Komplexes ableitbare Durchtrittsfaktor α beschreibt den Einfluss der Durchtrittsüberspannung auf die Geschwindigkeit der beiden Teilreaktionen, sowie ob der Übergangszustand eher produkt- oder eduktähnlich ist; er kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die Stromdichte der Gesamtreaktion j ergibt sich nach Addition der Teilstromdichten j_a und j_k aus der sogenannten Butler-Volmer-Gleichung^[24,38,40,45]

$$j = j_a + j_k = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta_D}{RT}\right) \right] \quad (2.13)$$

Sie beschreibt allgemein die Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung für durchtrittsgehemmte Redoxreaktionen. In Abb. 2.2A sind typische Verläufe von j , j_a und j_k für $\alpha = 0,5$ und $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ sowie in Abb. 2.2B der Verlauf von j für unterschiedliche Durchtrittsfaktoren α aufgetragen. Besonders Abb. 2.2B macht deutlich, welchen Einfluss dieser Faktor auf den Verlauf der Durchtritts-Strom-Spannungskurve hat: Bei $\alpha = 0,5$ verlaufen der anodische und der kathodische Ast symmetrisch. Sinkt α , verläuft der kathodische Ast deutlich steiler und die Hinreaktion in Gleichung (2.6) wird beschleunigt. Analog dazu nimmt die Steigung des anodischen Asts zu, wenn $\alpha > 0,5$ und die Rückreaktion in Gleichung (2.6) läuft verstärkt ab. Die Butler-Volmer-Gleichung bildet eine wichtige Grundlage für elektrochemische Untersuchungen, vor allem wenn durch geeignete experimentelle Aufbauten alle anderen Überspannungen eliminiert werden. So kann die Konzentrationsüberspannung beispielsweise durch Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE, engl. *rotating disc electrode*) reduziert und gegenüber der Durchtrittsüberspannung vernachlässigt werden. Dadurch lassen sich elektrochemische Reaktionen grundlegend charakterisieren und Parameter wie α und j_0 durch Umformung der Butler-Volmer-Gleichung (sog. Tafel-Gleichungen) bestimmen. Für eine detaillierte Behandlung sei an dieser Stelle erneut auf weiterführende Literatur verwiesen.^[24,38,45]

Cyclovoltammetrie

Eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Elektrodenprozessen stellt die Cyclovoltammetrie dar, mithilfe der sich Strom-Potential-Verläufe bestimmen lassen. Sie ist den quasistationären Methoden zuzuordnen und basiert auf der periodischen Störung elektrochemischer Gleichgewichte an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dazu wird ein Dreielektrodenaufbau verwendet, bestehend aus der zu untersuchenden Arbeitselektrode (WE, engl. *working electrode*), einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode, mithilfe dessen das Halbzellenpotential der Arbeitselektrode gemessen werden kann. Im Gegensatz zur Gegenelektrode fließt kein Strom durch die Referenzelektrode, weshalb ihr konstantes Elektrodenpotential als Bezugswert verwendet werden kann. Zur Messung wird das Potential der Arbeitselektrode periodisch und linear zwischen zwei Potentialgrenzen verändert und die Stromantwort des Systems gemessen. Diese gehorcht im Allgemeinen der Butler-Volmer-Gleichung in Gleichung (2.13). Dies führt wie in Abb. 2.3A dargestellt zu einem dreiecksförmigen Verlauf der Potential-Zeit-Kurve, weshalb die Cyclovoltammetrie vereinzelt auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet wird.^[24] Die Geschwindigkeit, mit der das Potential variiert wird, entspricht der Potentialvorschubgeschwindigkeit ν , die im Folgenden als Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet wird

$$\nu = \frac{d\phi_{WE}}{dt} \quad (2.14)$$

In der entstehenden Strom-Potential-Kurve sind elektrochemische Prozesse durch Auftreten von Stromspitzen gekennzeichnet, die durch die entsprechenden Peakpotentiale ϕ_P identifiziert werden können. So können die Stromspitzen in Abb. 2.3B der Oxidation von Blei, der Reduktion von Bleisulfat und der Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden. Dass die Positionen der beiden Stromspitzen der Pb|PbSO₄-Halbzelle gegeneinander verschoben sind, ist ein grundlegendes Phänomen bei Cyclovoltammetrie-Messungen und hängt mit dem Verhältnis von Ladungsdurchtritt

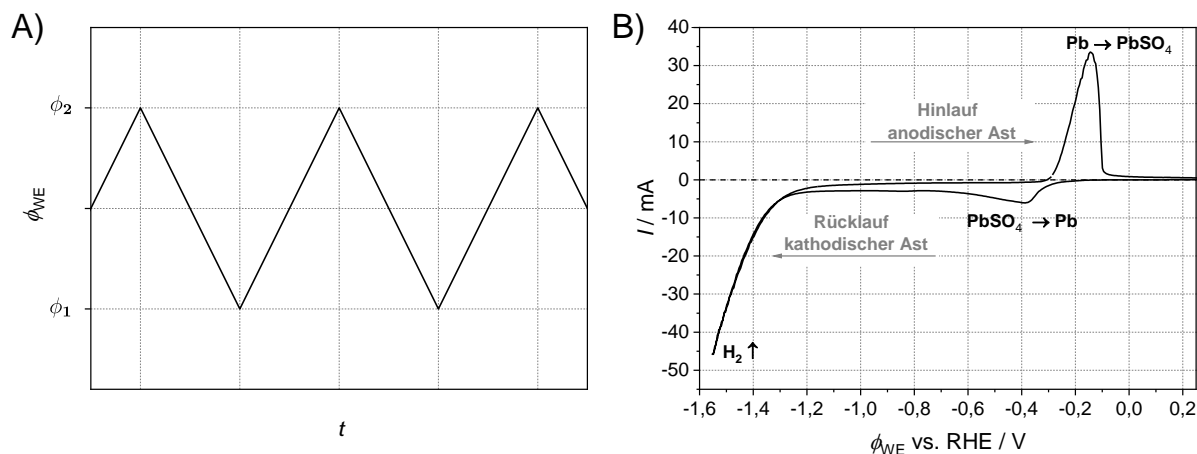


Abbildung 2.3: Grundlagen der Cyclovoltammetrie. A) Dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf, B) beispielhaftes Cyclovoltammogramm einer Bleifolie in 1 M Schwefelsäure mit $\nu = 200 \text{ mV/s}$.

und Massetransport zusammen: Ist der Ladungsdurchtritt schnell, stellt sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, welches keinen kinetischen Einflüssen mehr unterliegt, sodass die Konzentrationen der Reaktanden nur noch vom Elektrodenpotential abhängen (Nernst'sches Verhalten). Die ablaufende Reaktion wird dann als reversibel bezeichnet und die Verschiebung beträgt $\Delta\phi = 57/z \text{ mV}$, jeweils abhängig von der Anzahl z an ausgetauschten Elektronen. Wird der Ladungsdurchtritt im Vergleich zum Massetransport langsamer und schließlich geschwindigkeitsbestimmend, nehmen kinetische Einflüsse stark zu und der Potentialunterschied steigt mit zunehmender Potentialvorschubgeschwindigkeit an. Eine solche Reaktion wird als irreversibel bezeichnet, wobei dies nicht automatisch mit chemischer Irreversibilität der Reaktion gleichzusetzen ist.^[24,34,45–48] Diese Zusammenhänge können ebenfalls durch die dimensionslose Größe Λ quantifiziert werden, die sich wie folgt aus dem Verhältnis von Ladungstransfer zu Massetransport ergibt^[24,45,49,50]

$$\Lambda = \frac{k_0}{m_T} = \frac{k_0}{\left(\frac{zFD}{RT}\right)^{1/2} \nu^{1/2}} \quad (2.15)$$

Dabei sind k_0 die heterogene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, D die Diffusionskonstante (für $D = D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}}$) und ν die Potentialvorschubgeschwindigkeit. Anhand dieser Gleichung können Reaktionen als reversibel ($\Lambda \geq 15$), irreversibel ($\Lambda < 10^{-3}$) oder als quasi-irreversibel ($15 > \Lambda > 10^{-3}$) eingestuft werden. Die letzte Klassifizierung beschreibt einen Zustand, bei dem sowohl Massetransport als auch Ladungsdurchtritt geschwindigkeitsbestimmend sind. Dies ermöglicht grundlegende Rückschlüsse auf die Kinetik der untersuchten Reaktion.

Darüber hinaus kann die Cyclovoltammetrie dazu genutzt werden, die elektrochemisch aktive Oberfläche einer Elektrode zu untersuchen, indem ihre Doppelschichtkapazität bestimmt wird. Diese entspricht gemäß dem in Gleichung (2.9) formulierten Zusammenhang bei ausreichend konzentrierten Lösungen der Doppelschichtkapazität der starren Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt, die sich jeweils bei Hin- bzw. Rücklauf des Potentialdurchlaufs ent- bzw. auflädt. Um diese anzunähern werden Potentialbereiche untersucht, in denen ein Netto-Stromfluss

gemessen werden kann, der aber nicht auf faradaysche Ströme infolge von elektrochemischen Reaktionen zurückzuführen ist. Dieser messbare Strom I kann wie folgt mit der sog. differentiellen Doppelschichtkapazität C_{DL} in Verbindung gesetzt werden^[24,51,52]

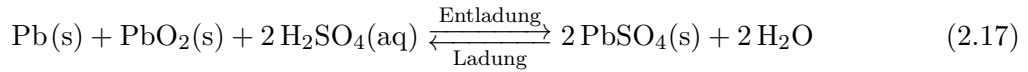
$$I = \frac{\partial Q}{\partial \phi_{WE}} \cdot \frac{d\phi}{dt} = C_{DL} \cdot \nu \quad (2.16)$$

Die Doppelschichtkapazität C_{DL} kann damit durch Messung der Stromantwort bei konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit ν bestimmt werden. Da es sich bei den in der Doppelschicht ablaufenden Umlagerungen oder Adsorptionen von Ionen um sehr schnelle Prozesse handelt, werden für gewöhnlich hohe Vorschubgeschwindigkeiten gewählt, um Einflüsse von faradayschen Prozessen zu reduzieren.

2.2 Die Blei-Säure-Batterie

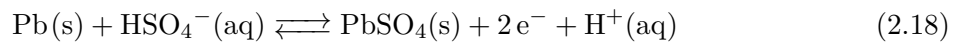
2.2.1 Funktionsweise

Der prinzipielle Aufbau einer jeden Blei-Säure-Batterie besteht aus einer positiven PbO_2 - und einer negativen Pb -Elektrode, die in einen Elektrolyten aus 38 %-iger Schwefelsäure eintauchen. Die Elektroden sind durch den ionenleitenden Elektrolyten und Separatoren räumlich voneinander getrennt, sodass die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden können (Definition eines galvanischen Elements). Werden die Elektroden über einen äußeren Stromkreis elektrisch miteinander verbunden läuft folgende Gesamtreaktion ab, die einer Synproportionierung von Pb und PbO_2 zu $PbSO_4$ entspricht^[44,53,54]



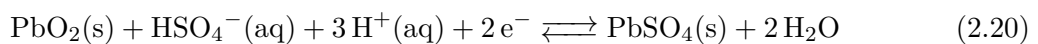
Diese Reaktion kann umgekehrt werden, indem die Batterie geladen wird. Aufgrund der Tatsache, dass der Elektrolyt hier an der Reaktion teilnimmt, nimmt die Blei-Säure-Batterie eine Sonderstellung unter den Batterien ein. Die Gesamtreaktion ist dabei als Summe der beiden Halbzellreaktionen an der negativen und positiven Elektrode anzusehen, die wie folgt lauten^[44,53–55]

Oxidation von Blei an der negativen Elektrode:



$$\begin{aligned} \phi_{Pb/PbSO_4} &= \phi_{Pb/PbSO_4}^\ominus + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}} \right) \\ &= \phi_{Pb/PbSO_4}^\ominus - 0,029 \text{ pH} - 0,029 \log a_{HSO_4^-} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Reduktion von Bleidioxid an der positiven Elektrode:



$$\begin{aligned} \phi_{PbO_2/PbSO_4} &= \phi_{PbO_2/PbSO_4}^\ominus + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{a_{HSO_4^-} \cdot a_{H^+}^3}{a_{H_2O}^2} \right) \\ &= \phi_{PbO_2/PbSO_4}^\ominus - 0,88 \text{ pH} + 0,029 \log a_{HSO_4^-} - 0,059 \log a_{H_2O} \end{aligned} \quad (2.21)$$

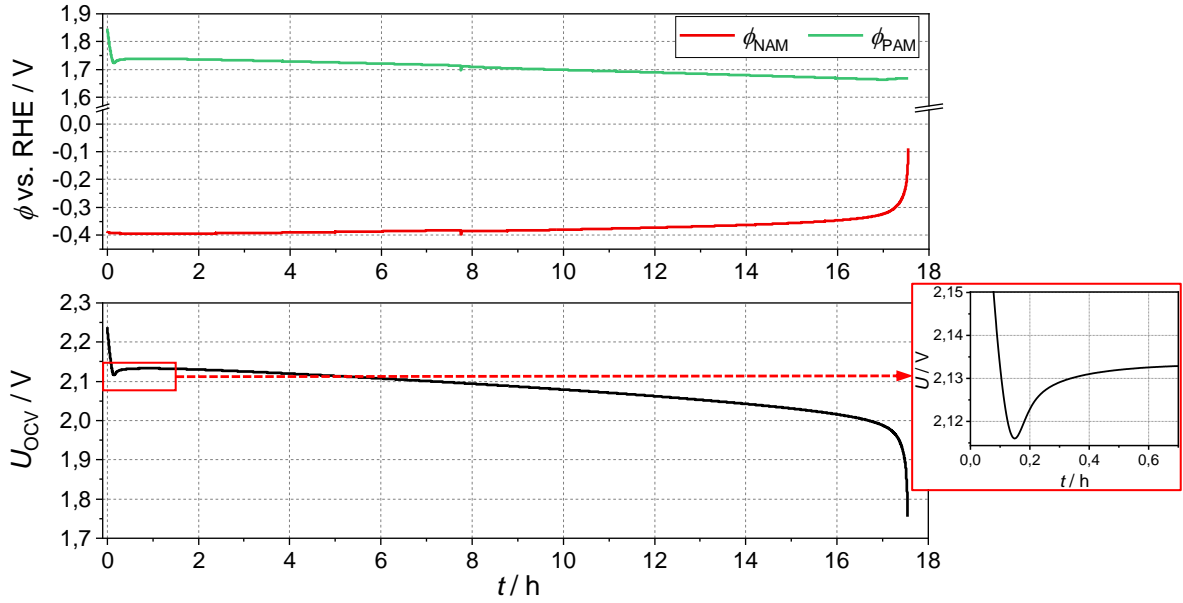


Abbildung 2.4: Beispielverläufe der Elektrodenpotentiale und der Zellspannung einer 2 V-Blei-Säure-Zelle (zwei positive und eine negative Elektrode) während einer Entladung. Das Inlet zeigt den zu Beginn der Entladung auftretenden Spannungssack. Zur Darstellung wurden eigene Daten verwendet.

Die Gleichgewichtsspannung U_{OCV} (engl. *open circuit voltage*, OCV) der Blei-Säure-Batterie berechnet sich dabei nach

$$U_{\text{OCV}} = \phi_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - \phi_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} \approx 2,041 + 0,059 \log \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.22)$$

Sie liegt typischerweise bei ungefähr 2,1 V im vollgeladenen Zustand und stellt damit den höchsten Wert für Batterien mit wässrigem Elektrolyten dar. Dass im Ladeprozess Spannungen zwischen 2,4–2,67 V genutzt werden können, die weit über der Zersetzungsspannung von Wasser von 1,2 V liegen, kann mit hohen Überspannungen für die Bildung von H_2 und O_2 an der negativen bzw. positiven Elektrode erklärt werden.^[24,53] Diese treten als parasitäre Nebenreaktionen trotzdem vor allem zum Ende der Ladung auf.

Insgesamt ist die Zellspannung damit stark abhängig von den Elektrodenpotentialen und über die Konzentration der Schwefelsäure auch vom pH-Wert des Elektrolyten. Da sich während der Entladung signifikante Änderungen der Reaktand-Konzentrationen ergeben, nehmen Elektrodenpotentiale und so die Zellspannung im Verlauf der Entladung ab, wie auch die beispielhaften Verläufe der Potentiale von positiver und negativer Elektrode (ϕ_{PAM} bzw. ϕ_{NAM} für positives und negatives Aktivmaterial) sowie der Zellspannung in Abb. 2.4 darstellen. Die Grafik zeigt mit Beginn der Entladung eine Abnahme der Zellspannung und der Potentiale, die über einen weiten Bereich mit konstanter Steigung verläuft. Ab $t = 17$ h fallen die Kurven deutlich steiler¹, da nun ebenfalls kinetische Effekte in Form von Diffusionsüberspannungen Einfluss nehmen.^[24] Sie entstehen vor allem durch die Diffusion der HSO_4^- -Ionen in das Innere des Aktivmaterials,

¹ Mit Ausnahme der positiven Elektrode: Da die Zelle negativ limitiert ist, d. h. mehr positive Elektroden vorhanden sind, fallen die Potentialänderungen an der positiven Elektrode insgesamt geringer aus.

die mit der Zeit immer stärker gehindert wird, da sich die Reaktionsfront mit fortlaufender Entladedauer weiter von der Elektrodenoberfläche entfernt. Diese Diffusionsüberspannung ist auch für die exponentielle Abhängigkeit der Entladekapazität von der Entladerate verantwortlich, da die Reaktionszone bei sehr kurzen Entladungen schneller an HSO_4^- -Ionen verarmt und so die Zellspannung abfällt. Dieser „Peukert-Effekt“ wird in Kapiteln 4 und 5 diskutiert.

Abbildung 2.4 zeigt ebenfalls eine Vergrößerung des Spannungsverlaufs direkt nach Beginn der Entladung, der durch den sog. „coup de fouet“ bzw. Spannungssack gekennzeichnet ist. Dieser tritt im Allgemeinen sowohl an der negativen als auch an der positiven Elektrode auf und kann zu Beginn der Entladung und Ladung beobachtet werden. Er setzt sich zusammen aus einem Ohm'schen Beitrag infolge des einsetzenden Stromflusses (Innenwiderstand) und einem kinetischen Beitrag, der für die charakteristische Form des Spannungssacks verantwortlich ist. Die genaue Ursache konnte bislang nicht aufgeklärt werden und ist Gegenstand aktueller Forschung. Aktuelle Ergebnisse weisen auf eine Nukleationsüberspannung hin, die mit der PbSO_4 -Bildung auftritt.^[56–59]

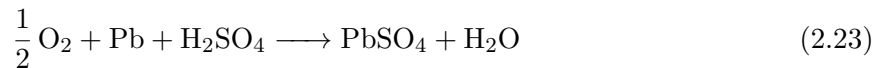
Das negative Aktivmaterial

Sowohl die positive als auch die negative Elektrode bestehen aus porösen Netzwerken, was aufgrund des Kontakts zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt von essentieller Bedeutung für die elektrochemischen Vorgänge ist. Würde statt der porösen negativen Elektrode z. B. ein unporöses Blei-Blech verwendet, nähmen die verfügbare Ladungsmenge und auch die Zyklenlebensdauer signifikant ab. Um die Porosität des Netzwerks während der Zyklisierung aufrecht zu erhalten und eine Kompaktierung der Aktivmasse zu verhindern, wird der negativen Elektrode eine sog. „Expander-Mischung“ aus Bariumsulfat, Kohlenstoff und Ligninsulfonat mit typischen Konzentrationen zwischen 0,2–1 % zugesetzt.^[44,54,60–63] Die Zugabe von BaSO_4 und Ligninsulfonaten resultiert dabei vor allem in der Abscheidung feinerer PbSO_4 -Kristalle während des Entladeprozesses, was die Wiederaufladbarkeit der Elektrode signifikant verbessert und dessen Passivierung verhindert. Da die Pb/PbSO_4 -Umwandlung über einen Lösungs-Fällungs-Mechanismus abläuft, bei dem sich das PbSO_4 über Pb^{2+} -Ionen aus der Lösung abscheidet, bildet die umgekehrt ablaufende Auflösung der PbSO_4 -Kristalle einen entscheidenden Schritt bei der Pb -Bildung während des Ladeprozesses. Je kleiner die Partikeldurchmesser der PbSO_4 -Kristalle, desto größer ihre Oberfläche und desto leichter ihre Auflösung. Das zugegebene BaSO_4 , das isomorph zu PbSO_4 ist, dient dabei als Kristallisationskeim, während das Ligninsulfonat als oberflächenaktive Spezies auf der Oberfläche des Aktivmaterials (Pb und PbSO_4) adsorbiert wird und so die Bildung größerer PbSO_4 -Kristalle verhindert.

Die Zugabe von Kohlenstoffen erhöht nachweislich die Ladeakzeptanz und Zyklenlebensdauer der negativen Elektrode und verhindert so ihren vorzeitigen Ausfall, wobei bis heute keine eindeutige Erklärung dafür geliefert werden konnte.^[64–66] Ein häufig verwendeter Erklärungsansatz beruht auf der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials im entladenen Zustand, die mit einer verbesserten Wiederaufladbarkeit einhergeht. Des Weiteren werden Zusammenhänge mit der Doppelschichtkapazität des Aktivmaterials sowie sterische Effekte vermutet. Eine detailliertere Auseinandersetzung mit Kohlenstoff-Additiven erfolgt in Abschnitt 2.2.4.

2.2.2 Aufbau

Kommerziell erhältliche und als Starterbatterie verwendete Blei-Säure-Batterien sind typischerweise aus insgesamt sechs 2 V-Einzelzellen aufgebaut, die wiederum aus mehreren durch Separatoren getrennten positiven und negativen Elektroden² bestehen, wie in Abb. 2.5 dargestellt ist. Elektroden identischer Polarität sind dabei parallel verschaltet, sodass sich eine Batteriespannung von ca. 12 V im vollgeladenen Zustand ergibt. Ein übliches Problem klassisch gebauter Blei-Säure-Batterien (*flooded batteries*) bestand im erhöhten Wasserverbrauch infolge der Elektrolytzersetzung im Ladeprozess, der regelmäßiges Nachfüllen von Wasser erforderte. Dieses wurde mit Entwicklung der VRLAB-Bauform (engl. *valve-regulated lead-acid battery*) behoben, bei der das Batteriegehäuse komplett verschlossen und der Deckel mit einem zusätzlichen Ventil ausgestattet wird, das freiwerdende Gase erst ab einem bestimmten Druck aus dem Gehäuse entweichen lässt. Durch Immobilisierung des Elektrolyten mittels Glasfaservlies-Separatoren (AGM, engl. *adsorptive glass-mat*) oder per Vergelung mit SiO₂ (Gelbatterien) profitieren die VRLAB-Batterien zudem von der sog. Sauerstoff-Rekombination, die den Wasserverbrauch weiter reduziert. Das während der (Über-)Ladung an der positiven Elektrode gebildete Sauerstoffgas wird dabei durch den AGM-Separator oder den vergelten Elektrolyten an die negative Elektrode transportiert und wieder zu Wasser reduziert



Das dabei gebildete PbSO₄ wird infolge des Ladeprozesses direkt wieder zu Pb reduziert. Als Nebeneffekt der Sauerstoff-Rekombination wird zudem das Ausmaß der Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode reduziert, da Gleichung (2.23) dessen Potential zu weniger negativen Werten verschiebt. Für detaillierte Informationen sei auf weiterführende Literatur verwiesen.^[44,53,67–71]

Abgesehen von ihrem Design werden Blei-Säure-Batterien zudem nach ihrer Anwendung unterschieden, die vor allem Auswirkungen auf die Beanspruchung und das Zyklenprofil hat. So wird differenziert zwischen Batterien für automobiler Anwendungen (als Starterbatterie bzw. für Mikrohybrid-Anwendungen), Batterien für stationäre Anwendungen, Traktionsbatterien (z. B. für Gabelstapler) sowie Blei-Säure-Batterien für sonstige spezielle Anwendungen (z. B. in U-Booten oder Flugzeugen). Automobil-Batterien erfahren in der Regel kurze Entladepulse mit hohen Strömen, z. B. infolge des Motorstarts, werden im teilgeladenen Zustand bei mindestens 70 % SoC betrieben und absolvieren eher kurze Zyklen. Stationäre Batterien hingegen erfahren sehr viel längere und unregelmäßigere Zyklen, sodass sie sich oft bei niedrigeren Ladezuständen befinden. Traktionsbatterien in Gabelstaplern werden hingegen sehr intensiv im Schichtbetrieb genutzt und leisten dort eher tiefe Zyklen. Eine Aufladung erfolgt teilweise durch Rekuperation oder vollständig nach Schichtende.^[44,72–76]

Die Batterien weisen dabei typischerweise spezifische Energiedichten von 30-50 Wh/kg bzw. 60-75 Wh/L auf, obwohl die theoretische spezifische Energiedichte bei 170 Wh/kg liegt. Dies liegt zum einen an der hohen Molmasse bzw. Dichte von Blei und dem Gewicht inaktiver Komponenten

² Hier bezogen auf prismatisch gebaute Batterien mit Gitterplatten. Daneben existieren ebenfalls Röhrenplatten sowie spiral-förmig gewickelte Elektroden.

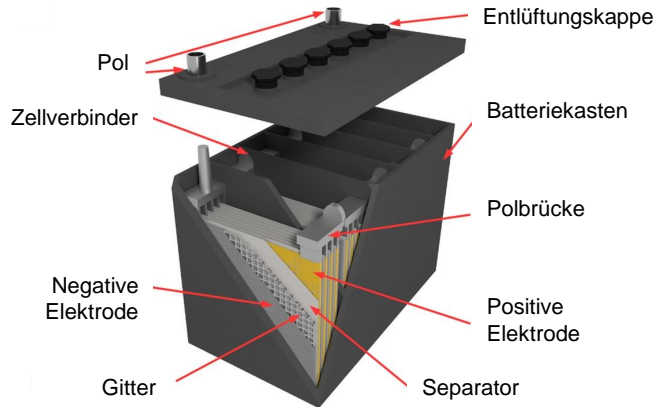


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer industriellen Blei-Säure-Batterie. Abbildung übernommen von Lach et al.^[14] (nur Fig. 1b aus Originalabbildung übernommen) gemäß Creative Commons CC BY-Lizenz (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), übersetzt aus dem Englischen.

wie dem Batteriegehäuse oder den Polbrücken, ferner auch den Stromableitern, die insgesamt ca. ein Drittel des Gesamtgewichts einer Blei-Säure-Batterie ausmachen. Zum anderen trägt aber auch die vergleichsweise niedrige Masseausnutzung zur Reduktion der Energiedichte bei, da abhängig von der Entladerate nur ca. 50 % der elektrochemisch aktiven Komponenten umgewandelt werden. Die Energiedichte von Blei-Säure-Batterien ist damit im Vergleich zu anderen Batterietechnologien wie der Nickel-Cadmium- (50 Wh/kg), Nickel-Metallhydrid- (90 Wh/kg) oder der Lithium-Ionen-Batterie (200 Wh/kg) signifikant geringer, was analog auch für die Zyklenlebensdauer gilt. Allerdings profitiert die Blei-Säure-Batterie im Gegensatz zu diesen anderen Batterietechnologien von einer hohen Zuverlässigkeit, einem hohen Sicherheitspotential, niedrigen Preisen sowie von einer bisher unübertroffenen Recyclingquote von bis zu 99 %.^[10,44,77–82]

2.2.3 Ausfallmechanismen

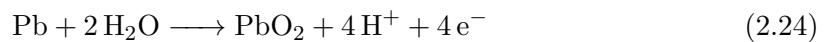
Je nach Anwendung und Betriebsparametern existieren verschiedene typische Ausfallmechanismen, die zu einer verringerten Leistungsfähigkeit oder sogar zum Totalausfall der Blei-Säure-Batterie führen können. Sie können wie folgt zusammengefasst werden:^[10,13,25,83–86]

- Irreversible Sulfatierung der negativen Elektrode:
Der häufigste Ausfallmechanismus bei negativen Elektroden ist die Sulfatierung und damit die Akkumulierung von sog. „hartem Bleisulfat“. Durch unvollständiges Laden oder Langzeitbetrieb im teilgeladenen Zustand (z. B. automobile Anwendungen) werden gebildete PbSO_4 -Kristalle nicht mehr oder nur unvollständig wieder zu Pb umgewandelt. Infolge von Ostwald-Reifung nehmen deren Durchmesser immer weiter zu, die negative Elektrode wird so schrittweise elektrisch isoliert und verliert an Kapazität oder fällt komplett aus.
- Masseabschlammung der positiven Elektrode:
Infolge der Volumenausdehnung bei der Reaktion von PbO_2 zu PbSO_4 löst sich das positive Aktivmaterial besonders bei Langzeitbelastung von der Elektrode und verliert so

den elektrischen Kontakt zum Stromableiter. Es steht damit nicht mehr zur Gewinnung elektrischer Energie zur Verfügung, sodass zunächst die Kapazität der Elektrode absinkt und diese schließlich komplett ausfällt. Das abgelöste Aktivmaterial kann zudem zu Mikrokurzschlüssen an der negativen Elektrode führen.

- Korrosion der positiven Elektrode:

Der neben der Masseabschlammung am häufigsten an der positiven Elektrode auftretende Ausfallmechanismus ist die Gitterkorrosion während des Ladevorgangs. Dabei wird der aus Blei bestehende Stromableiter zu PbO_2 oxidiert



Da PbO_2 ein schlechterer elektrischer Leiter als Pb ist, wird der elektrische Kontakt zwischen Stromableiter und Aktivmaterial verschlechtert. Läuft der (kinetisch gehemmte) Korrosionsprozess über längere Zeit ab, kann es sogar zu einer Volumenausdehnung des Stromableiters und damit verbunden durch Kontaktverlust zu einem Totalausfall der positiven Elektrode kommen.

- Wasserverlust:

Wird infolge der Überladung mehr und mehr Wasser im Elektrolyten zersetzt und nicht nachgefüllt, sinkt der Elektrolytspiegel ab und das Aktivmaterial verliert den Kontakt zum Elektrolyten. Die Zersetzung wird zusätzlich durch Verunreinigungen der Komponenten beschleunigt, weshalb besonders die Konzentration von Fremdmetallen in Blei-Säure-Batterien kritisch ist. Da die geschlossene Bauweise und das zusätzliche Ventil bei VRLAB-Designs zu einem stark verringerten Wasserverlust führen, existiert dieses Problem praktisch nur noch bei Batterien mit flüssigem Elektrolyten (*flooded batteries*).

- Säureschichtung:

Wird eine Blei-Säure-Batterie über lange Zeit betrieben und dabei nicht z. B. durch Überladung eine Durchmischung des Elektrolyten herbeigeführt, kann es zu vertikalen Säuredichtegradienten des Elektrolyten kommen. Diese resultieren ebenfalls in einem Potentialgradienten und schließlich in vertikal variierenden Masseausnutzungen, die zu verstärkter Sulfatierung des Aktivmaterials in der unteren Plattenhälfte führen. Dieser Mechanismus tritt ebenfalls vorrangig bei *flooded batteries* auf, da der Elektrolyt bei der VRLAB-Bauweise immobilisiert ist und so keine Schichtung auftreten kann.

2.2.4 Einsatz von Additiven zur Eigenschaftsverbesserung

Die Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Blei-Säure-Batterie durch die Zugabe von Additiven ist in den letzten Jahrzehnten eine der zentralen Fragestellungen der Forschung gewesen. Dabei wurden je nach Einsatz in PAM^[87–90], NAM^[15,91,92] oder im Elektrolyten^[93–96] verschiedenste Materialklassen verwendet und ihr Einfluss auf das Aktivmaterial untersucht.³ Von besonderem Interesse

³PAM und NAM bezeichnen jeweils das positive und das negative Aktivmaterial.

für die negative Elektrode sind dabei Kohlenstoff-Additive, die insbesondere durch Anforderungen der Automobilindustrie wie erhöhte Ladeakzeptanzen oder verbesserte Zyklenstabilitäten mittlerweile standardmäßig in Form von Rußen oder Kohlefasern in der Produktion verwendet werden.^[14,97–100] Darüber hinaus wurden auch Graphite^[101–103], CNTs^[104,105], Aktivkohle^[106–108] oder Graphen^[109,110] untersucht.

Beiträge zu Kohlenstoff-Additiven in negativen Aktivmaterialien nehmen den Großteil der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Additiven in Blei-Säure-Batterien ein. Es existieren daneben auch einige Untersuchungen mit anderen Additivklassen, diese konzentrieren sich in der Regel allerdings auf Metalloxide. Davon ausgenommen sind Studien zur Wahl und Zusammensetzung der standardmäßig industriell eingesetzten Expander-Mischung. Auf diese wird im Folgenden nicht näher eingegangen, auch wenn der Expander entscheidende Folgen für die Eigenschaften der negativen Elektrode hat.^[111–114] So ist bekannt, dass SiO_2 ^[115], TiO_2 ^[115–117] oder eine Kombination von SiO_2 und Flammruß^[118] ähnliche oder sogar bessere positive Effekte auf die Zyklenstabilität erzielen können wie Kohlenstoff. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass Aktivkohle, die mit ZnO , In_2O_3 , Bi_2O_3 oder Ga_2O_3 dotiert wurde, ebenfalls einen stärker positiven Effekt auf die Zyklenstabilität und Wasserstoffentwicklung hat, als reine Aktivkohle.^[119–121] Auch mit Kohlenstoff beschichtetem SnO_2 wurden verbessernde Eigenschaften zugeschrieben.^[122] Neben anorganischen Additiven wurden auch organische Zusätze wie Benzaldehyd oder Polypyrrol^[123–125] untersucht, welche im Allgemeinen die Wasserstoffentwicklung behindern und so den Wasserverbrauch der Batterie senken können.

Dennoch konzentrieren sich wissenschaftliche Veröffentlichungen im Bereich der Additiv-Forschung meistens auf Kohlenstoff-Additive, nicht zuletzt auch aufgrund ihrer Vielfältigkeit und ihrer hohen Wirksamkeit. Es ist aufgrund der Studienlage bisher nicht möglich, eindeutige Aussagen darüber zu treffen, ob die durch Kohlenstoffe erzielten Effekte vollständig auch durch andere anorganische oder organische Additive erzeugt werden können. Entsprechende Studien werden vermutlich auch dadurch erschwert, dass die genauen Wirkmechanismen von Kohlenstoff-Additiven noch nicht vollständig aufgeklärt wurden, sodass die ausschlaggebenden Material- bzw. Partikeleigenschaften noch nicht komplett aufgedeckt wurden.

Einflüsse von Kohlenstoff-Additiven

Kohlenstoffe haben im Allgemeinen einen positiven Einfluss auf die Zyklenfestigkeit, die Doppelschichtkapazität und damit die Ladeakzeptanz der negativen Elektrode. Diese Effekte werden allerdings meist von einer erhöhten Wasserstoffentwicklung infolge der Elektrolytzersetzung begleitet, die eine parasitäre Nebenreaktion darstellt und einen erhöhten Wasserverlust der Batterie mit sich zieht.^[126,127]

Die positiven Folgen des Kohlenstoff-Zusatzes sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und ihre genaue Erklärung Mittelpunkt verschiedener theoretischer Erklärungsansätze.^[17,44,128,129] Zum einen wird angenommen, Kohlenstoffe erhöhen die Doppelschichtkapazität der negativen Elektrode, sodass die kurzfristige Ladungsaufnahme erhöht und so z. B. die Ladeakzeptanz verbessert wird. Ein zweiter Erklärungsansatz besagt, der Kohlenstoff wirke als sterische Behinderung der Bleisulfat-Kristallisation, in deren Folge feinere Bleisulfat-Kristalle entstehen, die während der Ladung leichter aufzulösen sind. Auf Dauer führe dies dazu, dass sich weniger grobkristallines

Tabelle 2.1: Auflistung der strukturellen Parameter der Kohlenstoff-Partikel aus der Studie von Settelein et al.^[132]

	C1	C2	C3	C4	C5	LB
$d_{\text{part}} / \text{nm}$	352	118	81	37	22	104
$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	12,9	38,3	56,4	120	192	28

Bleisulfat in der Elektrode ansammelt und so die irreversible Sulfatierung reduziert wird. Ein dritter Ansatz stellt schließlich die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode in den Mittelpunkt, welche durch den elektrisch leitfähigen Kohlenstoff vergrößert wird. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass ein Teil der elektrochemischen Reaktionen, vor allem die Bleisulfat-Reduktion, ebenfalls auf der zusätzlich vorhandenen Kohlenstoff-Oberfläche abläuft und dadurch dauerhaft die Zyklenstabilität der negativen Elektrode erhöht wird.^[17] Voraussetzung für diesen Ansatz sei aber dementsprechend die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoff-Partikel. In ähnlicher Weise knüpft ein weiterer, häufig verwendeter Erklärungsansatz an die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffe an und geht davon aus, diese erhöhe auch die elektrische Leitfähigkeit des entladenen negativen Aktivmaterials und bewirke so eine einfachere Wiederaufladung.^[14,15,130,131] Der elektrischen Leitfähigkeit des Kohlenstoffs wird damit eine zentrale Rolle für dessen positive Wirkung auf das negative Aktivmaterial zugesprochen, obwohl dafür bis heute keine konkreten experimentellen Beweise existieren.

Einen weiteren Einflussfaktor von Kohlenstoffen konnten Settelein et al.^[132] nachweisen, indem sie sphärische, isolierte Kohlenstoff-Partikel mit Partikeldurchmessern zwischen 22–352 nm zu je 2 Gew.% in das negative Aktivmaterial einmischten. Das Besondere an den fünf unterschiedlichen Sorten von Partikeln war die Tatsache, dass sie identische Mikroporenvolumina und BET-Oberflächen aufwiesen und sich demnach hauptsächlich in ihren die Partikel umhüllenden externen Oberflächen S_{ext} unterschieden. Diese stiegen mit sinkendem Partikeldurchmesser an und wiesen Werte zwischen 12,9–192 m²/g auf, wie in Tabelle 2.1 zusammengefasst wurde.

In elektrischen Tests konnten sie nachweisen, dass die Größe der externen Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der negativen Elektroden hatte. So bewirkte deren Erhöhung die Zunahme der Doppelschichtkapazität und der dynamischen Stromaufnahme (DCA, *dynamic charge acceptance*), aber auch der Wasserstoffentwicklung, wie in Abb. 2.6 dargestellt ist. Damit demonstrierten sie die Relevanz der externen Oberfläche im Vergleich zur häufig betrachteten BET-Oberfläche, da die Elektroden mit den fünf Kohlenstoff-Partikeln trotz nahezu identischer BET-Oberflächen deutlich unterschiedliche elektrochemische Aktivitäten aufwiesen. Auch die Ergebnisse der Elektroden mit Flammruß (LB, engl. *lamp black*) mit einer S_{ext} von 28 m²/g, die als Referenz verwendet wurden, passten zu diesem Trend, obwohl ihre BET-Oberfläche stark von der der Kohlenstoffe abwich.

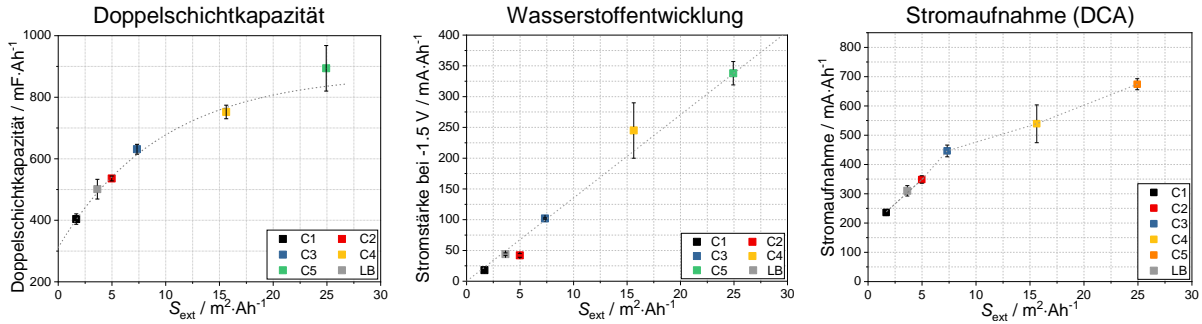


Abbildung 2.6: Einfluss der Kohlenstoff-Additive und ihrer externen Oberfläche auf die Doppelschichtkapazität, Wasserstoffentwicklung und Stromaufnahme der negativen Elektrode. Die den Abbildung zugrunde liegenden Daten wurden freundlicherweise von J. Settelein zur Verfügung gestellt.

2.3 Die elektrische Leitfähigkeit

2.3.1 Physikalische Beschreibung

Wird ein elektrischer Leiter von einem elektrischen Strom I durchflossen, so fällt am Leiter eine Spannung U ab, über die mithilfe des Ohm'schen Gesetzes der elektrische Widerstand $R = U/I$ berechnet werden kann. Die Höhe des Spannungsabfalls ist dabei vom spezifischen Widerstand ρ abhängig, der unabhängig von den geometrischen Dimensionen des Leiters ist und als Kenngröße eines Materials verstanden werden kann. Je höher der spezifische Widerstand, desto höher auch der Spannungsabfall bei Stromdurchfluss. Generell lassen sich Materialien nach ihrem spezifischen Widerstand klassifizieren. Isolatoren weisen die höchsten spezifische Widerstände auf, gefolgt von Halbleitern, deren spezifische Widerstände mit steigender Temperatur sinken. Die spezifischen Widerstände von Metallen weisen allgemein die niedrigsten Werte auf, da sie aufgrund der metallischen Bindung einen hohen Anteil delokalierter Elektronen aufweisen. Gemäß der Matthiesen'schen Regel setzt sich der spezifische Widerstand eines Metalls dabei aus zwei Beiträgen ρ_{St} und ρ_{Ph} zusammen, welche Widerstände infolge von Elektron-Störstellen (z. B. Defekte) bzw. Elektron-Phonon-Stößen bezeichnen^[133–135]

$$\rho = \rho_{\text{St}} + \rho_{\text{Ph}} \quad (2.25)$$

Der Beitrag ρ_{St} kann dabei als konstant angesehen werden, während mit steigender Temperatur immer mehr Phononen (Gitterschwingungen) angeregt werden, sodass der Beitrag von ρ_{Ph} mit steigender Temperatur zunimmt. Über einen weiten Teil⁴ kann dabei eine lineare Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperatur angenommen werden, welche sich mithilfe des linearen Temperaturkoeffizienten α_T wie folgt darstellen lässt^[136]

$$\rho(T) = \rho(T_0) \cdot [1 + \alpha_T \cdot (T - T_0)] \quad (2.26)$$

⁴Ausgenommen sind hier sehr tiefe Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts, bei dem eine T^5 -Abhängigkeit besteht.

So kann der spezifische Widerstand eines Metalls bei Erhitzen von T_0 auf T bestimmt werden, wenn α_T und $\rho(T_0)$ bekannt sind. Dieser Zusammenhang eignet sich auch, um die in der Literatur üblicherweise für 20°C tabellierten spezifischen Widerstände für andere Temperaturen umzurechnen. Für Blei beispielsweise beträgt der Temperaturkoeffizient $\alpha_{\text{Pb}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$, sodass sich die elektrische Leitfähigkeit von Blei beim Übergang von 20°C auf 25°C von $\sigma_{20} = 4,8 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ auf $\sigma_{25} = 4,70 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ ändert.^[137–139]

Aus dem Kehrwert des spezifischen Widerstands ergibt sich nun die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , die allgemein von der Anzahl freier Ladungsträger n , ihrer elektrischen Ladung q (entsprechend der Elementarladung e) sowie ihrer Beweglichkeit μ abhängt^[140]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e \cdot n \cdot \mu \quad (2.27)$$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Beweglichkeit der Ladungsträger deckt sich dabei mit Gleichung (2.26), da die Beweglichkeit vor allem vom Ausmaß der Gitterschwingung abhängt. Ausschlaggebend für die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit eines Metalls mit steigender Temperatur ist somit die abgesenkte Beweglichkeit der Ladungsträger.

2.3.2 Typische Messmethoden

Je nach Probengeometrie existieren verschiedene Methoden zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei alle zunächst auf der Messung des elektrischen Widerstands basieren. Bei Kenntnis der Probengeometrie und abhängig von der gewählten Methode kann der Widerstand R dann in den spezifischen Widerstand ρ und schlussendlich in die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ umgerechnet werden. Unabhängig von der Probengeometrie wird also zunächst ein elektrischer Strom durch die Probe geleitet und der Spannungsabfall gemessen, sodass über das Ohm'sche Gesetz der elektrische Widerstand erhalten wird.^[141,142] Die einfachste Realisierung dieses Ansatzes besteht in der sogenannten Zweipunktmessung. Hierbei erfolgen sowohl der elektrische Stromfluss als auch die Messung des Spannungsabfalls über dieselben elektrischen Kontakte, was einen einfachen Messaufbau zum Vorteil hat. Entscheidender Nachteil der Methode ist jedoch, dass an der Kontaktstelle von Messspitze und Probe erhebliche Kontaktwiderstände auftreten können. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn Messspitze und Probe nur schlechten oder ungleichmäßigen Kontakt haben. Der eigentliche Probenwiderstand R_P wird dann durch den (meist unbekannt) Kontaktwiderstand R_K verfälscht und es wird ein erhöhter Widerstand R_M gemessen

$$R_M = R_P + R_K \quad (2.28)$$

Deswegen wird vor allem die Vierpunktmessung bevorzugt, die von getrennten Strom- und Spannungs-Messspitzen profitiert. Die Kontaktwiderstände an den Messspitzen spielen dann keine Rolle mehr, da kein Strom durch die Spannungs-Messspitzen fließt.⁵ Somit wird sichergestellt, dass der gemessene Widerstand lediglich auf den Spannungsabfall innerhalb der Probe zurückzuführen

⁵ Zur Spannungsmessung ist ebenfalls ein Stromfluss nötig, der jedoch so gering ausfällt, dass entstehende Kontaktwiderstände vernachlässigt werden können.

ist. Wird so beispielsweise eine nahezu unendlich ausgedehnte, dreidimensionale Probe⁶ mit vier linear angeordneten Messspitzen im Abstand s vermessen, ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit des Bulkmaterials σ_{Bulk} zu^[142]

$$\sigma_{\text{Bulk}} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2\pi s R} \quad (2.29)$$

Die Messspitzen können auch quadratisch angeordnet werden, was z. B. bei flächenmäßig limitierten Proben von Vorteil sein kann. Die Gleichungen nehmen in diesem Falle eine andere Gestalt an, für deren Diskussion auf die hier zitierte Literatur verwiesen sei.

Sowohl die Zweipunkt- als auch die Vierpunktmethode setzen voraus, dass die Geometrie der Probe bekannt ist und vermessen werden kann. Zudem erfolgten grundlegende mathematische Betrachtungen nur für runde oder eckige und damit gleichmäßige Formen. Für den Fall von Proben spezieller oder unbekannter Geometrie wird deshalb die van-der-Pauw-Methode angewendet, die als Spezialfall der Vierpunktmethode zur Vermessung dünner Proben mit beliebiger Form entwickelt wurde. Für ihre Behandlung sei auf weiterführende Literatur verwiesen.^[142–145]

2.3.3 Korrekturfaktoren bei Vierpunktmessungen

Die oben beschriebenen Methoden beruhen auf der Ausbreitung eines durch den Stromfluss induzierten elektrischen Feldes in der untersuchten Probe. Geometrie und Abmessung der Probe haben einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbreitung, sodass für jede Geometrie unterschiedliche Formeln für die elektrische Leitfähigkeit existieren. Alle diese Formeln haben aber gemeinsam, dass der Berechnung eine homogene Ausbreitung des elektrischen Feldes zugrunde gelegt wird. Diese Annahme ist jedoch nur für ideale Systeme gegeben, in denen die Probe unendlich in alle Raumrichtungen ausgedehnt ist. Für gewöhnlich weichen Proben von diesem Ideal ab und es werden geometrische Korrekturfaktoren benötigt, die den Einfluss der Geometrie quantifizieren und so in die Berechnung miteinbeziehen. Erste grundlegende Modellrechnungen und Betrachtungen dazu wurden bereits in den 1950er- und 1960er-Jahren von Uhler, Valdes und Topsøe durchgeführt.^[146–148] Ihre umfassenden Arbeiten präsentieren analytische Lösungen für eine Vielzahl von Systemen und Problemstellungen. Bis heute wurden viele Arbeiten der Beschreibung von Korrekturfaktoren gewidmet, mit dem Aufkommen der Computertechnologie wurden die Lösungsansätze aber immer komplexer. Daraus resultiert, dass die exakte Bestimmung der Korrekturfaktoren für ein System in vielen Fällen einer Computersimulation bedarf und nur noch selten händisch durchgeführt werden kann.

Die vier für diese Arbeit relevanten Korrekturfaktoren F_i basieren auf den folgenden geometrischen Gegebenheiten von Probe und Messaufbau: Verhältnis der Probendicke zum Messspitzenabstand (F_1), Abstand und Ausrichtung der Messspitzen zu angrenzenden elektrisch leitfähigen oder isolierenden Oberflächen (F_2), laterale und endliche Probenausbreitung (F_3) und Durchmesser der Messspitzen (F_{tip}).^[142,149,150] Diese bilden schließlich den Gesamtkorrekturfaktor K , der mit

⁶ Die Bedingung der nahezu unendlichen Ausdehnung stellt dabei einen Idealfall dar und resultiert aus der mathematischen Herleitung. Die praktische Anwendbarkeit der daraus resultierenden Formel für nicht-ideale Proben ergibt sich durch Berücksichtigung der Korrekturfaktoren, siehe Abschnitt 2.3.3.

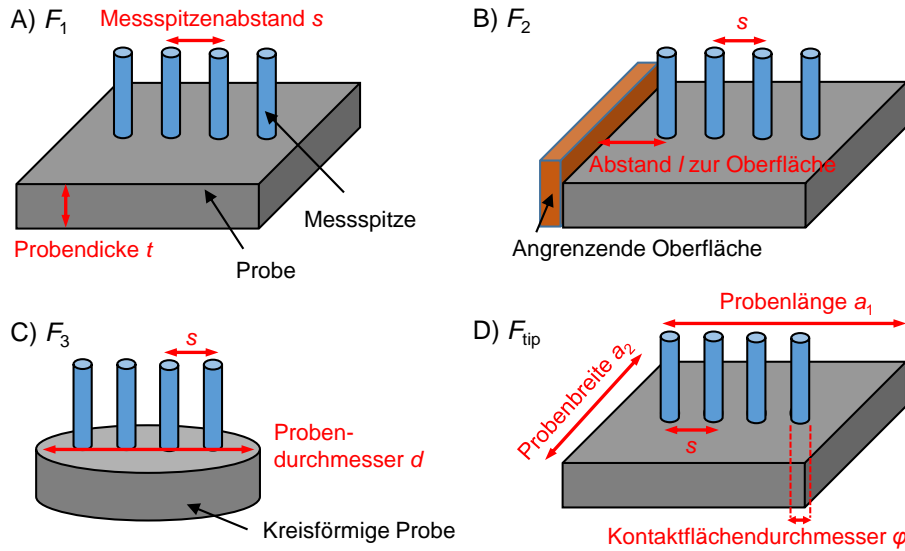


Abbildung 2.7: Skizzierte Darstellung der geometrischen Parameter, die für die Berechnung der einzelnen Korrekturfaktoren relevant sind.

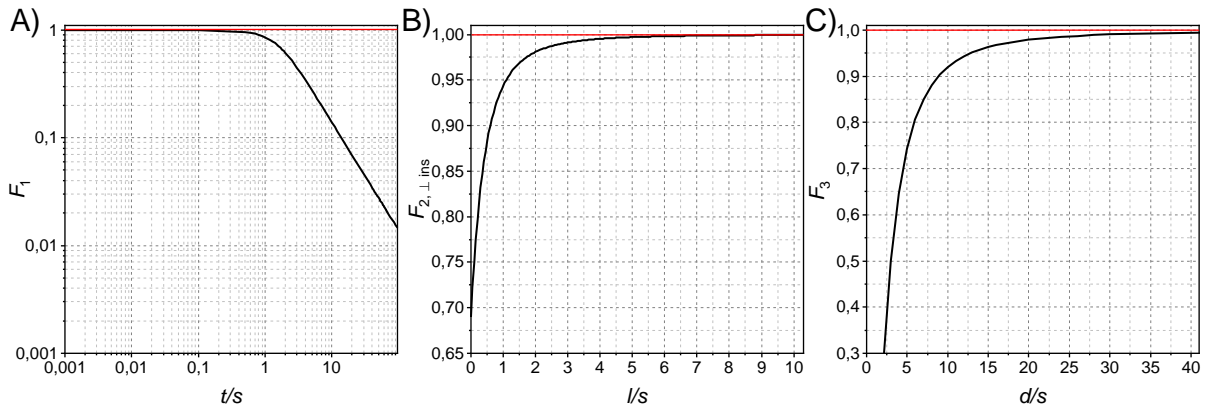


Abbildung 2.8: Verläufe der Korrekturfaktoren A) F_1 , B) F_{Lins} und C) F_3 , jeweils berechnet auf Basis von Miccoli et al. und Valdes.^[142,147] gemäß Gleichungen (2.31), (2.34) und (2.37.)

Gleichung (2.29) folgenden Zusammenhang für die korrigierte elektrische Leitfähigkeit eines dreidimensionalen Bulkmaterials liefert

$$\sigma_{\text{Bulk,korr}} = \frac{1}{2\pi s R \cdot K} \quad \text{mit } K = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_{\text{tip}} \quad (2.30)$$

Die vier Faktoren werden im Folgenden kurz diskutiert. Für ein besseres Verständnis der Zusammenhänge sind die geometrischen Einflüsse zudem in Abb. 2.7 dargestellt, die Verläufe von F_1 - F_3 sind zusätzlich in Abb. 2.8 gezeigt. Aufgrund der vielen Parameter, die in die Berechnung von F_{tip} einfließen, kann dieser Faktor nicht in übersichtlicher Form dargestellt werden. Für dessen Visualisierung sei auf die Veröffentlichung von Ilse et al. verwiesen.^[149]

Korrekturfaktor F_1 :

Der Korrekturfaktor F_1 berücksichtigt das Verhältnis von Probendicke t zum Messspitzenabstand s und beschreibt die Abweichung vom Idealfall, dass die Probe unendlich dünn ist. Er berechnet sich nach Miccoli et al.^[142] gemäß

$$F_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left(\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right)} \quad (2.31)$$

Dieser Faktor ist für Proben mit $t/s < 1/5$ vernachlässigbar, da F_1 dann einen Wert von eins annimmt, so also z. B. für sehr dünne Proben. Er wird jedoch relevanter, wenn das Verhältnis größer eins wird. Proben mit $t/s > 4$ werden als unendlich dick angesehen.

Korrekturfaktor F_2 :

Mit dem Korrekturfaktor F_2 werden die Ausrichtung und die Entfernung der Messspitzen zu elektrisch leitfähigen (Index „con“) oder isolierenden (Index „ins“) Oberflächen berücksichtigt, die an die Probe angrenzen. Die Messspitzen können dabei jeweils parallel (Index ||) oder senkrecht (Index \perp) zu diesen Oberflächen stehen. In der Folge ergibt sich F_2 aus bis zu vier einzelnen Faktoren $F_{||,ins}$, $F_{||,con}$, $F_{\perp,ins}$ und $F_{\perp,con}$, die sich nach Valdes wie folgt berechnen lassen^[142,147]

$$F_{||,ins} = \frac{1}{1 + \frac{2}{\sqrt{1 + \left(\frac{2l}{s}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{l}{s}\right)^2}}} \quad (2.32)$$

$$F_{||,con} = \frac{1}{1 - \frac{2}{\sqrt{1 + \left(\frac{2l}{s}\right)^2}} + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{l}{s}\right)^2}}} \quad (2.33)$$

$$F_{\perp,ins} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{2l}{s}} - \frac{1}{2 + \frac{2l}{s}} - \frac{1}{4 + \frac{2l}{s}} + \frac{1}{5 + \frac{2l}{s}}} \quad (2.34)$$

$$F_{\perp,con} = \frac{1}{1 - \frac{1}{1 + \frac{2l}{s}} + \frac{1}{2 + \frac{2l}{s}} + \frac{1}{4 + \frac{2l}{s}} - \frac{1}{5 + \frac{2l}{s}}} \quad (2.35)$$

Dabei bezeichnen l den Abstand der Messspitzen zur jeweiligen angrenzenden Oberfläche und s den Abstand der Messspitzen zueinander. Es lässt sich zeigen, dass sich F_2 mit steigendem Abstand l bzw. mit $l/s \geq 4$ einem Wert von eins annähert.^[142] Neben der senkrechten und parallelen Anordnung der Messspitzen existiert noch die diagonale Konfiguration als Sonderfall, für die eine Veröffentlichung von Uhlir^[146] von zentraler Bedeutung ist. Darin beschreibt Uhlir den Fall der diagonalen Anordnung als Spezialfall der senkrechten Anordnung zu isolierenden Oberflächen und führt bei der Definition des entsprechenden Korrekturfaktors einen Term x ein,

der entweder addiert (Angrenzung an isolierende Oberflächen) oder subtrahiert (Angrenzung an leitfähige Oberflächen) wird⁷

$$F_{\text{dia}} = F_{\perp, \text{ins}} \pm x \quad (2.36)$$

Korrekturfaktor F_3 :

Der Korrekturfaktor F_3 berücksichtigt die endliche laterale Ausbreitung der Probe und wurde bisher für kreisförmige Proben mit linear^[151] oder quadratisch^[152] angeordneten Messspitzen berechnet. Für den in Kapitel 5 relevanten linearen Fall ergibt sich so

$$F_{3, \text{lin}} = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left(\frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3} \right)} \quad (2.37)$$

wobei d den Durchmesser der Kreisfläche und s den Messspitzenabstand darstellen. Anhand der Gleichung kann abgeleitet werden, dass $F_{3, \text{lin}}$ mit steigender Probenfläche gegen eins strebt, was praktisch für $d/s > 25$ gegeben ist. In diesem Fall kann die Probe in der Ebene als unendlich ausgedehnt betrachtet werden.

Korrekturfaktor F_{tip} :

Der letzte Korrekturfaktor F_{tip} beschreibt den Einfluss des Messspitzen-Durchmessers und damit die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe. Liegt der Durchmesser in der Größenordnung des Messspitzenabstands, bewirkt dies laut Ilse et al.^[149] veränderte elektrische Potentiale an den Kontaktflächen und innerhalb der Probe, welche sich mit F_{tip} berücksichtigen lassen

$$F_{\text{tip}} = \frac{1 + \frac{\phi}{s} \left(\sqrt{\frac{\phi}{a_2}} - 1 \right)}{1 - P \frac{\phi}{s}} \quad \text{mit } P \approx \begin{cases} 0,77 + 0,074 \log \left(\frac{a_2}{\phi} \right) & \text{für } a_2/\phi < 1000 \\ 1 & \text{für } a_2/\phi > 1000 \end{cases} \quad (2.38)$$

Dabei bezeichnen ϕ den Durchmesser der Kontaktfläche der Messspitzen, s den Abstand der Messspitzen, a_2 die Probenbreite und P einen Fit-Parameter aus einer numerischen Simulation. Es gilt $F_{\text{tip}} \approx 1$ für $s/d \geq 4$, mit sinkendem Durchmesser kann der Effekt von F_{tip} also vernachlässigt werden, was praktisch für punktförmige Messspitzen gegeben ist.

2.3.4 Das Aktivmaterial in Blei-Säure-Batterien

Im Vergleich zu anderen Eigenschaften der Blei-Säure-Batterie ist die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialien ein bisher eher wenig betrachteter Parameter, der im Betrieb der Batterie für lange Zeit als irrelevant betrachtet wurde. Die begrenzte Masseausnutzung von 50 % wurde vor allem durch die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit erklärt, hervorgerufen durch die langsame Diffusion der HSO_4^- -Ionen und die durch Bleisulfat blockierten Poren innerhalb der Elektrode. Wie jedoch durch verschiedene Untersuchungen gezeigt werden konnte, verändert sich auch die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials im laufenden Betrieb der Batterie. So nimmt die spezifische Leitfähigkeit sowohl der positiven als auch der negativen Elektroden im Laufe der

⁷ Wie in Kapitel 5 gezeigt werden wird, spielt dieser Zusammenhang eine entscheidende Rolle für die in dieser Arbeit entwickelte Messmethodik.

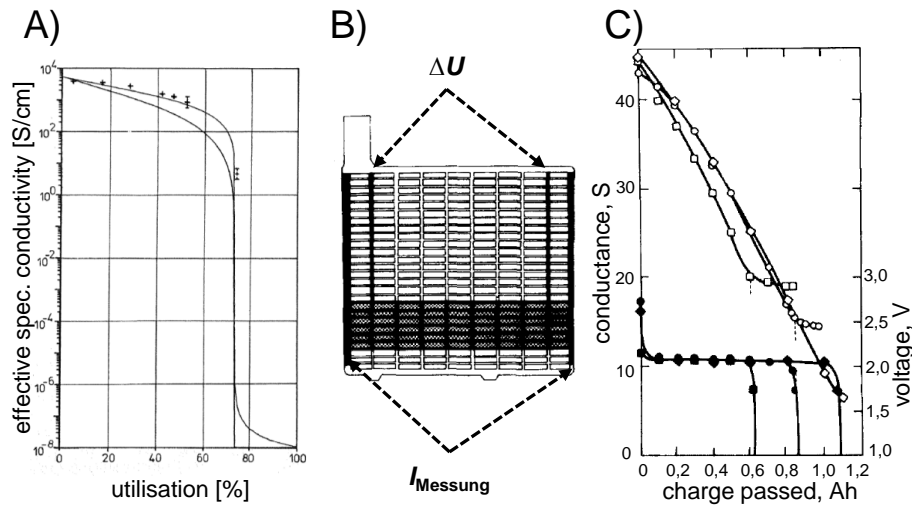


Abbildung 2.9: Stand der Technik zur elektrischen Leitfähigkeit in negativen Elektroden der Blei-Säure-Batterie. A) Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit des trockenen negativen Aktivmaterials (durchgezogene Linie: Simulation, Punkte: Experiment) nach Metzendorf.^[153] Abbildungen B) und C) zeigen den experimentellen Aufbau sowie einen beispielhaften Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials (offene Symbole) sowie der Zellspannung (geschlossene Symbole) bei wiederholter Entladung nach Calábek et al.^[154] Die Abbildungen wurden mit freundlicher Genehmigung von Elsevier aus den genannten Originalveröffentlichungen übernommen. Zum besseren Verständnis wurde in B) eine zusätzliche Beschriftung eingefügt, für eine bessere Lesbarkeit wurden die Achsen teilweise neu beschriftet (in Originalsprache).

Entladung ab, was mit der zunehmenden Bildung von Bleisulfat erklärt wurde. Das isolierende Material unterbricht die Verbindung zu elektrisch leitfähigen Bereichen im Aktivmaterial und führt so zunehmend zur elektrischen Isolierung der Elektrode und schließlich zum Abbruch der Entladung.

Die Gruppe von Euler und Metzendorf gehörte zu den ersten, die die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit erkannten, mit als Auslöser für die begrenzte Masseausnutzung anführten und ihre Erklärungsansätze durch entsprechende Messungen unterstützten.^[153,155,156] Dazu verwendeten sie z. B. das Aktivmaterial schrittweise entladener Elektroden, das sie trockneten, pulverisierten und anschließend unter Drücken von 100–1000 bar einer Widerstandsmessung unterzogen. So konnten sie den groben Verlauf des Aktivmaterial-Widerstands während einer Entladung nachvollziehen und zeigen, dass der Widerstand sowohl des positiven als auch des negativen Aktivmaterials im Verlaufe der Entladung anstieg. Mithilfe einer Vierpunktmessung des aus dem Elektrodenverbund herausgebrochenen und getrockneten Aktivmaterials konnten sie zudem auch ohne Pulverpressverfahren den Leitfähigkeitsverlauf negativer und positiver Elektroden charakterisieren. Den Messverlauf konnten sie zusätzlich durch Simulationen bestätigen, wie für das negative Aktivmaterial in Abb. 2.9A gezeigt ist. Besonders ausgeprägt war die Leitfähigkeits-Veränderung bei mittleren (5 h) sowie sehr langsamen Entladungen (20 h), während sie bei schnellen Entladungen eher zu vernachlässigen war. Es zeigte sich dabei zunächst eine gleichmäßige Abnahme, die bei langsamen Entladungen ab Masseausnutzungen von 60 % in einen exponentiellen Abfall überging, wie ebenfalls in Abb. 2.9A dargestellt ist.

Daneben beschäftigten sich auch Bashtavelova und Winsel mit dem positiven Aktivmaterial und untersuchten die Entwicklungen des Aktivmaterial- und des Übergangswiderstands zwischen Aktivmaterial und Stromableiter. Damit ermittelten sie Einflüsse von Pastenformulierungen und Gitterlegierungen, nutzten die Untersuchungen aber hauptsächlich zur Entwicklung des *agglomerate-of-spheres*-Modells, welches Struktur und Eigenschaften der positiven Elektrode auf die Morphologie und Verknüpfung der PbO_2 -Partikel zurückführt.^[157–159] Die Widerstandsmessungen kombinierten sie dabei mit einer Apparatur zur Messung der mechanischen Spannung bzw. des Drucks im Aktivmaterial, um so ein zusätzliches Maß für strukturelle Änderungen zu erhalten.

Wie Metzendorf et al. nutzte zu Beginn auch die Gruppe von Calábek die Pulverpressmethode zur Untersuchung des positiven Aktivmaterials, entwickelte dann aber eine spezielle Modell-elektrode zur Untersuchung des negativen Aktivmaterials.^[154,160–164] Durch Verwendung der Vierpunkt-Methode gelang es der Gruppe, den Widerstand des negativen Aktivmaterials *in situ* während des Entladeprozesses zu bestimmen und so ebenfalls zu bestätigen, dass sich dieser während der Zyklisierung stark verändert, wie in Abb. 2.9C dargestellt ist. Dazu modifizierten sie eine industrielle Elektrode durch Entfernung eines Großteils des Aktivmaterials sowie durch Einbau von vier Kontakten, wie in Abb. 2.9B im dunkel schraffierten Bereich gezeigt wird, wobei die äußersten Kontakte zur Stromeinprägung und die inneren zur Messung des Spannungsabfalls verwendet wurden. Die Messung des Widerstands erfolgte dabei im stromlosen Zustand, also *in situ* aber nicht *operando*. Damit reproduzierten sie den von Metzendorf et al. beschriebenen linearen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit. Allerdings zeigen ihre Messungen eine signifikant geringere elektrische Leitfähigkeit im vollgeladenen Zustand als die von Metzendorf. So ist in ihrer Veröffentlichung eine Leitfähigkeit von $\approx 45 \text{ S}$ angegeben, die bezogen auf eine geschätzte Entfernung der Spannungs-Messspitzen von 11 cm eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $\approx 400 \text{ S/m}$ ergibt. Dieser Wert liegt damit drei Größenordnungen unter dem von Metzendorf ($4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$) und vier Größenordnungen unter der Literaturleitfähigkeit von Blei ($4,8 \cdot 10^6 \text{ S/m}$), was den experimentellen Aufbau infrage stellt.

Des Weiteren nutzten auch Meissner et al. Vierpunktmessungen, um negative Elektroden zu untersuchen, wobei der Fokus hier auf der Entwicklung eines Indikators für den Ladezustand von industriellen Elektroden lag. Sie konnten ebenfalls den Widerstandsanstieg des negativen Aktivmaterials reproduzieren. Eine nachträgliche Umrechnung in die spezifische Leitfähigkeit als Vergleichswert ist in Ermangelung des Messspitzenabstands jedoch nicht möglich.^[165]

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Einzelheiten zur Herstellung und Charakterisierung der negativen Elektroden und der Labortestzellen im Detail beschrieben. Die Prozesse für die Elektroden aus Kapitel 4 und 5 unterscheiden sich dabei teilweise voneinander. Zur besseren Übersicht werden die Elektroden deshalb als „Gitterelektroden“ (Einsatz in Kapitel 4) bzw. als „Modellelektroden“ (Einsatz in Kapitel 5) bezeichnet.

3.1 Elektrodenherstellung

Herstellung von Gitterelektroden

Den ersten Schritt der Elektrodenherstellung bildet die Mischung einer Aktivmaterial-Paste. Dazu wurden Bleistaub („leady oxide“, unvollständig oxidiertes Blei mit 73–85 Gew.% PbO^[44], dt. Batteriehersteller), Bariumsulfat (Merck), Vanisperse A (ein Ligninsulfonat, Borregaard LignoTech) und Polypropylen-Flocken mit einem SpeedmixerTM DAC400 (Hauschild) für 60 s bei 800 U/min vermischt. Bei kohlenstoffhaltigen Elektroden wurde der Kohlenstoff vor dieser ersten Vermischung zugegeben. Anschließend wurden rasch Wasser und Schwefelsäure (50 Gew.%) zugegeben und zweimal für 10 s bei 2000 U/min gemischt, gefolgt von zwei weiteren Mischvorgängen mit 2000 U/min für jeweils 20 s. Im Falle von Mischungen mit Stöber-Silica wurden die entsprechenden Dispersionen der Silica-Partikel zuvor mit der Schwefelsäure vereint und zusammen mit ihr zugegeben. Abschließend wurde mehrmals mit 2000 U/min für 60 s gemischt, bis eine zufriedenstellende Pastenviskosität und eine Gesamt-Mischzeit von mindestens 10 min erreicht waren. Dazu wurde ggf. weiteres Wasser zugegeben, um die Pastenviskosität abzusenken. Die Pasten wurden nach jedem Mischvorgang in Eiswasser gekühlt, um die Temperaturentwicklung während des Mischprozesses zu reduzieren, da die Pastentemperatur entscheidenden Einfluss auf die entstehenden Bleiverbindungen nimmt und die Stabilität des Ligninsulfonats der Expander-Mischung beeinträchtigen kann.^[44,166] Die entsprechenden Anteile der Pastenkomponenten sind in Tabelle 3.1 gegeben.

Nach Abschluss der Pastenmischung wurde die Paste auf einen aus einem Bleigitter bestehenden Stromableiter gestrichen. Die von einem Batteriehersteller zur Verfügung gestellten Gitter hatten dabei eine Größe von ungefähr $2,9 \times 6,8$ cm und eine Dicke von 2,7 mm, wurden jedoch nur

Tabelle 3.1: Auflistung der Pastenkomponenten und ihrer Massenanteile.

Komponente	Massenanteil bezogen auf Bleistaub / Gew.%
Bleistaub	100
Wasser	11,5–12
Schwefelsäure	8
Bariumsulfat	0,8
Vanisperse A	0,2
PP-Flocken	0,05

auf einer Fläche von $2,9 \times 4,9$ cm pastiert, um die Kapazität zu reduzieren. Diese „Pastierung“ erfolgte von beiden Seiten des Gitters und mit einem möglichst gleichmäßigen Druck. Dabei wurden zwischen 8,5–10 g Paste appliziert, um Elektroden mit einer theoretischen Kapazität zwischen 1,1–1,2 Ah zu erhalten, wie sie in Abb. 3.1 dargestellt sind. Die theoretische Kapazität C_{theo} wurde dabei auf Grundlage folgender empirischer Formel über die getrocknete Pastenmasse m_{Paste} berechnet

$$C_{\text{theo}} = m_{\text{Paste}} \cdot 140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \quad (3.1)$$

Im letzten Schritt wurden die Elektroden der „Reifung“ unterzogen, welche zur Ausbildung des harten „Bleiskeletts“, zur verbesserten Haftung des Aktivmaterials an das Bleigitter und zur Oxidation von verbliebenem Blei in der Paste führt.^[44] Dazu wurden die Elektroden in einem Ofen mit 45 °C zunächst für 15 h bei 100% relativer Luftfeuchte und dann für 3 h bei abnehmender Luftfeuchte gelagert. Schließlich wurden sie bei gleicher Temperatur getrocknet.

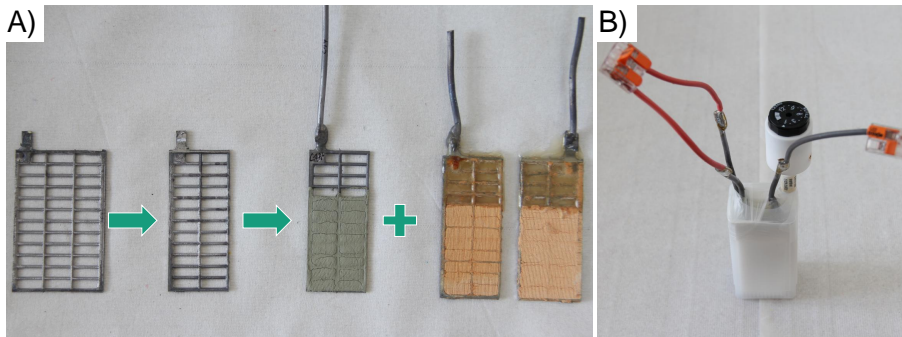


Abbildung 3.1: Herstellung von Gitterelektroden und Labortestzellen. A) Zuschnitt und Pastierung des negativen Stromableiters und Kombination mit zwei gereiften PbO₂-Gegenelektroden, B) Labortestzelle mit Wasserstoff-Referenzelektrode und elektrischen Kontakten.

Herstellung von Modellelektroden

Die aus mehreren Einzelteilen bestehende Modellelektrode wurde vor der Pastierung zunächst zusammengesetzt, wie schrittweise in Abb. 3.2 gezeigt ist. Im ersten Schritt wurden dazu 1 mm-Messspitzen aus Blei (99,9% Reinheit, Metallhalle Kärst) an ein Kupferkabel von 7,5 cm Länge angelötet und auf 6 cm Länge zugeschnitten, dann rückseitig durch die PTFE-Modellelektrode geführt und über kleine Kanäle an die Oberseite der Halterung geleitet. Die Rückseite der Modellelektrode wurde anschließend mit PVC-Kleber (Tangit) und einem PTFE-Plättchen identischer Größe verschlossen, um ein nachträgliches Verrutschen der Messspitzen zu verhindern (Abb. 3.2B). Die Eindringtiefe der Messspitzen auf der Vorderseite wurde dabei durch einen PTFE-Stempel auf 1,5 mm fixiert. Im nächsten Schritt wurden die vier oben aus der Modellelektrode herausragenden Messleitungen ebenfalls mit PVC-Kleber verklebt, so stabilisiert und nach einem Tag Trocknungszeit Bleidrähte mit einem Durchmesser von 3 mm (99,9% Reinheit, Metallhalle Kärst) in die Modellelektrode eingesetzt (Abb. 3.2C und D). Auch diese wurden mit etwas PVC-Kleber fixiert.

Die für Gitterelektroden verwendete Prozedur zur Pastenmischung wurde für die Modellelektroden leicht abgeändert, um die aufgrund der leicht biegbaren Messspitzen höheren Anforderungen für

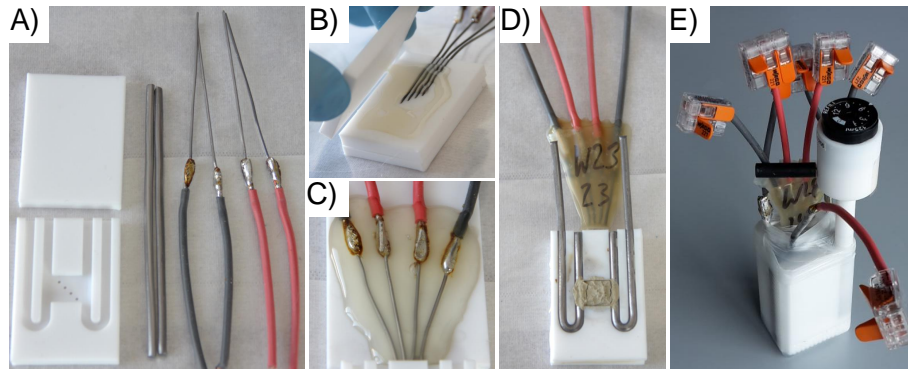


Abbildung 3.2: Herstellung der Modellelektrode. A) Einzelne Bestandteile, B) Fixierung der Halterung mit PVC-Kleber und einem PTFE-Plättchen, zuvor Positionierung der Messspitzen in korrekter Tiefe mithilfe eines PTFE-Stempels, C) Fixierung und Stabilisierung der aus der Halterung ragenden Messleitungen mit PVC-Kleber, D) fertige und pastierte Modellelektrode, E) vollständig zusammengesetzte Laborzelle mit Wasserstoff-Referenzelektrode und positiver Gegenelektrode.

die Pastierung zu berücksichtigen. Dazu wurde durch die Zugabe von bis zu 13% Wasser die Pastendichte so weit reduziert, dass die Paste einfach mithilfe einer Spritze appliziert und ohne das Aufwenden größerer Drücke in die Vertiefung der Modellelektrode gegeben werden konnte. Das verfügbare Volumen wurde bei der Pastierung leicht überschritten, um Volumenverluste infolge der Trocknung auszugleichen. So wurden zwischen 1,6–1,8 g feuchter Paste appliziert und Elektroden mit einer theoretischen Kapazität zwischen 150–200 mAh hergestellt (siehe Abb. 3.2D).

3.2 Zellbau und Formation

Die gereiften Gitterelektroden wurden im nächsten Schritt mit je zwei positiven, gereiften PbO_2 -Gegenelektroden gleicher Größe bzw. die Modellelektroden mit einer ca. sechsmal größeren formierten¹, positiven PbO_2 -Gegenelektrode vereinigt und in einem PE-Zellgefäß (A. Hartenstein GmbH) positioniert. Die Gegenelektroden wurden zudem jeweils mit einem PE-Separator umhüllt und die Elektroden mittels PTFE-Spacer-Platten im Gehäuse fixiert. Durch die Überdimensionierung der Gegenelektroden wurde gewährleistet, dass die negative Elektrode den limitierenden Faktor bei allen folgenden Zelltests darstellt und ihre Untersuchung nicht durch den Ausfall bzw. die Degeneration der positiven Gegenelektrode behindert wird. Zuvor wurden alle Elektroden durch Bleidrähte (99,95 % Reinheit, 3,2 mm Durchmesser, Goodfellow) an ihren Fahnen kontaktiert und mit einem Kupferkabel versehen, um die elektrische Kontaktierung zu komplettieren. Zur Messung der Halbzellenpotentiale wurden die Zellen um eine RHE (Reversible Wasserstoffelektrode, engl. *reversible hydrogen electrode*, Gaskatel GmbH) ergänzt.² Abschließend wurden die Zellgehäuse mittels Parafilm[®] verschlossen, um den Wasserverlust zu minimieren. Beispielhafte Testzellen mit Gitterelektroden bzw. Modellelektroden sind in Abb. 3.1B und Abb. 3.2E dargestellt.

¹ Als Formation wird die Erstladung einer Elektrode oder Zelle bezeichnet.

² Einzelne Messungen wurden mithilfe einer $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode nach Ruetschi^[167] durchgeführt.

Nach dem Zellbau wurde eine Container-Formation in „Formationssäure“ durchgeführt (verdünnte Schwefelsäure, die nur zur Formation eingesetzt wird, hier mit $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$). Nach 1–2 h Benetzungszeit („Soaking“) wurde eine Vor-Formation durchgeführt, um den Anstieg der Zellspannung bei Ladebeginn zu begrenzen. Dazu wurden für je 30 min Ströme von 0,02/0,04/0,06/0,08 C appliziert, bevor die eigentliche Formation mit einem Strom von 0,1 C für 34 h (Gitterelektroden) bzw. 20 h (Modellelektroden) durchgeführt wurde. Diese erfolgte an einem Scienlab-Batterietester. Der Parameter C entspricht in dieser Nomenklatur der theoretischen Kapazität der Elektrode, für ein Aktivmaterial mit $C_{\text{theo}} = 1,2 \text{ Ah}$ ergibt sich im letzten Schritt so ein Strom von 120 mA.

3.3 Elektrische Tests

Nach der Formation wurden wahlweise die folgenden elektrischen Tests durchgeführt: Eingangszyklen, Cyclovoltammetrie, Peukert-Test oder DCA-Test. In den Eingangszyklen absolvierten die Zellen mit Gitterelektroden fünf C_{20} -Vollzyklen, jeweils bestehend aus einer 20 h Entladung bis 1,9 V, einer 24 h Ladung mit 2,67 V und 1 h Pause. Die Modellelektroden absolvierten stattdessen 10 C_5 -Vollzyklen, jeweils bestehend aus einer 5 h Entladung bis 1,7 V, einer 8 h Ladung mit 2,4 V und 1 h Pause.

Der Peukert-Test beinhaltete mehrere Entladungen mit unterschiedliche Entladeraten (siehe Abschnitte 4.6.1 bzw. 5.2.5), jeweils gefolgt von einer 24 h Ladung mit 2,67 V (Gitterelektroden) bzw. einer 8 h Ladung mit 2,4 V (Modellelektrode) und 1 h Pause.

Der DCA-Test wurde gemäß der Norm EN 50342-6:2015 durchgeführt, wobei Ströme und Spannungen von einer industriellen 60 Ah/12 V-Batterie an eine 1 Ah/2 V-Laborzelle angepasst wurden.³ Der Test umfasste die Messung der Ladeakzeptanz nach einer Ladung auf 80 % SoC (Ladezustand, engl. *state of charge*), nach einer Entladung auf 90 % SoC und während eines simulierten Fahrzyklus. In letzterem wurde ein 6,7 k Ω -Widerstand parallelgeschaltet, um gemäß Norm eine Entladung der Batterie von 25 % pro Monat zu simulieren.

Die Cyclovoltammetrie umfasste Messungen bei 100 % SoC im Doppelschichtbereich zwischen -0,5 bis -0,7 V vs. RHE mit Vorschubgeschwindigkeiten von 10/20/50/100 mV/s, sowie die Messung des kompletten Potentialbereichs von -0,4 bis -0,9 V vs. RHE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s.

Die Doppelschicht-Untersuchungen erfolgten dabei an einem VMP-300-Potentiostaten von Biologic. Alle anderen Tests erfolgten an einem 96-Kanal-Batterietester von Scienlab (5 A/6 V).

3.4 Widerstandsmessung in Modellelektroden

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Widerstandsmessungen bei 25 °C und mit einem Messstrom von 100 mA durchgeführt. Dieser wurde dabei über einen separaten Messkanal des Scienlab-Batterietesters bereitgestellt. Über die beiden inneren Messspitzen der Modellelektrode wurde mit einem Keithley DMM6500 Digital-Multimeter (Tektronix[®]) der Spannungsabfall gemessen, mit dem anschließend über das Ohm'sche Gesetz der Widerstand berechnet wurde.

³ Die dokumentierten Spannungswerte wurden dabei mit Faktor 1/6 (Umrechnung von 12 V auf 2 V), die Entladeströme mit Faktor 1/60 (Umrechnung von 60 Ah auf ca. 1 Ah) reduziert.

Kombiniert wurde der Aufbau mit einer Model 2000-SCAN Scannerkarte (Tektronix®) zur gleichzeitigen Messung von bis zu zehn Zellen.

3.5 Strukturelle Untersuchungen

Für strukturelle Untersuchungen an den Gitterelektroden im Anschluss an die elektrischen Tests wurden die Elektroden zunächst vom Schwefelsäure-Elektrolyten befreit. Dazu wurden sie mehrmals in frischem destilliertem Wasser gerührt, bis das Wasser keine pH-Wert-Veränderung mehr zeigte, dann nochmals in Ethanol gerührt und anschließend für 6–8 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Zur Probenpräparation für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurde das trockene Aktivmaterial gebrochen und eine Probe vom Inneren der Elektrode mit möglichst glatter Oberfläche auf einen Probenteller geklebt. Mittels Silber-Leitlack wurde eine leitfähige Verbindung zwischen Probenteller und Probe hergestellt. Im Falle von Untersuchungen an Stöber-Silica wurde die wässrige Partikeldispersion auf einen Probenhalter aufgetropft, über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und ebenfalls mit Silber-Leitlack bestrichen. Alle Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft. Die Untersuchungen erfolgten an einem SUPRA bzw. AURIGA Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (ZEISS) mit Beschleunigungsspannungen zwischen 1–2 keV bei Arbeitsabständen von 2–3 mm. Als Detektoren kamen ein SE2-, Inlens- oder EDX-Detektor zum Einsatz.

Die Partikeldurchmesser wurden mithilfe der Bildauswertungssoftware ImageJ an geeigneten REM-Übersichtsbildern mit einer ausreichenden Anzahl von Partikeln (> 100) manuell ausgemessen.

Die Charakterisierung der Stöber-Partikel mittels N₂-Sorption wurde am Fraunhofer IWKS mit einem 3Flex Physisorptionsgerät (Micromeritics) durchgeführt. Zuvor wurden die Proben getrocknet und für 24 h bei 150 °C ausgegast (Micromeritics Smart VacPrep). Anschließend erfolgte die Auswertung nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET-Methode).

4 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs

Die in dieser Doktorarbeit zentrale Fragestellung nach dem Wirkmechanismus der elektrischen Leitfähigkeit wurde wie in der Einleitung beschrieben in zwei Herangehensweisen aufgeteilt. Neben der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials, die in Kapitel 5 behandelt wird, steht in diesem Kapitel die elektrische Leitfähigkeit des Additivs selber im Fokus. Um ihren Einfluss auf die Eigenschaften der negativen Elektrode zu erfassen, wurde ein direkter Vergleich von Elektroden mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Additiven sowie mit elektrisch isolierenden Stöber-Silica durchgeführt. Durch die Gegenüberstellung von Ergebnissen beider Messreihen wird ein wichtiger Beitrag zur Klärung der Frage geleistet, wie relevant die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffen ist. In einem einfachen aber eindeutigen Ansatz wird dazu der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoff-Additive auf die Doppelschichtkapazität, Wasserstoffentwicklung und Ladeakzeptanz nachgewiesen, indem morphologisch ähnliche, jedoch elektrisch isolierende Silica-Partikel anstelle der Kohlenstoff-Additive eingesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden im *Journal of Energy Storage* veröffentlicht.^[168]

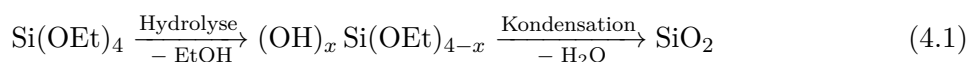
4.1 Experimenteller Ansatz

Um die im Theorieteil beschriebene Forschungslücke bezüglich des Einflusses und der Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Additiven zu schließen, wurden die in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Ergebnisse von Settelein et al.^[132] genutzt und als Grundlage für eine abgewandelte Messreihe verwendet. Die Ergebnisse eigneten sich deswegen sehr gut, da sie eine sehr klare und schlüssige Beziehung zwischen der externen Oberfläche der Kohlenstoff-Partikel und den elektrochemischen Eigenschaften der negativen Elektrode aufgezeigt haben. Es galt daher herauszufinden, inwiefern die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffe eine Rolle gespielt hat und ob andere Partikel ohne elektrische Leitfähigkeit ähnliche Ergebnisse erwirken könnten, wenn sie identische strukturelle Parameter aufwiesen.

Für diesen Zweck wurde eine Messreihe durchgeführt, deren elektrische Tests an die Studie von Settelein et al. angelehnt wurden. So wurden ebenfalls die Doppelschichtkapazität, Wasserstoffentwicklung und dynamische Stromaufnahme negativer Elektroden mit Additiv gemessen, aber auch die Entladekapazität in einem Peukert-Test. Entscheidender Unterschied in dieser Messreihe war die Wahl des Additivs. Statt der elektrisch leitfähigen Kohlenstoffe wurden Stöber-Silica gewählt, die ebenfalls als sphärische, isolierte Partikel synthetisiert werden konnten, aber unporös waren und vor allem keine elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Die Synthese erlaubt zudem die gezielte Einstellung der Partikelgröße und damit auch der externen Oberfläche. Durch direkten Vergleich der beiden Messreihen wurde schließlich auf die Signifikanz der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoff-Partikel geschlossen.

4.2 Synthese der Stöber-Silica

Bei der Synthese von Stöber-Silica handelt es sich um eine Sol-Gel-Synthese, in der organische Silicium-Precursoren (i. d. R. Tetraalkoxysilane, $\text{Si}(\text{OR})_4$) zunächst hydrolysiert werden und anschließend zu SiO_2 kondensieren, wobei Hydrolyse und Kondensation auch zeitgleich ablaufen können. In einem nach W. Stöber benannten Prozess werden dazu im ersten Schritt Wasser und Ammoniumhydroxid-Lösung in Ethanol vorgelegt und mit TEOS (Tetraethylorthosilicat, $\text{Si}(\text{OEt})_4$) versetzt.^[169] Nach Zugabe setzt rasch dessen Hydrolyse ein und es entstehen Monomere mit Silanol-Gruppen. Diese kondensieren schrittweise unter Ausbildung von Siloxanbindungen und es bildet sich schließlich SiO_2 ^[170–173]



Im Unterschied zum klassischen Sol-Gel-Prozess endet die obige Reaktion auf der Stufe des Sols, da aufgrund der hohen Verdünnung, des hohen pH-Werts und der niedrigen Salzkonzentration keine Netzwerk-Bildung bzw. Gelierung einsetzt. Stattdessen bilden sich weitestgehend monodisperse sphärische Silica-Partikel, deren Partikeldurchmesser über einen Bereich von wenigen Nanometern bis in den Mikrometer-Bereich durch die Wahl des Precursors, des Lösungsmittels oder der Konzentration an Wasser und Ammoniak eingestellt werden können.^[174–177]

Insgesamt wurden fünf verschiedene Partikel-Sorten S1-S5 mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern hergestellt. Dazu wurden zunächst destilliertes Wasser, wässrige Ammoniumhydroxid-Lösung (25 % Ph. Eur., Carl Roth) und das entsprechende Lösungsmittel vorgelegt. Für die Ansätze S1-S4 wurde Ethanol (>99,8 %, 1 % MEK, CSC Jäklechemie) verwendet, für Ansatz S5 eine 1:3 Mischung aus Methanol ($\geq 99,8\%$ ACS reagent, Sigma Aldrich) und Isopropanol ($\geq 99,7\%$ Reag. Ph. Eur., VWR Chemicals). Unter starkem Rühren wurde anschließend TEOS (98 % reagent grade, Sigma Aldrich) in die Lösung gegeben, diese für weitere 3 min gerührt und anschließend für 24 h stehen gelassen. Die genauen Edukt-Konzentrationen sind in Tabelle 4.1 gegeben. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss schrittweise mithilfe eines Rotationsverdampfers bzw. durch Zentrifugation mit Wasser ersetzt, die Partikel so aufgereinigt und anschließend in wässriger Dispersion auf einer Platte gelagert. Um Veränderungen infolge der Langzeitlagerung auszuschließen, wurden die Partikel regelmäßig mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Tabelle 4.1: Auflistung der Edukt-Konzentrationen, mittleren Partikeldurchmesser und spezifischen Oberflächen der Stöber-Partikel S1-S5.

	S1	S2	S3	S4	S5
$c(\text{NH}_3) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,6	0,6	0,6	0,5	1,9
$c(\text{H}_2\text{O}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,6	2,6	3,4	4,9	4,8
$c(\text{TEOS}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
$d_{\text{Part}} / \text{nm}$	55	110	250	370	950
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	109	40	15	12	9

4.3 Physikalische Charakterisierung der Stöber-Silica

Im Anschluss an die Synthese wurden die mittleren Partikeldurchmesser d_{Part} und die spezifischen Oberflächen S_{BET} mittels REM und Stickstoffsorption bestimmt (siehe Abschnitt 3.5), deren Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt sind. Die mittleren Partikeldurchmesser variieren zwischen 55 nm (S1) und 950 nm (S5)¹ und decken somit analog zur Kohlenstoff-Messreihe zwei Größenordnungen ab (22–352 nm, siehe Settelein et al.^[132]). Dabei wurde festgestellt, dass vor allem die Variation der Wasser-Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf den Partikeldurchmesser hatte und sich mit zunehmender Konzentration auch größere Partikel bildeten.^[174] Da das Oberfläche-Volumen-Verhältnis mit sinkendem Partikeldurchmesser zunimmt, steigt damit auch die spezifische Oberfläche. So weisen die kleinsten Partikel (S1) eine Oberfläche von 109 m²/g auf, die größten Partikel (S5) hingegen eine S_{BET} von 9 m²/g. Die BET-Oberflächen wurden dabei auf Grundlage der in Abb. 4.1 gezeigten Sorptionsisothermen berechnet. Da es sich bei Stöber-Silica um unporöse Partikel handelt, kann die spezifische Oberfläche S_{BET} mit der externen Oberfläche S_{ext} gleichgesetzt werden.^[178–180]

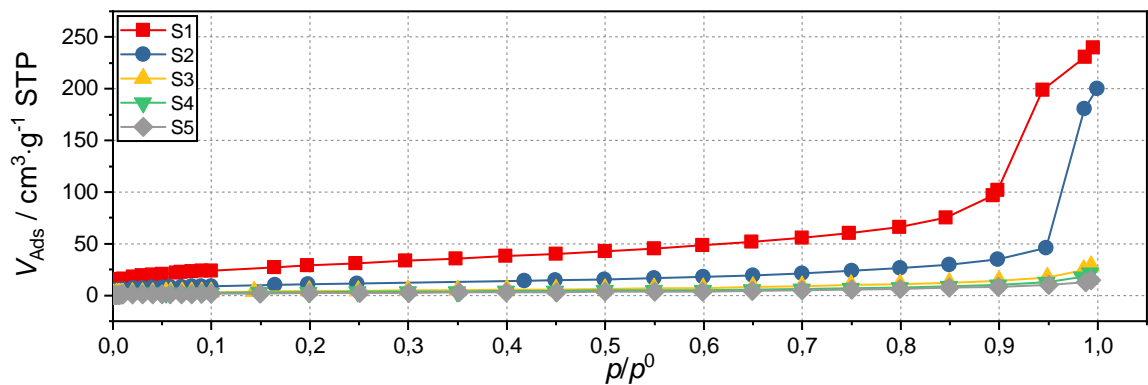


Abbildung 4.1: N₂-Sorptionsisothermen der fünf verschiedenen Stöber-Partikel, Auftragung des adsorbierten Gasvolumens V_{Ads} gegen den relativen Druck p/p^0 .

Zusätzlich zur Stickstoffsorption wurden die Partikel mittels REM charakterisiert, beispielhafte Aufnahmen sind in Abb. 4.2 gegeben. Sie zeigen sphärische und größtenteils isolierte Partikel. Aufgrund der Probenpräparation liegen die einzelnen Partikel in Agglomeraten vor, welche allerdings im späteren Mischprozess wieder aufgebrochen werden, wie z. B. in REM-Aufnahmen der gereiften Elektroden in Abb. 4.5A ersichtlich wird. Davon weicht einzig die Probe S5 ab, in der Teilaggregate aus zwei, drei oder teilweise vier Partikeln zu erkennen sind. Es ist hier davon auszugehen, dass während der Synthese oder Aufreinigung eine teilweise Netzwerkbildung über die Sol-Stufe hinaus eingetreten ist, in deren Folge sich die Aggregate gebildet haben.

¹ Dieser Wert bezieht sich dabei auf die einzelnen Partikel, die wie beschrieben auch als Zweifach-, Dreifach- oder Vierfach-Aggregate vorliegen können.

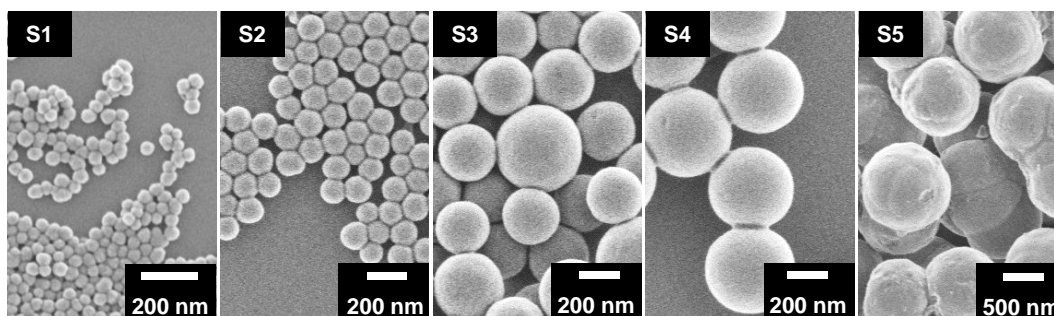


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen der Stöber-Partikel S1-S5 (inlens-Detektor). Abbildung entnommen aus Wulfert-Holzmann et al.^[168]

4.3.1 pH-Stabilität

Die Elektroden in Blei-Säure-Batterien sind während der Herstellung und im Betrieb sehr unterschiedlichen pH-Werten ausgesetzt. So liegt zu Beginn des Pastenmischprozesses aufgrund des basischen Charakters von PbO für einige Minuten ein hoher pH-Wert von 9–10 vor.^[181] In der späteren Anwendung herrschen aufgrund des aus 38 %-iger Schwefelsäure bestehendem Elektrolyten stark saure Bedingungen. Um zu gewährleisten, dass die Stöber-Partikel bei diesen Bedingungen stabil bleiben, wurden die Proben S4 und S5 für je 24 h in Natronlauge von pH 11 und Schwefelsäure von pH 1 gerührt und anschließend mittels REM untersucht. Tabelle 4.2 weist die mittleren Partikeldurchmesser nach jeweils 24 h Rühren aus (ihre Ermittlung ist in Abschnitt 3.5 beschrieben). Es zeigt sich eine insgesamt hohe Übereinstimmung zum Ursprungswert von 370 nm bzw. 950 nm. Die Abweichungen von S5 bei pH 11 könnten hierbei auf eine bereits eintretende, partielle Auflösung der Silica-Oberfläche zurückgeführt werden. Allerdings zeigte sich bei Probe S4 unter denselben Bedingungen keine Veränderung der Partikelgröße. Es wird stattdessen davon ausgegangen, dass die Abweichung der Partikelgröße von S5 bei pH 11 auf die erschwerte Bestimmung infolge der Partikel-Aggregation zurückzuführen ist, da die Gestalt der Partikel insgesamt unverändert blieb, wie Abb. 4.3 am Beispiel der Partikel S4 zeigt.

Um in einem weiteren Ansatz die Grenzen der pH-Stabilität zu identifizieren, wurden die Partikel S5 nochmals für 24 h bei pH 12 und pH 13 gerührt. Bei pH 12 konnten zwar erneut keine Änderungen der Morphologie festgestellt werden, die mittlere Partikelgröße wurde hier jedoch zu 907 nm bestimmt, sodass hier in der Tat eine partielle Auflösung abgeleitet werden kann. Bei pH 13 trat schließlich eine komplette Auflösung der Partikel auf. Insgesamt können die Partikel damit im für den Betrieb relevanten Bereich von pH 1–11 als stabil angesehen werden, begrenzt auch bei pH 12.

Tabelle 4.2: Mittlere Partikeldurchmesser der Stöber-Partikel S4 und S5 nach jeweils 24 h Rühren bei pH 1 und pH 11.

Probe	Vorher	pH 1	pH 11	pH 12
S4	370 nm	366 nm	367 nm	-
S5	950 nm	959 nm	933 nm	907 nm

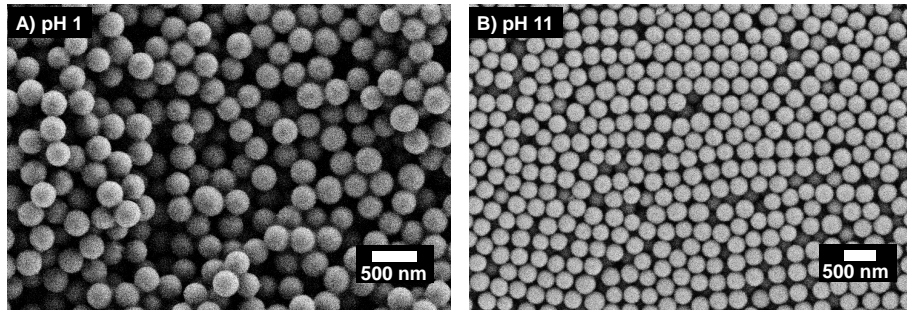


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der Stöber-Partikel S4 nach jeweils 24 h bei pH 1 (links) und pH 11 (rechts).

4.4 Wahl der Additiv-Konzentration

Ursprünglich und im Sinne der Reproduktion der Kohlenstoff-Studie war geplant, Elektroden mit 2 Gew.% Stöber-Silica zu untersuchen. In einer Vorstudie mit Silica-Partikeln S2 zeigte sich jedoch, dass dieser Anteil zu einer Degradation der Zellen nach bereits zwei C_{20} -Zyklen führte, wie in Abb. 4.4A dargestellt ist. Die Elektroden mit SiO_2 statt Kohlenstoff waren also nicht stabil, was einen ersten Hinweis auf die Wichtigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Kohlenstoffs liefert. Die NAM-Rezeptur wurde deshalb schrittweise angepasst und der Anteil an Stöber-Silica weiter auf 1 Gew.% reduziert. Wie in Abb. 4.4B gezeigt wird, führte dies zu einer deutlich besseren, aber noch nicht zufriedenstellenden Zyklenstabilität: Zwar konnten alle elektrischen Tests mit diesen Zellen durchgeführt werden, eine Einflussnahme der Zyklenstabilität auf die weiteren Ergebnisse konnte aber nicht ausgeschlossen werden.

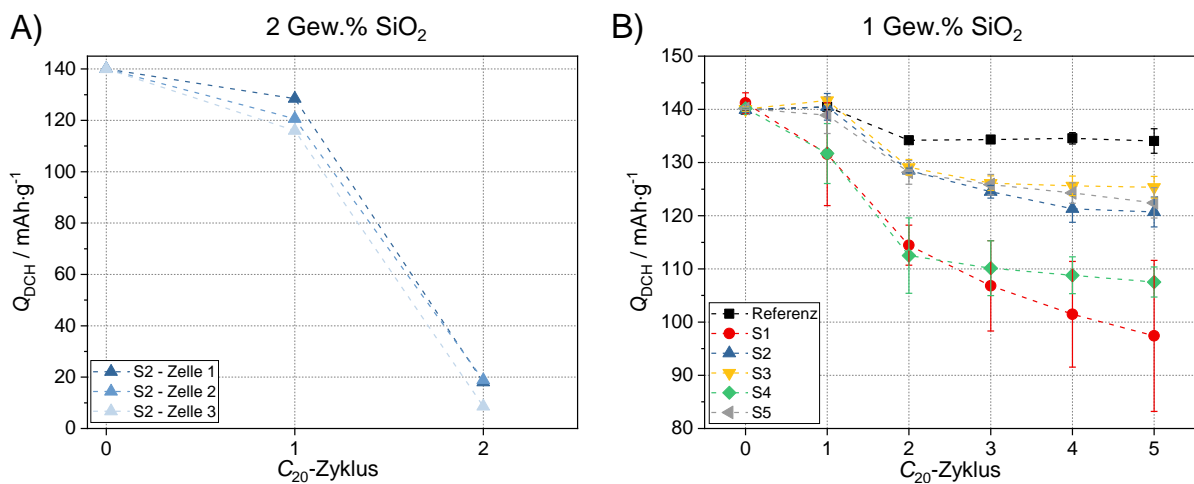


Abbildung 4.4: Vorstudien-Ergebnisse mit verschiedenen Pastenzusammensetzungen in Form der Entladekapazitäten von A) Zellen mit 2 Gew.% Silica (S2) und B) mit 1 Gew.% Silica, jeweils während der Eingangszyklen.

In einer weiteren Anpassung wurde den Elektroden deshalb ebenfalls Flammruß zugesetzt, dessen positive Wirkung auf die Zyklenstabilität in zahlreichen Veröffentlichungen gezeigt wurde.^[182–184] Mit dieser Rezeptur wurden insgesamt sechs verschiedene Sorten von negativen Elektroden hergestellt, davon fünf mit je 1 Gew.% Flammruß und 1 Gew.% Stöber-Silica, sowie eine Referenz ohne

Silica, also nur mit 1 Gew.% Flammruß. Alle Elektroden wurden nach derselben in Abschnitt 3.1 beschriebenen Prozedur hergestellt und Parameter wie Wasseranteil und Mischzeit möglichst konstant gehalten.

4.5 Strukturelle Untersuchung des negativen Aktivmaterials

Nach der Elektrodenherstellung wurde mittels REM überprüft, ob die Additiv-Partikel homogen im Aktivmaterial vorliegen, sie den Herstellungsprozess unbeschadet überstanden haben oder sie in anderer Weise verändert wurden, z. B. durch Aggregation/Agglomeration. Um die Additive im Aktivmaterial getrennt voneinander erkennen zu können, wurden die Proben zudem mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) untersucht. Repräsentative REM-Aufnahmen der sechs verschiedenen gereiften Elektroden sowie ein entsprechendes EDX-Spektrum sind in Abb. 4.5A dargestellt. Anhand der Aufnahmen kann erkannt werden, dass die Silica-Partikel auch während der Elektrodenherstellung nicht aggregiert sind und so weiterhin isoliert vorliegen, während der Flammruß wie erwartet hauptsächlich in Aggregaten vorliegt. Darüber hinaus zeigen die Aufnahmen aber vor allem, dass beide Additive homogen über das Aktivmaterial verteilt sind.

Besonders an den Elektroden S3–S5 wird ersichtlich, dass die Oberfläche der Silica-Partikel leicht verändert wurde. Es ist denkbar, dass die Oberfläche infolge der hohen pH-Werte während der Elektrodenherstellung angegriffen bzw. partiell aufgelöst wurde oder dass während des Mischprozesses ein mechanischer Abrieb stattgefunden hat. Allerdings konnten für die verschiedenen Stöber-Partikel nach Ausmessung mittels REM keine Unterschiede in ihren Partikeldurchmessern festgestellt werden. Aufgrund der nur geringen Änderungen der Oberflächenstruktur der Silica-Partikel wurde der Einfluss auf den zu untersuchenden Effekt der externen Oberfläche nicht signifikant verändert und die Elektroden konnten für die nachfolgenden elektrischen Tests eingesetzt werden.

Auch die zyklisierten Elektroden wurden mittels REM untersucht. Dazu wurden sie nach Fertigstellung aller elektrischen Tests erneut vollgeladen und anschließend nach der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Prozedur vom Elektrolyten befreit und getrocknet. Abb. 4.5B stellt REM-Aufnahmen der fünf mit Stöber-Silica versetzten Elektroden dar. Die Stöber-Partikel liegen weiterhin isoliert vor, zeigen jedoch mit sinkendem Partikeldurchmesser leichte Tendenzen zur Aggregation, die für Probe S1 am stärksten ausgeprägt ist. Die bereits bei den gereiften Elektroden beobachtete Veränderung der SiO₂-Oberfläche kann auch im zyklisierten Zustand beobachtet werden, wie vor allem die Vergrößerung von Probe S4 zeigt. Diese Veränderung hat über die Zyklisierung im Vergleich zum gereiften Zustand in Abb. 4.5A jedoch nicht weiter zugenommen. Auch die Partikeldurchmesser sind weiterhin vergleichbar mit denen vor der Elektrodenherstellung.

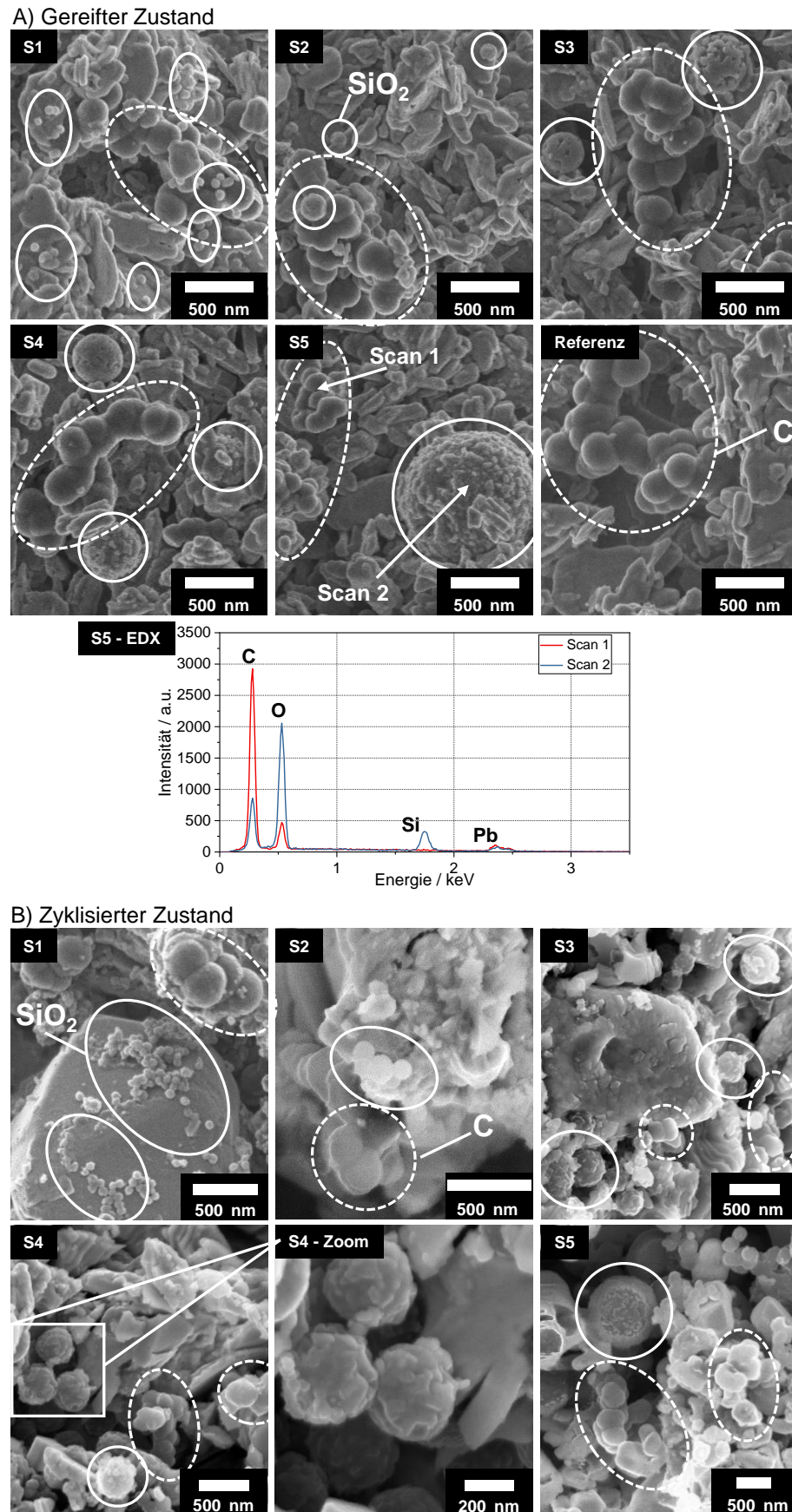


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der sechs verschiedenen Elektroden im A) gereiften und B) zyklisierten Zustand. Die aus Kohlenstoff- bzw. Silica-Partikeln bestehenden Bereiche sind mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Kreisen markiert und wurden mittels EDX identifiziert. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

4.6 Elektrochemische Charakterisierung negativer Elektroden

Der Einfluss der Stöber-Silica und der Variation ihrer physikalischen Eigenschaften auf das negative Aktivmaterial wurden durch die elektrochemische Charakterisierung in Laborzellen untersucht, deren Aufbau und Präparation in Abschnitt 3.2 beschrieben sind. Von den sechs unterschiedlichen Elektroden-Typen mit je 1 Gew.% SiO₂ und 1 Gew.% Flammruß wurden insgesamt 24 Laborzellen hergestellt, die nach der Formation fünf C₂₀-Vollzyklen zur Bewertung ihrer Masseausnutzung und Zyklenstabilität absolvierten. Mit jeweils drei der vier Zellen wurde anschließend mittels Cyclovoltammetrie der Einfluss der Stöber-Silica auf die Doppelschichtkapazität und Wasserstoffentwicklung untersucht, sowie mit einem Peukert-Test die Ratenabhängigkeit der Entladekapazität getestet. Die verbleibenden sechs Zellen wurden genutzt, um in einem DCA-Test den Einfluss der externen Oberfläche der Stöber-Silica auf die dynamische Ladeakzeptanz der Elektroden zu quantifizieren.

4.6.1 Kapazitätstests

Nach der Formation wurden die Zellen einer Eingangszyklisierung mit fünf C₂₀-Zyklen unterzogen, während der sich die finale Struktur des Aktivmaterials ausbildet. Der Verlauf der Entladekapazität² über diese fünf Zyklen ist in Abb. 4.6 dargestellt und zeigt zunächst, dass der Zusatz von Stöber-Silica in jedem Fall zu einer Verminderung der Entladekapazitäten führt. Während die Referenz-Zellen nach bereits drei Zyklen eine stabile Kapazität von 135 mAh/g aufweisen, zeigen die anderen Zellen mit Stöber-Zusatz Kapazitäten zwischen 115–130 mAh/g, die mit jedem Zyklus weiter abfallen. Im Vergleich zu den Entladekapazitäten ohne Flammruß in Abb. 4.4 bewirkt der Zusatz von 1 Gew.% Flammruß damit eine signifikante Zunahme der Entladekapazitäten um 5–15 mAh/g. Davon ausgenommen sind die Referenz-Zellen, die in beiden Fällen identische Kapazitäten aufweisen. Dabei zeigen vor allem S1 und S2 einen anhaltenden Abfall der Kapazität bis zum Ende der Zyklen, was auf eine stetige Degradation der Zellen hinweist. An dieser Stelle muss allerdings zwischen der sich während der Eingangszyklen einstellenden Kapazität und einer Kapazitätsabnahme infolge einer anhaltenden Degradation unterschieden werden. Erstere wird durch Abb. 4.6 offensichtlich, eine andauernde Alterung der Zellen kann jedoch durch die Ergebnisse des Peukert-Tests ausgeschlossen werden, wie in der späteren Diskussion gezeigt wird. Wird die Entladekapazität über den Partikeldurchmesser aufgetragen, so ist ein schwacher Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Masseausnutzung zu beobachten, wie Abb. 4.6B zeigt. Dies deckt sich mit einer Simulation von Edwards et al., die ergab, dass kleinere Partikel eines isolierenden Materials eine deutlichere Abnahme der Masseausnutzung und damit Entladekapazität bewirken als größere Partikel mit gleicher Konzentration.^[185] Sie führten diesen Effekt auf eine homogenere Verteilung im Aktivmaterial zurück, die eine effektivere Blockade von elektrisch leitfähigen Pfaden bewirke. Die in Abb. 4.5B beobachtete Agglomeration der kleineren Silica-Partikel könnte in diesem Zusammenhang als isolierende Verzweigung im Aktivmaterial angesehen werden, die im Verlauf der Eingangszyklen zu einer irreversiblen Teilentladung des formierten Aktivmaterials führt und so die Abstufung in Abb. 4.6A und B erzeugt. Diese

² Der Begriff „Kapazität“ ist hier synonym zur Ladungsmenge zu verstehen. Dies ist physikalisch gesehen eigentlich nicht korrekt, hat seinen Ursprung jedoch in der wortwörtlichen Übersetzung aus dem Englischen.

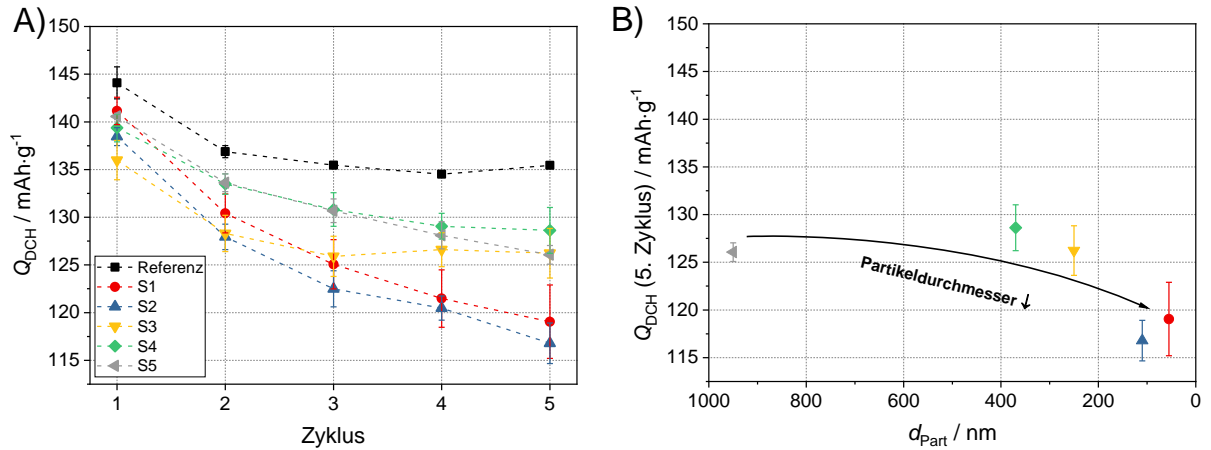


Abbildung 4.6: A) Verlauf der spezifischen Entladekapazität Q_{DCH} über fünf C_{20} -Zyklen und B) Abhängigkeit der Entladekapazität vom Partikeldurchmesser d_{Part} im letzten C_{20} -Zyklus. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

Beobachtung stellt damit einen weiteren Hinweis auf die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit dar. Weitere Ursachen für die reduzierten Masseausnutzungen wie Säureschichtung, erhöhte Innenwiderstände oder unzureichende Ladefaktoren wurden durch entsprechende Messungen ausgeschlossen.³

Um den Einfluss der Stöber-Partikel auf die entladeratenabhängige Kapazität bzw. Masseausnutzung zu prüfen, wurde im Anschluss an die Eingangszyklen ein Peukert-Test durchgeführt. Je höher die Entladerate, desto kürzer die Entladung und vor allem desto geringer die verfügbare Ladungsmenge. Dieser Zusammenhang ist dabei nicht linear, sondern exponentiell.^[186,187] Konkret wurden die Zellen in der Reihenfolge $C_{20}/C_4/C_2/C_{10}/C_1/C_{20}$ zyklisiert. Durch das Absolvieren zweier C_{20} -Zyklen zu Beginn und zum Schluss konnte genau überprüft werden, ob während des Tests eine Zelldegradation auftritt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 in Messreihenfolge dargestellt und zeigen die erwartete Abnahme der Entladekapazität mit zunehmender Entladerate. Wie bei den Eingangszyklen bewirkt der Silica-Zusatz in langsameren Entladungen eine Abnahme der Entladekapazität gegenüber der Referenz und es kann erneut beobachtet werden, dass die Kapazität tendenziell mit sinkendem Silica-Partikeldurchmesser abnimmt. Bei kurzen Entladungen wie C_1 und C_2 hingegen kann eine Zunahme beobachtet werden, die vor allem für die kleineren Silica-Partikel S1 und S2 ausgeprägt ist. Da die Entladung mit steigender Entladerate zunehmend an der Elektrodenoberfläche stattfindet und so stärker durch die Diffusion der HSO_4^- -Ionen limitiert wird, könnte die Säurebegrenzung die geringere Masseausnutzung der Elektroden als limitierenden Faktor ablösen und so die geänderte Reihenfolge der Entladekapazitäten erklären. Die bei der Diskussion der Eingangszyklen geäußerte Vermutung, die Zellen S1 und S2 könnten während der Zyklen degradieren, da ihre Kapazitäten in Abb. 4.6 stetig abnahmen, kann mit Blick auf die Peukert-Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die Kapazitäten der C_{20} -Entladungen zu Beginn und am Ende sind praktisch identisch, die letzte C_{20} -Entladung sogar leicht erhöht, was

³ Dies geschah durch Messung der Säuredichten auf verschiedenen Höhen im Zellgefäß, durch Messung der Innenwiderstände der Laborzellen sowie durch Vergleich der Ladungsmengen nach Ladung bzw. Entladung.

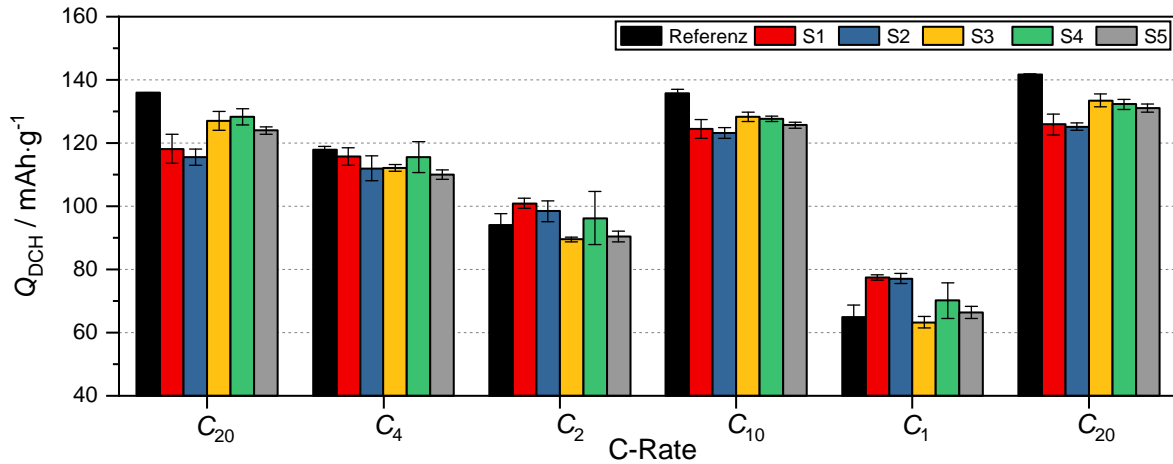


Abbildung 4.7: Ergebnisse des Peukert-Tests in Form der Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Entladerate. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

schließlich auf die Ausbildung eines Kapazitätsplateaus schließen lässt und somit einen zusätzlich durch SiO_2 hervorgerufenen Alterungsmechanismus ausschließt.

4.6.2 Cyclovoltammetrie

Der Einfluss der Stöber-Silica auf weitere elektrochemische Parameter der negativen Elektroden wurde mithilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Dies umfasste die Quantifizierung der Wasserstoffentwicklung (HER, engl. *hydrogen evolution reaction*) und der elektrolytischen Doppelschicht. Um das Onset-Potential der Wasserstoffentwicklung zu bestimmen, wurde das Potentialfenster zwischen dem Gleichgewichtspotential der NAM bei -0.4 V vs. RHE und dem Einsetzen der HER bei -0.9 V vs. RHE untersucht. Dazu wurde eine relativ langsame Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s gewählt. Zum anderen wurde in einem Potentialbereich von -0.5 V bis -0.7 V vs. RHE die elektrolytische Doppelschicht vermessen, da in diesem Potentialbereich keine faradayschen Reaktionen stattfinden. Dazu wurden Vorschubgeschwindigkeiten zwischen $20\text{--}100\text{ mV/s}$ verwendet. Der nicht-faradaysche Stromfluss in diesem Bereich beruht auf Lade- bzw. Entladeprozessen der Doppelschicht und kann auch als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche des negativen Aktivmaterials betrachtet werden. Die Einteilung und der generelle Verlauf eines solchen Cyclovoltammogramms sind in Abb. 4.8A dargestellt. Den Beginn der Messung markiert das Ruhepotential der negativen Elektrode bei ungefähr -0.4 V vs. RHE , von dem aus das Potential schrittweise bis -0.9 V vs. RHE erniedrigt wird (kathodischer Ast), die Elektrode wird bei dieser Polarisierung geladen bzw. im Falle einer Vollladung überladen. Ab einem Potential von -0.75 V vs. RHE wird das Einsetzen der HER beobachtet, welche mit fortschreitender Potentialabsenkung zu einem exponentiell ansteigenden Stromfluss führt. Nach Erreichen des Umkehrpotentials von -0.9 V vs. RHE wird das Vorzeichen der Spannungsänderung umgekehrt und das Elektrodenpotential schrittweise wieder erhöht (anodischer Ast). Dementsprechend nimmt die Wasserstoffentwicklung zunächst wieder ab und geht dann in den Doppelschichtbereich über. Ab einem Potential von -0.45 V vs. RHE wird das Blei zu Bleisulfat oxidiert.

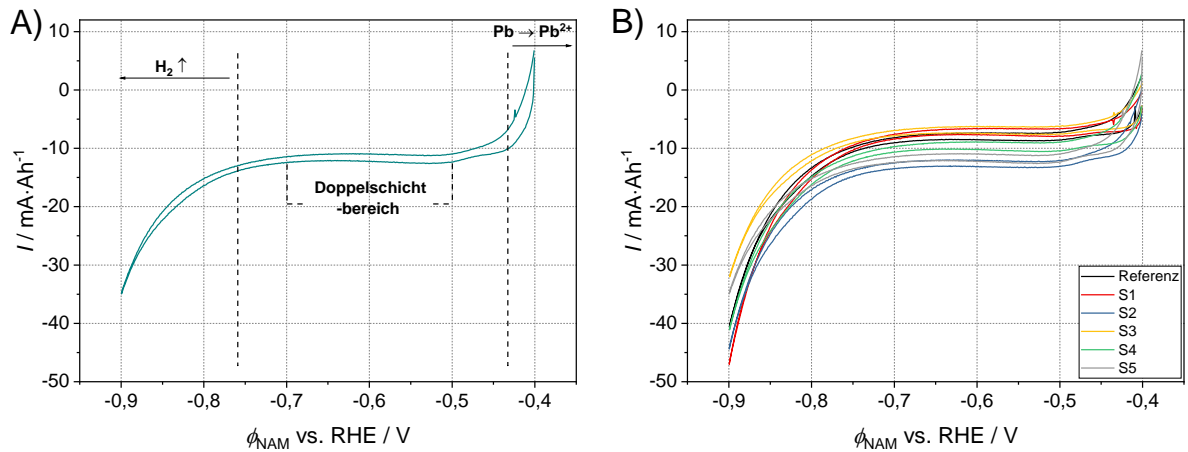


Abbildung 4.8: Cyclovoltammetrische Messungen der negativen Elektroden. Gezeigt sind A) die prinzipielle Gestalt und B) repräsentative Cyclovoltammogramme der sechs verschiedenen Elektroden. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

Die Verläufe der Cyclovoltammogramme je einer der sechs verschiedenen Zellen sind in Abb. 4.8B dargestellt und zeigen keine signifikanten Unterschiede. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die externe Oberfläche der Stöber-Silica einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der negativen Elektroden hat. Der Großteil der Cyclovoltammogramme ist mit einem Offset von ungefähr 10 mA nach unten in den kathodischen Bereich verschoben. Eine unvollständige Ladung kann als Erklärung hierfür ausgeschlossen werden, da zwischen der letzten Vollladung und der CV-Messung zu wenig Zeit vergangen ist, um eine signifikante Selbstentladung herbeizuführen. Es ist allerdings denkbar, dass während der zwischengeschalteten Elektrolyt-Anpassung auf $1,275 \text{ g/cm}^3$, in der die Elektrodenoberfläche kurzzeitigen Kontakt zu Sauerstoff hatte, geringe Anteile des Aktivmaterials oxidiert wurden und hier deshalb eine nachträgliche Ladung beobachtet wird. Dass trotzdem auch der Rücklauf kathodisch verschoben ist, könnte schließlich durch das Auftreten der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion erklärt werden. In diesem Fall würden geringe Mengen Sauerstoff, der während der Überladung an der positiven Elektrode gebildet wird, in Lösung gehen und an der negativen Elektrode reduziert werden, was eine geringe Entladung mit sich zieht.^[22]

Aus Abb. 4.8B kann durch Ablesen des Maximalstroms bei $-0,9 \text{ V vs. RHE}$ die Aktivität der HER im Hinblick auf den Additiveinfluss bewertet werden. Im Gegensatz zu Kohlenstoffadditiven, bei welchen die externe Oberfläche direkt proportional zur HER-Aktivität ist, kann dies im Falle von Silica-Partikeln nicht beobachtet werden, wie Abb. 4.9A zeigt.^[108,188] Die Auftragung von I_{HER} gegen die externe Partikeloberfläche zeigt eine geringe Ausprägung der Wasserstoffentwicklung. Mit einer Zunahme von 15 mA/Ah erhöht sich die HER-Aktivität nur unwesentlich mit steigender Partikeloberfläche. Dies wird vor allem dann deutlich, wenn die Ergebnisse mit dem Verlauf der Kohlenstoff-Messreihe aus der Literatur verglichen werden, der zusammen mit den Ergebnissen aus dieser Messreihe in Abb. 4.9B dargestellt ist. Hier relativiert sich die Differenz von 15 mA/Ah gegenüber einem Wert von 320 mA/Ah für die Kohlenstoffe. Daraus kann geschlossen werden, dass die externe Oberfläche der Partikel hier weniger relevant ist, sondern vielmehr auch die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche eine Rolle spielen muss. Denn alternative, auf strukturellen

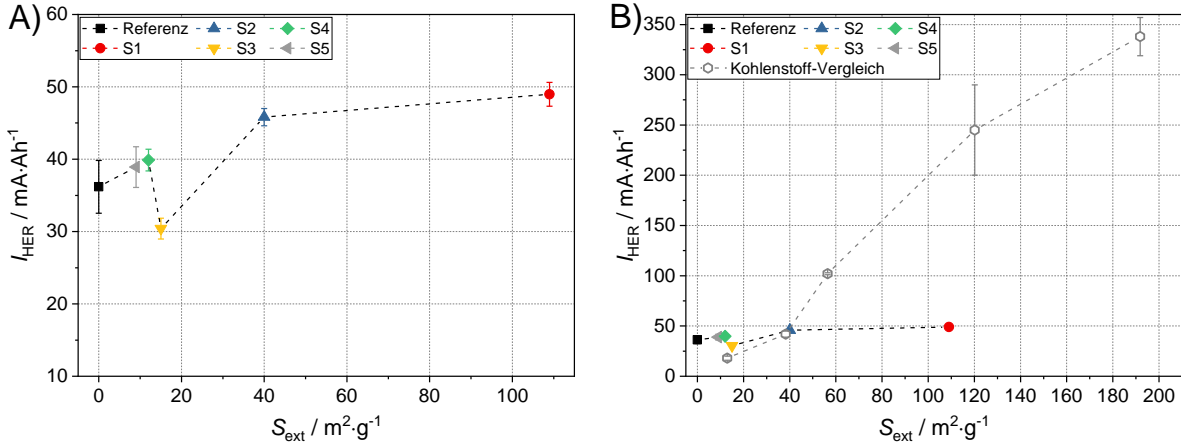


Abbildung 4.9: Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an den negativen Elektroden. C) Auftragung des der Wasserstoffentwicklung zugeordneten Maximalstroms I_{HER} gegen die externe Oberfläche der Silica-Partikel und D) Vergleich mit der Kohlenstoff-Messreihe (jeweils normiert auf die C_{20} -Kapazität). Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

Parametern beruhende Erklärungsansätze für den Kohlenstoff-Effekt, wie die Lignin-Adsorption oder die sterische Behinderung der PbSO_4 -Kristallisation, rücken damit in den Hintergrund. Aufgrund der identischen Oberflächen der Kohlenstoffe und Stöber-Silica müssten die elektrochemischen Parameter der beiden Messreihen ansonsten gleich stark ausgeprägt sein. Da sich diese hier aber offensichtlich signifikant unterscheiden, muss die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoffe eine entscheidende Rolle spielen.

Untersuchung der Doppelschichtkapazität

Um diese Wechselwirkung noch besser aufzuklären, wurde als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche ebenfalls die differentielle Doppelschichtkapazität der negativen Elektroden bestimmt. Dazu wurde der Potentialbereich zwischen $-0,5\text{ V}$ bis $-0,7\text{ V}$ vs. RHE mit Vorschubgeschwindigkeiten von $20\text{--}100\text{ mV/s}$ untersucht. Da in der Doppelschicht schnelle kapazitive Prozesse ablaufen, eignen sich hohe Vorschubgeschwindigkeiten am besten zur Charakterisierung, um den Einfluss von überlagerten faradayschen Reaktionen zu minimieren. Der Stromfluss in der Doppelschicht ist dabei direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit, wie in Abb. 4.10A gezeigt ist. Zur Auswertung wird bei einem definierten Potential von in diesem Fall $-0,6\text{ V}$ vs. RHE die Differenz der Ströme zwischen kathodischem (Ladung) und anodischem Ast (Entladung der Doppelschicht) gegen die Vorschubgeschwindigkeit ν aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, dessen Steigung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_{DL} entspricht

$$C_{DL} = \frac{\Delta I}{2 \cdot \nu} \quad (4.2)$$

In Abb. 4.10B sind die Doppelschichtkapazitäten der sechs Mischungen gegen die externe Oberfläche der Silica-Partikel aufgetragen, jeweils als Mittelwert dreier Zellen und normiert auf die trockene Aktivmasse. Im Rahmen der Messungenauigkeit sind auch die Doppelschichtkapazitäten fast identisch, ähnlich wie bei der Wasserstoffentwicklung zeigt auch C_{DL} wenig signifikante

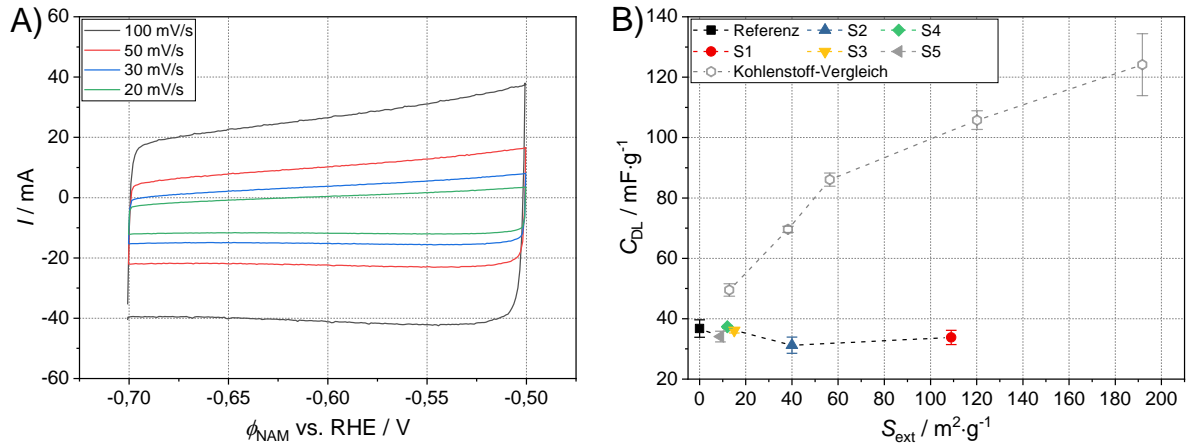


Abbildung 4.10: Charakterisierung der elektrolytischen Doppelschicht. E) Abhängigkeit des kapazitiven Stroms von der Vorschubgeschwindigkeit bei der Untersuchung der Doppelschicht und F) Auftragung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_{DL} (normiert auf die trockene Pastenmasse) gegen die externe Oberfläche der Partikel sowie Vergleich mit der Kohlenstoff-Messreihe. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

Abhängigkeit von S_{ext} . Mit Werten um 35 mF/g ist C_{DL} damit unabhängig von der externen Oberfläche der Silica-Partikel. Diese Beobachtung steht erneut im starken Kontrast zu der Vorgänger-Messreihe mit Kohlenstoffen, bei der eine klare Korrelation zwischen C_{DL} und S_{ext} existierte, wie ebenfalls in Abb. 4.10B gezeigt ist. Hier lag C_{DL} zwischen 50 mF/g (13 m²/g) und 124 mF/g (192 m²/g). Die Untersuchungen der Doppelschichtkapazität unterstützen damit die bereits bei der Wasserstoffentwicklung geäußerte Vermutung, dass hier die Oberfläche der Partikel nur in Verbindung mit ihrer elektrischen Leitfähigkeit entscheidend ist. Die Tatsache, dass die SiO₂-Oberfläche elektrisch isolierend ist, bewirkt sowohl eine stark verminderte Wasserstoffentwicklung, als auch eine reduzierte Doppelschichtkapazität. Beide zeigen keine Variation mit steigender Oberfläche, sodass ein Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Aktivität und der externen Oberfläche der Silica-Partikel ausgeschlossen werden kann.

Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Messungen zeigten sich auch in der in Abschnitt 4.4 angesprochenen Messreihe mit Silica-Elektroden ohne Flammruß. Trotz der verringerten Zyklenstabilität konnte auch dort kein Zusammenhang zwischen der externen Oberfläche der Silica-Partikel und der Doppelschichtkapazität oder Wasserstoffentwicklung gefunden werden. Dies wurde als erster Hinweis auf die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit der Additive gedeutet.

4.6.3 Dynamische Ladeakzeptanz

Zum Abschluss der Messreihe wurden die verbleibenden sechs Zellen einem DCA-Test gemäß DIN EN 50342-6:2015 unterzogen. In diesem Test wird die Ladeakzeptanz der Zellen nach Ladung auf 80 % SoC (I_{C}), nach Entladung auf 90 % SoC (I_{D}) sowie in einem simulierten Fahrzyklus (I_{R}) bestimmt. Zusammen ergeben diese drei Parameter die dynamische Ladeakzeptanz I_{DCA} gemäß folgendem Zusammenhang^[53]

$$I_{\text{DCA}} = 0,512 \cdot I_{\text{C}} + 0,223 \cdot I_{\text{D}} + 0,218 \cdot I_{\text{R}} - 0,181 \quad (4.3)$$

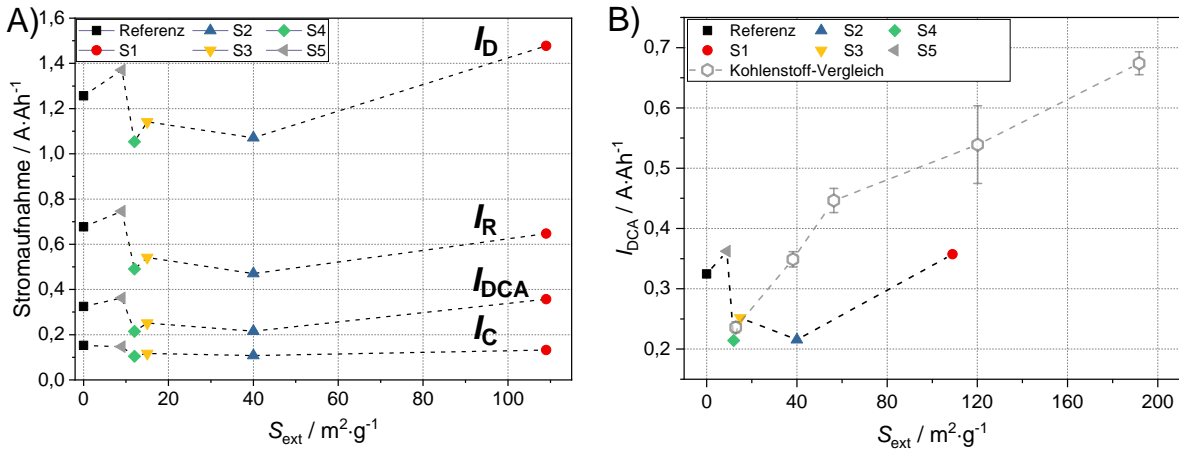


Abbildung 4.11: Ergebnisse des DCA-Tests. A) Auftragung der Stromaufnahme gegen die externe Oberfläche der Silica-Partikel für die verschiedenen Schritte des DCA-Tests. B) Verlauf der dynamischen Ladeakzeptanz I_{DCA} in Abhängigkeit von der externen Partikeloberfläche und Vergleich mit Kohlenstoff-Messreihe. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[168]

Abb. 4.11A zeigt die qualitativ sehr identischen Verläufe der vier Parameter. Die Variation der Stromaufnahme bei I_C ist vergleichsweise schwach ausgeprägt. Die deutlich höheren Werte von I_D im Vergleich zu I_C sind ein typisches Resultat, das auch als „DCA memory effect“ bezeichnet wird.^[189] Die Ursachen dieses Effekts sind bis heute nicht vollständig aufgeklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Vermutet wird u. a. ein Zusammenhang mit der Partikelgröße der im negativen Aktivmaterial vorliegenden Bleisulfatkristalle.

Die dynamische Ladeakzeptanz I_{DCA} ist in Abb. 4.11B gegen die externe Oberfläche der Partikel aufgetragen und dem Verlauf der Kohlenstoff-Messreihe gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt klar, dass die Elektroden mit Silica-Partikeln eine um bis zu Faktor 2 verringerte Ladeakzeptanz aufweisen. Während die maximale Ladeakzeptanz der Silica-Partikel (S1+S5) bei $0,36 \text{ A/Ah}$ liegt, beträgt diese bei der Kohlenstoff-Messreihe $0,67 \text{ A/Ah}$. Darüber hinaus offenbart die Abbildung noch einen weiteren äußerst relevanten Unterschied, nämlich dass die Veränderung der Ladeakzeptanz keine eindeutige Abhängigkeit von der externen Oberfläche der Silica-Partikel zeigt und anscheinend eher zufällig auftritt. Dies steht im klaren Gegensatz zu den Kohlenstoffen, bei denen mit Erhöhung der externen Oberfläche ein nahezu linearer Anstieg der Ladeakzeptanz zu verzeichnen ist. Aus diesem Grund wird vermutet, dass die Ladeakzeptanz zumindest teilweise von einer elektrisch leitfähigen Oberfläche abhängig ist, wie sie bei Kohlenstoffen vorzufinden ist. Diese These wird gestützt durch Moseley et al., die kapazitiven Prozessen eine dominante Rolle bei schnellen Ladungen beigemessen haben, was direkt auf den für den DCA-Test entscheidenden 10 s Ladepuls nach Lade- oder Entladehistorie angewendet werden kann.^[18] In diesem Zusammenhang sind die DCA-Ergebnisse auch damit zu erklären, dass die kapazitiven Prozesse aufgrund nahezu identischer Doppelschichtkapazitäten für alle Elektroden gleich stark ausgeprägt sind. Durch diese Ergebnisse zeigt sich erneut, dass keine Korrelation zwischen externer Oberfläche der Silica-Partikel und der elektrochemischen Aktivität der negativen Elektroden besteht, wie auch durch die Messreihe mit Stöber-Elektroden ohne Flammruß (siehe Abschnitt 4.4) bestätigt wurde.

Im Vergleich zu den Effekten der morphologisch sehr ähnlichen Kohlenstoffe bedeutet dies, dass die externe Oberfläche erst dann für elektrochemische Prozesse wie hier die Ladeakzeptanz genutzt werden kann, wenn sie elektrisch leitfähig ist.

4.7 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Kapitels war die Ergründung des Zusammenhangs zwischen der elektrischen Leitfähigkeit von Additiven und den elektrochemischen Eigenschaften negativer Elektroden. Grundlage für die Untersuchung bildete eine am Fraunhofer ISC durchgeführte Studie von Settelein et al. mit sphärischen und weitestgehend isolierten Kohlenstoff-Partikeln, die eine eindeutige Korrelation zwischen der externen Oberfläche der Partikel und einiger elektrochemischer Parameter wie der Doppelschichtkapazität, der Wasserstoffentwicklung oder der dynamischen Ladeakzeptanz herstellte.^[132] Alle diese Parameter zeigten eine deutliche Zunahme mit Vergrößerung der Oberfläche, die eindeutig auf die spezifische externe Oberfläche zurückgeführt werden konnte, da die Kohlenstoffe identische BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina aufwiesen. Diese Studie wurde in abgewandelter Form reproduziert, dabei allerdings die Kohlenstoff-Partikel durch fünf verschiedene, maßgeschneiderte und unporöse Stöber-Silica ersetzt, die elektrisch isolierende Oberflächen besaßen. Durch diese Substitution wurde die elektrische Leitfähigkeit der Additive kontrolliert „ausgeschaltet“, sodass der Einfluss dieser Änderung nachfolgend systematisch untersucht werden konnte. In elektrochemischen Tests zeigte sich, dass keine Erhöhung der Wasserstoffentwicklung, Doppelschichtkapazität oder dynamischen Ladeakzeptanz eintrat, wenn die externe Oberfläche der Silica-Partikel vergrößert wurde, sondern dass diese für alle Elektroden ähnlich ausgeprägt waren. Aus diesen Testergebnissen wurde geschlossen, dass die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstoff-Additive eine zentrale Rolle für ihre Effekte auf das negative Aktivmaterial einnehmen muss. Andernfalls hätten die elektrochemischen Tests der Stöber-Elektroden vergleichbare Ergebnisse wie die Kohlenstoff-Messreihe liefern müssen, da die Silica-Partikel ähnliche externe Oberflächen aufwiesen. Denn auch wenn die externe Oberfläche weiterhin von entscheidender Bedeutung ist, beruht die Verstärkung der elektrochemischen Prozesse offensichtlich auf einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit. Erst wenn beide Eigenschaften gegeben sind, kann die zusätzliche Oberfläche für elektrochemische Vorgänge wie die Generierung der Doppelschichtkapazität oder auch die Pb/Pb²⁺-Reaktion genutzt werden.^[18]

Unterstützt wird diese Aussage durch die in Abschnitt 4.4 angesprochene und vorab durchgeführte Messreihe an Elektroden mit 1 Gew.% Silica und ohne Kohlenstoff. Obwohl die Zyklenstabilität der Elektroden insgesamt verringert war, haben Untersuchungen der Wasserstoffentwicklung, der Doppelschichtkapazität und der dynamischen Ladeakzeptanz qualitativ zu denselben Aussagen geführt, wie sie für die Zellen mit zusätzlich 1 Gew.% Flammruß getroffen wurden. Analog zeigte sich, dass die elektrochemische Aktivität der Elektroden keinerlei Abhängigkeit von der externen Oberfläche der Silica-Partikel aufwies, woraus ebenfalls auf die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit der Partikel geschlossen wurde. Dieser Zusammenhang ist bereits seit langer Zeit Gegenstand verschiedener Theorien und Veröffentlichungen, konnte durch die hier beschriebenen Arbeiten aber erst jetzt experimentell nachgewiesen werden. Die Ergebnisse wurden deshalb im *Journal of Energy Storage* veröffentlicht.^[168]

5 Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Effekte von Kohlenstoff-Additiven neben ihrer externen Oberfläche eindeutig auch auf ihre elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen sind, womit erstmalig die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Additiven bewiesen werden konnte. Im folgenden Kapitel wird daher die Rolle der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials behandelt und untersucht, inwiefern diese während des Betriebs der Batterie oder durch Beimischung von Additiven verändert und beeinflusst wird. Den größten Anteil des Kapitels nimmt dabei die Entwicklung und vor allem Evaluierung einer neuartigen Methodik ein, mithilfe der die *operando*-Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials erst ermöglicht wird. Sie basiert auf der Implementierung eines Vierpunkt-Messaufbaus in eine Miniaturelektrode, mit dem der elektrische Widerstand gemessen und unabhängig davon die Elektrode geladene und entladen werden kann. Dies ermöglicht, die Entwicklung des Widerstands in Abhängigkeit von SoC, Entladerate, Zyklisierungsdauer und Zugabe von Additiven nachzuvollziehen. Durch die Verknüpfung experimenteller Ergebnisse mit Simulationen, angefertigt von Dr. Moritz Huck von der RWTH Aachen und im Rahmen des BMBF-geförderten „AddESun“-Projekts, kann der Widerstand unter Berücksichtigung der elektrischen und geometrischen Gegebenheiten in die spezifische elektrische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die erhaltenen Ergebnisse auch quantitativ zu vergleichen, z. B. mit wissenschaftlicher Literatur. Das Kapitel wird mit einer ersten exemplarischen Untersuchung zum Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials abgeschlossen. Ausgewählte Arbeiten des nachfolgenden Kapitels wurden im *Journal of the Electrochemical Society* veröffentlicht.^[190]

5.1 Entwicklung der Messmethodik

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials von Blei-Säure-Batterien war bereits Gegenstand verschiedener wissenschaftlicher Veröffentlichungen, auf deren Basis erfolgreich der prinzipielle Verlauf des elektrischen Widerstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit während der Entladung einer Elektrode aufgeklärt werden konnte (siehe Abschnitt 2.3.4). Dazu wurden Messaufbauten verwendet, die entweder eines größeren apparativen Aufwands bedurften, oder aber *in situ*-Methoden darstellten, die nicht kontinuierlich betrieben werden konnten. In der Folge konnten die Verläufe nur punktuell aufgeklärt werden, sodass Informationen über einen weiten Teil des Messbereichs verloren gingen. Hinzu kommt, dass bis heute keine experimentellen Ergebnisse zum Einfluss von Additiven existieren, obwohl ihr Effekt auf die Aktivmaterial-Leitfähigkeit Gegenstand zahlreicher Erklärungsansätze ist (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.4). Um dennoch gezielt die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials und den Einfluss von Additiven studieren zu können, wurde in dieser Arbeit ein neuartiger Messaufbau entwickelt. Dieser ermöglicht die *in situ*- und sogar die *operando*-Messung des elektrischen Widerstands des Aktivmaterials, sodass dessen genauer Verlauf im laufenden Betrieb nachvollzogen

werden kann. Die Entwicklung und vor allem Implementierung und Evaluierung sind Gegenstand der folgenden Abschnitte.

5.1.1 Generation 1: Erste Umsetzung der Messidee

Die Grundidee der Methodenentwicklung bestand in der Nachbildung eines kleineren Gitter- bzw. Elektroden-Ausschnitts, um Effekte durch Säureschichtung, Polarisierung oder Potentialgradienten über das Aktivmaterial zu reduzieren. Zudem konnte durch die Verkleinerung auf ein stabilisierendes Stromableitgitter verzichtet werden, mit dem ansonsten die Summe der elektrische Widerstände von Aktivmaterial und Gitter gemessen worden wäre. Im ersten Ansatz wurde dazu eine PTFE-Halterung konstruiert, die mit den Maßen $35 \times 50 \times 5$ mm (B \times H \times T) den üblichen Dimensionen einer im Labormaßstab verwendeten Gitterelektrode ähnelte, in deren Mitte jedoch in einer Vertiefung von $10 \times 10 \times 3$ mm Aktivmaterial positioniert werden konnte, wie in den Abbildungen 5.1 und 5.4 gezeigt und in Kapitel 3 beschrieben ist. Das Aktivmaterial wurde durch seitlich fixierte Bleidrähte elektrisch kontaktiert und über diese mit einem Galvanostaten und einem Keithley-Multimeter verschaltet.

Für Messungen im laufenden Betrieb wurde die „Modellelektrode“ mit einer bereits formierten positiven PbO_2 -Gegenelektrode (industrielle Fertigung) und einer $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode zu einer Zelle kombiniert (siehe auch Kapitel 3). Die Entladekapazität und damit die Spannungsänderung wurden dabei durch die Größe der PbO_2 -Gegenelektroden und einen Säureüberschuss durch die negative Elektrode limitiert. Für die Widerstandsmessung wurde die negative Elektrode über die seitlichen Bleidrähte zusätzlich mit einem Keithley 2400 SourceMeter[®] verbunden. Da Zyklisierung und Widerstandsmessung über dieselben Kontakte mit der Modellelektrode verbunden waren, erlaubte der Messaufbau keine zeitgleiche Messung des Widerstands während der Entladung/Ladung. Mithilfe einer Relais-Schaltung wurde deshalb in kurzen regelmäßigen Abständen zwischen Galvanostat und Multimeter gewechselt. Dieses wurde wie in Abb. 5.1 gezeigt zwischen den Bleidrähten und dem Keithley SourceMeter[®] eingebaut und über einen separaten Kanal des Batterietesters angesteuert, sodass der Kontakt für die Widerstandsmessung gezielt unterbrochen werden konnte. Solange die Modellelektrode zyklisiert wurde, befand sich das Relais

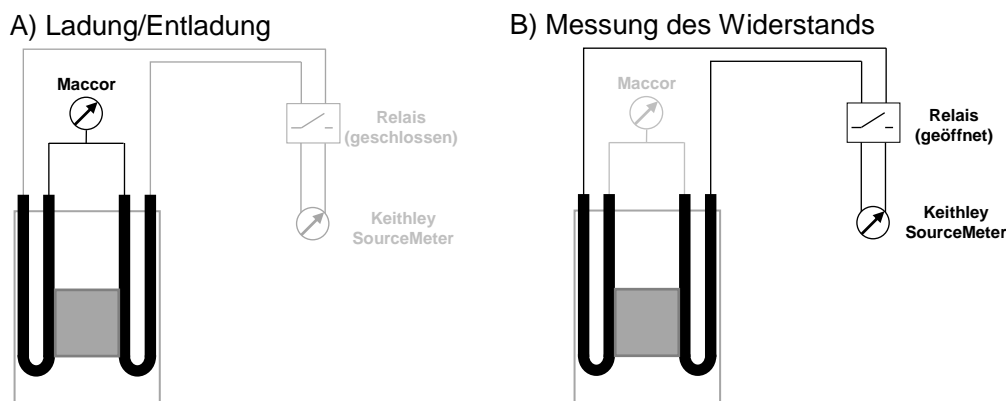


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Aktivmaterial-Kontaktierung A) zur Ladung oder Entladung der Elektrode oder B) zur Messung des elektrischen Widerstands des Aktivmaterials.

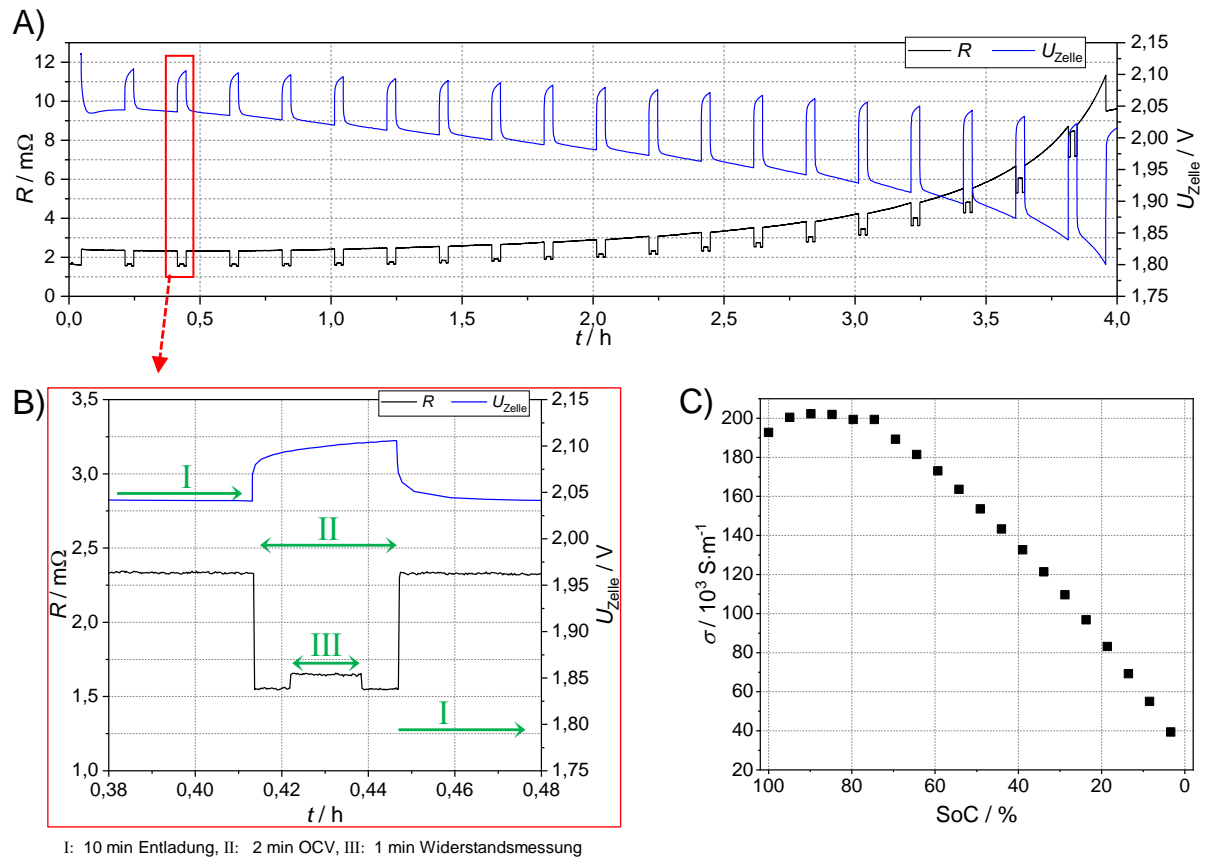


Abbildung 5.2: Messergebnisse der ersten Generation der Modellelektrode. A) Beispielhafter Verlauf der Zellspannung und des elektrischen Widerstands eines negativen Aktivmaterials während einer C_4 -Entladung, B) Darstellung der einzelnen Messphasen I–III, C) Auftragung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach Gleichung (5.1) gegen den SoC.

im geschlossenen Zustand (Abb. 5.1A). Die Zeitintervalle für die Widerstandsmessung wurden zu Beginn optimiert, um einen guten Kompromiss zwischen der stetigen, lückenlosen Aufnahme von Messwerten und deren Verfälschung durch Potentialdrift zu finden. Stabile, aussagefähige Widerstands-Messwerte konnten erreicht werden, indem die Zyklisierung alle 10 min für 2 min pausiert wurde. Um den Potentialdrift zu minimieren, welcher durch den Umschaltvorgang hervorgerufen wird bzw. um quasistationäre Bedingungen für die Widerstandsmessung zu erzeugen, wurde das Relais 30 s nach Pausierung der Zyklisierung geschaltet und so für 1 min der elektrische Widerstand des Aktivmaterials gemessen. Anschließend wurde das Relais erneut geschaltet und nach weiteren 30 s die Zyklisierung fortgesetzt (Abb. 5.1B). In dieser Form konnten Zyklisierung und Widerstandsmessung gezielt und automatisch voneinander getrennt werden.

Für die Evaluierung der Funktionsweise wurden zunächst nur Widerstandsmessungen während der Entladung durchgeführt. Zudem wurde die Entladedauer auf vier Stunden bis zu einer Entladeschlussspannung von 1,80 V begrenzt, um die Beanspruchung des Aktivmaterials zu reduzieren. Beispielhafte Messverläufe des elektrischen Widerstands und der Zellspannung während einer solchen C_4 -Entladung sind in Abb. 5.2A gezeigt. Die beiden Graphen zeigen einen konstant ansteigenden elektrischen Widerstand bei zeitgleich sinkender Zellspannung. Die Pausierung

des Entladestroms jeweils nach 10 min (Phase II, Abb. 5.2B) erzeugt eine Spannungsspitze mit anschließender Relaxation zum OCV, sowie einen plötzlichen Abfall des Widerstands. Die Widerstände im geschlossenen Zustand des Relais in Phasen I und II steigen über die Entladedauer konstant an, was auf eine stetige Erhöhung der Relais-Temperatur infolge des konstant fließenden Messstrom des Keithley-Multimeters zurückgeführt wurde. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Verschaltung aufgetretene Kontaktwiderstände zusätzlichen Einfluss genommen haben.

Entscheidend für die Untersuchung des Aktivmaterials ist jedoch der anschließende, um 30 s verzögerte Anstieg des Widerstands nach Öffnung des Relais (Phase III). Im Gegensatz zu Phase I bleibt der Widerstand in Phase III jeweils über die 1 min Messdauer konstant. Daraus wurde geschlossen, dass die Effekte, die in Phasen I und II beschrieben wurden, durch die Öffnung des Relais verschwanden und der gemessene Widerstand nur auf Vorgänge im Aktivmaterial zurückgeführt werden konnte. Außerdem zeigt Abb. 5.2B, dass der Netto-Anstieg (der Sprung von Phase II auf III) mit steigender Entladedauer zunimmt. Dies wurde mit der fortschreitenden Umwandlung elektrisch leitfähigen Bleis in isolierendes Bleisulfat in Verbindung gebracht, die analog bereits von Metzendorf und Cálabek beschrieben wurde (siehe auch Abschnitt 2.3.4).^[153,154]

Um die Vorgänge im Aktivmaterial auch quantitativ zu betrachten, wurde der Aktivmaterialwiderstand R wie folgt in die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ umgerechnet

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnen l und A die Distanz zwischen den Bleidrähten bzw. den Querschnitt der Kontaktfläche zwischen Bleidraht und Aktivmaterial. Wird σ so jeweils für den Mittelwert eines jeden 60 s-Intervalls der Widerstandsmessung berechnet und anschließend über den SoC aufgetragen, ergibt sich Abb. 5.2C. Der Leitfähigkeitsverlauf kann über einen großen Teil als linear beschrieben werden, lediglich zu Beginn und zum Ende kann ein leichter exponentieller Verlauf erkannt werden. Insgesamt nimmt die Leitfähigkeit sehr gleichmäßig und ohne steile Abschnitte ab, was dem Verlauf einer Entladung mit mittlerer Entladerate nach Metzendorf entspricht (siehe auch Abschnitt 2.3.4).^[153] Die elektrischen Leitfähigkeiten bewegen sich dabei zwischen $3,3 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^5$ S/m, was ebenfalls im Einklang mit den Studien von Metzendorf ist. Prinzipiell ist damit die korrekte Funktion des Messaufbaus bewiesen, sowohl im Hinblick auf die Widerstandsmessung als auch auf die erfolgreiche Nachbildung eines Elektrodenausschnitts und dessen Zyklisierung. Der Messaufbau weist aber zwei entscheidende Nachteile auf: Die Methodik kann zwar als *in situ*, jedoch nicht als *operando* bezeichnet werden, da die Widerstandsmessung nur im stromlosen Betrieb der Zelle durchgeführt werden kann. Dies hat vor allem zur Folge, dass über einen weiten Teil der Entladung keine Information über den Aktivmaterialwiderstand gewonnen werden kann. Zudem führen die regelmäßigen Schaltvorgänge des Relais und die Pausierung der Zyklisierung zu einer Verzerrung der Messung. Deutlich stärker fällt aber die hohe Streuung der Messwerte ins Gewicht, die sich beispielsweise in der Auftragung der elektrischen Leitfähigkeiten über den SoC in Abb. 5.3 äußert. Die Grafik zeigt die Ergebnisse von insgesamt fünf C_4 -Entladungen mit zwei Modellelektroden gleicher Zusammensetzung. Die Leitfähigkeiten weichen über den gesamten SoC-Bereich signifikant voneinander ab, obwohl aufgrund der identischen

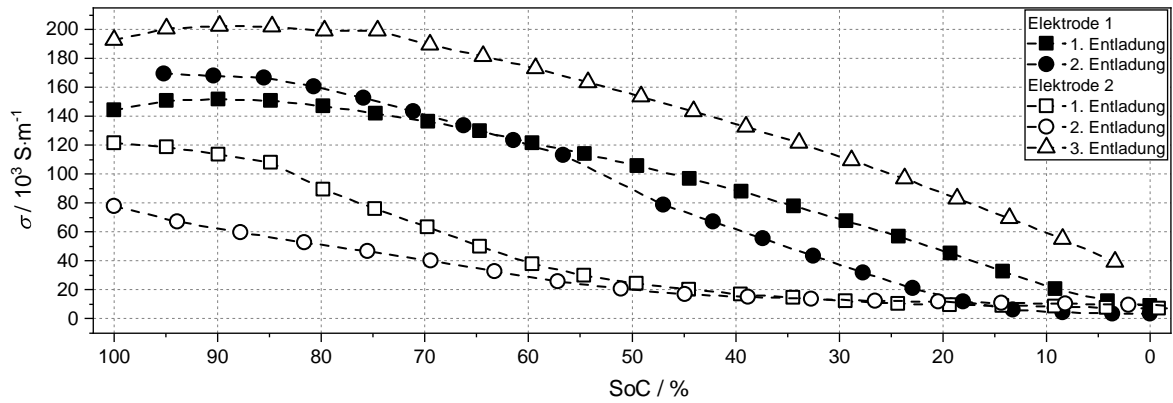


Abbildung 5.3: Auftragung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über den SoC für insgesamt fünf C_4 -Entladungen von zwei Elektroden gleicher Zusammensetzung.

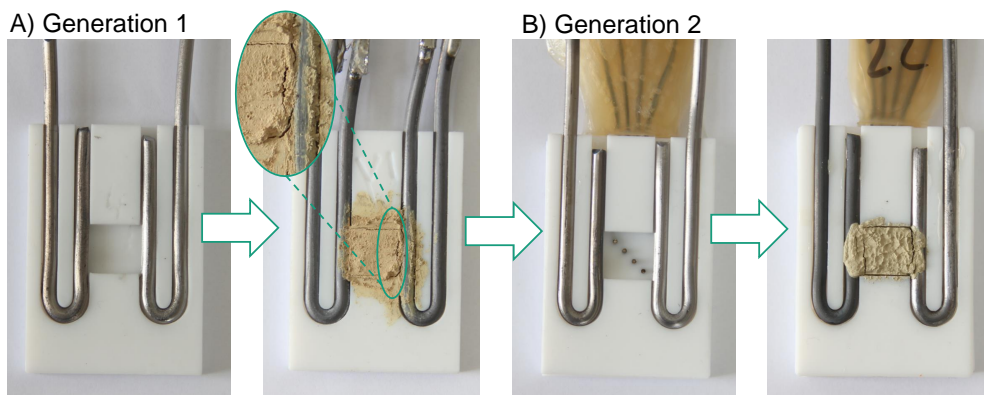


Abbildung 5.4: Darstellung der Modellelektrode in Generationen 1 und 2, jeweils im nicht-pastierten und pastierten Zustand. Die Vergrößerung im linken Bild zeigt einen üblichen Riss zwischen Aktivmaterial und Bleidraht, welcher großen Einfluss auf die Zweipunktmessung nimmt.

Zusammensetzung ähnliche Verläufe zu erwarten wären. Diese große Abweichung wurde auf die Tatsache zurückgeführt, dass es sich bei der vorliegenden Methode um eine Zweipunktmessung handelt, die eine klare Trennung zwischen Aktivmaterial- und Kontaktwiderständen unmöglich macht. Diese Kontaktwiderstände treten vor allem an der Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Bleidraht auf, also am entscheidenden elektrischen Kontakt für die Widerstandsmessung. Hier kommt es im Trocknungsschritt der Elektrodenherstellung üblicherweise zur Ausbildung von Rissen, wie in Abb. 5.4 gezeigt ist. Es wird angenommen, dass die Anbindung im Verlauf der Entladung aufgrund der Bildung des Bleisulfats schwächer wird und der Kontaktwiderstand so weiter zunimmt. Diese Kontaktwiderstände lassen sich nicht quantifizieren und es bleibt daher unklar, welchen Anteil sie am gemessenen Widerstand wirklich einnehmen.

5.1.2 Generation 2: Implementierung der Vierpunktmessung

Um Generation 1 des Messaufbaus zu verbessern, wurde durch vier zusätzliche Messspitzen im Aktivmaterial eine Vierpunktmessung implementiert. Damit wurden sowohl die Widerstandsmessung und Zyklisierung voneinander getrennt als auch Einflüsse von Kontaktwiderständen auf die

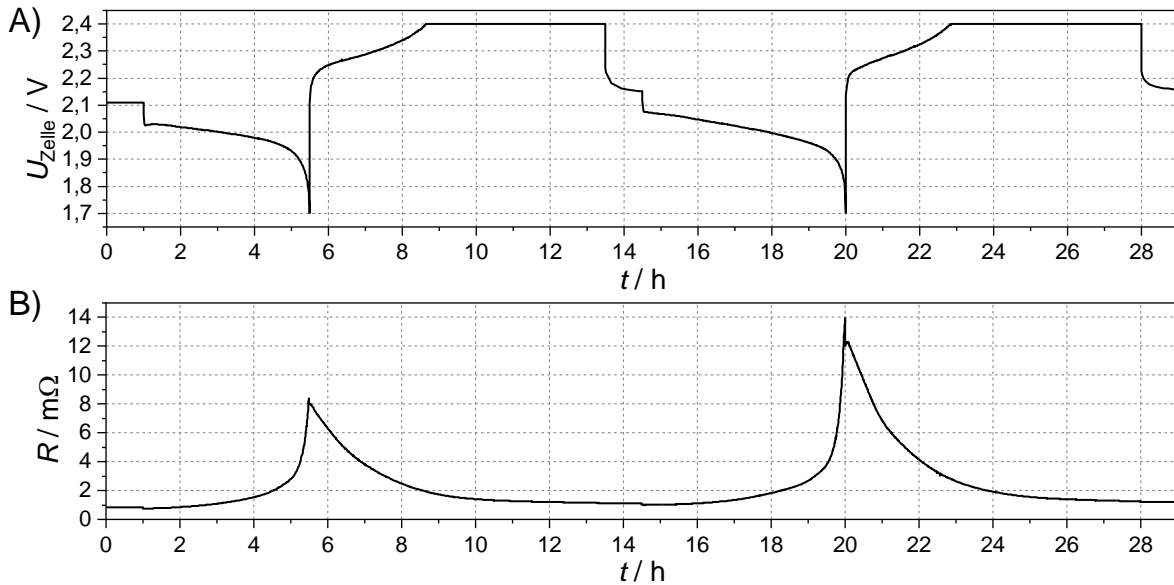


Abbildung 5.5: Beispielhafte Messergebnisse A) der Zellspannung und B) des elektrischen Widerstands einer Modellelektrode der Generation 2 mit negativem Aktivmaterial. Die Messdaten wurden über die Dauer von zwei C₅-Vollzyklen aufgenommen (siehe auch Abschnitt 3.3).

Widerstandsmessung eliminiert, sodass selbst Risse zwischen Aktivmaterial und Bleidraht keinen Einfluss mehr auf die Widerstandsmessung nehmen konnten (siehe Abschnitt 2.3.2). Die ebenfalls aus Blei bestehenden Messspitzen mit 1 mm Durchmesser wurden dazu durch die Rückseite der PTFE-Halterung bis zu einer Tiefe von 1,5 mm in das Aktivmaterial geführt. Damit konnte eine möglichst homogene laterale Potentialverteilung innerhalb der Probe erzeugt werden. Der Aufbau ist in Abb. 5.4 dargestellt, die Herstellung näher in Abschnitt 3.1 beschrieben. Analog zu Generation 1 dienten die 3 mm-Bleidrähte an den Außenseiten des Aktivmaterials weiterhin der elektrischen Kontaktierung für Lade-/Entladeströme, während die Widerstandsmessung ausschließlich über die vier Messspitzen im Aktivmaterial ablief. Dazu wurde über die äußeren beiden Spitzen ein konstanter Messstrom eingepreßt und mithilfe der beiden inneren Spitzen der zugehörige Spannungsabfall innerhalb des Aktivmaterials gemessen. Diese Messung erfolgte mithilfe eines Keithley DMM6500 Digital-Multimeters, das trotz der geringen, an der Modellelektrode messbaren Spannungsabfälle im μV -Bereich eine ausreichende Genauigkeit bot. Sofern nicht anders angegeben wurde dazu ein Messstrom von 100 mA verwendet, um ein bestmögliches Signal/Rausch-Verhältnis bei gleichzeitig minimalen Nebeneffekten wie dem Aufheizen des Aktivmaterials zu erhalten (siehe auch Abschnitt 5.2.8). Die Potentialmessung der negativen Elektrode während der Zyklisierung erfolgte zudem an einer der Spannungs-Messspitzen des Vierpunktaufbaus, um Einflüsse von Kontaktwiderständen zu umgehen.¹

Der Soll-Abstand der beiden äußeren Messspitzen von den seitlich fixierten Bleidrähten betrug 2 mm. Der Abstand konnte in der Praxis aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Herstellung der PTFE-Halterung allerdings um bis zu 0,5 mm variieren. Der Messspitzenabstand blieb dabei

¹ Aufgrund der Dimensionierung der Modellelektrode konnten Zyklisierung und Widerstandsmessung räumlich kaum voneinander getrennt werden. Eine gegenseitige Beeinflussung oder sogar Überlagerung der Ströme kann daher nicht komplett ausgeschlossen werden und wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

unverändert. Um auszuschließen, dass eine solche Verschiebung die Widerstandsmessung beeinflusst, da die Geometrie des Messaufbaus und die Widerstandsmessung direkt miteinander korreliert sind, wurde der Effekt der Verschiebung separat in Abschnitt 5.4.4 untersucht.

Die Vorteile der Anordnung von Generation 2 im Vergleich zu Generation 1 werden durch Abb. 5.5 gezeigt, in der beispielhafte Messergebnisse der Zellspannung (A) und des elektrischen Widerstands (B) einer Modellelektrode der Generation 2 dargestellt sind. Diese absolvierte (im Zellverbund einer 2 V-Testzelle) zwei C_5 -Vollzyklen, jeweils bestehend aus einer fünfstündigen Entladung, einer achtstündigen Ladung und einer einstündigen Pause (eine umfassende Diskussion des charakteristischen Verlaufs dieser Messdaten erfolgt in Abschnitt 5.2.4). Die Ergebnisse zeigen, dass die Widerstandsmessung im Gegensatz zu Generation 1 *operando* und damit kontinuierlich abläuft. Dadurch wird zum einen der komplette Zeitraum der Zyklisierung abgedeckt, zum anderen wird die Messung nicht mehr regelmäßig pausiert und damit verzerrt. Aufgrund der Vierpunktmessung wird sie zudem nicht von Kontaktwiderständen beeinflusst. Beides zusammen sollte eine signifikante Reduzierung der Messwert-Streuung bewirken. Die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials ermöglicht außerdem eine sehr gleichmäßige Zyklisierung, wie vor allem der einheitliche Spannungsverlauf in Abb. 5.5A zeigt. Insgesamt werden mit dem Messaufbau von Generation 2 damit alle entscheidenden Nachteile von Generation 1 ausgebessert, sodass dieser ideal zur Untersuchung des negativen Aktivmaterials geeignet ist.

5.2 Evaluierung der Messmethodik

Um die Charakteristiken, Grenzen und vor allem mögliche Fehlerquellen der neuen Messmethodik zu identifizieren, wurde eine umfassende Evaluierung durchgeführt. Neben allgemeinen Einflüssen auf den Widerstandsverlauf wie Ladezustand, Entladerate oder Elektrolytdichte beinhaltete diese ebenfalls praktische Fragestellungen wie die (Langzeit-)Stabilität der Messspitzen und des Aktivmaterials oder thermische Veränderungen innerhalb des Aktivmaterials. Zudem wurde untersucht, inwiefern die elektrische Kontaktierung der Elektrode die Formation und Kapazitätsentwicklung beeinflusst und ob strukturelle Veränderungen des Aktivmaterials während der Formation verfolgt werden können. Abschließend wurden die elektrischen Widerstände im benetzten und trockenen Zustand des Aktivmaterials nach Zyklisierung verglichen.

5.2.1 Stabilität der Messspitzen

Als Material für die Messspitzen wurde Bleimetall ausgewählt, da es analog zum Stromableiter-Gitter industrieller Elektroden eine gute Anbindung an die Aktivmasse sowie ein gutes Handling bietet. Gleichzeitig werden so keine Fremdmetalle eingebracht, an denen Nebenreaktionen ablaufen könnten (z. B. an Pt). Wie das Aktivmaterial auch ist das Material der Messspitzen damit aber in Schwefelsäure elektrochemisch aktiv, sodass die Messspitzen unter bestimmten Bedingungen ihre inerten Eigenschaften verlieren und korrodieren könnten. Dies hätte unmittelbare Folgen für die Messung des elektrischen Widerstands.

Um die Stabilität der Messspitzen zu untersuchen, wurde der Großteil aller in dieser Arbeit verwendeten Modellelektroden nach Abschluss ihrer Zyklisierung auseinandergebaut und so einer *post mortem*-Untersuchung unterzogen, in der das Aktivmaterial entfernt und die Messspitzen

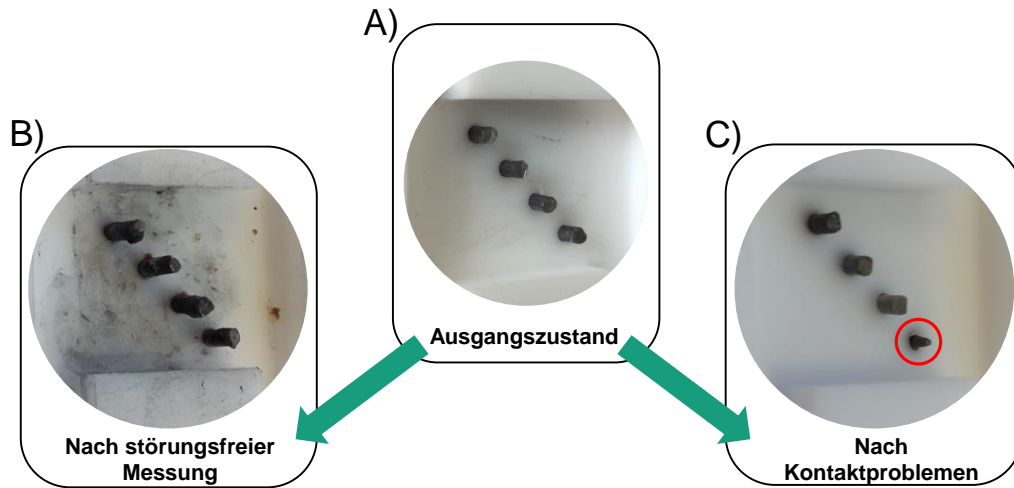


Abbildung 5.6: Aufnahmen der Messspitzen A) vor Pastierung der Elektrode, B) nach einer störungsfreien Messung und C) nach einer Messung mit Kontaktproblemen. Letztere zeigt deutliche Korrosions-Erscheinungen an einer der stromtragenden Messspitzen (rot hervorgehoben).

begutachtet wurden. Beispielhafte Aufnahmen als Resultat einer solchen Untersuchung sind in Abb. 5.6 gezeigt. Im Regelfall zeigten sich nach der Zyklisierung kaum Veränderungen zum Ausgangszustand, d. h. es konnten keine verbogenen oder korrodierten Messspitzen beobachtet werden. Anders verhält sich dies nach dem Auftreten von Kontaktproblemen während der Messung, welche zumeist zur Korrosion der stromtragenden Messspitze (spezifisch die I^+ -Messspitze) führen. Diese Kontaktprobleme haben ihren Ursprung in der Regel im Aktivmaterial. Tritt aufgrund einer Fehlfunktion z. B. eine Tiefentladung des Aktivmaterials auf, steigt der elektrische Widerstand stark an und es kommt zum Kontaktverlust zwischen Messspitzen und Aktivmaterial. Die äußeren Messspitzen polarisieren dann so stark, bis der eingepreßte Messstrom durch Elektrolyse und Korrosion kompensiert werden kann. Wird eine solche Messung nicht abgebrochen, löst sich die Messspitze mit der Zeit komplett auf. Die Korrosion der Messspitzen als Folge des erhöhten Aktivmaterial-Widerstands beruht damit zwar auf einer Fehlfunktion der Modellelektrode, nicht aber auf einer Fehlfunktion der Messmethodik.

5.2.2 Elektrische Kontaktierung während der Formation

Die Formation einer Elektrode hat maßgeblichen Einfluss auf Eigenschaften wie ihre Lebensdauer und Kapazität.^[44] Deshalb wurde untersucht, inwiefern sich die Formation der Modellelektrode optimieren lässt, um ideale Ausgangsbedingungen für die anschließende Zyklisierung zu gewährleisten. Dazu wurden insgesamt sechs Modellelektroden formiert, deren elektrische Kontaktierung sich wie folgt unterschied: bei den ersten drei Modellelektroden wurde der Formationsstrom nur über die beiden seitlich fixierten 3 mm-Bleidrähte eingebracht, während bei den anderen drei Elektroden die seitlichen Bleidrähte mit den Messspitzen kurzgeschlossen und so statt zwei insgesamt sechs Kontakte genutzt wurden. Diese Kontaktierung hat den Vorteil, dass das Aktivmaterial auf alle verfügbaren Bleidrähte aufwächst und so besser angebunden wird. Gleichzeitig ermöglicht

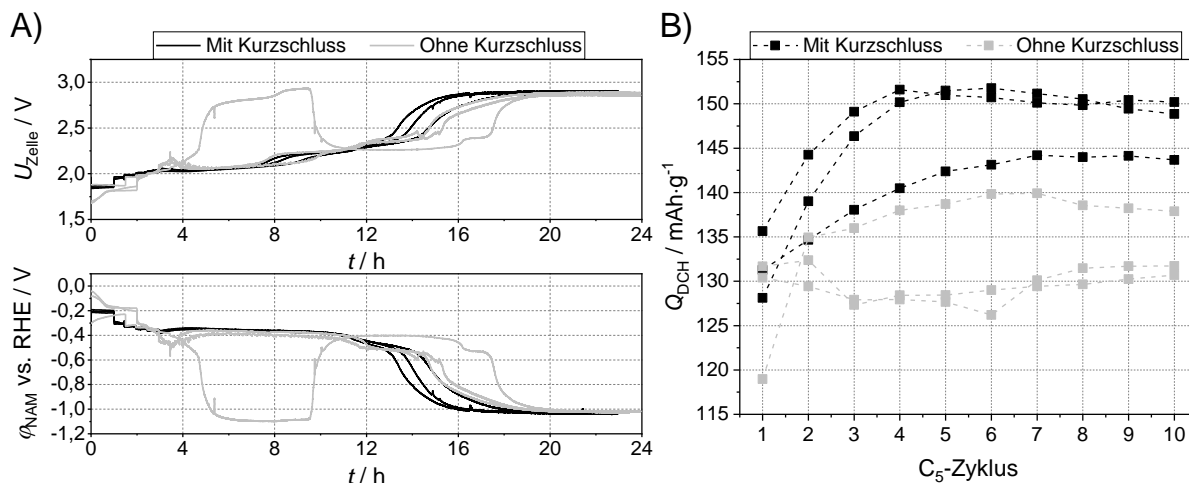


Abbildung 5.7: A) Darstellung der Spannungs- und Potentialverläufe von Zellen bzw. Elektroden mit und ohne kurzgeschlossene Kontakte während der Formation, B) Entwicklung der Entladekapazitäten derselben Zellen während der zehn C_5 -Eingangszyklen.

sie eine sehr viel gleichmäßigere und schnellere Formation, da der Formationsstrom initial über eine größere Fläche verteilt wird.

Die Auswirkungen der beiden Kontaktierungsmöglichkeiten auf Spannungs- bzw. Potentialverläufe während der Formation und auf die Entwicklung der Kapazitätsentwicklung während der anschließenden Eingangszyklen sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die Messdaten der Formation weisen zwei entscheidende Unterschiede auf: Die Zellen mit kurzgeschlossenen Kontakten zeigen einen sehr gleichmäßigen Verlauf, sowohl in Bezug auf die Zellspannung als auch auf das Elektrodenpotential der negativen Elektrode, der bei der Formationsvariante über die beiden Bleidrähte nur teilweise auftritt. Noch entscheidender jedoch ist die Tatsache, dass die Zellen mit kurzgeschlossenen Kontakten deutlich früher die Maximalspannung von ungefähr 2,8 V erreichen, welche den Abschluss der Formation andeutet. In diesem Bereich wird nur noch ein geringer Teil des Formationsstroms durch die eigentliche Umwandlung des Aktivmaterials verbraucht, der Großteil fließt in die Bildung von molekularem Wasserstoff.

Diese Unterschiede manifestieren sich anschließend in deutlich voneinander abweichenden Entladekapazitäten, wie Abb. 5.7B zeigt. Die Zellen mit kurzgeschlossenen Kontakten weisen nach der Formation deutlich höhere Kapazitäten und damit eine verbesserte Masseausnutzung auf als die Zellen ohne Kurzschluss. Es wird deshalb angenommen, dass diese Kontaktierungsvariante zu einer insgesamt effizienteren und vollständigeren Formation führt. Die Bleidrähte und Messspitzen wurden während der Formation deshalb stets kurzgeschlossen.

5.2.3 Messung des elektrischen Widerstands während der Formation

Die Modellelektrode wurde während des Prozessschritts der Formation ebenfalls dazu verwendet, um Rückschlüsse auf Änderungen der Struktur des negativen Aktivmaterials zu verfolgen. Die negative Elektrode einer Blei-Säure-Batterie besteht vor der Formation aus elektrochemisch inerten Komponenten wie Bleimonoxid (PbO), monobasischem Bleisulfat („1BS“, $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$), tribasischem Bleisulfat („3BS“, $3 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder, wenn die Reifung darauf ausgelegt

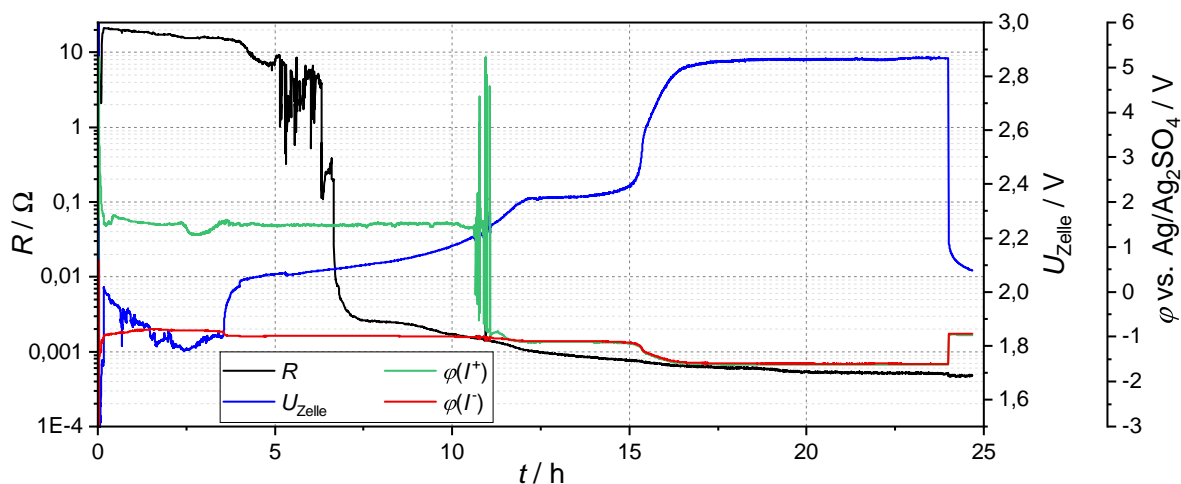
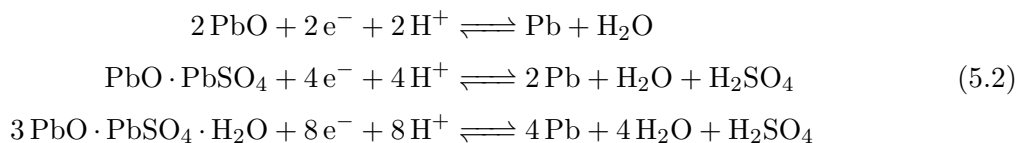


Abbildung 5.8: Darstellung der Verläufe des elektrischen Widerstands, der Zellspannung und der Potentiale an den I^+ - und I^- -Messspitzen des Vierpunktaufbaus während der Formation eines negativen Aktivmaterials.

ist, auch aus tetrabasischem Bleisulfat („4BS“, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$).^[44,191] Sie werden infolge der Formation in elektrochemisch aktives Blei umgewandelt²



Die Komponenten der gereiften Aktivmasse sind nicht elektrisch leitfähig, sodass während der Formation ein Übergang von elektrisch isolierenden zu leitfähigen Materialien stattfindet, der dementsprechend mittels Widerstandsmessung verfolgt werden kann. Eine solche Messung ist in Abb. 5.8 gezeigt.³ Dargestellt sind die Verläufe des elektrischen Widerstands und der Zellspannung sowie der elektrischen Potentiale, die während der Formation an den beiden Messstrom-einprägenden Messspitzen I^+ und I^- gemessen wurden.⁴ Diese zusätzliche Potentialmessung hat folgenden Hintergrund: Solange das Aktivmaterial elektrisch isolierend ist, induziert der Messstrom eine Elektrolyse an den Strom-Messspitzen, infolge der an der I^+ -Messspitze Sauerstoff gebildet wird. An der Messspitze herrscht deshalb ein positiveres elektrisches Potential, bis das Aktivmaterial leitfähig genug wird und die Elektrolyse abbricht. Die Potentialmessung stellt damit einen zusätzlichen Indikator für die Ausbildung eines leitfähigen, perkolierenden Bleiskeletts dar.

Der Aktivmaterialwiderstand bewegt sich innerhalb der ersten sechs Stunden (die stromlose Benetzung durch den Elektrolyten eingerechnet) zwischen 1–10 Ω , fällt dann innerhalb von einer

² Hierbei handelt es sich um die gebräuchlichen Summenformeln, die sowohl in (älteren und modernen) Fachbüchern als auch in aktuellen Publikationen Verwendung finden. Eine modernere Schreibweise existiert nicht.

³ Diese Messung erfolgte mithilfe einer Keithley 2400 Source Meter Unit (Tektronix®) mit Vierpunkt-Messfunktion und einem Messstrom von 100 mA.

⁴ Die Messspitzen und 3 mm-Bleidrähte wurden in dieser Messung nicht kurzgeschlossen, um die Widerstandsmessung zu ermöglichen.

Stunde auf unter $0,01 \Omega$ ab und markiert damit den Übergang von isolierendem zu leitfähigem Aktivmaterial. Das Potential der I^+ -Messspitze zeigt hingegen über 10 h einen relativ konstanten Wert von 1,5 V, die Gasentwicklung dauert also bis zu diesem Zeitpunkt an und wird nicht zeitgleich zum Widerstandsabfall bei 7 h eingestellt. Dies ist zunächst überraschend, da die Reaktionsfront mit dem Formationsstrom zusammen von außen nach innen fortschreitet und so die Gasentwicklung stoppen sollte, bevor die beiden innenliegenden Messspitzen einen Abfall des Widerstands registrieren. Es wäre jedoch denkbar, dass zum Zeitpunkt des Widerstandsabfalls bei 7 h erst wenige leitfähige Pfade zwischen den Messspitzen existieren, die den Widerstand reduzieren, dass aber zugleich der signifikante Teil des Aktivmaterials erst mit Absenkung des I^+ -Potentials umgewandelt ist. Diese Annahme deckt sich mit einer Theorie von Pavlov et al., welche den Fortschritt der Formation in zwei Bereiche einteilt.^[44,192] Im ersten Abschnitt reagieren hauptsächlich PbO und 3BS und führen damit zu einem raschen Anstieg des Bleigehalts auf bis zu 70 %. Die vollständige Umwandlung des Aktivmaterials erfolgt aber erst im zweiten und längeren Abschnitt der Formation infolge der Reaktion von PbSO_4 zu Pb. Ihr Abschluss ist durch den Anstieg der Zellspannung auf über 2,5 V und damit den Beginn der Wasserstoffentwicklung (Zersetzung des Elektrolyten) gekennzeichnet. Diese weist eine hohe Überspannung auf und läuft nach Pavlov erst nach vollständiger Umwandlung des Aktivmaterials ab. Dies entspricht insofern dem Verlauf in Abb. 5.8, als dass die Zellspannung diesen starken Anstieg erst ungefähr fünf Stunden nach Absinken des I^+ -Potentials auf -1 V zeigt. Pavlovs Theorie erklärt damit auch, wieso sich der Widerstand über weite Teile des Wasserstoff-Plateaus kaum noch ändert.

5.2.4 Ladezustand der Elektrode

Mit fortschreitender Entladung und somit sinkendem SoC bildet sich immer mehr elektrisch isolierendes Bleisulfat innerhalb der negativen Elektrode, was einen entscheidenden Einfluss auf den Widerstand des negativen Aktivmaterials hat. Um diese Abhängigkeit vom Ladezustand zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.9A der charakteristische Verlauf des elektrischen Widerstands während eines C_5 -Vollzyklus dargestellt, der mit einer 2 V-Testzelle durchgeführt wurde. Der Zyklus beginnt mit einer einstündigen Pause, gefolgt von einer fünfstündigen Entladung im Spannungsbereich von 2,1–1,7 V und einer achtstündigen Ladung mit 2,4 V (Abb. 5.9B). Die Verläufe des Elektrodenpotentials und des Lade-/Entladestroms sind in Abb. 5.9C und D dargestellt. Der Widerstandsverlauf lässt sich wie folgt beschreiben: Mit Beginn der Entladung nimmt der Anteil an elektrisch isolierendem Bleisulfat kontinuierlich zu, sodass der elektrische Widerstand ansteigt. Dieser Verlauf reproduziert damit die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Ergebnisse von Metzendorf und Calábek, die erstmalig die Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials erkannten.^[153,154] Mit Beginn der Ladung stellt sich der Umkehrprozess ein und der Widerstand fängt an zu sinken, da das isolierende Bleisulfat wieder in leitfähiges Blei umgewandelt wird. Der Widerstand nähert sich so wieder dem ursprünglichen Wert zu Beginn der Entladung an. Das Erreichen des Widerstandswerts vor der Entladung impliziert eine vollständige Aufladung und eine vernachlässigbare Menge an Bleisulfat.⁵

⁵ Die Lade- und Entladekurven sind dabei nicht komplett deckungsgleich, da die Entladung mit konstantem Strom, die Ladung hingegen mit konstanter Spannung durchgeführt wird, sodass sich unterschiedliche Reaktionsraten der Oxidation bzw. Reduktion des Aktivmaterials einstellen.

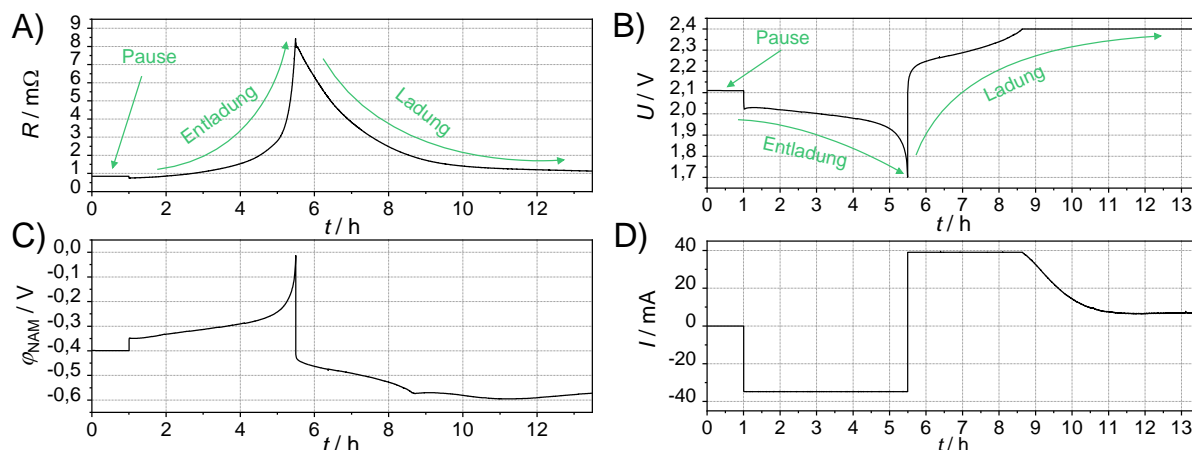


Abbildung 5.9: Beispielhafte Messdaten eines C_5 -Vollzyklus, bestehend aus einer einstündigen Pause, einer fünfstündigen Entladung und einer achtstündigen Ladung. Verläufe A) des elektrischen Widerstands, B) der Zellspannung, C) des Elektrodenpotentials der negativen Elektrode und D) des Entlade- bzw. Ladestroms.

Um die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom SoC über mehrere Zyklen zu untersuchen, wurde eine Modellelektrode in einer 2V-Zelle formiert und anschließend zehn C_5 -Vollzyklen unterzogen (Eingangszyklen, siehe Abb. 5.9). Während der Zyklisierung wurde *operando* der elektrische Widerstand des negativen Aktivmaterials gemessen. In Abb. 5.10 sind die Verläufe der spezifischen Entladekapazitäten (A), des negativen Elektrodenpotentials (B) sowie des elektrischen Widerstands des negativen Aktivmaterials (C) dargestellt.

Die Entladekapazität zeigt nach einer starken Zunahme innerhalb der ersten drei Zyklen mit dem Übergang in ein gleichmäßiges Plateau um 140–144 mAh/g einen stabilen Verlauf. Diese Entwicklung deckt sich mit einer Veröffentlichung von Iliev et al., nach der sich die finale Struktur und damit auch die finale Entladekapazität des negativen Aktivmaterials erst innerhalb der ersten Zyklen nach Formation ausbildet und einstellt.^[113] Auch das Elektrodenpotential in Abb. 5.10B weist über die gesamte Dauer einen sehr reproduzierbaren Verlauf auf. Daraus ergibt sich einerseits eine gleichmäßige Masseausnutzung, andererseits können irreversible Alterungseffekte ausgeschlossen werden (siehe auch Abschnitt 5.2.7). Mit 140 mAh/g wird dabei eine relativ hohe Masseausnutzung beobachtet, welche für eine vollständige Ausnutzung der Modellelektrode spricht.^[44] Diese kann auf die extremen Masseverhältnisse bzw. den stark asymmetrischen Zellaufbau zurückgeführt werden: Die positive Elektrode und der Elektrolyt sind so stark überdimensioniert, dass sie lediglich einen vergleichsweise geringen Beitrag zur Entladung liefern.⁶ Dies lässt sich auch anhand des Potentialverlaufs erkennen: Bei der hier betrachteten fünfstündigen Entladung wird die Zelle von 2,1 V bis auf 1,7 V entladen, was mit 400 mV nahezu der gesamten Potentialdifferenz in Abb. 5.10B entspricht. Im Gegensatz zu kommerziellen Blei-Säure-Batterien, bei denen durch Säurelimitierung und symmetrische Masseverhältnisse ein ähnlicher Spannungsabfall an positiver und negativer Elektrode auftritt, findet die Depolarisation also nahezu ausschließlich an der negativen Elektrode statt.

⁶ So liegt das Masseverhältnis für die Modellelektrode ungefähr bei NAM:PAM:El.=1:11:30 bzw. bei 1:6:10,5 in Ah-Äquivalenten, berechnet auf Grundlage der Daten nach Pavlov.^[44]

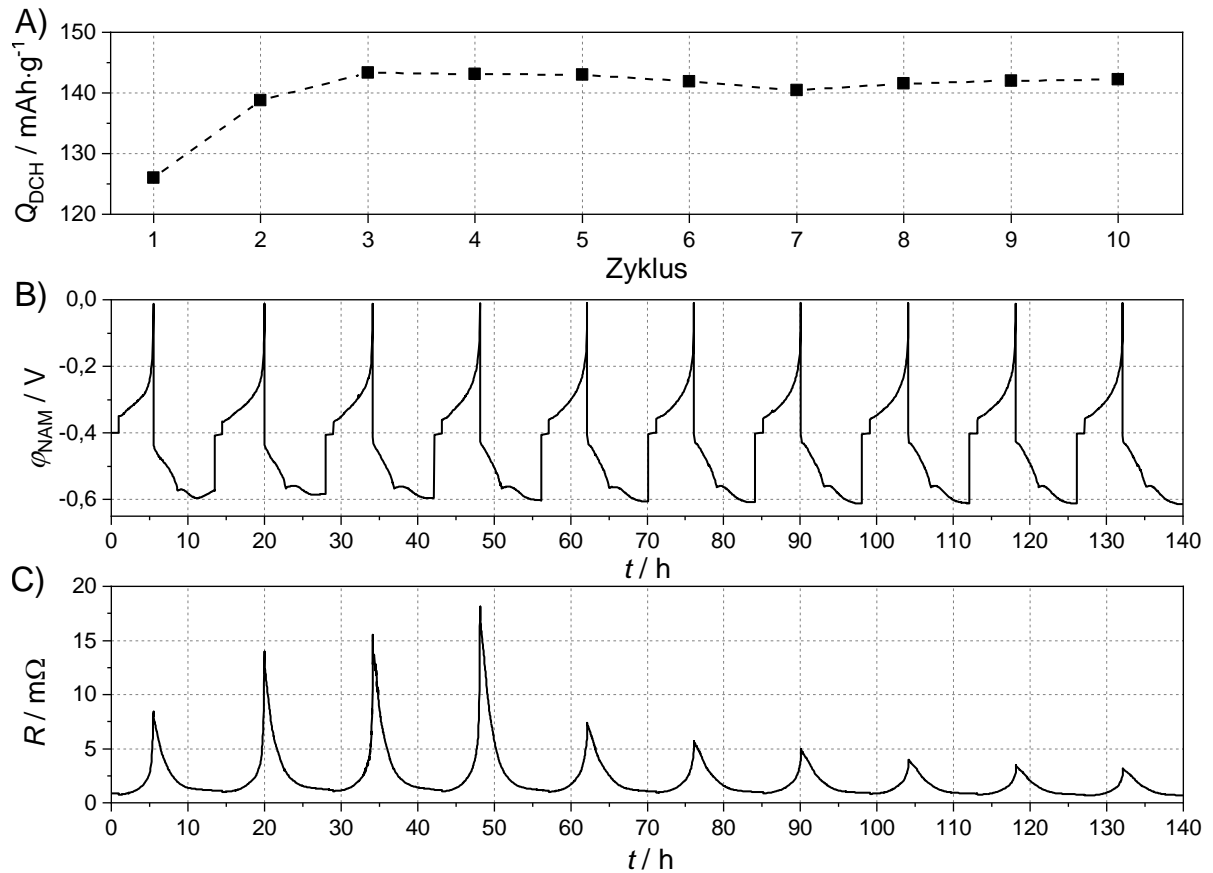


Abbildung 5.10: Beispielhafte Verläufe A) der Enladekapazität (normiert auf die trockene Aktivmaterialmasse), B) des Elektrodenpotentials und C) des elektrischen Widerstands über 10 C_5 -Eingangszyklen eines negativen Aktivmaterials. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[190]

Von besonderem Interesse ist nun der ebenfalls in Abb. 5.10 dargestellte Widerstandsverlauf über die zehn Zyklen, welcher *operando* gemessen wurde und sich wie folgt qualitativ und quantitativ beschreiben lässt: Zum einen zeigt der Verlauf die charakteristische Entwicklung des Widerstands in einem Entlade-/Ladezyklus, wie er weiter oben bereits anhand von Abb. 5.9 diskutiert wurde. Mit sinkendem Ladezustand steigt der elektrische Widerstand während der Entladung an, da sich zunehmend elektrisch isolierendes Bleisulfat bildet. Dieses wird infolge der anschließenden Ladung wieder zurückgebildet, sodass der Widerstand erneut absinkt. Die zuvor für einen Zyklus beschriebene Beobachtung, dass die Elektrode sowohl vor der Entladung als auch nach der anschließenden Ladung eines Zyklus einen identischen Widerstand aufweist, liegt in allen in Abb. 5.10 gezeigten Zyklen vor. Im geladenen Zustand sind die Widerstände vor und nach den zehn Eingangszyklen identisch. Allerdings lässt sich diese Beobachtung nicht für die Widerstände im entladenen Zustand treffen; diese variieren stark und ändern sich von Zyklus zu Zyklus, wie Abb. 5.11 zeigt. Dabei fällt eine Korrelation zu der Kapazitätsentwicklung auf: Zu Beginn der Zyklisierung steigen sowohl die Kapazitäten als auch die Widerstände im entladenen Zustand an. Wie von Iliev et al. beschrieben, befindet sich die Struktur des Aktivmaterials in dieser Zeit noch in der Entwicklung, d. h. die Expander-Mischung im negativen Aktivmaterial entfaltet im

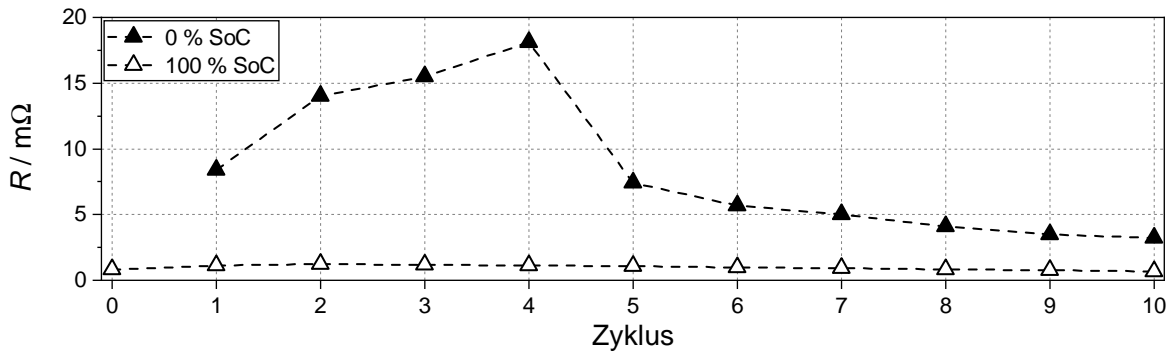


Abbildung 5.11: Verlauf des elektrischen Widerstands des negativen Aktivmaterials bei 0 und 100 % SoC über die zehn C_5 -Zyklen.

Laufe der ersten Zyklen noch ihre vollständige Wirkung.^[113] Es wird daher vermutet, dass das Aktivmaterial zu Beginn, also direkt nach der Formation, zunächst aus einer relativ kompakten Masse mit dementsprechend hoher elektrischer Leitfähigkeit besteht. Im Laufe der ersten Zyklen setzt die Funktion des Expanders ein und die Masse dehnt sich aus. Dadurch gewinnt sie an Porosität und die zur Benetzung mit Elektrolyt verfügbare Oberfläche nimmt zu, was entsprechend zu einem Kapazitätsanstieg führt. Gleichzeitig nimmt durch den Porositätsanstieg die elektrische Leitfähigkeit im entladenen Zustand ab, da die Querschnitte der elektrisch leitfähigen Äste im Bleiskelett reduziert werden. In der Folge erhöht sich der gemessene Widerstand. Nach Iliev et al. orientieren sich diese Äste („*primary structure*“) aber mit jedem Entlade-/Ladeprozess um, sodass der gemessene Widerstand mit der Zeit wieder abnimmt. Dieser Übergang ist zwischen der vierten und fünften Entladung zu beobachten, da hier ein starker Abfall des Widerstands bei 0 % SoC von 18 mΩ auf 7 mΩ auftritt, wie in Abb. 5.11 dargestellt ist. Von dort an impliziert der Widerstandsverlauf nur noch geringe Änderungen in der Aktivmaterialstruktur, da über die anschließenden Zyklen ein weiterer Abfall auf 3 mΩ bei 0 % SoC beobachtet werden kann. Dieser Verlauf entspricht näherungsweise dem der Entladekapazitäten, sodass an dieser Stelle davon ausgegangen wird, dass die Strukturentwicklung abgeschlossen ist. In diesem Zustand betragen die Widerstände bei 100 % bzw. 0 % SoC 0,76 mΩ bzw. 3,17 mΩ, was einem Verhältnis von 4,2 entspricht und so gut mit den Studien von Calábek et al. und Metzendorf et al. übereinstimmt.^[153,154]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der oben beschriebene quantitative Verlauf des Widerstands nur beispielhaft ist und individuell von Zelle zu Zelle variiert. Zum Aspekt der Reproduzierbarkeit wird hier deshalb auf Abschnitt 5.2.7 verwiesen.

5.2.5 Einfluss der Entladerate

Die durch Entladung verfügbare Ladungsmenge einer Blei-Säure-Batterie ist stark von der Entladerate und damit vom Entladestrom abhängig. Je höher die Entladerate, desto geringer die verfügbare Ladungsmenge und desto geringer der Anteil an isolierendem Bleisulfat am Ende der Entladung (Peukert-Effekt). Die mit der Entladerate korrelierte Masseausnutzung beeinflusst damit auch die Entwicklung des Aktivmaterialwiderstands. Dieser Zusammenhang wird durch

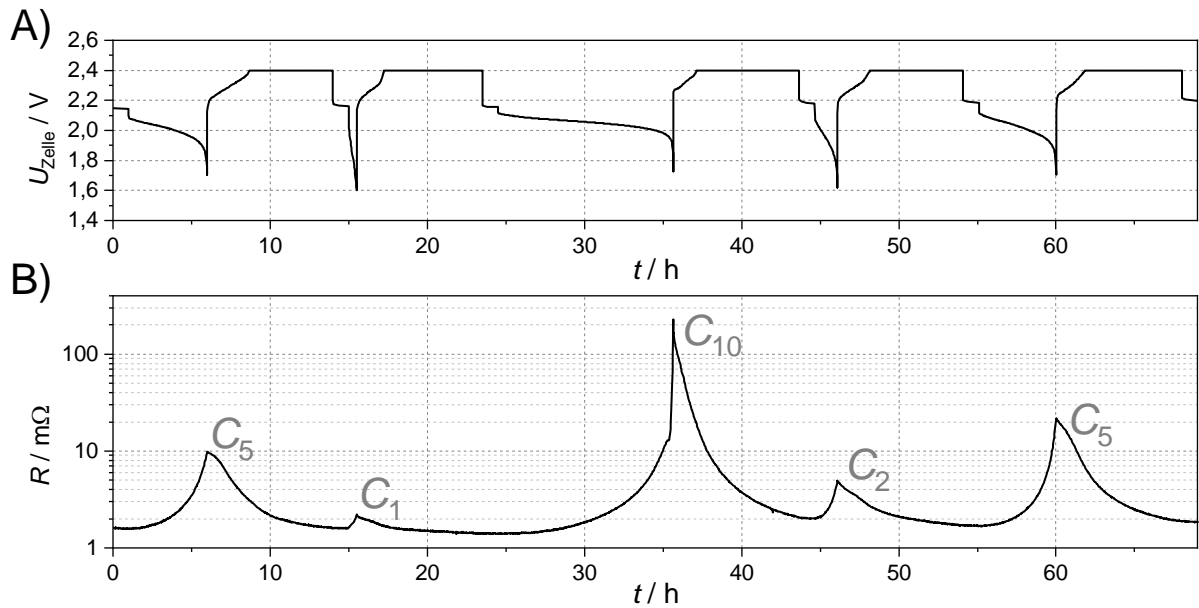


Abbildung 5.12: Verlauf der Zellspannung und des Aktivmaterialwiderstands während einer Zyklierung mit variierender Entladerate (Peukert-Test). Die Entladeraten sind jeweils mit „ C_x “ gekennzeichnet, wobei x der Entladezeit in Stunden entspricht.

Abb. 5.12 abgebildet, die den Verlauf des elektrischen Widerstands⁷ über die Dauer eines Peukert-Tests darstellt, bei dem ein negatives Aktivmaterial mehreren Entladungen mit variierender Entladerate unterzogen wurde. Der Verlauf zeigt, dass der Widerstand im entladenen Zustand signifikant von der Entladerate abhängt: Ist die Entladerate sehr hoch und die Entladedauer damit sehr kurz (C_1), werden bei Entladeschluss geringere Widerstände beobachtet, die nur wenig vom vollgeladenen Zustand abweichen (Anstieg von 1,5 $\text{m}\Omega$ auf 2,2 $\text{m}\Omega$). Ist die Entladerate dagegen kleiner und die Entladedauer damit länger (C_{10}), erhöht sich der Widerstand und nimmt größere Werte bis zu 230 $\text{m}\Omega$ im entladenen Zustand an.

Um zu ermitteln, ob die unterschiedlichen Widerstände nur eine Folge der veränderten Masseausnutzungen sind oder eine echte Abhängigkeit von der Entladerate besteht, sind die jeweiligen Widerstände in Abb. 5.13 über die Entladekapazität aufgetragen. Die Darstellung zeigt, dass die Widerstände mit fortschreitender Entladung zunächst alle einen identischen Verlauf aufweisen, unabhängig von der Entladerate.⁸ So steigen sowohl die Kurve der schnellen C_1 -Entladung als auch die der langsamen C_{10} -Entladung identisch und gleichmäßig an. Erst bei Masseausnutzungen jenseits der 100 mAh/g kann eine Abweichung von diesem Verlauf beobachtet werden, die sich bereits bei den C_5 -Entladungen zeigt, vor allem aber für die C_{10} -Entladung stark ausgeprägt ist. Dies deckt sich mit den in Abschnitt 2.3.4 erläuterten Befunden von Metzendorf, der stärkere Anstiege des Aktivmaterialwiderstands ebenfalls bei höheren Masseausnutzungen verzeichnete.^[153] Damit zeigt sich, dass die Entladerate erst bei hohen Masseausnutzungen einen signifikanten Einfluss auf den Widerstand bei 0% SoC hat.

⁷ Die Widerstandsmessung erfolgte mithilfe einer Keithley 2400 Source Meter Unit mit Vierpunkt-Messfunktion und einem Messstrom von 100 mA (Tektronix®).

⁸ Der geringe Offset zwischen den Kurven ist dabei offensichtlich unabhängig vom SoC und wird auf die Streuung der Messmethodik bzw. Stromüberlagerungen zurückgeführt (siehe auch Abschnitt 5.3.1).

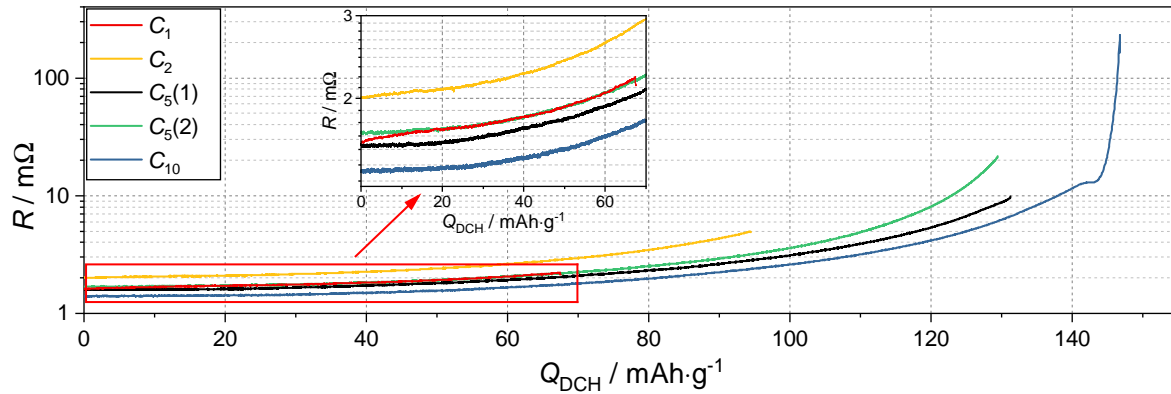


Abbildung 5.13: Entwicklung des Aktivmaterialwiderstands in Abhängigkeit von der Entladekapazität unter Variation der Entladerate während des Peukert-Tests. Die Vergrößerung zeigt den Widerstandsverlaufs im Bereich von 0–60 mAh/g .

Ähnliche Messungen wurden ebenfalls bei C_{20} -Entladungen durchgeführt, allerdings wurde hier eine Grenze der Methodik aufgefunden. Da der elektrische Widerstand des Aktivmaterials bei einer so langen Entladung signifikant zunimmt, wie bereits anhand der C_{10} -Entladung in Abb. 5.12 erkannt werden konnte, erhöhen sich die Potentiale an den stromeinprägenden Messspitzen. In der Folge setzt aufgrund des konstant fließenden Messstroms die Korrosion der Messspitzen ein (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.1). Diese ist vor allem an der I^+ -Spitze ausgeprägt, wie beispielsweise anhand einer Potentialmessung in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wird. In der Folge brechen der Kontakt zwischen Messspitzen und Aktivmaterial und damit auch die Messung ab. Eine dauerhafte Messung ist bei diesen Entladeraten also nicht möglich, jedoch können einzelne, kurzzeitige Widerstandsmessungen über die Dauer der Entladung weiterhin durchgeführt werden. Eine solche Prozedur wird beispielsweise in Abschnitt 5.5 angewendet, die damit Entladungen von bis zu 70 h Dauer ermöglicht.

5.2.6 Einfluss der Elektrolytdichte

Die Säuredichte des Elektrolyten ändert sich im laufenden Betrieb der Zelle, da Schwefelsäure infolge der Reaktion mit den Zellkomponenten bei Entladung verbraucht, bei Ladung wieder gebildet wird. Obwohl der Elektrolyt eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit als metallisches Blei hat ($\approx 10^2 S/m$ vs. $4,70 \cdot 10^6 S/m$ bei $25^\circ C$, siehe auch Abschnitt 2.3.1)^[44], sollte überprüft werden, ob eine Änderung der Säuredichte und damit Ionenkonzentration einen Einfluss auf die Widerstandsmessung hat. Diese Absicherung hatte vor allem den Hintergrund, dass die gemessenen Widerstände mit wenigen $m\Omega$ aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials und der reduzierten Probengröße sehr gering sind. Dazu wurde eine Messreihe durchgeführt, in der die Abhängigkeit des gemessenen Widerstands von der Säuredichte abgebildet wurde. So wurde die Säuredichte bei gleichzeitiger Messung des Widerstands des negativen Aktivmaterials und der Zellspannung einer vollgeladenen Zelle im stromlosen Zustand (OCV) variiert. Der Elektrolyt der Ausgangsdichte von $\rho_0 = 1,280 g/cm^3$ wurde im ersten Schritt mit $\rho_1 = 1,260 g/cm^3$ und anschließend mit $\rho_2 = 1,146 g/cm^3$ ausgetauscht. Obwohl sich im Zellgefäß aufgrund von Austauschprozessen mit den Poren stets eine leicht veränderte Säuredichte einstellt,

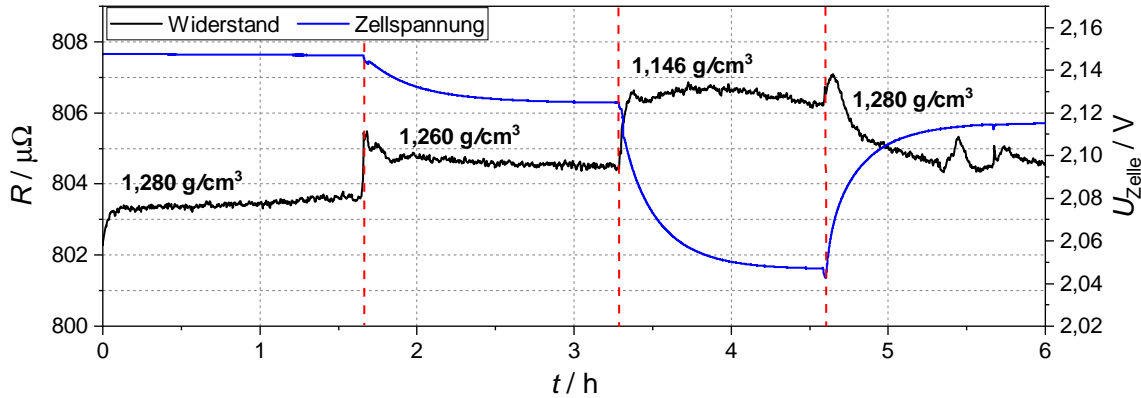


Abbildung 5.14: Darstellung der Verläufe des elektrischen Widerstands des negativen Aktivmaterials und der Zellspannung bei Variation der Säuredichte im Zellgefäß.

ermöglicht diese Prozedur die ungefähre Simulation des Dichteverlaufs während einer Entladung. Um analog auch den Verlauf während einer Ladung zu simulieren, wurde der Elektrolyt am Schluss erneut gegen Säure von $\rho_3 = 1,280 \text{ g/cm}^3$ ausgetauscht.

Die Verläufe des elektrischen Widerstands und der Zellspannung sind in Abb. 5.14 dargestellt. Wie erwartet zeigt die Abbildung, dass die Zellspannung signifikant von der Schwefelsäurekonzentration abhängt: mit steigender Säuredichte nimmt die Zellspannung zu, wird sie reduziert sinkt die Zellspannung wieder ab (siehe auch Abschnitt 2.2.1). Der vollständige Ausgleich der Säuredichte im Zellgefäß benötigt aufgrund der Diffusion und dem trägen Austausch der Säure innerhalb der Aktivmaterial-Poren viel Zeit, wie durch den Spannungsverlauf verdeutlicht wird. Der elektrische Widerstand des negativen Aktivmaterials hingegen zeigt mit jeder Abnahme der Säuredichte einen sofortigen Sprung, bleibt dann bis zum nächsten Austausch aber konstant. Die absolute Änderung liegt dabei im Bereich von $2 \mu\Omega$ und kann damit im Vergleich zu den Veränderungen im $\text{m}\Omega$ -Bereich während des Betriebs der Elektrode vernachlässigt werden. Die Ergebnisse beweisen damit die zuvor getroffene Annahme, dass die Säuredichte des Elektrolyten keinen Einfluss auf die Widerstandsmessung des Aktivmaterials hat.

5.2.7 Langzeitstabilität des Aktivmaterials

Während der Entladung dehnt sich das negative Aktivmaterial infolge der Umwandlung von Blei in Bleisulfat aus, analog nimmt das Volumen während der Ladung wieder ab ($\rho_{\text{Pb}} = 11,3 \text{ g/cm}^3$ bzw. $\rho_{\text{PbSO}_4} = 6,2 \text{ g/cm}^3$).^[26] Die mehrmalige Volumenausdehnung und -kontraktion infolge einer Zyklisierung kann daher Kontakt- oder Aktivmaterialverluste mit sich ziehen, die in einer herkömmlichen Elektrode auf Dauer zum Ausfall führen. Da die Modellelektrode im Vergleich dazu nur aus einem Gitterfeld besteht, hätte ein solcher Kontaktverlust unmittelbar den Ausfall der Elektrode zur Folge. Die Untersuchung der Langzeitstabilität und Alterung des Aktivmaterials sowie der Messspitzen stellt damit einen wichtigen Bestandteil der Evaluierung dar. Dazu wurden fünf Modellelektroden mit negativen Elektroden einer „Referenzmischung“ ohne Kohlenstoff oder Silica nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozedur in 2 V-Testzellen vermessen. Die fünf Zellen absolvierten über eine Dauer von 27 Tagen insgesamt 40 C_5 -Zyklen in Sätzen von jeweils

zehn Zyklen. Zwischen diesen wurde die Säuredichte wieder auf $1,275 \text{ g/cm}^3$ angepasst, um ihre geringfügige Erhöhung infolge der Ladungen zu kompensieren.

Die Verläufe des *operando* gemessenen elektrischen Widerstands und der Entladekapazitäten sind in Abb. 5.15 gegeben. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die größten Entwicklungen und Änderungen innerhalb des ersten Abschnitts zwischen Zyklen 1–10 auftreten. Die Entladekapazitäten nehmen innerhalb der ersten Zyklen stark zu und bewegen sich ab Zyklus 6 auf Werte zwischen 142–150 mAh/g zu. Dieser Verlauf entspricht dabei der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Kapazitätsentwicklung nach der Formation, die durch eine rasche Zunahme in den ersten Zyklen sowie die folgende Einstellung eines Plateaus geprägt ist.^[113] Die Kapazitäten im eingefahrenen Zustand in Zyklus 10 zeigen dabei eine relative Streuung von ca. 3%. Dieser Wert ist für die hier vorliegenden, per Hand pastierten Modellelektroden mit nur einem Gitterfeld als besonders gering anzusehen. Allgemein zeigt sich mit Beginn eines jeden neuen Abschnitts ein leichter Abfall der Kapazitäten, der durch den kurzzeitigen Sauerstoff-Kontakt der Elektrodenoberflächen während der Säureanpassung bedingt sein könnte. Nach dem kurzen Abfall stabilisieren sich die Kapazitäten jedoch und verändern sich über die verbleibende Dauer des Abschnitts nicht mehr. Insgesamt zeigen die Zellen auch nach 40 Zyklen keinen signifikanten Kapazitätsverlust. So sinken die Kapazitäten zwar leicht auf Werte zwischen 133–144 mAh/g ab, was einer minimal erhöhten Streuung von ca. 4% entspricht. Diese Kapazitätswerte sind jedoch wie in Abschnitt 5.2.4 diskutiert noch immer sehr hoch, womit die Modellelektroden auch nach fast einem Monat dauerhafter Zyklisierung eine sehr hohe Zyklenstabilität beweisen.

In ähnlicher Weise wie die Kapazitäten entwickeln sich auch die Aktivmaterialwiderstände, die in Abb. 5.15A dargestellt sind. Während der ersten zehn Zyklen kann eine Zunahme der Widerstände im entladenen Zustand beobachtet werden, die mit der Zunahme der Porosität des Aktivmaterials erklärt werden kann, wie in Abschnitt 5.2.4 diskutiert wurde. Durch die Ausbildung des Bleiskeletts sinken die Widerstände bei 0% SoC ab Zyklus 10 wieder ab. Diese Entwicklung wird auch durch Abb. 5.16 verdeutlicht, in der die Widerstände bei 0% und 100% SoC über die Zyklen dargestellt sind. Die Abnahme hält dabei bis zum Ende der Zyklisierung an, wobei die Unterschiede ab Zyklus 21 immer geringer ausfallen. Im letzten Zyklus unterscheiden sich die Widerstände im geladenen und entladenen Zustand dann noch um Faktor vier, was sich mit den Ergebnissen von Calábek und Metzendorf deckt.^[153,154] Im Verlauf der Zyklisierung nähern sich die Widerstände der einzelnen Zellen zudem einander an. Variieren diese zu Beginn noch zwischen nahezu 0–6 m Ω , bewegen sie sich ab Zyklus 11 zwischen 0,4–3,6 m Ω , ab Zyklus 21 schließlich zwischen 0,4–2,2 m Ω . Die Zellen mit einer höheren Entladekapazität zeigen dabei tendenziell auch höhere Widerstände im entladenen Zustand, wie bereits in Abschnitt 5.2.5 beschrieben wurde. Ähnlich wie der Kapazitätsverlauf zeigen auch die Ergebnisse der Widerstandsmessungen, dass der Großteil der Strukturentwicklung im negativen Aktivmaterial nach zehn Zyklen abgeschlossen ist. Die Widerstandsentwicklung in den Zyklen 11–20 weist darauf hin, dass diese Strukturausbildung weiterhin abläuft, jedoch in geringerem Umfang. Daraus lässt sich ableiten, dass ein umfassender Vergleich negativer Aktivmaterialien frühestens ab Zyklus 10 sinnvoll ist, da die Strukturausbildung dann größtenteils abgeschlossen ist. Die besten Ergebnisse können vermutlich erzielt werden, wenn die Struktur vollständig ausgebildet ist, d. h. nach 20 Vollzyklen. Trotz der Annäherung tritt auch im späteren Verlauf der Zyklisierung keine vollständige

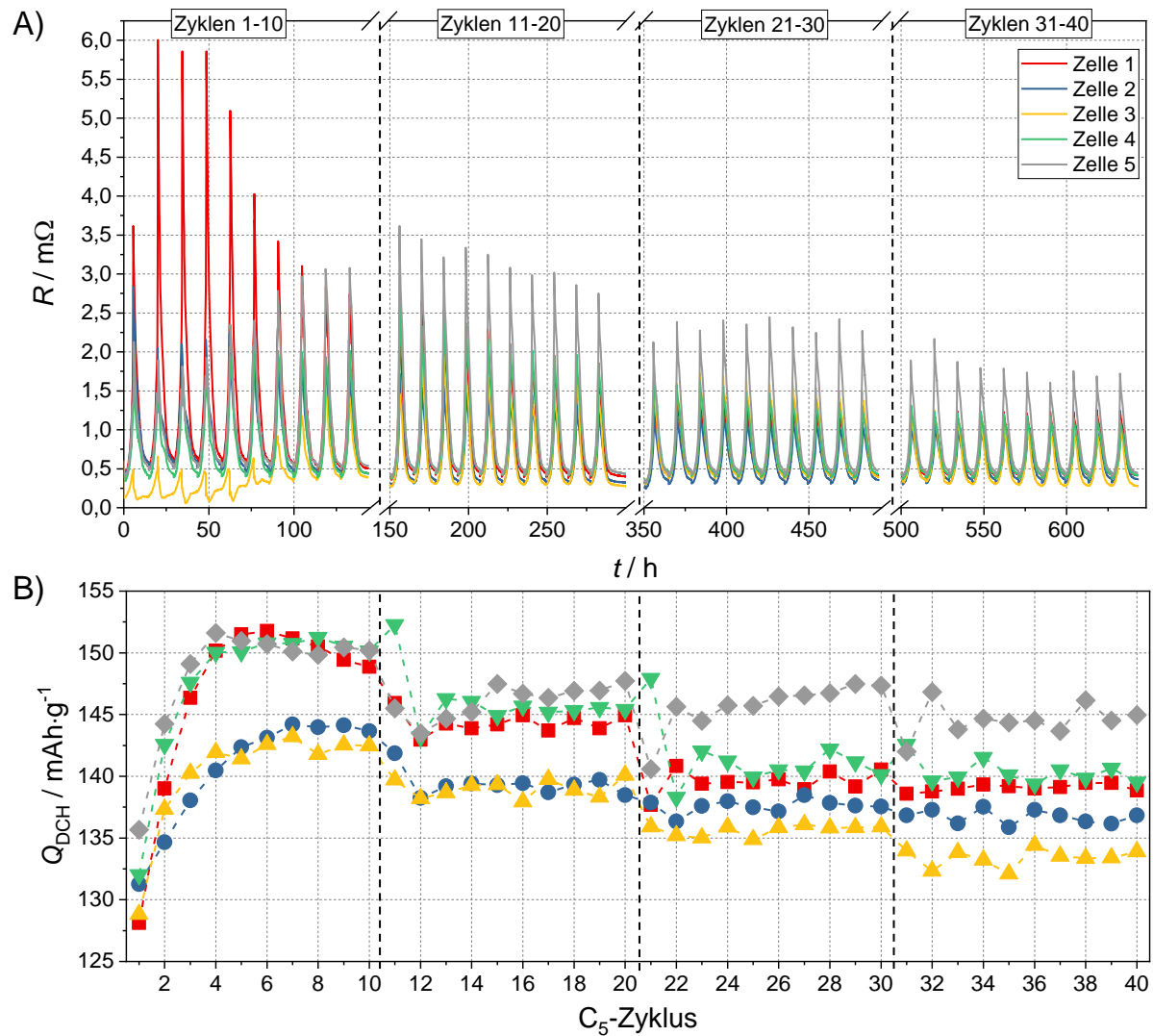


Abbildung 5.15: Langzeitzyklisierung fünf identischer Zellen über insgesamt 40 C_5 -Zyklen. Darstellung der Verläufe A) des elektrischen Widerstands und B) der spezifischen Entladekapazitäten.

Überlappung der Widerstandskurven auf - auch dann nicht wenn die Widerstände gegen die Entladekapazität aufgetragen werden. Offensichtlich gibt es trotz identischer Herstellung also eine Abweichung in den Widerständen der Elektroden. Diese Streuung könnte ihren Ursprung in der individuellen Ausbildung der Aktivmaterialstruktur haben oder durch minimal voneinander abweichende Eindringtiefen der Messspitzen in das Aktivmaterial hervorgerufen werden. Denn wie durch die in Abschnitt 5.4.3 diskutierte und an der RWTH Aachen durchgeführte Simulation gezeigt werden konnte, hat die Eindringtiefe der Messspitzen einen signifikanten Einfluss auf die Widerstandsmessung.^[190] Es ist denkbar, dass solche Abweichungen der Eindringtiefe während der Elektrodenpräparation entstehen oder durch die Volumenänderungen des Aktivmaterials während der Zyklisierung herbeigeführt werden.

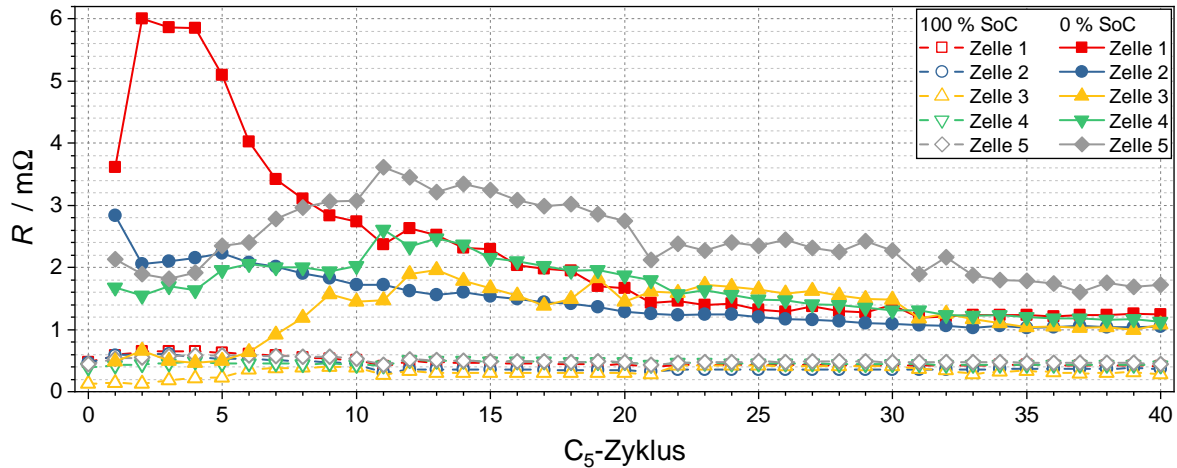


Abbildung 5.16: Verläufe des elektrischen Widerstands der fünf Modellelektroden im vollgeladenen (100 % SoC) und entladenen Zustand (0 % SoC) über die 40 C_5 -Zyklen.

5.2.8 Temperaturentwicklung im Aktivmaterial

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwiefern der über die äußeren Spitzen eingeprägte Messstrom die Temperatur des Aktivmaterials beeinflusst. Es ist denkbar, dass sich das Material aufheizt, vor allem wenn die elektrische Leitfähigkeit infolge einer Entladung absinkt. Um die Temperaturentwicklung des Aktivmaterials nachzuvollziehen, wurde eine Zelle um ein Thermoelement (PFA-isolierte Spitze, Modell HSTC-TT, Omega) ergänzt, welches auf dem Aktivmaterial platziert wurde. Ein Verrutschen des Thermoelements wurde durch Fixierung mit Parafilm^{®9} sowie ausreichend Druck durch die PTFE-Spacer im Zellgehäuse verhindert. Die korrekte Position wurde nach der Messung erneut verifiziert. Anschließend wurde bei zwei unterschiedlichen Messströmen von 1 A und 100 mA mehrere Lade-/ Entladezyklen absolviert und parallel dazu die Temperatur gemessen. Die Verläufe der Zellspannung und der Temperatur bei beiden Messströmen sind in Abb. 5.17 dargestellt.

Zunächst kann beobachtet werden, dass lediglich Messung A mit 1 A Messstrom eine relevante Veränderung der Aktivmaterialtemperatur herbeiführt, während die Temperatur bei Messung B mit 100 mA als konstant angesehen werden kann. Die Zu- bzw. Abnahme der Temperatur in Messung A deckt sich dabei mit der Abfolge von Entladung bzw. Ladung, was einen Zusammenhang mit der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials beweist. Sinkt diese im Laufe der Entladung, nimmt die Verlustleistung infolge des wachsenden Innenwiderstands ($P = RI^2$) zu und das Material heizt sich auf (Joule'sche Wärme).^[193] Analog dazu sinkt die Temperatur bei der Ladung wieder ab. Einen weiteren Beweis stellt das abrupte Ende der Temperaturentwicklung bei ca. 32 h dar, welches den zufälligen Ausfall des Messstrom-Kanals am Batterietester und damit die Einstellung des Messstroms markiert. Nach diesem Ausfall kann bis zum Ende der Zyklisierung keine weitere Veränderung der Aktivmaterialtemperatur mehr festgestellt werden.

Zusammenfassend sollte daher ein Messstrom von 100 mA verwendet werden, da hier eine

⁹ Dies wurde oberhalb des Aktivmaterials um die Modellelektrode und das Thermoelement gewickelt.

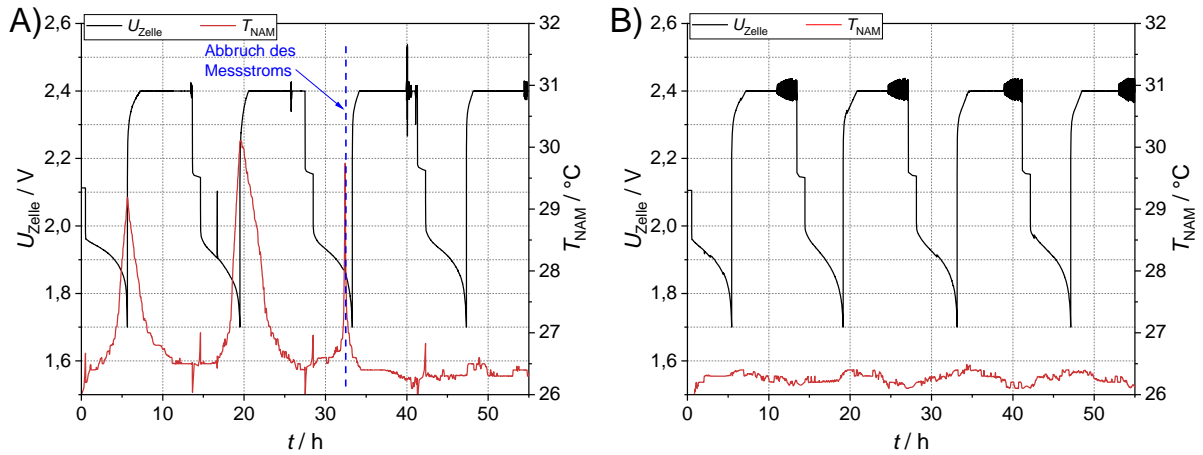


Abbildung 5.17: Zellspannungs- und Aktivmaterialtemperatur-Verläufe bei A) 1 A Messstrom bzw. B) 100 mA Messstrom, jeweils bei C_5 -Zyklisierung.

Beeinflussung der Aktivmaterial-Temperatur und damit des gemessenen Widerstands vernachlässigt werden kann. Der höhere Messstrom von 1 A könnte allerdings auch „gepulst“ angewendet bzw. regelmäßig pausiert werden, sollte z. B. eine höhere Genauigkeit vonnöten sein.¹⁰

5.2.9 Widerstand benetzter und trockener Aktivmaterialien

Um abschließend die Belastbarkeit der *operando*-Messmethodik zu beweisen, wurde der elektrische Widerstand von Aktivmaterialien im vom Elektrolyt benetzten und trockenen Zustand vermessen. Wenn die *operando*-Messung wirklich nur den elektrischen Widerstand des Aktivmaterials abbildet, sollte der Widerstand im trockenen Zustand identisch sein. Um jedoch verlässliche Aussagen treffen zu können, müssen die Elektroden sorgfältig von allen Elektrolyt-Resten befreit werden. Rückstände von Schwefelsäure würden sonst zur Teiloxidation des Blei-Aktivmaterials führen und so dessen Widerstand erhöhen. Deswegen wurden anhand von acht Modellelektroden zwei verschiedene Waschprozeduren verglichen, nämlich eine schnelle und eine ausgiebige Prozedur. Dafür wurde zunächst der elektrische Widerstand der acht Elektroden im benetzten (vollgeladenen) Zustand gemessen. Die acht Elektroden wurden nun mit zwei unterschiedlichen Waschprozeduren A und B vom Elektrolyten befreit. Während in der ausgiebigen Prozedur A jede der vier Elektroden einzeln und mehrmals mit frischem destilliertem Wasser gespült und anschließend in einem eigenen Becherglas über Nacht in Ethanol gelagert wurde, wurden die vier Elektroden in der schnelleren Prozedur B sowohl mit frischem als auch mit bereits benutztem destilliertem Wasser gespült und anschließend mit jeweils einer oder zwei weiteren Elektroden im selben Becherglas über Nacht in Ethanol gelagert. An die Lagerung in Ethanol schloss in beiden Fällen die Trocknung im Vakuum an (siehe dazu auch Abschnitt 3.5). Dann wurde im trockenen Zustand erneut der elektrische Widerstand der Elektroden gemessen.

In Tabelle 5.1 sind die Widerstände der acht Elektroden im benetzten und trockenen Zustand sowie die relativen Widerstandszunahmen nach dem Waschprozess dargestellt. Die Tabelle zeigt,

¹⁰ Dies hängt damit zusammen, dass der systematische Messfehler bei höheren Strömen reduziert wird, wie in Abschnitt 5.4.2 diskutiert wird.

Tabelle 5.1: Beispielhafte Messwerte des Aktivmaterialwiderstands im benetzten und getrockneten Zustand.

Elektrode	Waschprozedur	$R_{\text{benetzt}} / \mu\Omega$	$R_{\text{trocken}} / \mu\Omega$	$\Delta R / \%$
1	A	788	799	1,4
2		970	1014	4,5
3		602	622	3,3
4		560	567	1,3
5	B	647	862	33,2
6		750	847	13,0
7		622	767	23,3
8		683	1193	74,7

dass die Widerstände der vier mit Prozedur A gewaschenen Elektroden im benetzten und trockenen Zustand identisch sind. Prozedur A ist damit deutlich besser geeignet als Prozedur B, durch die Widerstandszunahmen von 13–74,7% beobachtet werden können. Die Ergebnisse zeigen aber vor allem, dass die *operando* gemessenen Widerstandswerte sinnvolle Werte liefern und die Methode nur den elektrischen Widerstand des Aktivmaterials abbildet.

5.3 Abweichungen vom erwarteten Widerstandsverlauf

Im Rahmen der Evaluierung werden im folgenden Abschnitt unregelmäßig auftretende Widerstandsverläufe diskutiert, die bei Zyklisierungen von Modellelektroden gemessen wurden und vom zu erwartenden Verlauf in Abb. 5.18A abweichen. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.18B gezeigt. Die Bereiche 1-3 in dieser Auftragung stellen folgende typische Abweichungen vom Idealverlauf dar: ein abfallender Widerstand kurz vor Entladeschluss (1), gefolgt von einem vertikalen Sprung des Widerstands beim Übergang von Entladung zu Ladung (2) und einem langsam ansteigenden Widerstand in der ersten Hälfte der Ladung (3).

Fall 2 kann dabei bei jeder Messung beobachtet werden. Fall 3 tritt nur vereinzelt auf. Deswegen und weil diese Arbeit auf die Widerstandsentwicklung während der Entladung fokussiert ist, wird Fall 3 hier nicht näher betrachtet. Fall 1 tritt schließlich nicht bei jeder Messung auf und fällt bei den in dieser Arbeit verwendeten Widerstandskurven generell gering aus; in diesem Zusammenhang auffällige Zellen wurden für diese Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Eine signifikante Beeinflussung des für Vergleiche herangezogenen Widerstandswerts bei 0% SoC wird daher ausgeschlossen.

Um zu untersuchen, wann die Abweichungen (1) und (2) auftreten und was die Ursachen dafür sind, wurden verschiedene Aspekte untersucht, die im Folgenden erläutert werden. Diese umfassten Überlagerungen von Mess- und Zyklisierungsstrom (Batteriestrom) innerhalb des Aktivmaterials, Verlustströme über die Verbindung zum Batterietester sowie Säureschichtung.¹¹

¹¹ Ein weiterer Einfluss durch die elektrische Kontaktierung der Modellelektrode wurde ausgeschlossen. Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, wird das Elektrodenpotential des negativen Aktivmaterials an einer der beiden Messspitzen abgenommen, die ebenfalls für die Messung des Spannungsabfalls verwendet werden. Eine Beeinflussung scheidet hier aufgrund der stromlosen Potentialmessung aus.

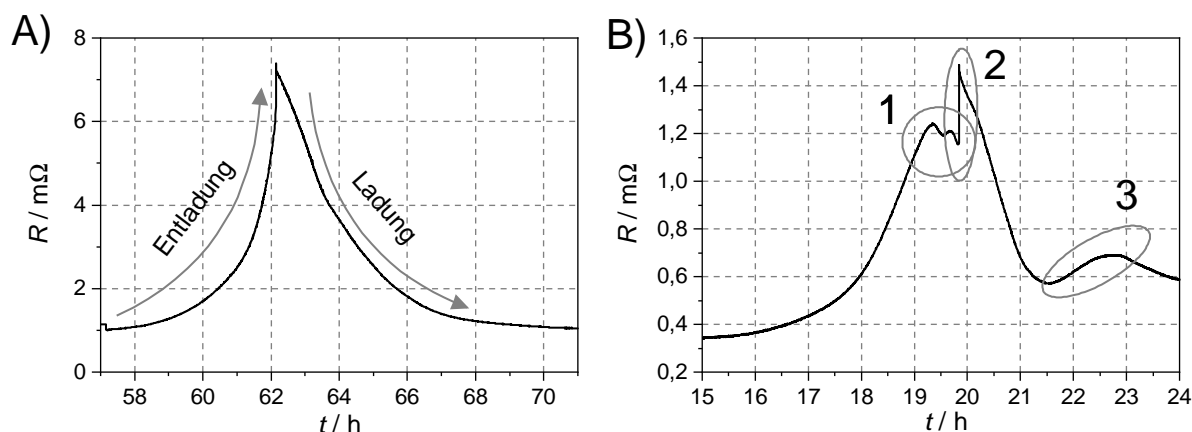


Abbildung 5.18: Beispiele für Entlade-/Ladezyklen A) einer Zelle mit zu erwartendem und B) einer Zelle mit auffälligem Widerstandsverlauf, gekennzeichnet in den Bereichen 1-3.

5.3.1 Überlagerung von Messstrom und Batteriestrom

Die Zyklisierung und Widerstandsmessung des Aktivmaterials finden in der Modellelektrode gleichzeitig und auf begrenztem Raum statt. Es ist also möglich, dass es zu Überlagerungen der elektrischen Potentiale oder vor allem Ströme kommt, die in diesem geometrisch limitierten Bereich fließen. Tatsächlich kann eine solche Überlagerung immer dann beobachtet werden, wenn sich das Vorzeichen oder der Betrag des (Ent-)Ladestroms ändert, also wenn z. B. von einer einstündigen Pause in eine Entladung gewechselt wird. In diesem Moment kann eine leichte, sprunghafte Abnahme des elektrischen Widerstands verzeichnet werden. Noch deutlicher jedoch kann dieser Effekt beobachtet werden, wenn mit Ende der Entladung und dem Beginn der Ladung ein senkrechter Sprung im Widerstandsverlauf auftritt (siehe Bereich 2 in Abb. 5.18). Es wird davon ausgegangen, dass dieser Sprung einen Ohm'schen Effekt darstellt.

Um das Auftreten von Stromüberlagerungen und ihren Zusammenhang mit den auffälligen Widerstandsverläufen aufzuklären, wurde eine C_5 -Entladung durchgeführt, bei der der Entladestrom („Batteriestrom“) alle 10 min für jeweils 10 min pausiert wurde. Anschließend wurde die Zelle geladen und auch hier alle 10 min der Ladestrom für 10 min pausiert. Parallel dazu wurde dauerhaft der elektrische Widerstand gemessen, um direkt nachzuvollziehen, wie der Batteriestrom den Widerstandsverlauf beeinflusst und inwiefern Stromüberlagerungen auftreten. Die entsprechenden Verläufe des Widerstands und der Zellspannung sind in Abb. 5.19 dargestellt. Die pausierten Bereiche sind mit „P“ gekennzeichnet.

Aus den Messdaten können zwei Schlüsse gezogen werden: Erstens tritt auch bei dieser Messung eine Abnahme des elektrischen Widerstands kurz vor Entladeschluss auf, der weiter oben in Abb. 5.18 durch Bereich 1 gekennzeichnet wurde. Diese Abnahme tritt im pausierten und im nicht-pausierten Zustand auf, also sowohl während der Batteriestrom fließt, als auch wenn dieser abgeschaltet ist. Beides kann vor allem in Abb. 5.19B beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Überlagerung von Messstrom und Batteriestrom als Ursache für die Abnahme des Widerstands kurz vor Entladeschluss ausgeschlossen werden kann.

Zweitens zeigt die Grafik bei jeder Pausierung des Batteriestrom in Abb. 5.19 deutliche Sprünge

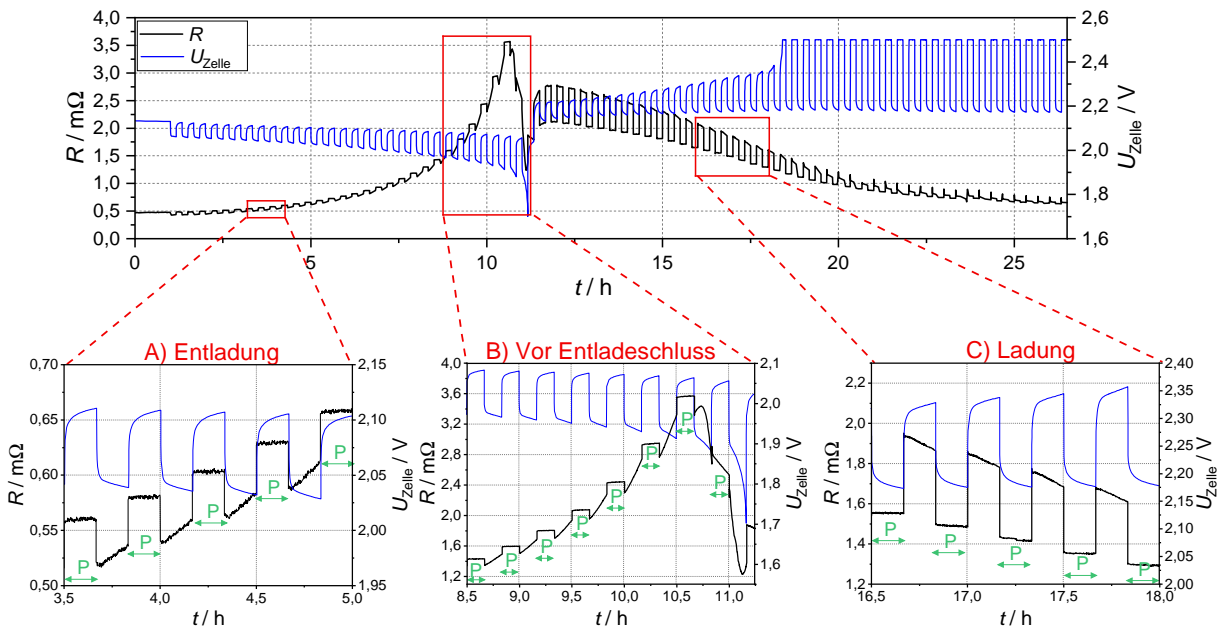


Abbildung 5.19: C_5 -Zyklus einer Modellelektrode mit simultaner Widerstandsmessung, deren Messstrom alle 10 min ebenfalls für 10 min pausiert wurde. Die pausierten Abschnitte sind jeweils mit „P“ markiert. Aufgetragen sind der Widerstand und die Zellspannung gegen die Zeit, die drei Ausschnitte zeigen Vergrößerungen repräsentativer Bereiche A) der Entladung, B) der Entladung kurz vor Entladeschluss und C) der Ladung.

im Widerstandsverlauf, wie es auch in Bereich 2 in Abb. 5.18 der Fall war. Während der Entladung ist der Widerstand in diesen Momenten höher, fällt mit Fortsetzung der Entladung aber wieder ab (A und B). Im Fall der Ladung sinkt der Widerstand, wenn der Ladestrom pausiert wird und steigt wieder an, wenn die Ladung erneut fortgesetzt wird (C). Diese Sprünge wurden damit erklärt, dass die Widerstandsmessung neben dem Aktivmaterialwiderstand auch einen Ohm'schen Beitrag beinhaltet, der durch den (zusätzlichen) Stromfluss bei Entladung oder Ladung zustande kommt und je nach Vorzeichen des Stroms zu einer Erhöhung oder Absenkung des Widerstands führt. Dieser Effekt erklärt damit den in Abb. 5.18B gezeigten, charakteristischen Sprung des Widerstands bei Veränderung des Batteriestroms.

Der Ohm'sche Beitrag muss damit als systematischer Fehler der vorliegenden Methodik betrachtet werden, der zwar bei allen Messungen auftritt, aber dessen Effekt abhängig vom Betrag des jeweiligen Stroms ist. Je höher z. B. der Entladestrom, desto größer die Absenkung des Widerstands. Dies ist beispielsweise bei C_1 -Entladungen in Peukert-Tests zu beobachten. Da die Ströme für verschiedene Modellelektroden bei gleicher Entladerate sehr ähnlich sind und nur um wenige mA voneinander abweichen, können die Widerstände qualitativ ohne Weiteres miteinander verglichen werden. Für quantitative Vergleiche folgt daraus jedoch, dass bei allen Zyklisierungen ein kurzer Pauseschritt nach Entladeschluss eingefügt werden muss. Somit entstehen bei jedem Zyklus jeweils zwei Zeiträume, die frei von Ohm'schen Effekten sind und so eine unbeeinflusste Widerstandsmessung ermöglichen, nämlich jeweils vor der Entladung (d. h. nach vorheriger Ladung) und direkt nach der Entladung. Ein solcher Pauseschritt wurde deshalb allen nachfolgenden Zyklisierungen eingebaut.

5.3.2 Verlustströme

Neben den oben beschriebenen elektrischen Wechselwirkungen wurde zusätzlich überprüft, inwiefern Teile des Messstroms über den leitfähigen Pfad zum Batterietester abfließen und so der effektive Messstrom an den innenliegenden Messspitzen reduziert wird, die zur Spannungsmessung verwendet werden. Dies hätte direkte Auswirkungen auf den gemessenen Widerstand. Der sich während der Entladung verändernde Messstrom-Fluss im Aktivmaterial könnte so das in Abb. 5.18 mit Fall 1 beschriebene Absinken des Widerstands vor Entladeschluss herbeiführen. Der in die Messspitze eingepreiste Strom könnte demnach entweder über die anderen Messspitzen oder als Verluststrom über die Elektrodenkontaktierung zum Batterietester abfließen.¹² Daraus ergeben sich zwei Beiträge R_{AM} und R_B , die jeweils dem Aktivmaterialwiderstand (R_{AM}) bzw. der Summe aus allen Übergangs- und Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und Batterietester (R_B) zuzuordnen sind. Der Gesamtwiderstand R_{Ges} ergibt sich analog einer Parallelschaltung wie folgt

$$\frac{1}{R_{Ges}} = \frac{1}{R_{AM}} + \frac{1}{R_B} = \frac{R_B + R_{AM}}{R_{AM} \cdot R_B} \quad (5.3)$$

R_B setzt sich zusammen aus allen elektrischen Kontakten zwischen der Modellelektrode und den Messleitungen sowie den Kontaktwiderständen zwischen dem Aktivmaterial und den seitlich fixierten Bleidrähten. Wie für die Zweipunktmessung bei Generation 1 diskutiert wurde, sind diese Kontaktwiderstände erheblich (siehe Abschnitt 5.1.1). Es wird angenommen, dass $R_B > 10^2 \text{ m}\Omega$, ferner dass R_B im Verlauf der Entladung weiter zunimmt, da durch die Bildung von Bleisulfat die Kontaktwiderstände zwischen Aktivmaterial und seitlichen Bleidrähten zunehmen. Somit ist $R_{AM} < R_B$ und Gleichung (5.3) vereinfacht sich zu $R_{Ges} = R_{AM}$; der gemessene Widerstand entspricht vollständig dem Aktivmaterialwiderstand. Dies gilt praktisch für alle in der Arbeit diskutierten Widerstandsverläufe. Dass der Messstrom über einen Pfad höheren elektrischen Widerstands abfließt und dadurch eine Abnahme des gemessenen Widerstands bewirkt, wird deshalb als unwahrscheinlich eingestuft.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden zwei C_5 -Entladungen mit derselben Elektrode durchgeführt, jedoch mit künstlich veränderten Werten von R_{AM} und R_B . Für die erste Entladung wurde die Modellelektrode so wie in allen anderen Messungen kontaktiert (siehe Abschnitt 5.1.2). Bei der zweiten Entladung wurde ein zusätzlicher Widerstand von 13Ω zwischen Modellelektrode und Batterietester geschaltet, um R_B zu erhöhen. Die resultierenden Widerstandsverläufe in Abb. 5.20 zeigen, dass in beiden Fällen und damit unabhängig vom zusätzlichen 13Ω -Widerstand kurz vor Entladeschluss der gemessene Widerstand abnimmt. Auffällig ist, dass dieses Absinken für die Messung mit 13Ω -Widerstand am stärksten ausgeprägt ist. Zudem ergibt diese Messung nach Entladeschluss einen geringeren Widerstand, als zu Beginn der Messung bei 100 % SoC, was im deutlichen Widerspruch zu allen anderen Messungen in dieser Arbeit steht. Infolge der Bleisulfat-Bildung wird eine Netto-Zunahme des Aktivmaterialwiderstands durch Entladung erwartet und auch beobachtet.

Die Messung zeigt also, dass die Abnahme des Aktivmaterialwiderstands kurz vor Entladeschluss auch bei deutlich veränderten Verhältnissen von R_{AM} und R_B auftritt. Ein Einfluss dieses

¹² Eine dritte Möglichkeit, dass der Messstrom als Ringstrom über den Elektrolyten abfließt, wurde aufgrund des hohen Innenwiderstands der 2 V-Zelle von $\approx 1 \Omega$ ausgeschlossen.

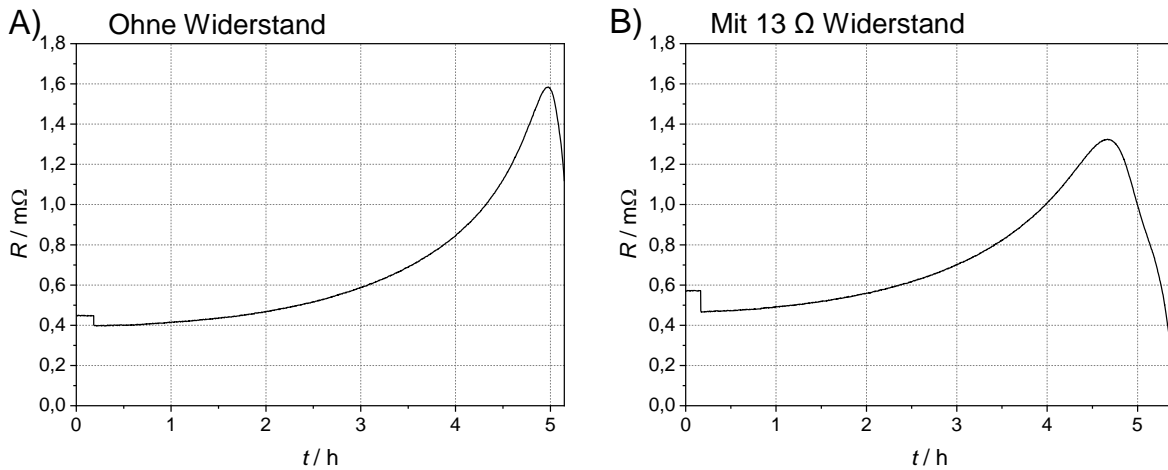


Abbildung 5.20: Verlauf des Aktivmaterialwiderstands bei einer C_5 -Entladung A) ohne Widerstand und B) mit einem Widerstand von $13\ \Omega$ zwischen Aktivmaterial und Batterietester.

Verhältnisses auf die Messung kann vernachlässigt werden. Eine Verringerung des effektiven Messstroms durch Verlustströme konnte insgesamt nicht bestätigt werden und wird daher als Ursache für die Abweichung vom erwarteten Widerstandsverlauf ausgeschlossen.

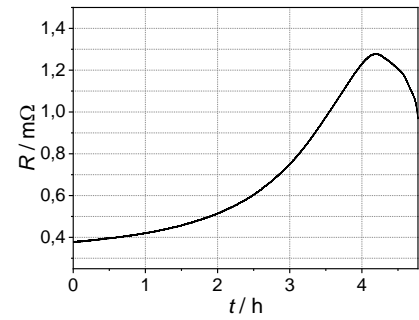
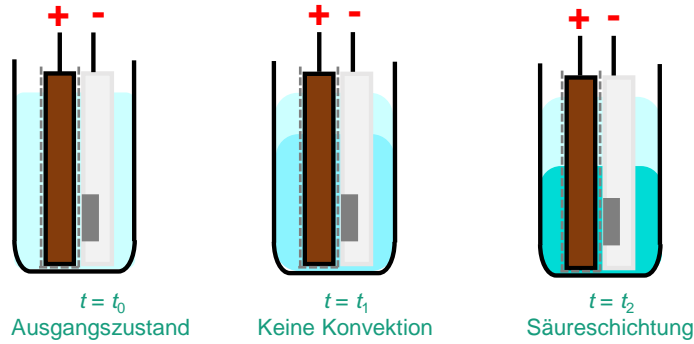
5.3.3 Säureschichtung

Die Säureschichtung stellte eine weitere mögliche Ursache für das Abweichen vom erwarteten Widerstandsverlauf dar. Hierbei handelt es sich um die Ausbildung eines vertikalen Säuredichte-Gradienten innerhalb des Zellgefäßes, die vor allem bei längeren Zyklisierungen auftritt. Sie bewirkt, dass sich der Elektrolyt im bodennahen Raum des Gefäßes aufkonzentriert, während die Säuredichte im oberen Bereich immer weiter abnimmt. In herkömmlichen Zellen führt dies dazu, dass das Aktivmaterial oben effektiv stärker geladen wird als unten, woraus eine vertikale Potentialdifferenz resultiert. Herrschen lokal unterschiedliche Potentiale, könnte dies einen vertikalen Nettostromfluss über das Aktivmaterial bewirken, der den Widerstandsverlauf beeinflusst.

Da die Modellelektrode standardmäßig mit einer Spannung von $2,4\text{ V}$ geladen wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass eine Säureschichtung über die Höhe des Zellgefäßes auftritt. Dies liegt an der Tatsache, dass die Ladespannung zu gering für eine signifikante Gasentwicklung durch Elektrolytzersetzung ist und so keine Konvektion im Elektrolyten erzwungen wird. Eine solche tritt hingegen bei Ladespannungen von $2,67\text{ V}$ auf. Um den Einfluss einer möglichen Säureschichtung auf die Widerstandsmessung zu untersuchen, wurden deshalb die Widerstandsverläufe einer Modellelektrode bei zwei unterschiedlichen Entladungen miteinander verglichen. Die Modellelektrode wurde in beiden Fällen mehreren Lade-/Entladezyklen unterzogen, wobei in Fall A stets eine Ladespannung von $2,4\text{ V}$ gewählt wurde, in Fall B eine Ladespannung von $2,67\text{ V}$. Die Widerstandsverläufe sowie eine schematische Darstellung der Säureschichtung sind in Abb. 5.21 gegeben.

Zunächst zeigt diese für eine Ladespannung von $2,4\text{ V}$ das erneute Absinken des Widerstands kurz vor Entladeschluss, welches bis zum Ende der Entladung anhält. Mit Blick auf den Widerstandsverlauf nach vorangegangener Ladung mit $2,67\text{ V}$ in Abb. 5.21B wird ersichtlich, dass hier

A) Mit Säureschichtung (2,4 V Lade-prozedur)



B) Ohne Säureschichtung (2,67 V Lade-prozedur)

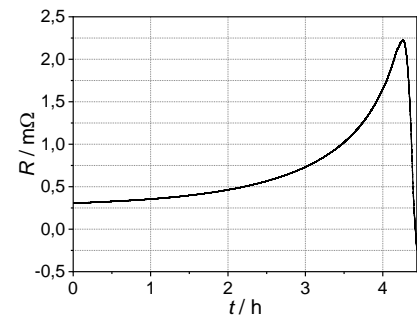
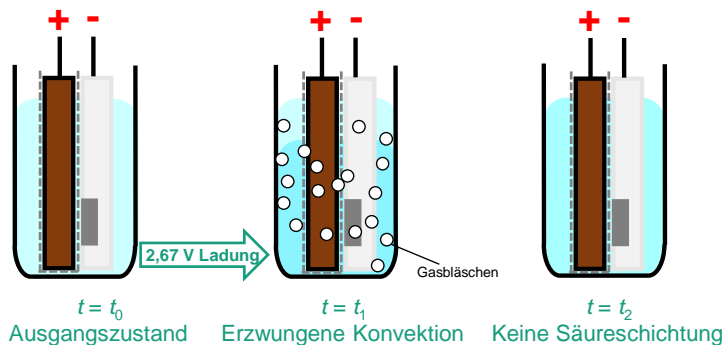


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung des Säuredichte-Gradienten im Zellgefäß und beispielhafter Widerstandsverlauf einer Entladung nach A) Ladung mit 2,4 V Ladespannung und Auftreten von Säureschichtung sowie nach B) Ladung mit 2,67 V Ladespannung und ohne Säureschichtung.

ebenfalls das charakteristische Absinken des Widerstands auftritt, auch wenn die Ausbildung eines Säuredichte-Gradienten durch die erhöhte Ladespannung verhindert wurde. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass das Absinken des Widerstands kurz vor Entladeschluss mit der Höhe der Ladespannung bzw. mit der Säureschichtung zusammenhängt.

Abschließend muss festgestellt werden, dass die Abweichungen vom erwarteten Widerstandsverlauf trotz verschiedener Untersuchungen nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Diese Abweichungen äußerten sich vor allem in einem Absinken des Widerstands kurz vor Entladeschluss sowie durch einen vertikalen Sprung des gemessenen Widerstands bei Änderung des Batteriestroms. Die Ursache für ersteres konnte nicht aufgeklärt werden und wird als unregelmäßig auftretendes Merkmal akzeptiert. Wie einleitend erläutert, fällt diese Abweichung bei den in dieser Arbeit gezeigten Widerstandsverläufen eher gering aus. Ein signifikanter Einfluss auf den für Vergleiche herangezogenen Widerstandswert bei 0% SoC wird daher ausgeschlossen. Die Ursache für den vertikalen Sprung bei Änderung des Batteriestroms konnte aufgeklärt werden und wurde auf Ohm'sche Effekte zurückgeführt. Dieser Effekt wird durch entsprechende Anpassungen der Testprozeduren berücksichtigt (siehe Abschnitt 5.3.1).

Zukünftige Arbeiten sollten an dieser Stelle ansetzen und jenseits der diskutierten weitere mögliche Ursachen betrachten. Als Anregung seien zunächst (ggf. SoC-abhängige) *post mortem*-Untersuchungen der Messspitzen/Aktivmaterial-Grenzfläche mittels mikroskopischer Verfahren

zur Detektion morphologischer Änderungen des Aktivmaterials genannt. Analog könnte die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt werden, um parallel zur Vierpunktmessung Veränderungen im Aktivmaterial aufzulösen (wenn auch nicht *operando*). Auch eine weitere Variation des Messstroms oder die Verwendung von Wechselstrom zur Widerstandsmessung könnten erwägt werden.

5.4 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit

Als abschließender Bestandteil der Evaluierung wird im Folgenden die Bestimmung der geometrischen Korrekturfaktoren behandelt, die aufgrund ihres Umfangs in ein eigenes Unterkapitel ausgegliedert wurde. Wie im Theorieteil in Abschnitt 2.3.3 beschrieben kann mithilfe der geometrischen Korrekturfaktoren die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer Probe aus einem gemessenen Widerstand bestimmt werden. Im Gegensatz zur qualitativen Beschreibung des elektrischen Widerstands erlaubt die Bestimmung der Korrekturfaktoren damit auch den quantitativen Vergleich der Messdaten. Die Korrekturfaktoren berücksichtigen dabei die Einflüsse der Probengeometrie und des Messaufbaus auf das Messergebnis, wenn die Probe nicht unendlich weit ausgedehnt ist und somit die vereinfachten Gleichungen beim linearen Vierpunktaufbau nicht mehr genügen, da Randeffekte einen signifikanten Einfluss haben.

Anknüpfend an die allgemeine Beschreibung der Korrekturfaktoren in Abschnitt 2.3.3 werden diese in Abschnitt 5.4.1 zunächst auf den hier vorliegenden Messaufbau (Generation 2) angepasst. In Abschnitt 5.4.2 wird gezeigt, dass die geometrischen Korrekturfaktoren durch geeignete Messreihen experimentell angenähert werden können. Dieser experimentelle Ansatz wird in Abschnitt 5.4.3 mit den Ergebnissen einer Simulation verglichen, die von Dr. Moritz Huck vom Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „AddESun“ durchgeführt wurde. Dies ermöglicht, in Abschnitt 5.4.5 die spezifische elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials zu charakterisieren und quantitativ zu vergleichen.

5.4.1 Theoretische Betrachtung der geometrischen Korrekturfaktoren

Die in Abschnitt 2.3.3 ausgeführte allgemeine Beschreibung der Korrekturfaktoren wird in diesem Abschnitt auf den hier vorliegenden Messaufbau übertragen. Ausgegangen wird dabei von insgesamt vier Korrekturfaktoren, die von folgenden geometrischen Gegebenheiten abhängen: Verhältnis der Probendicke zum Messspitzenabstand (F_1), Abstand und Ausrichtung der Messspitzen zu angrenzenden elektrisch leitfähigen oder isolierenden Oberflächen (F_2), laterale und endliche Probenausbreitung (F_3) sowie Durchmesser der Messspitzen (F_{tip}).^[142,149,150] Ihr Produkt ergibt den Korrekturfaktor K des Messaufbaus, der in die Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ einfließt

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s R \cdot K} \quad \text{mit } K = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_{\text{tip}} \quad (5.4)$$

dabei sind s der Messspitzenabstand und R der gemessene elektrische Widerstand. Die Faktoren F_1 und F_{tip} können dabei direkt aus Abschnitt 2.3.3 bzw. den Veröffentlichungen von Miccoli^[142] und Ilse^[149] übernommen werden:

$$F_1 = \frac{\ln 2}{\ln \left(\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)} \right)} \quad (5.5)$$

$$F_{\text{tip}} = \frac{1 + \frac{\phi}{s} \left(\sqrt{\frac{\phi}{a}} - 1 \right)}{1 - \frac{\phi}{s} \left(0,77 + 0,074 \log \left(\frac{a}{\phi} \right) \right)} \quad (5.6)$$

Dabei sind t die Probendicke, P ein Fit-Parameter aus der numerischen Simulation, a die Breite der (quadratischen) Probe und ϕ der Durchmesser der Kontaktfläche der Messspitzen.

Anders als diese Faktoren müssen F_2 und F_3 noch einmal separat betrachtet und an den Messaufbau angepasst werden:

Korrekturfaktor F_2 :

Der Korrekturfaktor F_2 beschreibt den Abstand und die Ausrichtung der Messspitzen zu angrenzenden Oberflächen. Je nach Ausrichtung (parallel oder senkrecht) und Leitfähigkeit der angrenzenden Oberfläche (isolierend oder leitfähig) kann F_2 im Allgemeinen und wie in Abschnitt 2.3.3 angesprochen vier verschiedene Ausprägungen annehmen: $F_{\parallel,\text{ins}}$, $F_{\parallel,\text{con}}$, $F_{\perp,\text{ins}}$ und $F_{\perp,\text{con}}$. Für die Berechnung von F_2 für den Messaufbau der Generation 2 bildet die Arbeit von Uhler^[146] die Grundlage, welche die hier vorliegende diagonale Anordnung der Messspitzen als Sonderfall der senkrechten Anordnung zu isolierenden Oberflächen ($F_{\perp,\text{ins}}$) betrachtet. Uhler führte einen Term x ein, der abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der angrenzenden Oberfläche subtrahiert bzw. addiert wird, um den Faktor F_{dia} zu berechnen

$$F_{\text{dia}} = F_{\perp,\text{ins}} \pm x \quad (5.7)$$

Das Vorzeichen von x orientiert sich dabei am leitfähigen (-) oder isolierenden (+) Charakter der angrenzenden Oberflächen. Nun liegen in der Modellelektrode sowohl isolierende (PTFE-Halterung), als auch leitfähige Oberflächen (angrenzender Bleidraht) vor, die an die Probe angrenzen. Damit ergeben sich aus Gleichung (5.7) die zwei Teil-Korrekturfaktoren $F_{\text{dia,ins}}$ und $F_{\text{dia,con}}$. Da sich der geometrische Korrekturfaktor K gemäß Gleichung (5.4) schließlich durch Multiplikation von F_1 , F_2 , F_3 und F_{tip} ergibt, fließen auch $F_{\text{dia,ins}}$ und $F_{\text{dia,con}}$ als Produkte in die Berechnung von K ein. Daher wird angenommen, dass sich der Beitrag von F_2 aus dem Produkt von $F_{\text{dia,ins}}$ und $F_{\text{dia,con}}$ ergibt

$$F_2 = F_{\text{dia,ins}} \cdot F_{\text{dia,con}} = (F_{\perp,\text{ins}} + x) \cdot (F_{\perp,\text{ins}} - x) = F_{\perp,\text{ins}}^2 - x^2 \quad (5.8)$$

$F_{\perp, \text{ins}}$ kann mit Gleichung (2.34) berechnet werden, x jedoch kann auch auf Grundlage der Veröffentlichung von Uhlir nicht genau quantifiziert werden.¹³ Da x^2 positiv ist, wird folgender Zusammenhang angenommen

$$F_{2, \text{ dia}} \leq F_{\perp, \text{ins}}^2 \quad (5.9)$$

Damit wird F_2 wie folgt über den Messspitzenabstand s und den Abstand l der Messspitzen zur angrenzenden Oberfläche berechnet

$$F_2 \leq \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{2l}{s}} - \frac{1}{2 + \frac{2l}{s}} - \frac{1}{4 + \frac{2l}{s}} + \frac{1}{5 + \frac{2l}{s}} \right)^{-2} \quad (5.10)$$

Korrekturfaktor F_3 :

Der Korrekturfaktor F_3 beschreibt die endliche laterale Ausbreitung der Probe und ist bisher für kreisförmige Proben mit linear oder quadratisch angeordneten Messspitzen hergeleitet worden.^[142] Für den hier vorliegenden Messaufbau wird davon ausgegangen, dass sich F_3 mit der von Smits^[151] beschriebenen Formel für linear auf einer kreisförmigen Probe angeordnete Messspitzen annähern lässt. Dies hat den Hintergrund, dass für F_3 vor allem die Probenfläche von Relevanz ist, wie aus der Literatur bekannt ist (siehe Abschnitt 2.3.3) und wie in den folgenden Abschnitten ebenfalls gezeigt werden wird. Die Fläche des Kreises wird dabei mit der Fläche der quadratischen Probe gleichgesetzt.¹⁴ Dies führt gleichzeitig dazu, dass die Abstände der äußeren Messspitzen zum Rand der gedachten Kreisfläche denen in der Modellelektrode ähneln. Als Alternative zu diesem Ansatz wurde die gedachte Kreisfläche ebenfalls über die Kantenlänge der quadratischen Probe angenähert, dies führte jedoch zu einer erhöhten Abweichung vom experimentellen Ergebnis und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Damit ergibt sich die folgende Berechnung von F_3 auf Basis des Messspitzenabstands s und dem Durchmesser d der Probe

$$F_3 = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left(\frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3} \right)} \quad (5.11)$$

5.4.2 Experimentelle Annäherung

Im Folgenden wird die theoretische Behandlung mit einer systematisch aufgebauten Messreihe verknüpft, um den Korrekturfaktor experimentell anzunähern. Dazu wurden Messungen an Bleifolien von 99,95% Reinheit (Goodfellow) durchgeführt, von der zunächst die spezifische elektrische Leitfähigkeit bestimmt, die anschließend als Bulk-Referenzwert verwendet wurde. Anschließend wurden Messaufbau und Probengeometrie schrittweise variiert und so systematisch die Auswirkungen auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Folie untersucht. Im ersten

¹³ In der Veröffentlichung fehlen relevante Angaben zur Berechnung von x , sodass dessen genaue Quantifizierung nicht möglich ist. Zwar wird x an einer Stelle beispielhaft für den Fall gegeben, dass Probendicke t , Messspitzenabstand s und Abstand L von Probenecke zum ersten Kontaktpunkt mit der Messspitze übereinstimmen, dieser Fall ist für den vorliegenden Aufbau jedoch nicht gegeben, da $t=3,1$ mm, $s = 2,8$ mm und $L=2,3$ mm. Daneben existieren auch keine weiteren Veröffentlichungen zum Spezialfall der diagonalen Anordnung.

¹⁴ Die Ergebnisse der Simulation unterstützen diese Annahme, wie später gezeigt wird.

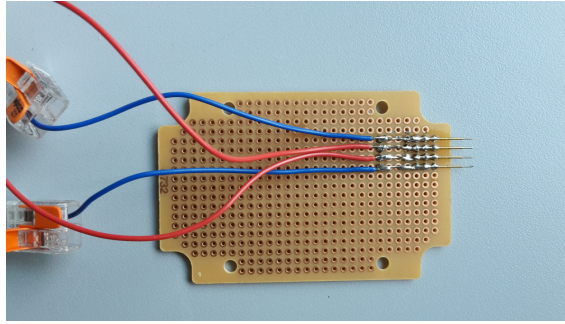


Abbildung 5.22: Foto der 4PM-Halterung, die aus vier Messspitzen im Abstand von 2,5 mm auf einer Lötplatine besteht. Wie in der Modellelektrode fließt ein elektrischer Strom über die äußeren beiden Messspitzen, über die inneren beiden wird der Spannungsabfall gemessen. Dieser Aufbau ermöglicht die Vermessung größerer Proben, aufgrund der punktförmigen Messspitzen gilt außerdem dass $F_{\text{tip}} \approx 1$.

Tabelle 5.2: Beschreibung und Übersicht über die Messreihen A-C der Folgeabschnitte.

Schritt	Proben	Messinstrument	Ergebnis
A	25 cm ² -Folie	4PM-Halterung	Quantifizierung von F_1
	1 cm ² -Folie	4PM-Halterung	Quantifizierung von F_2 und F_3
B	1 cm ² -Folie	Modellelektrode	Transfer auf Modellelektrode, Quantifizierung von F_{tip}
C	1 cm ² -Folie	Modellelektrode mit eindringenden Messspitzen	Quantifizierung des Korrekturfaktors für <i>operando</i> -Messaufbau

Schritt wurde dazu der Faktor F_1 an einer quadratischen 25 cm² quantifiziert, indem die Probe mit einem konventionellen Vierpunktaufbau vermessen wurde, bestehend aus vier Messspitzen in linearer Anordnung. Dieser nachfolgend als „4PM-Halterung“ bezeichnete Aufbau ist in Abb. 5.22 gezeigt. Die Faktoren F_2 und F_3 konnten hier aufgrund der Probengröße vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 2.3.3 bzw. Miccoli et al.^[142]) und auch F_{tip} spielte aufgrund der punktförmigen Messspitzen der 4PM-Halterung keine Rolle. Im Anschluss wurde die Folie auf eine quadratische 1 cm²-Probe zugeschnitten und ebenfalls per 4PM-Halterung vermessen, um F_2 und F_3 zu quantifizieren. Zusätzlich dazu wurden die 1 cm²-Proben in der Modellelektrode vermessen, sodass durch die Verwendung der darin eingebauten Messspitzen ebenfalls der Faktor F_{tip} quantifiziert werden konnte. Um die Messbedingungen noch stärker an spätere Realbedingungen anzunähern, wurden im letzten Schritt Löcher in die 1 cm²-Proben gebohrt, welche in Tiefe, Abstand und Durchmesser das Spiegelbild der Messspitzen aus der Modellelektrode darstellten. Die Proben konnten so in der Aktivmaterial-Vertiefung platziert werden und dadurch alle Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit aufgeklärt werden.

Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Anordnungen noch einmal in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Sofern nicht anders angegeben, erfolgten alle Messungen mit einem Messstrom von 1 A.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Blei-Bulkmaterials mittels Vierpunktmessung.

l / cm	$R / \mu\Omega$	$\sigma / 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
3,23	197,1	4,76
3,09	184,5	4,86
2,63	166,8	4,58
2,57	159,2	4,69
2,45	149,3	4,77
1,62	100,6	4,67

Bestimmung der Bulkleitfähigkeit der Bleifolie

Die Evaluierung der Korrekturfaktoren erfolgte anhand von definierten Blei-Proben, d. h. Bleifolie mit einer Dicke von 3,1 mm. Zunächst erfolgte die Überprüfung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit dieser Bleifolie mittels Vierpunktmessung. Dazu wurden Messstrom-Leitungen an den Enden eines $1 \times 5 \text{ cm}$ -Streifens angelötet, zwischen denen mittels Krokodil-Klemmen in einem definierten Abstand l der Spannungsabfall bei einem Messstrom von 1 A gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Der Abstand l wurde in insgesamt sechs Messungen variiert und anschließend die spezifische elektrische Leitfähigkeit gemäß Gleichung (5.1) berechnet. Der Mittelwert $\bar{\sigma}_{\text{Ref}}$ der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich damit zu $(4,72 \pm 0,11) \cdot 10^6 \text{ S/m}$ und stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von Blei bei 25°C von $\sigma_{\text{Pb},25^\circ\text{C}} = 4,70 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ überein (Umrechnung von 20°C auf 25°C in Abschnitt 2.3.1).

Schritt A: Messungen mit 4PM-Halterung

Im ersten Schritt der Korrekturfaktor-Bestimmung wurden quadratische Bleifolien mit einer Fläche von 25 cm^2 und 1 cm^2 mit der in Abb. 5.22 gezeigten 4PM-Halterung vermessen und anschließend gemäß

$$\sigma_{\text{Bulk}} = \frac{1}{2\pi \cdot s \cdot R} \quad (5.12)$$

die unkorrigierte, spezifische elektrische Leitfähigkeit σ berechnet. Hierbei beschreiben s und R den Messspitzenabstand bzw. den gemessenen elektrischen Widerstand. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 5.4 angegeben.¹⁵ Die elektrischen Leitfähigkeiten der beiden Bleifolien weichen mit $\sigma_{1 \text{ cm}^2} = (2,08 \pm 0,28) \cdot 10^6 \text{ S/m}$ bzw. $\sigma_{25 \text{ cm}^2} = (3,62 \pm 0,80) \cdot 10^6 \text{ S/m}$ jeweils um die Faktoren $\Delta_{1 \text{ cm}^2} = \sigma_{1 \text{ cm}^2} / \sigma_{\text{Ref}} = 0,44$ bzw. $\Delta_{25 \text{ cm}^2} = 0,77$ von der spezifischen Leitfähigkeit der Bleifolie ab.

Aufgrund der ungleichen Probengrößen setzen sich die Korrekturfaktoren der beiden Proben unterschiedlich zusammen. F_{tip} kann aufgrund der punktförmigen Messspitzen bei beiden Proben vernachlässigt werden. Gleiches gilt für die Korrekturfaktoren F_2 und F_3 im Fall der 25 cm^2 -Probe, da die Messspitzen hier weit genug vom Probenrand entfernt sind und somit $F_2 = F_3 \approx 1$ (siehe

¹⁵ Um die Einflüsse des Messaufbaus vollständig widerzuspiegeln, befand sich die 1 cm^2 -Probe bei dieser Messung innerhalb der Modellelektrode. Sie wurde dennoch mit der 4PM-Halterung vermessen.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung aller Messergebnisse (inkl. Messfehler) aus Schritten A-C dieses Abschnitts. Die Standardabweichungen der Widerstände wurden mit Werten unter $0,1 \mu\Omega$ nicht separat aufgeführt.

Schritt	Probe	$\bar{R} / \mu\Omega$	$\bar{\sigma} / 10^6 \text{ S/m}$
A	1 cm ²	30,6	$2,08 \pm 0,28$
	25 cm ²	17,6	$3,62 \pm 0,80$
B	1	26,2	$2,17 \pm 0,33$
	2	25,1	$2,26 \pm 0,36$
	3	25,2	$2,26 \pm 0,36$
	Mittelwert	25,5	$2,23 \pm 0,35$
C	1	26,5	$2,14 \pm 0,13$
	2	24,1	$2,36 \pm 0,16$
	Mittelwert	25,3	$2,25 \pm 0,15$

auch Abschnitt 2.3.3). Für die 25 cm²-Probe ist damit nur F_1 relevant und kann so einzeln ermittelt werden. Anhand von Gleichung (5.5) ergibt sich mit $t = 3,1 \text{ mm}$ und $s = 2,5 \text{ mm}$

$$F_1 = 0,79 \quad (5.13)$$

Dieser Faktor kann direkt auf die 1 cm²-Probe übertragen werden, was die gesonderte Validierung der Korrekturfaktoren F_2 und F_3 ermöglicht. Diese werden auf Basis der Gleichungen (5.9) und (5.11) berechnet, wobei die 1 cm²-Probe zur Berechnung von F_3 vereinfacht als kreisförmig mit einer Fläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ angenommen wird (siehe Abschnitt 5.4.1). Mit $s = 2,5 \text{ mm}$, $l = 2,3 \text{ mm}$ und $d = 11,3 \text{ mm}$ ergibt sich

$$F_2 \leq 0,88 \quad F_3 = 0,70 \quad (5.14)$$

Die berechneten Korrekturfaktoren werden abschließend dazu genutzt, um den geometrischen Korrekturfaktor K zu ermitteln und diesen mit den beobachteten experimentellen Abweichungen zu vergleichen. Sie werden dazu gemäß Gleichung (5.4) miteinander multipliziert und es folgt $K_{25 \text{ cm}^2} = F_1 = 0,79$ und $K_{1 \text{ cm}^2} = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 = 0,49$. Die aufgetretene experimentelle Abweichung von $\Delta_{25 \text{ cm}^2} = 0,77$ bzw. $\Delta_{1 \text{ cm}^2} = 0,44$ kann damit in guter Näherung über diese Faktoren erklärt werden.

Schritt B: 1 cm²-Proben in Modellelektrode

Die durch die Messungen mit der 4PM-Halterung validierten Korrekturfaktoren wurden im Anschluss auf die Modellelektrode übertragen. Zur Validierung wurden insgesamt drei Proben mit drei wechselnden Modellelektroden vermessen, ihre spezifische Leitfähigkeit berechnet und mit dem Referenzwert verglichen. Im Vergleich zu der 4PM-Halterung erhöht sich der Durchmesser der Messspitzen signifikant auf 1 mm, da anstelle der punktförmigen Messspitzen die Bleidrähte in der Modellelektrode verwendet wurden. Bedingt durch den Messaufbau ändert sich auch der Messspitzenabstand geringfügig von 2,5 mm auf 2,8 mm. Die drei Korrekturfaktoren F_1 , F_2 und F_3 gelten weiterhin und können analog zu Schritt A auf Grundlage der Gleichungen (5.5), (5.10) und

(5.11) berechnet werden. Anders als in Schritt A muss hier aufgrund des veränderten Messaufbaus jedoch ebenfalls F_{tip} berücksichtigt werden, welcher gemäß Gleichung (5.6) berechnet wird. Mit $s = 2,8 \text{ mm}$, $t = 3,1 \text{ mm}$, $l = 2 \text{ mm}$, $d = 11,3 \text{ mm}$, $\phi = 1 \text{ mm}$ und $a = 10 \text{ mm}$ ergeben sich folgende Faktoren

$$\begin{aligned} F_1 &= 0,83 & F_3 &= 0,65 & (5.15) \\ F_2 &\leq 0,84 & F_{\text{tip}} &= 1,08 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu den Korrekturfaktoren, die die geometrische Begrenzung der Probe berücksichtigen, ist $F_{\text{tip}} > 1$, d. h. durch den endlichen Spitzendurchmesser ist die bestimmte Leitfähigkeit höher als bei Messung mit Punktkontakten.

Damit ergibt sich der Gesamtwert des Korrekturfaktors K_B zu

$$K_B = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_{\text{tip}} = 0,49 \quad (5.16)$$

Dieser Wert wurde anschließend mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, die in Tabelle 5.4 gezeigt sind: Mit $\bar{\sigma}_B = (2,23 \pm 0,35) \cdot 10^6 \text{ S/m}$ zeigen die drei Proben eine Verringerung von Faktor $\Delta = 0,47$ zur spezifischen Leitfähigkeit der Bleifolie. Diese Abweichung kann in guter Näherung durch den Korrekturfaktor $K_B = 0,49$ erklärt werden. Die Ergebnisse zeigen damit, dass der Einfluss von F_{tip} beobachtet wird und für die weitere Auswertung relevant ist.

Schritt C: 1 cm²-Proben mit Bohrungen

Für eine gute Anbindung des Aktivmaterials an die Messspitzen reichen die Blei-Messspitzen der Vierpunktmessung in der Modellelektrode um 1,5 mm in die Aktivmasse hinein. Dieser Aufbau ist für gewöhnliche Vierpunktmessungen untypisch und eine Beeinflussung der Widerstandsmessung denkbar. Aus diesem Grund wurde das Eindringen der Messspitzen in die Bleiprobe experimentell untersucht. Dazu wurden Löcher in zwei 1 cm²-Proben gebohrt, die der Geometrie der Messspitzen in der Modellelektrode entsprachen. Dadurch konnten die Messspitzen nicht mehr nur auf, sondern im Inneren der Proben positioniert werden, sodass dieser Einfluss auf das Messergebnis unmittelbar nachvollzogen werden konnte. Die in Tabelle 5.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeit mit $\bar{\sigma}_C = (2,25 \pm 0,15) \cdot 10^6 \text{ S/m}$ kaum von dem aus Schritt B mit lediglich aufgelegten und nicht eindringenden Messspitzen abweicht.¹⁶ Die experimentelle Abweichung beträgt damit $\Delta_C=0,47$. Obwohl die elektrischen Feldlinien durch die eindringenden Messspitzen einen signifikant anderen Verlauf in der Probe haben dürften, als wenn sie aufliegen, spiegelt sich das Eindringen kaum im Messwert wider. Dieser Zusammenhang kann anhand der in Abschnitt 5.4.3 vorgestellten Simulation erklärt werden: Die Eindringtiefe der Messspitzen hat zwar einen signifikanten Einfluss auf den gemessenen Widerstand und damit auf die spezifische Leitfähigkeit. Allerdings ist dieser Einfluss bei hohen Leitfähigkeiten, wie sie hier vorliegen, eher schwach ausgeprägt. Er wird mit sinkender Leitfähigkeit der Probe deutlich relevanter, so beispielsweise bei tiefen Entladungen des Aktivmaterials. Aus diesem

¹⁶ Zur Verringerung des systematischen Messfehlers wurden die Messungen mit einem Messstrom von 3 A durchgeführt.

Grund tritt hier eine vernachlässigbare Veränderung der bestimmten spezifischen Leitfähigkeit auf.¹⁷ Die im vorherigen Abschnitt bestimmten Korrekturfaktoren können deswegen unverändert übertragen werden, sodass $K_B = K_C = 0,49$. Wie zuvor kann also auch für diesen Messaufbau die experimentelle Abweichung über die Korrekturfaktoren erklärt werden.

Wie bereits in den Abschnitten 2.3.3 und 5.4.1 erläutert wurde, waren zur Bestimmung der Korrekturfaktoren verschiedene Vereinfachungen nötig. So ließ sich F_2 beispielsweise nur annähern, zur Berechnung von F_3 wurde zudem eine kreisrunde Probenfläche angenommen. Auch wenn die experimentellen Abweichungen damit in guter Näherung erklärt werden konnten, wird diesen Vereinfachungen an dieser Stelle Rechnung getragen, indem der geometrische Korrekturfaktor K_C durch den „realen“ Korrekturfaktor der Modellelektrode K_M ersetzt wird. Dieser Korrekturfaktor entspricht dabei der beobachteten experimentellen Abweichung im letzten Schritt, sodass

$$K_M = \Delta_C = \frac{\sigma_C}{\sigma_{\text{Ref}}} = 0,47 \quad (5.17)$$

Dieser Korrekturfaktor K_M wird im nächsten Abschnitt mit der Simulation verglichen.

Bestimmung des Messfehlers

Die in diesem Abschnitt angegebenen Messfehler wurden auf Basis des Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet, das den systematischen Messfehler Δf in Abhängigkeit der Messungenauigkeit aller relevanten Größen Δx , Δy , Δz darstellt. In allgemeiner Form lautet dieses^[194]

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \right| + \dots \quad (5.18)$$

Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit nach Gleichung (5.12) und $R = U/I$ folgt damit

$$\Delta \sigma = \left| \frac{\partial \sigma}{\partial s} \Delta s \right| + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial U} \Delta U \right| + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial I} \Delta I \right| = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\Delta s \cdot I}{U \cdot s^2} + \frac{\Delta I}{s \cdot U} + \frac{I \cdot \Delta U}{U^2 \cdot s} \right) \quad (5.19)$$

Nach der Gerätespezifikation des Scienlab-Batterietesters kann für die Genauigkeit des bereitgestellten Messstroms ein Wert von 0,1 % angenommen werden. Für das Keithley DMM6500 wird im Spannungsbereich bis 100 mV eine Messgenauigkeit von

$$\Delta U = 0,003 \%(\text{Messwert}) + 0,0035 \%(\text{Messbereich}) = 3,5 \mu\text{V} \quad (5.20)$$

spezifiziert. Da der erste Term gegenüber dem Beitrag des Messbereichs praktisch vernachlässigt werden kann und der Messbereich nicht überschritten wird, kann der Wert von ΔU für alle Folgemessungen als konstant angesehen werden. Haupteinfluss auf die Größe von $\Delta \sigma$ haben damit der Messstrom I und die gemessene Spannung U . Da letztere mit ansteigendem Messstrom zunimmt, lässt sich $\Delta \sigma$ vor allem durch Erhöhung des Messstroms reduzieren.

¹⁷ Für weitergehende Informationen sei auf die Veröffentlichung im *Journal of the Electrochemical Society* verwiesen.^[190]

5.4.3 Bestimmung per Simulation

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „AddESun“ wurden durch Dr. Moritz Huck vom Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe ISEA der RWTH Aachen Simulationen durchgeführt, um die in Abschnitt 5.4.2 beschriebene experimentelle Bestimmung der Korrekturfaktoren zu validieren. Eine genaue Beschreibung der Simulation ist u.a. in einer gemeinsamen Veröffentlichung zur hier vorgestellten Methodik im *Journal of the Electrochemical Society* gegeben.^[190,195] Im Ansatz wurde die Modellelektrode in die in Abb. 5.23 gezeigte diskrete Darstellung (mesh) überführt und anschließend in einer Finite-Elemente-Simulation auf Basis der diskontinuierlichen Galerkin-Methode die Potentialverteilung im Aktivmaterial simuliert. Als Input-Größen dienten dabei die Geometrie des Messaufbaus sowie die spezifische Leitfähigkeit der Messspitzen. Der Einfluss der Doppelschichtkapazität wurde dabei aufgrund der unterschiedlichen Zeitkonstanten vernachlässigt. Gleiches gilt für die Konzentrationen von Bleisulfat und Schwefelsäure, die auf einen konstanten Wert gesetzt wurden, da die eigentliche Redox-Reaktion nicht betrachtet wurde und keinen Einfluss hat. Berücksichtigt wurde dabei die elektrische Umgebung in der Modellelektrode bzw. der Zelle, genauer der Masse- bzw. Ladungstransport zwischen Modell- und Gegenelektrode und der Ladungstransport innerhalb der Modellelektrode. Diese wurden in Form von Kontinuitätsgleichungen (Ladungserhaltung) numerisch integriert. Der über die Messspitzen eingepreßte Messstrom und der daraus resultierende Spannungsgradient über den Querschnitt der Messspitzen wurden dabei als Neumann-Randbedingung gesetzt und so dazu verwendet, die Potentialverteilung und daraus den Spannungsabfall zwischen den innenliegenden Messspitzen zu berechnen. Durch Variation der vorgegebenen spezifischen Leitfähigkeit der Probe

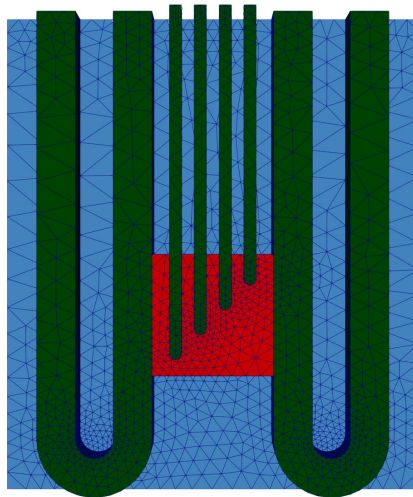


Abbildung 5.23: Illustration der Modellelektrode und ihrer Umgebung in der Zelle als diskrete Darstellung (Rückseite). Die dreieckförmigen Unterteilungen entsprechen den Volumenelementen, die bei einer Finite-Elemente-Simulation typischerweise genutzt werden. Gezeigt sind das Aktivmaterial (rot), die Bleidrähte und Messspitzen (grün) und der Elektrolyt (blau). Abbildung übernommen aus eigener Veröffentlichung im *Journal of the Electrochemical Society* (Open Access, CC BY-NC-ND-Lizenz, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).^[190]

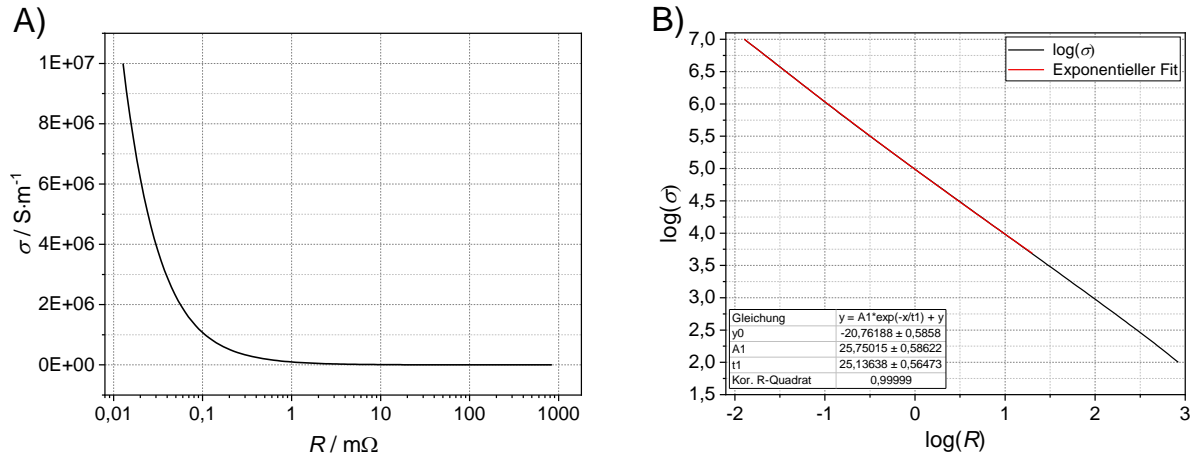


Abbildung 5.24: Ergebnisse der Simulation an der RWTH Aachen. A) Darstellung der hyperbolischen Abhängigkeit (halb-logarithmisch), B) doppelt-logarithmische Auftragung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ gegen den elektrischen Widerstand R . Der exponentielle Fit liefert eine direkte mathematische Korrelation zwischen R und σ (der Wertebereich wurde zunächst auf 0–20 mΩ beschränkt).

konnte so der zu messende elektrische Widerstand über den Bereich von 0–800 mΩ simuliert werden. Der erhaltene Zusammenhang ist dabei universell für die hier verwendete Modellelektrode gültig und damit unabhängig von der Zusammensetzung des Aktivmaterials. Er wird in diesem Abschnitt dazu verwendet, die experimentelle Bestimmung des Korrekturfaktors zu validieren. In Abb. 5.24A ist die simulierte hyperbolische Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom elektrischen Widerstand dargestellt, Abb. 5.24B zeigt ihre doppelt-logarithmische Auftragung. Anhand letzterer kann durch einen exponentiellen Fit der folgende Zusammenhang zwischen dem gemessenen Widerstand R und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ hergestellt werden¹⁸

$$\log(\sigma) = 25,75015 \cdot \exp\left(\frac{-\log R}{25,13638}\right) - 20,76188 \quad (5.21)$$

Anhand dieser Gleichung kann nun ein direkter Vergleich zur Korrekturfaktor-Bestimmung erfolgen, indem z. B. der Mittelwert des elektrischen Widerstands aus der letzten Messung in Abschnitt 5.4.2 mit beiden Methoden in die spezifische elektrische Leitfähigkeit umgerechnet wird. Mit einem Mittelwert von $\bar{R}_C = 25,3 \mu\Omega$ der Bleiprobe mit eindringenden Messspitzen ergeben sich damit die folgenden Werte¹⁹

$$\sigma_{\text{Exp}} = (4,78 \pm 0,51) \cdot 10^6 \text{ S/m} \quad \sigma_{\text{Sim}} = (4,76 \pm 0,24) \cdot 10^6 \text{ S/m} \quad (5.22)$$

Die Ergebnisse aus Experiment und Simulation stimmen daher im Rahmen des Messfehlers miteinander überein und entsprechen darüber hinaus ebenfalls der spezifischen Leitfähigkeit der Bleifolie von $\bar{\sigma}_{\text{Ref}} = (4,72 \pm 0,11) \cdot 10^6 \text{ S/m}$. Dies validiert damit auch indirekt die Annahmen

¹⁸ Der Widerstandsbereich wurde zunächst auf den in diesem Kapitel relevanten Bereich bis 20 mΩ beschränkt, um die Genauigkeit des exponentiellen Fits zu erhöhen. Der komplette Wertebereich wird in Abschnitt 5.5 behandelt.

¹⁹ Der Fehler der Simulation wurde gemäß dem in Gleichung (5.25) gegebenen Zusammenhang berechnet.

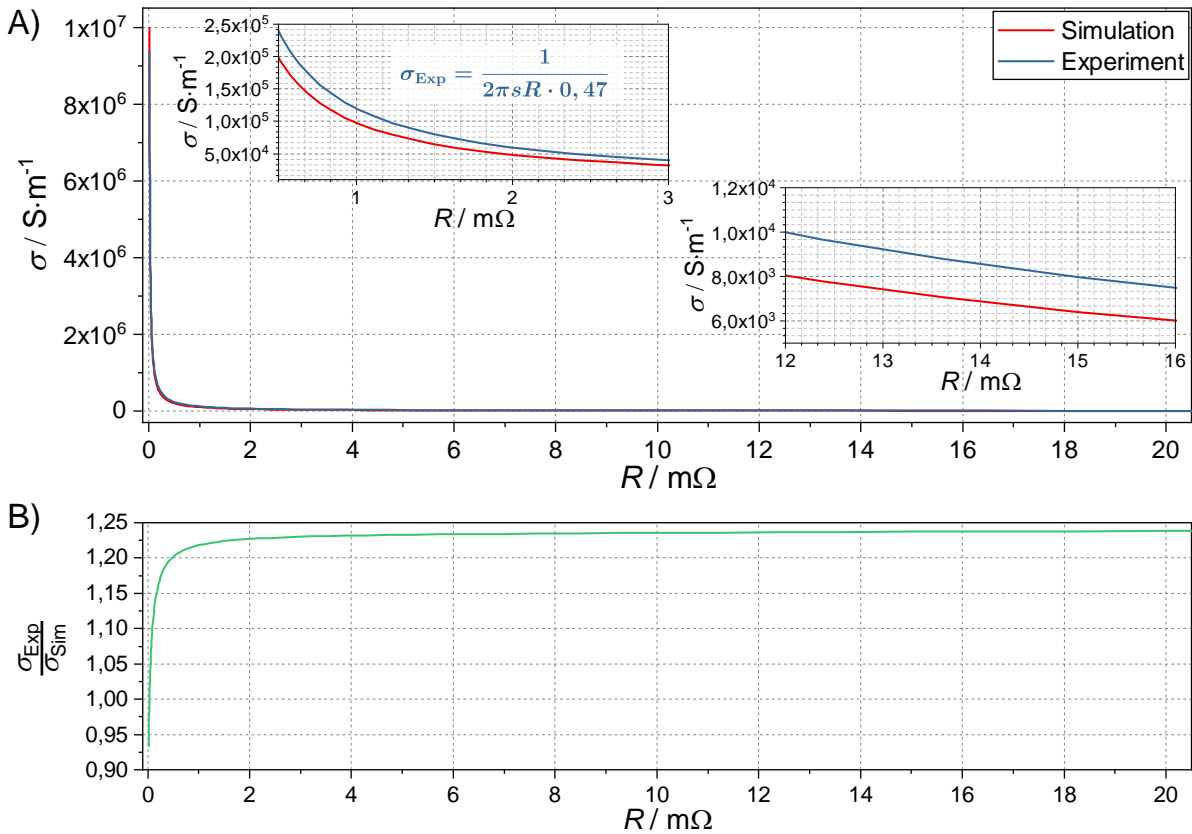


Abbildung 5.25: Vergleich der Ergebnisse aus Experiment und Simulation über einen Widerstandsbereich bis 20 mΩ. A) Gegenüberstellung der Verläufe der mittels experimentellem Korrekturfaktor und Simulation berechneten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, B) Verhältnis von experimentell zu simulativ bestimmter spezifischer Leitfähigkeit $\sigma_{Exp}/\sigma_{Sim}$.

und Vereinfachungen aus Abschnitt 5.4.2. Um die Übereinstimmung zu visualisieren, wurden in Abb. 5.25A die Leitfähigkeitsverläufe gemäß experimentell bestimmtem Korrekturfaktor und Simulation dargestellt. Für hohe Leitfähigkeiten kann eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation beobachtet werden, wie durch die Messung an Bleifolie gezeigt worden ist. Für höhere Widerstände wird eine zunehmende Abweichung zwischen Experiment und Simulation beobachtet, wie vor allem an den beiden Vergrößerungen in Abb. 5.25A zu erkennen ist. Noch deutlicher wird die Abweichung durch Abb. 5.25B, in der das Verhältnis $\sigma_{Exp}/\sigma_{Sim}$ über den Widerstand aufgetragen ist. Hier zeigt sich, dass über den gesamten für die Untersuchung von negativen Aktivmaterialien relevanten Widerstandsbereich von 0,5–20 mΩ eine nahezu konstante Abweichung von 20–23 % zwischen den experimentell und simulativ bestimmten spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten existiert. Dies bedeutet, dass die Definition eines leitfähigkeitsunabhängigen Korrekturfaktors, wie in der Theorie und in Abschnitt 5.4.2 angenommen, doch nicht sinnvoll ist.

Es wird angenommen, dass sich diese Abweichung über den Einfluss der Leitfähigkeit der Messspitzen erklären lässt. Denn die bisher zur Berechnung des Korrekturfaktors berücksichtigten Veröffentlichungen haben gemeinsam, dass sie von auf der Probe aufliegenden Messspitzen ausgehen und eine homogene Leitfähigkeitsverteilung der Probe voraussetzen.^[142,146,147,149,150]

Diese Leitfähigkeitsverteilung hängt in dem vorgestellten Aufbau auch von der elektrischen Leitfähigkeit der in die Probe eindringenden Messspitzen ab, die bei der Annäherung des Korrekturfaktors im Gegensatz zur Simulation bisher nicht berücksichtigt wurde.^[190] Dieser Einfluss legt den folgenden Erklärungsansatz nahe: Liegen die Leitfähigkeiten von Probe und Messspitzen in derselben Größenordnung, ist eine homogene Leitfähigkeitsverteilung in der Probe gegeben und die elektrischen Feldlinien breiten sich gleichmäßig über Spitzen und Aktivmaterial aus. Ist die Leitfähigkeit der Spitzen signifikant geringer als die der Probe, breiten sich die Feldlinien eher um die Spitzen herum aus. Weil sich dadurch die effektive Pfadlänge dieser Feldlinien vergrößert, erhöht sich der spezifische Widerstand und die spezifische Leitfähigkeit der Probe wird unterschätzt. Ist andersherum jedoch die Leitfähigkeit der Spitzen signifikant höher als die der Probe, breiten sich die Feldlinien eher in der Nähe der Messspitzen und weniger durch die Probe aus. Die Pfadlänge nimmt dadurch ab und die spezifische Leitfähigkeit der Probe wird aufgrund eines reduzierten spezifischen Widerstands überschätzt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist vor allem der letzte Fall entscheidend, da die spezifische Leitfähigkeit der negativen Aktivmaterialien stets kleiner als die der aus reinem Blei bestehenden Messspitzen ist (siehe Abschnitt 5.4.5).

Da die Simulation diesen Effekt zusätzlich berücksichtigt, ist der Korrekturfaktor der Simulation besser zur Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit geeignet, als der aus der experimentellen Annäherung. Er wird deshalb in allen nachfolgenden Untersuchungen verwendet.

Unsicherheit der Simulation

Der Fehler $\Delta\sigma$ der anhand der Simulation berechneten spezifischen Leitfähigkeiten ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz in Gleichung (5.18). Für

$$\log \sigma = 25,75015 \cdot \exp\left(\frac{-\log R}{25,13638}\right) - 20,76188 := a \cdot \exp\left(\frac{-\log R}{b}\right) - c \quad (5.23)$$

folgt mit $R = U/I$

$$\Delta\sigma = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right| \Delta R = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial R}\right| \cdot \left(\left|\frac{\partial R}{\partial U}\right| \Delta U + \left|\frac{\partial R}{\partial I}\right| \Delta I\right) \quad (5.24)$$

Daraus ergibt sich $\Delta\sigma$ zu

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \frac{a \cdot 10^{a \cdot e^{\left(\frac{-\log R}{b}\right)} - c} \cdot e^{\left(\frac{-\log R}{b}\right)}}{b \cdot R} \cdot \left(\frac{\Delta U}{I} + \frac{U \cdot \Delta I}{I^2}\right) \\ &= \underbrace{\sigma \cdot \frac{a \cdot e^{\left(\frac{-\log R}{b}\right)}}{b \cdot R}}_{\frac{\partial\sigma}{\partial R}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\Delta U}{I} + \frac{U \cdot \Delta I}{I^2}\right)}_{\Delta R} \end{aligned} \quad (5.25)$$

5.4.4 Horizontale Verschiebung der Messspitzen

Wie in Abschnitt 5.1.2 bereits erwähnt wurde, kann die horizontale Position der Messspitzen in der Modellelektrode aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Herstellung der PTFE-Plättchen um bis zu 0,5 mm variieren, wobei der Messspitzenabstand und die diagonale Ausrichtung der

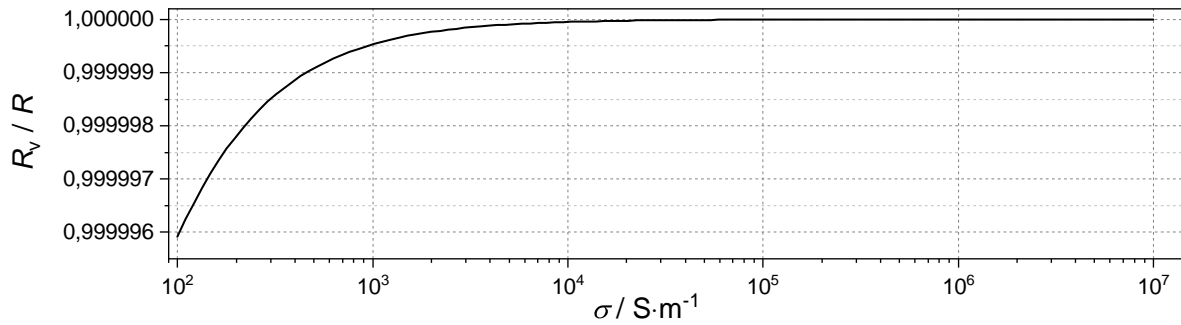


Abbildung 5.26: Untersuchung des Einflusses der horizontalen Verschiebung der vier Messspitzen für den Grenzfall von 0,5 mm anhand einer separaten Simulation. Dargestellt ist das Verhältnis der Widerstände der verschobenen Spitzen R_v zum Widerstand der nicht-verschobenen Messspitzen R .

Messspitzen davon nicht beeinflusst werden. Wie bereits mehrfach erläutert, sind die Geometrie des Messaufbaus und das Messergebnis direkt miteinander korreliert. Um auszuschließen, dass diese Veränderung der Geometrie der Modellelektrode die Messergebnisse beeinflusst, wurde eine weitere Simulation durchgeführt (ebenfalls durch Dr. Moritz Huck). Analog zu der vorherigen Simulation in Abschnitt 5.4.3 wurde dabei ein Zusammenhang zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials und dem gemessenen Widerstand hergestellt. Dieses Mal jedoch wurde die Position der vier Messspitzen um 0,5 mm verschoben, sodass sie insgesamt näher zu einem der seitlich fixierten Bleidrähte gerückt wurden. Das Modell stellte damit die in der Praxis größtmögliche Verschiebung der Messspitzen dar.

Anschließend wurden beide Simulationen miteinander verglichen, indem der Quotient aus den beiden Widerständen im verschobenem (R_v) und nicht-verschobenem (R) Zustand der Messspitzen R_v/R über den simulierten Leitfähigkeitsbereich von $10^2 - 10^7$ S/m aufgetragen wurde. Dieser Vergleich ist in Abb. 5.26 dargestellt und zeigt, dass das Widerstands-Verhältnis über den gesamten Leitfähigkeitsbereich konstant $>99,99\%$ beträgt. Der Einfluss der horizontalen Positionierung der vier Messspitzen auf das Messergebnis kann damit vernachlässigt werden.

5.4.5 Anwendung auf die Widerstandsmessung

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts konnten nun dazu genutzt werden, um neben dem Verlauf des elektrischen Widerstands negativer Aktivmaterialien auch den der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zu betrachten. Dazu wurden die in Abb. 5.10 diskutierten und über zehn C_5 -Zyklen gemessenen Widerstandsverläufe mithilfe des exponentiellen Fits der Simulation (Widerstandsbereich bis $20\text{ m}\Omega$) in die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ_{NAM} umgerechnet. In Abb. 5.27 sind die Verläufe von R und σ_{NAM} über die zehn C_5 -Zyklen dargestellt. Alle in Abschnitt 5.2.4 getroffenen Aussagen über den Verlauf des Widerstands lassen sich auch auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit übertragen. So ändert sich σ_{NAM} ebenfalls mit dem Ladezustand der Elektrode und nimmt während der Entladung ab bzw. während der Ladung wieder zu.²⁰ Es kann zudem beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit bei 100 % SoC insgesamt

²⁰ Nach jeder Ladung kann ein deutlicher vertikaler Sprung verzeichnet werden, der in Abschnitt 5.3 mit der Überlagerung von Mess- und Batteriestrom erklärt wurde.

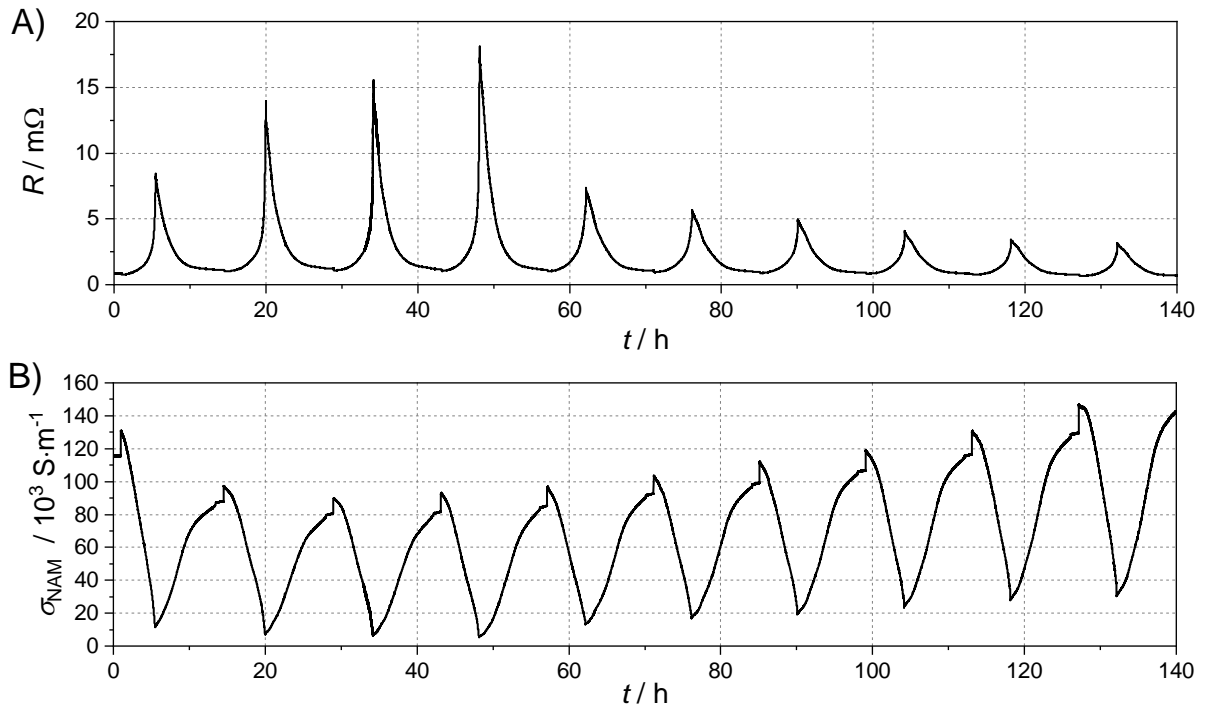


Abbildung 5.27: Vergleich der Verläufe A) des elektrischen Widerstands R und B) der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ_{NAM} über zehn C_5 -Zyklen. Eigene Darstellung in Anlehnung an Wulfert-Holzmann et al.^[190]

zunimmt und sich über die zehn Zyklen so eine insgesamt leitfähigere Struktur ausbildet. Gleiches kann anhand der Leitfähigkeit bei 0% SoC abgeleitet werden, die ebenfalls über die zehn Zyklen zunimmt. Dies bedeutet, dass das Bleiskelett trotz der vollständigen Entladung noch leitfähig bleibt.

Bei einem genauen Blick fällt auf, dass die Leitfähigkeit zu Beginn des ersten Zyklus (bei 100% SoC) deutlich über den in den folgenden Zyklen beobachteten Leitfähigkeiten liegt. Diese Beobachtung wurde in Abschnitt 5.2.4 bereits im Zusammenhang mit dem Widerstandsverlauf diskutiert und lässt sich hier vollständig auf die Betrachtung der spezifischen Leitfähigkeit übertragen. Als Erklärungsansatz wurde die Funktion der Expander-Mischung angeführt. Diese entwickelt in den ersten Zyklen ihre volle Wirkung, was zunächst zu einer Abnahme, auf Dauer jedoch zu einem Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit führt. Bei der in Abb. 5.27 gezeigten Messung ist eine solche Zunahme ab dem vierten Zyklus zu verzeichnen, was mit der Beschreibung der Kapazitätsentwicklung übereinstimmt.

Im Gegensatz zum elektrischen Widerstand, der ohne Korrekturfaktoren nur qualitativ betrachtet werden konnte, kann die Kenntnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nun auch für quantitative Vergleiche genutzt werden. So existiert unter den in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Veröffentlichungen eine Studie von Metzendorf et al., die einen simulativ und experimentell bestimmten Vergleichswert für die Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials liefert.^[153] In dieser Studie wurde mittels Vierpunktmessung eine Leitfähigkeit von $\sigma_{NAM} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ bei 100% SoC bestimmt, die in derselben Größenordnung liegt wie der Leitfähigkeitswert am Ende des zehnten Zyklus mit $\sigma_{NAM,10} = 1,46 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ und so dessen Plausibilität unterstützt. Denn

dieser Wert ist zunächst durchaus überraschend, da er ungefähr um Faktor 32 kleiner als die Literaturleitfähigkeit von Blei-Metall ist ($4,70 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ bei 25°C). Als Erklärungsansatz für die Abweichung wird eine Veröffentlichung von Gu et al. herangezogen, in der die spezifische Leitfähigkeit von porösen Elektroden mit der des Bulkmaterials verglichen wird.^[138] Die Autoren beschreiben darin, dass die spezifische Leitfähigkeit des porösen Materials maßgeblich von der Verknüpfung des leitfähigen Netzwerks abhängt, die sie wie folgt quantifizierten

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma(1 - \epsilon)^\gamma \quad (5.26)$$

Dabei beschreiben σ_{eff} bzw. σ die spezifischen Leitfähigkeiten des porösen Materials bzw. des Bulkmaterials und ϵ die Porosität des Materials. Die empirische Konstante γ beschreibt die Tortuosität des Netzwerks und charakterisiert damit die Form und Verknüpfung der Hohlräume. Dieser Zusammenhang zeigt, dass die Porosität einen signifikanten Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit des Aktivmaterials hat. Die Ausbildung eines porösen und damit weniger dichten Netzwerks aus Blei und Bleisulfat führt demnach dazu, dass die spezifische Leitfähigkeit des Aktivmaterials im Vergleich zum Bulkmaterial absinkt und so die beobachteten Abweichungen gegenüber der Bulkleitfähigkeit von metallischem Blei auftreten.^[190]

5.5 Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit

Nach der Einführung und umfassenden Evaluierung der neu entwickelten *operando*-Messmethodik wird in diesem Abschnitt ihre erste exemplarische Anwendung diskutiert und zwar anhand der Fragestellung, inwiefern Additive die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials beeinflussen. Mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Messaufbau wurde dabei untersucht, ob die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials vom zugesetzten Additiv abhängt und wie sich eine solche Abhängigkeit qualitativ und quantitativ auf die zuvor diskutierten Leitfähigkeitsverläufe auswirkt. Ähnlich wie zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs in Kapitel 4 wurden für diese Untersuchungen ebenfalls Flammruß und Stöber-Silica als Additive gewählt, um jeweils ein elektrisch leitfähiges und isolierendes Additiv in das negative Aktivmaterial zu mischen. Da nach den Simulationen von Edwards et al. der Effekt des Additivs mit sinkender Größe der Primärpartikel zunimmt, wurden für den größtmöglichen Effekt Stöber-Silica mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 55 nm verwendet (Partikelsorte S1, siehe dazu auch Abschnitt 4.6.1).^[185] So wurden gemäß der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Prozedur zwei verschiedene Typen von negativen Modellelektroden mit jeweils 1 Gew.% Stöber-Silica bzw. 1 Gew.% Flammruß hergestellt und mit je einer formierten positiven PbO_2 -Gegenelektrode sowie einer RHE-Referenzelektrode zu 2 V-Laborzellen kombiniert. Insgesamt wurde mit je vier dieser Zellen die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Entladetiefe und Entladerate bestimmt.

5.5.1 Geringe Entladetiefe

Zunächst wurden kurze Entladungen mit anwendungsüblichen Entladetiefen untersucht. Dazu wurden die Zellen einer Eingangszyklisierung mit zehn C_5 -Zyklen unterzogen, während der der elektrische Widerstand des negativen Aktivmaterials mithilfe der Vierpunkt-Messmethodik

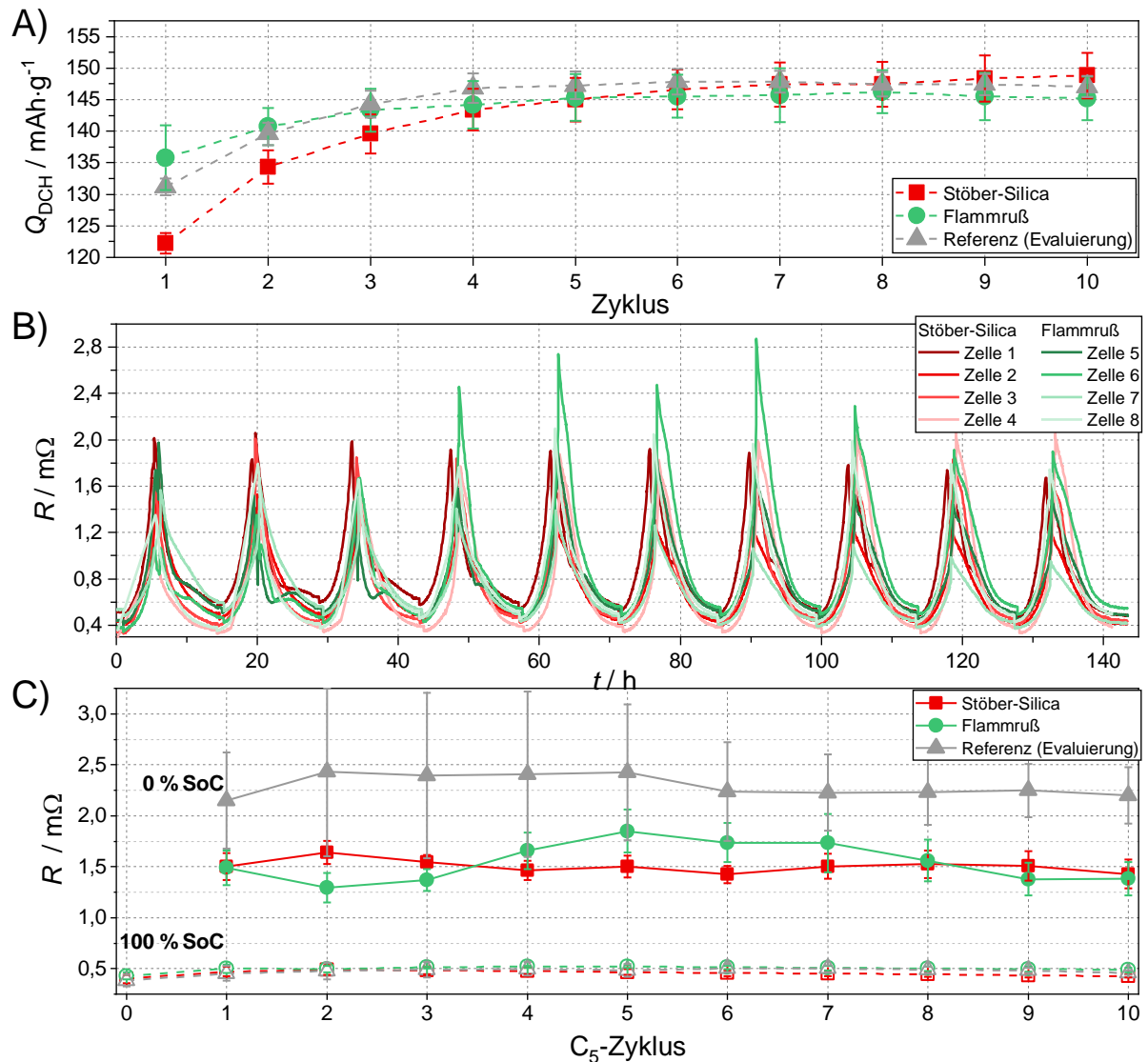


Abbildung 5.28: Verläufe A) der mittleren spezifischen Entladekapazität Q_{DCH} , B) des elektrischen Widerstands R und C) der Mittelwerte des elektrischen Widerstands der acht Zellen mit je 1 Gew.% Stöber-Silica (rot) bzw. 1 Gew.% Flammruß (grün) über zehn C_5 -Zyklen. Zum Vergleich sind in A) und C) ebenfalls die Ergebnisse der Referenzmischungen aus Abschnitt 5.2.7 dargestellt.

gemessen wurde. Die Verläufe der Entladekapazität (A) und des elektrischen Widerstands (B) sowie dessen Mittelwerte (C) sind in Abb. 5.28 dargestellt. Für einen zusätzlichen Vergleich wurden in Abb. 5.28A und C ebenfalls die Mittelwerte der Entladekapazitäten und Widerstände der fünf Referenzmischungen aus Abschnitt 5.2.7 dargestellt. Die Verläufe der Kapazitäten von Referenz und Flammruß sind im Rahmen des Messfehlers über alle Zyklen identisch, ab dem dritten Zyklus stimmen die Kapazitäten der Stöber-Zellen ebenfalls mit ihnen überein. So bilden alle Zellen ab dem fünften Zyklus ein stabiles Kapazitäts-Plateau um 147 mAh/g aus, das wie bei der Betrachtung der Referenz-Zellen in Abschnitt 5.2.4 bereits beschrieben wurde auf einem hohen Niveau liegt. Insgesamt kann damit auf Basis der Kapazitätsverläufe kein Unterschied zwischen den Zellen festgestellt werden. Die Zugabe der Additive führt an dieser Stelle zu keiner Veränderung

der Entladekapazität gegenüber der Referenz. Eine ähnliche Kapazitätsabnahme zu der, die für die Gitterelektroden mit Stöber-Silica in Abschnitt 4.6.1 festgestellt wurde, konnte hier während der Vorzyklen also nicht beobachtet werden. Diese Abnahme trat bei C_{20} -Entladungen auf, es wäre also möglich, dass bei den untersuchten Zellen in Abschnitt 4.6.1 Säureschichtung oder sonstige Inhomogenitäten über die größere Elektrodenfläche aufgetreten ist und so die Entladekapazität reduziert wurde. Zumindest die Säureschichtung wurde jedoch durch entsprechende Messungen ausgeschlossen. An dieser Stelle sei aber noch einmal darauf hingewiesen, dass das Aktivmaterial der Modellelektrode weitaus stärker belastet und tiefer entladen wird, als das in Gitterelektroden (siehe Abschnitt 5.2.4). Dieser Aspekt erschwert den direkten Vergleich der Entladekapazitäten beider Elektroden-Typen. Ein Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit der Stöber-Silica wird hier ausgeschlossen. Aufgrund des signifikant geringeren Aktivmaterial-Volumens in der Modellelektrode gegenüber der Gitterelektrode müsste ein Einfluss der Partikel-Leitfähigkeit ansonsten deutlich in der Widerstandsmessung erkennbar sein, vor allem im Vergleich zu den Flammruß-Zellen. Wie die Widerstandsverläufe aller acht Zellen in Abb. 5.28B aber zeigen, ist dies nicht der Fall. Die Verläufe sind über alle zehn Zyklen sehr ähnlich, sowohl qualitativ als auch quantitativ. Dies deckt sich mit den ähnlichen Kapazitätsverläufen. Auch an dieser Stelle kann kein Unterschied zwischen den Zellen mit Flammruß und Stöber-Silica erkannt werden. Diese Verläufe sind dabei auch sehr gleichmäßig, d. h. anders als in Abschnitt 5.2.7 zeigt sich keine Zunahme des Widerstands im entladenen Zustand während der ersten Zyklen. Es wäre möglich, dass dies mit der veränderten Aktivmaterial-Zusammensetzung zusammenhängt, eine Aufklärung war aus Zeitgründen jedoch nicht mehr möglich. Hierzu wäre eine Verbesserung der Statistik sinnvoll, indem die Anzahl an Testzellen erhöht wird.

Die gleichmäßige Entwicklung des Widerstands wird auch durch Abb. 5.28C verdeutlicht, in der die Mittelwerte der Widerstände aller Zellen mit Flammruß, Stöber-Silica und der Referenzen aus der Evaluierung in Abschnitt 5.2.7 in Abb. 5.28C dargestellt sind, jeweils unterteilt in Ladezustände von 0% und 100%.²¹ Werden die Mischungen mit Stöber-Silica und Flammruß jeweils einzeln betrachtet, sind die Widerstände im entladenen Zustand des ersten und letzten Zyklus identisch. Sie weichen zudem nur wenig von den Widerständen der übrigen Zyklen ab. Diese Entwicklung steht damit im Gegensatz zu der der Referenz-Zellen, wie sie ebenfalls in Abb. 5.28C dargestellt ist. Die Auftragung zeigt zudem, dass die Widerstände aller Zellen im vollgeladenen Zustand vollständig übereinstimmen. Wie durch Abb. 5.28B angedeutet wurde, sind die Widerstände der Zellen mit Flammruß und Stöber-Silica im Rahmen des Messfehlers auch bei 0% SoC identisch, die Referenz-Zellen hingegen zeigen leicht erhöhte Widerstände und eine größere Streuung. Die Widerstände der negativen Aktivmaterialien werden durch den Zusatz der beiden Additive im entladenen Zustand also leicht erniedrigt, jedoch unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs. Die gängige Theorie, dass Kohlenstoffe aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit die Leitfähigkeit des Aktivmaterials reduzieren, wird damit zumindest für diese Entladetiefe widerlegt. Andernfalls müssten Stöber-Silica aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften höhere Widerstände zeigen.

Analog zum elektrischen Widerstand lässt sich in Abb. 5.29 auch eine leichte Erhöhung der

²¹ Entsprechend der Ausführungen aus Abschnitt 5.3.1 wurden diese Werte jeweils im stromlosen Zustand abgelesen.

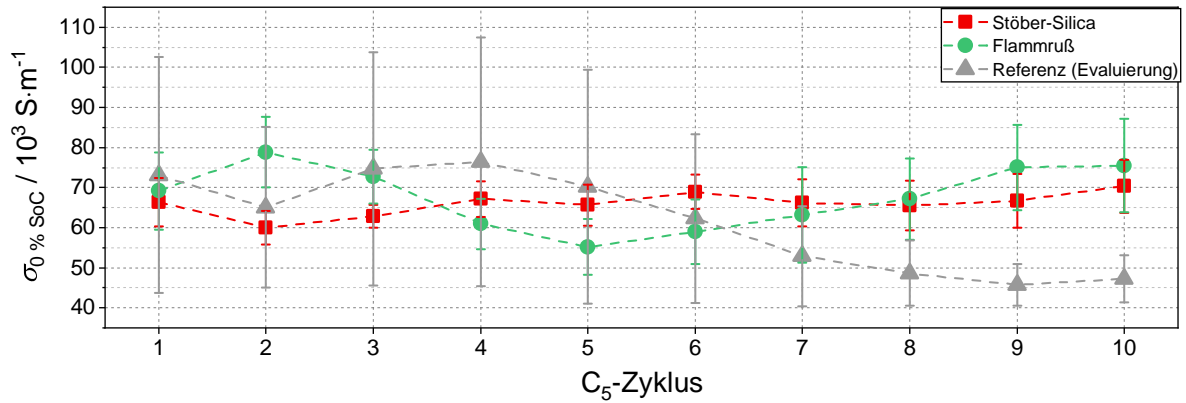


Abbildung 5.29: Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit der Stöber-, Flammruß- und Referenz-Zellen bei 0 % SoC über alle zehn C_5 -Zyklen.

spezifischen Leitfähigkeit bei 0 % SoC infolge der Zugabe beider Additive erkennen.²² Die Grafik verdeutlicht, dass die spezifischen Leitfähigkeiten aller drei Mischungen über einen Großteil der Zyklen identisch sind und dass das Referenz-Aktivmaterial besonders in den letzten drei Zyklen an Leitfähigkeit verliert. Vor allem bestätigen diese Ergebnisse aber auch, dass die Zellen mit Flammruß und Stöber-Silica nicht voneinander unterschieden werden können und ihre Messwerte im Rahmen des Messfehlers übereinstimmen. Trotz ihrer unterschiedlichen Leitfähigkeiten führen also beide Additive zu einer leichten Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials im entladenen Zustand.

5.5.2 Mittlere Entladetiefe

Typische spezifische Leitfähigkeiten von Flammrußen liegen im Bereich von 10^2 S/m und damit zwei Größenordnungen unterhalb der hier bestimmten Leitfähigkeit bei 0 % SoC.^[196] Zudem weisen die Zellen mit Stöber-Silica und Flammruß bei den hier diskutierten C_5 -Zyklen mittlere Entladekapazitäten von 148 mAh/g bzw. 145 mAh/g auf, was Masseausnutzungen von 57 % bzw. 56 % entspricht.²³ Nach Metzendorf tritt die stärkste Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials jedoch erst ab 60 % auf, wie in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wurde. Es ist also denkbar, dass sich der Effekt des Flammrußes erst bei höheren Masseausnutzungen zeigt, dementsprechend bei tieferen Entladungen des Aktivmaterials.

Um dies nach den zehn C_5 -Entladungen zu untersuchen, wurde mit den acht Zellen deshalb eine C_{10} -Entladung durchgeführt und *operando* der elektrische Widerstand des Aktivmaterials gemessen. Die Entladung konnte aufgrund von Kontaktproblemen nur von einem Teil der Zellen abgeschlossen werden, sodass Messdaten von fünf Zellen vorliegen. Deren elektrischen Widerstände und spezifischen Leitfähigkeiten im entladenen Zustand sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der zehnstündigen Entladung merkliche Unterschiede in den elektrischen Widerständen und folglich den spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Mischungen entstehen. Im Mittel verdoppelt sich der elektrische Widerstand der Zellen mit Stöber-Silica auf

²² Die spezifische Leitfähigkeit wurde dabei auf Basis der Simulation und Gleichung (5.21) berechnet.

²³ Bezogen auf die im negativen Aktivmaterial maximal verfügbare Ladungsmenge von 259 mAh/g.^[44]

Tabelle 5.5: Bei 0 % SoC gemessene Widerstände und berechnete spezifische Leitfähigkeiten der Zellen mit Stöber-Silica und Flammruß nach zehnstündiger Entladung.

Zelle	Additiv	$R_{0\% \text{ SoC}} / \text{m}\Omega$	$\sigma_{0\% \text{ SoC}} / \text{S/m}$
1	SiO ₂	7,59	$1,26 \cdot 10^4$
2		3,83	$2,50 \cdot 10^4$
4		4,29	$2,23 \cdot 10^4$
5	C	2,84	$3,37 \cdot 10^4$
7		2,08	$4,62 \cdot 10^4$

5,24 mΩ im Vergleich zu den Flammruß-Zellen mit einem mittleren Widerstand von 2,46 mΩ. Analog ergeben sich mittlere spezifische Leitfähigkeiten von $2,00 \cdot 10^4 \text{ S/m}$ und $4,00 \cdot 10^4 \text{ S/m}$ für Silica bzw. Flammruß. Die Ergebnisse zeigen, dass bei dieser Entladung eine merkliche Differenz in den spezifischen Leitfähigkeiten der Aktivmaterialien eintritt. Dies ist im Einklang mit den Masseausnutzungen der Elektroden. Im Mittel betragen diese jeweils 55 % (SiO₂) und 68 % (C). Den Untersuchungen von Metzendorf zufolge würden die Zellen mit Flammruß damit so tief entladen, dass die elektrische Leitfähigkeit des Bleiskeletts selber signifikant abnimmt. So ist es denkbar, dass die Zugabe des Flammrußes dieser Absenkung entgegenwirkt, indem zusätzliche leitfähige Pfade im Aktivmaterial gebildet werden. Dies würde auch erklären, wieso die spezifische Leitfähigkeit der Zellen mit Flammruß trotz höherer Masseausnutzung über der der Stöber-Zellen liegt. Diese Ergebnisse würden damit zu der bisher noch nicht nachweisbaren Theorie passen, dass Kohlenstoffe die spezifische Leitfähigkeit des Aktivmaterials im entladenen Zustand erhöhen.^[14,15,130,131]

5.5.3 Tiefentladung

Um die Masseausnutzung des Aktivmaterials noch weiter zu erhöhen und zu untersuchen, ob der Effekt des Flammruß-Zusatzes dadurch noch intensiviert wird, wurden die Zellen einer sehr langsamen Entladung von $\approx 50 \text{ h}$ Dauer unterzogen. Das Ziel dieser Entladung war es, an die Grenzen der negativen Elektroden zu gehen und durch maximale Verringerung ihrer elektrischen Leitfähigkeit den größtmöglichen Effekt des Additivs zu erzielen. Um das Korrosionsrisiko der Messspitzen dabei zu minimieren, wurde die Messprozedur abgeändert und der Messstrom zur Widerstandsmessung alle 5 s für jeweils 5 s abgeschaltet. Trotz dieser Vorkehrung sind während des Tests ein Teil der Zellen durch Kontaktprobleme an den Vierpunkt-Messspitzen ausgefallen.

Tabelle 5.6: Übersicht über die elektrischen Widerstände und spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten nach C₅₀-Tiefentladung.

Zelle	Additiv	$R_{0\% \text{ SoC}} / \text{m}\Omega$	$\sigma_{0\% \text{ SoC}} / \text{S/m}$
1	SiO ₂	501	183
2		274	334
4		28,5	3260
7	C	115	798
8		9,5	9943

Auch wenn diese Entladung mit 50 h Dauer einen Sonderfall darstellt, verdeutlicht der Ausfall die eingeschränkte Anwendbarkeit der Messmethodik bei langen Entladungen. Die elektrischen Widerstände und spezifischen Leitfähigkeiten der fünf Zellen im entladenen Zustand nach der C_{50} -Entladung sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.²⁴ Im Vergleich zu den Ergebnissen der vorherigen C_{10} -Entladung kann insgesamt eine deutliche Zunahme des elektrischen Widerstands im entladenen Zustand beobachtet werden. Diese ist mit einem mittleren Widerstand von 268 m Ω besonders für die Zellen mit Stöber-Silica ausgeprägt. Der mittlere Widerstand der Zellen mit Flammruß steigt auf 62 m Ω und ist damit signifikant geringer als der der Stöber-Zellen. Dies deutet erneut darauf hin, dass die elektrische Leitfähigkeit des Additivs einen Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit des Aktivmaterials und damit auf die Entladeeigenschaften der Elektrode hat. Dabei ist die Masseausnutzung der Zellen nicht gestiegen, sondern insgesamt verringert: Betrugen diese bei der C_{10} -Entladung noch 55 % (SiO_2) und 68 % (C), sinken sie bei der Tiefentladung im Mittel auf 54 % (SiO_2) und 57 % (C). Die zuvor geäußerte Vermutung, dass sich der Einfluss des Flammrußes erst bei Masseausnutzungen jenseits der 60 % zeigt, kann durch diese Ergebnisse also nicht bestätigt werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse keinen so eindeutigen Trend mehr, wie noch die der C_{10} -Entladung. Zwar weichen Widerstand und spezifische Leitfähigkeit der beiden Mischungen im Mittel signifikant voneinander ab, allerdings weisen Zellen 4 und 8 mit 28,5 m Ω bzw. 9,5 m Ω deutlich niedrigere Widerstände auf, als die anderen Zellen. Deren Widerstandsentwicklung wird dadurch teilweise ausgeglichen. Anders als bei der C_{10} -Entladung ist die Statistik damit nicht ausreichend, um bei dieser Tiefentladung einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials und dem zugesetzten Additiv herzustellen. Die uneindeutige Ergebnislage könnte zusätzlich dadurch bedingt worden sein, dass die Masseausnutzungen trotz der längeren Entladung im Vergleich zur C_{10} -Entladung verringert sind, was den Effekt des Flammrußes reduziert haben könnte.

Ähnlich wie die Messreihe zu den Stöber-Partikeln in Kapitel 4 stellen die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen mit Stöber-Partikeln bzw. Flammruß erstmalige systematische Studien zum Einfluss von Additiven auf die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials dar. Ihre Aufklärung könnte einen signifikanten Beitrag zu neuartigen Entwicklungen im Additiv-Bereich darstellen. Als Anregung für nachfolgende, hier ansetzende Arbeiten könnte der Additiv-Anteil im Aktivmaterial schrittweise erhöht werden um zu untersuchen, ob für das Auftreten eines Effekts eine kritische Konzentration überschritten werden muss bzw. ob ein Effekt durch eine Konzentrationserhöhung potenziert werden kann. Ferner könnte die erneute Durchführung der Tiefentladung mit einer größeren Anzahl von Testzellen statistisch besser abgesicherte Aussagen über die Wirkung von elektrisch leitfähigen und isolierenden Additiven ermöglichen. Durch mehrfache, aufeinanderfolgende Tiefentladungen könnte zudem abgebildet werden, wie solche

²⁴ Die Leitfähigkeiten wurden dabei gemäß der in Abschnitt 5.4.3 diskutierten Simulation über den kompletten Bereich von 0 – 800 m Ω über folgenden exponentiellen Fit berechnet

$$\log \sigma = 75,87529 \cdot \exp\left(\frac{-\log R}{73,48567}\right) - 70,87492 \quad (5.27)$$

Additive die Langzeitstabilität von negativen Elektroden bei intensiver Nutzung beeinflussen (z. B. in Batterien für Gabelstapler).

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung einer neuartigen Messmethodik vorgestellt, mit der im laufenden Betrieb einer Elektrode Informationen über die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials gewonnen werden können. Dazu wurde ein Elektrodenausschnitt in der ungefähren Größe eines Gitterfeldes nachgebildet und mit vier Messspitzen kombiniert, um über eine Vierpunktmessung den elektrischen Widerstand zu messen. Diese Anordnung erlaubt, eine *in situ*- und sogar *operando*-Messung des elektrischen Widerstands bei zeitgleicher Formation oder Zyklisierung der Elektrode vorzunehmen. Dadurch können Vorgänge im Aktivmaterial anhand der Widerstandsentwicklung verfolgt werden.

Im Rahmen der umfassenden Evaluierung und Validierung dieser neuen Methodik wurden zunächst Einflüsse auf den Widerstandsverlauf charakterisiert, die vor allem als Ladezustand der Elektrode und Entladerate formuliert werden können. Zudem wurde gezeigt, dass die Modell-elektrode eine hohe Zyklenstabilität aufweist, was ebenfalls die Messspitzen im Aktivmaterial einschließt, die auch nach vierzig C_5 -Zyklen keinerlei Korrosion zeigten. Diese Stabilität ist jedoch abhängig von der Entladerate, da bei langsamen Entladeraten und damit tendenziell tiefen Entladungen (größer als 10 h) das Aktivmaterial schlechter leitfähig wird und damit das Risiko der Messspitzen-Korrosion ansteigt. Die Methodik eignet sich damit vor allem für Entladungen von bis zu zehn Stunden. Auch weitere Einflüsse wie die Elektrolytdichte und das Aufheizen des Aktivmaterials während der Zyklisierung wurden untersucht und konnten für diese Arbeit als nicht signifikant ausgeschlossen werden. Zudem wurde der Aspekt der Kontaktierung der Elektrode während der Formation untersucht. Hier wurde gezeigt, dass ein Kurzschluss aller verfügbaren Kontakte zu einer verbesserten Formation mit nachhaltig höheren Entladekapazitäten in den nachfolgenden Zyklen führt.

Während dieser Messungen wurden auch öfter SoC-abhängige Widerstandsverläufe beobachtet, die vom erwarteten Verlauf abwichen. Diese Abweichungen äußerten sich in einem Absinken des elektrischen Widerstands kurz vor Entladeschluss, sowie in einem vertikalen Sprung des Widerstands bei Änderung des Batteriestroms, z. B. beim Übergang in die Ladung. Im Gegensatz zum absinkenden Widerstand konnten die Sprünge bei jeder Messung beobachtet werden. Zur Ursachenklärung wurden neben Wechselwirkungen der im Aktivmaterial fließenden Ströme auch Verlustströme sowie die Möglichkeit der Säureschichtung untersucht. Die vertikalen Sprünge konnten dadurch auf Ohm'sche Effekte infolge der Überlagerung von Mess- und Batteriestrom zurückgeführt werden, die einen systematischen Fehler der Messung darstellen. Dieser Fehler konnte berücksichtigt werden, indem der Widerstand des Aktivmaterials im stromlosen Zustand ohne Überlagerung abgelesen wurde. Das Absinken des Widerstands am Ende der Entladung konnte durch die Lösungsansätze und die äußeren Parameter nicht erklärt werden. Dieses trat bei allen in dieser Arbeit diskutierten Widerstandsverläufen jedoch nur wenig intensiv auf und hat daher eine vernachlässigbare Relevanz; Zellen mit auffälligen Verläufen wurden nicht verwendet. Eine signifikante Beeinflussung des für Vergleiche herangezogenen Widerstandswerts bei 0 % SoC

wurde daher ausgeschlossen. Für eine Optimierung der Messmethodik in Folgearbeiten wären weitere Untersuchungen dieses Phänomens jedoch sinnvoll.

Einen wichtigen Bestandteil der Evaluierung stellte die Bestimmung der Korrekturfaktoren des Messaufbaus dar, mit Hilfe der die spezifische Leitfähigkeit von Bulk-Blei reproduziert werden konnte. Dafür wurde der Korrekturfaktor zunächst experimentell durch Messungen an unporösen Bleifolien angenähert. Dieser Ansatz wurde durch an der RWTH Aachen erfolgte Simulationen des Messaufbaus erweitert, sodass ein direkter Zusammenhang zwischen dem gemessenen Widerstand und der spezifischen Leitfähigkeit der untersuchten Probe hergestellt werden konnte. In der Folge war neben dem qualitativen Vergleich von Widerstandsverläufen auch der quantitative Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit möglich. Die Messergebnisse konnten folglich zusätzlich mit Literaturdaten verglichen werden. Damit wurde z. B. auch ein Erklärungsansatz dafür geliefert, wieso die spezifische Leitfähigkeit des geladenen Aktivmaterials um eine Größenordnung von der von Bulk-Blei abweicht. Diese Arbeiten wurden gemeinsam im *Journal of the Electrochemical Society* veröffentlicht.^[190]

Nach der umfangreichen Evaluierung der Vierpunkt-Messmethodik wurde sie abschließend dazu verwendet, um in einem ersten Ansatz den Einfluss von Additiven auf die spezifische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials zu untersuchen. Dazu wurden jeweils vier Modellelektroden mit 1 Gew.% Stöber-Silica bzw. 1 Gew.% Flammruß untersucht. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die spezifische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials bei geringen Entladetiefen von fünf Stunden nicht vom Additiv oder dessen elektrischer Leitfähigkeit abhängt. Auch die elektrisch isolierenden Stöber-Silica führten hier zu keiner signifikanten Veränderung der Leitfähigkeit oder Entladekapazität. Eine anschließende Erhöhung der Entladetiefe in C_{10} -Entladungen zeigte erstmalig signifikante Unterschiede in den spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Mischungen. Der Zusatz von Flammruß bewirkte dabei eine Erhöhung der Leitfähigkeit im entladenen Zustand, was mit einer erhöhten Masseausnutzung korreliert wurde. Dieser Befund deckte sich dabei mit den Theorien, dass Kohlenstoffe die Leitfähigkeit des Aktivmaterials im entladenen Zustand erhöhen.

Bei einer weiteren Erhöhung der Entladetiefe in einer C_{50} -Entladung konnte dieser Trend jedoch nicht reproduziert werden. Dies lag zum einen an der reduzierten Masseausnutzung, die trotz der längeren Entladung geringer war als bei der C_{10} -Entladung, aber auch am reduzierten Stichprobenumfang durch Kontaktprobleme. Eine Wiederholung der Messreihe war aus Zeitgründen nicht mehr möglich, sei aber als Anregung für Folgearbeiten genannt. Dabei sollte die Anzahl an Testzellen erhöht werden, um relevante Aussagen über den Einfluss der beiden Additive bzw. der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials bei Tiefentladungen zu erhalten. Eine zusätzliche Anpassung der Messprozedur sowie eine Optimierung der Robustheit dieser Methode bei langsamen Entladungen könnten ebenfalls zielführend sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Doktorarbeit war es, den Wirkmechanismus der elektrischen Leitfähigkeit im negativen Aktivmaterial von Blei-Säure-Batterien zu untersuchen und aufzuklären. Diesem wird in der wissenschaftlichen Literatur z. B. im Zusammenhang mit dem Effekt von Kohlenstoff-Additiven oft eine hohe Relevanz beigemessen, er konnte jedoch bisher nicht systematisch aufgearbeitet und bewiesen werden. Durch die umfassende Untersuchung dieses Wirkmechanismus sollte ein Beitrag zur Verbesserung der Eigenschaften von modernen Blei-Säure-Batterien geleistet werden, auch durch neue Erkenntnisse zur Funktionsweise von Additiven und möglichen Ansätzen für neuartige, maßgeschneiderte Zusatzstoffe. Im Fokus der Aufklärung stand dabei sowohl die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials selber, als auch die von Additiven, die vermehrt in modernen Blei-Säure-Batterien eingesetzt werden. So ergaben sich zwei individuelle Fragestellungen, die in dieser Doktorarbeit in jeweils eigenen Kapiteln behandelt wurden. Die wesentlichen Erkenntnisse aus beiden Abschnitten werden im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst.

Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs (Kapitel 4)

Im ersten Teil der Doktorarbeit wurde der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit von Additiven und den elektrochemischen Eigenschaften von negativen Elektroden untersucht. Dieser Ansatz orientierte sich dabei an den positiven Effekten von Kohlenstoff-Additiven, die seit Jahrzehnten in kommerziellen Blei-Säure-Batterien eingesetzt werden und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Elektroden in zahlreichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen dokumentiert wurde. Die Messreihe knüpfte dazu an eine vorherige Studie von Settelein et al. am Fraunhofer ISC an.^[132] In dieser Studie konnte ein klarer Zusammenhang zwischen der externen Oberfläche von sphärischen, isolierten Kohlenstoff-Partikeln und verschiedenen elektrochemischen Parametern von negativen Elektroden gefunden werden. Allgemein wurde gezeigt, dass die elektrochemische Aktivität dieser Elektroden mit steigender externen Oberfläche der Kohlenstoff-Partikel zunimmt. Diese Studie wurde mithilfe von sphärischen und ebenfalls isolierten Stöber-Silica-Partikeln reproduziert, die in Partikelgröße und -morphologie mit den Kohlenstoff-Partikeln übereinstimmten. Als entscheidendes Merkmal wiesen diese jedoch keine elektrische Leitfähigkeit auf. Diese Partikel wurden mit fünf verschiedenen Partikeldurchmessern und damit fünf unterschiedlich großen externen Oberflächen synthetisiert und zu jeweils 1 Gew.% in das negative Aktivmaterial eingebracht. In anschließenden elektrischen Tests wurden dann verschiedene elektrochemische Parameter wie die Entladekapazität, Doppelschichtkapazität, Wasserstoffentwicklung oder dynamische Stromaufnahme untersucht. Zunächst wurde festgestellt, dass die Silica-Partikel im Allgemeinen eine Verminderung der Entladekapazität bewirkten. Es wurde vermutet, dass dies im Zusammenhang mit einer Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials steht. Dieser Zusammenhang bleibt jedoch trotz erster Ergebnisse zum Additiv-Einfluss auf die Leitfähigkeit des Aktivmaterials in Abschnitt 5.5 unklar.

Darüber hinaus zeigten die Elektroden mit Stöber-Silica keine Zunahme der elektrochemischen Aktivität bei Erhöhung der externen Oberfläche. Daraus wurde geschlossen, dass neben der

externen Oberfläche auch die elektrische Leitfähigkeit der (Kohlenstoff-)Additive eine zentrale Rolle bei der Beeinflussung der elektrochemischen Eigenschaften negativer Elektroden einnimmt. Diese Messreihe stellte damit einen einfachen jedoch auch klaren Beweis für die lange bestehende Vermutung dar, dass die positiven Effekte von Kohlenstoff-Additiven auch auf ihre elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen sind. Ausgewählte Ergebnisse dieser Messreihe wurden deshalb auf verschiedenen Konferenzen in Form von Posterbeiträgen (Electrochemistry 2018, AABC Europe 2019, ATC 2019) und einem Vortrag (ELBC 2018) vorgestellt sowie in Form einer wissenschaftlichen Veröffentlichung im *Journal of Energy Storage*^[168] publiziert.

Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials (Kapitel 5)

Neben dem Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Additivs in Kapitel 4 wurde vor allem die elektrische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials in den Fokus dieser Doktorarbeit gestellt. Um untersuchen zu können, wie sich diese im Betrieb verändert und welche Folgen das für die Eigenschaften der Elektrode hat, war es zunächst nötig eine neuartige Messmethodik zu etablieren, deren Entwicklung und Evaluierung in Kapitel 5 thematisiert wurde. Die Messmethodik implementierte eine Vierpunktmessung in eine Miniaturelektrode und erlaubte die *in situ*- und zugleich *operando*-Messung des elektrischen Widerstands des negativen Aktivmaterials. Vor allem die *operando*-Messung stellte dabei eine deutliche Verbesserung gegenüber den aus der wissenschaftlichen Literatur bekannten Messmethoden dar. Neben dem Einsatz in Blei-Säure-Batterien könnte die Methodik durch geeignete Anpassung der Modellelektrode auch in anderen Batterietechnologien zum Einsatz kommen, z. B. durch Austausch des Messspitzen-Materials. Mit diesem Messaufbau konnten grundlegende Erkenntnisse über die Entwicklung des Aktivmaterialwiderstands während der Zyklisierung gewonnen werden und die Einflüsse von Entladerate, Ladezustand und Zyklisierungsdauer aufgezeigt werden. Um die Plausibilität und korrekte Funktionsweise dieser Methodik zu gewährleisten, wurde eine umfassende Evaluierung durchgeführt. Diese deckte neben der Stabilität des Aktivmaterials und der Messspitzen ebenfalls den Einfluss des Messstroms auf die Temperatur des Aktivmaterials sowie den Einfluss der Elektrolytdichte auf den gemessenen Widerstand ab. Zudem wurde untersucht, wie sich die elektrische Kontaktierung während der Formation auf die Eigenschaften der Elektrode auswirken. Den letzten Bestandteil der Evaluierung bildete die Bestimmung der Korrekturfaktoren des Messaufbaus, welche durch einen experimentellen Ansatz sowie Simulationen von Dr. Moritz Huck vom ISEA der RWTH Aachen erfolgte. Dies ermöglichte neben der Messung des elektrischen Widerstands ebenfalls die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials. In der Folge konnten die spezifischen Leitfähigkeiten auch quantitativ verglichen werden.

Die Erkenntnisse wurden schließlich genutzt, um die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials während seines Betriebs zu untersuchen. Ausgewählte Ergebnisse wurden im *Journal of the Electrochemical Society* veröffentlicht.^[190]

Abschließend wurde die neue Messmethodik dazu verwendet, um in einem ersten Ansatz zu untersuchen, inwiefern Additive die spezifische Leitfähigkeit des negativen Aktivmaterials beeinflussen und welche Auswirkungen dies auf die Entlade-Eigenschaften der Elektroden hat. Analog zu Kapitel 4 wurden dazu Stöber-Silica und Flammruß als Additive unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit ausgewählt. Mit ihnen wurden je zwei unterschiedliche Mischungen

mit 1 Gew.% Additiv-Anteil hergestellt und negative Modellelektroden präpariert, die in 2 V-Labortestzellen untersucht wurden. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass sich die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Mischungen bei geringen Entladetiefen im Mittel nicht unterschieden. Erst bei langsameren Entladungen ab zehn Stunden Dauer und damit erhöhten Masseausnutzungen traten signifikante Unterschiede in den Aktivmaterialwiderständen auf. Hier zeigte sich erstmalig, dass Flammruß die spezifische Leitfähigkeit des Aktivmaterials im entladenen Zustand erhöht und eine höhere Masseausnutzung ermöglicht. Dieser Aspekt könnte mithilfe von auf diese Doktorarbeit aufbauenden Messreihen unterschiedlicher Additivkonzentrationen weiter untersucht und so ermittelt werden, wie sich Masseausnutzung und spezifische Leitfähigkeit verändern.

Insgesamt wurden im Verlauf dieser Doktorarbeit grundlegende Erkenntnisse über den Wirkmechanismus der elektrischen Leitfähigkeit im negativen Aktivmaterial von Blei-Säure-Batterien gewonnen und damit wichtige Beiträge zum Ausbau des Verständnisses elementarer Prozesse innerhalb der Batterie geleistet. So wurde zum einen erstmalig experimentell bewiesen, dass die positive Wirkung von Kohlenstoff-Additiven in negativen Elektroden auch auf ihrer elektrischen Leitfähigkeit beruht. Darüber hinaus wurde eine neue Messmethodik entwickelt und evaluiert, die die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials im laufenden Betrieb ermöglicht und so dazu genutzt werden kann, grundlegende Abläufe innerhalb des Aktivmaterials zu untersuchen und weitere Wechselwirkungen zwischen elektrochemischen Eigenschaften und elektrischen Parametern aufzuklären. Die Methodik eröffnet vor allem die Möglichkeit, das Verständnis der Wirkweise von Additiven grundlegend auszubauen, indem die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials eingehend untersucht wird. In Kombination mit dem Beweis der Relevanz der elektrischen Leitfähigkeit rückt die Entwicklung maßgeschneiderter Additive damit in greifbare Nähe. Durch diese neuen Entwicklungs- und Forschungsansätze kann die zielgerichtete Verbesserung der Blei-Säure-Batterie vorangetrieben und diese so für zukünftige Anforderungen und Anwendungen vorbereitet werden.

Summary

The aim of this dissertation was to investigate and elucidate the effect mechanism of the electrical conductivity in the negative active material of lead-acid batteries. In scientific literature, the electrical conductivity is often attributed a key role, e. g. for the „carbon effect“, but it could not be systematically investigated or proven yet. Through a comprehensive examination, this dissertation aimed at contributing to the ongoing enhancement of modern lead-acid batteries, including new findings on the function of additives as well as potential and novel approaches on tailored additives. The dissertation therefore focused on the electrical conductivity of the negative active material itself, as well as of additives being used in modern lead-acid batteries. This approach resulted in two individual questions of which the main findings will be shortly summarized in the following.

Influence of the electrical conductivity of the additive (chapter 4)

As a first step, the correlation between the electrical conductivity of additives and the electrochemical properties of negative electrodes was studied. This approach was based on the well-known positive effects of carbon additives that are used in commercially available lead-acid batteries and were discussed in numerous scientific publications. The approach addressed recent results on carbon additives by Settelein et al. at Fraunhofer ISC, who found an explicit correlation between the external surface area of spherical, isolated carbon particles and various electrochemical parameters of negative electrodes in laboratory lead-acid batteries.^[132] Their study demonstrated a significant increase of the electrochemical activity if the external surface area of the carbon particles increased. Therefore, this study was reproduced using spherical and isolated Stöber silica particles of matching particle diameters and external surface areas but, however, without any electrical conductivity. These particles were synthesized with five different particle diameters and therefore five different external surface areas in order to be incorporated into the negative active material with a concentration of 1 wt.%. In subsequent electrical tests, electrochemical parameters such as the discharge capacity, the double-layer capacitance, the hydrogen evolution activity as well as the dynamic charge acceptance were investigated. In contrast to the carbon additives, no enhancement of the electrochemical activity could be found if the external surface area was increased. This led to the conclusion that the electrical conductivity of the carbon additive, besides their external surface area, is of major importance for the electrochemical properties of negative electrodes. In total, this study represented a simple but yet clear proof for the long existing theory that the *carbon effect* is at least partially related to its electrical conductivity. Therefore, selected results were presented as poster contributions (Electrochemistry 2018, AABC Europe 2019, ATC 2019) and an oral presentation (ELBC 2018) as well as in a scientific publication in the *Journal of Energy Storage*.^[168]

Influence of the electrical conductivity of the active material (Chapter 5)

Besides the influence of the electrical conductivity of additives, this dissertation focused particularly on the electrical conductivity of the negative active material. To study its evolution

during battery operation and the related causes for the electrode properties, it was necessary to establish a novel measurement technique and to perform an extensive evaluation. The method was based on the implementation of the four-point probe technique into a model electrode and allowed the electrical resistance of the active material to be measured both *in situ* and *operando*, which comprised a significant improvement compared to already existing measurement techniques. Using this setup, elementary knowledge on the evolution of the active material resistance during cyclisation could be obtained and influences of discharge rate, state-of-charge as well as cyclisation duration could be elucidated.

To demonstrate the correct function and plausibility of the measurement setup, an extensive evaluation was performed, including the stability of the active material and measurement probes, the influence of the measurement current onto the active material temperature as well as the influence of the electrolyte density on the measured resistance. In addition, the electrical contacting during cell formation was investigated to generate a suitable formation procedure. Finally, the correction factor of the measurement setup was determined in a combined experimental and simulative approach supported by Dr. Moritz Huck of ISEA at the RWTH Aachen. It allowed the investigation of the electrical conductivity as a quantitative measure besides the electrical resistance and was used to study the evolution of the electrical conductivity during battery operation. Selected results were published in the *Journal of the Electrochemical Society*.^[190]

As an initial approach, the novel measurement setup was then used to investigate the influence of additives on the electrical conductivity of the negative active material and its effects on the electrode properties. Therefore, based on the approach in chapter 4, Stöber silica and commercially available lamp black were chosen as additives with different electrical conductivities. They were incorporated into the negative active material with a concentration of 1 wt.% and examined using 2 V laboratory test cells. Results clearly demonstrated that the electrical conductivity of the active material remained unaffected in the case of low discharge depths (5 h discharge duration), regardless of the additive. In the case of higher discharge depths in C_{10} discharges in combination with therefore higher mass utilizations, significant differences in the active material resistances could be observed. Here, the addition of lamp black caused a significant increase in the specific conductivity in the discharged state as well as of the electrode mass utilization. As a continuation of this dissertation, this aspect could be further investigated with measurement series of varying additive concentrations. Thereby, the alteration of mass utilization and specific conductivity could be determined.

In total, this dissertation generated fundamental knowledge on the effect mechanism of the electrical conductivity in the negative active material of lead-acid batteries. Thereby, it significantly contributes to the ongoing process of understanding basic processes within the battery and how battery performance can be enhanced. The studies delivered the first experimental proof that the electrical conductivity of carbon additives is necessary for their performance-enhancing effect. In addition, a novel measurement method was developed and evaluated that allows the electrical resistance and the electrical conductivity of the negative active material to be determined during operation, thus helping to investigate elementary processes within the active material and to elucidate additional correlations between electrochemical properties and electrical parameters.

This way, subsequent contributions to the fundamental comprehension and the improvement of lead-acid batteries could be generated, also to adapt the lead-acid battery to future demands and applications.

Abkürzungsverzeichnis

Akronyme

BET	Brunauer, Emmett, Teller, Entwickler der nach ihnen benannten Auswertungsmethode für N ₂ -Sorption
CBI	<i>Consortium for Battery Innovation</i>
DCA	Dynamische Stromaufnahme, engl. <i>dynamic charge acceptance</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
HER	Wasserstoffentwicklung, engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>
IHP	Innere Helmholtz-Ebene, engl. <i>inner Helmholtz plane</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LB	Flammruß, engl. <i>lamp black</i>
NAM	Negatives Aktivmaterial
OCV	Gleichgewichtsspannung, engl. <i>open circuit voltage</i>
OHP	Äußere Helmholtz-Ebene, engl. <i>outer Helmholtz plane</i>
PAM	Positives Aktivmaterial
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SLI	Starterbatterie, engl. <i>starting, lightning, ignition</i>
SoC	Ladezustand, engl. <i>state of charge</i>
TEOS	Tetraethylorthosilicat
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode, engl. <i>reversible hydrogen electrode</i>
1BS	Monobasisches Bleisulfat, PbO · PbSO ₄
3BS	Tribasisches Bleisulfat, 3PbO · PbSO ₄ · H ₂ O
4BS	Tetrabasisches Bleisulfat, 4PbO · PbSO ₄

Physikalische Größen

a_i	Aktivität der Komponente i
c_i	Konzentration der Komponente i
C_i	Ladungsmenge aus i -stündiger Entladung
C_{DL}	Differentielle Doppelschichtkapazität
F_i, K	Korrekturfaktor für Vierpunktmessungen
I	Elektrischer Strom
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
Q	Ladungsmenge
R	Elektrischer Widerstand
S_{BET}	Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
S_{ext}	Spezifische externe Oberfläche
S_{ox}	oxidierte Spezies einer Redox-Reaktion
S_{red}	reduzierte Spezies einer Redox-Reaktion
T	(Absolute) Temperatur
U	Elektrische Spannung
z	Anzahl an Ladungsträgern
α	Durchtrittsfaktor
α_T	Linearer Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstands
η	Überspannung
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_i	Chemisches Potential der Komponente i
μ_i^*	Elektrochemisches Potential der Komponente i
ν	Potentialvorschubgeschwindigkeit
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand
σ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit
ϕ	Elektrisches Potential
ϕ_0	Gleichgewichtspotential
ϕ°	Standard-Elektrodenpotential

Physikalische Konstanten^[25]

R	Universelle Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$
F	Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ C/mol}$
e	Elementarladung, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

Literaturverzeichnis

- [1] C. Pillot, *Battery market trends (2019-2030) for Electronic devices, Automotive and industrial applications*, Hrsg. International Lead Association, Consortium for Battery Innovation, 17th European Lead Battery Conference, 2020.
- [2] E.E. Ferg, F. Schuldt und J. Schmidt, *Journal of Power Sources*, 2019, **423**, 380–403, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.063.
- [3] M. Alam, K. Kumar und V. Dutta, *International Transactions on Electrical Energy Systems*, 2021, **31**, DOI: 10.1002/2050-7038.12707.
- [4] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt und R. Villafáfila-Robles, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 2154–2171, DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.029.
- [5] R. Dufo-López, T. Cortés-Arcos, J. S. Artal-Sevil und J. L. Bernal-Agustín, *Applied Sciences*, 2021, **11**, 1099, DOI: 10.3390/app11031099.
- [6] A. A. Fedotov, O. S. Popel, S. V. Kiseleva und A. B. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, **1787**, 012065, DOI: 10.1088/1742-6596/1787/1/012065.
- [7] P. T. Moseley und D. A. Rand, *ECS Transactions*, 2012, **41**, 3–16, DOI: 10.1149/1.3691907.
- [8] P. P. Lopes und V. R. Stamenkovic, *Science*, 2020, **369**, 923–924, DOI: 10.1126/science.abd3352.
- [9] H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal und D. U. Sauer, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 2013, **227**, 761–776, DOI: 10.1177/0954407013485567.
- [10] J. Garche, D. A. J. Rand, E. Karden und P. T. Moseley, *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier Ltd, 2017.
- [11] H. Budde-Meiwes, D. Schulte, J. Kowal, D. U. Sauer, R. Hecke und E. Karden, *Journal of Power Sources*, 2012, **207**, 30–36, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.045.
- [12] M. J. Smith, D. T. Gladwin und D. A. Stone, IECON 2016 - 42nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, 2016, S. 2046–2051, DOI: 10.1109/IECON.2016.7793307.
- [13] J. Yang, C. Hu, H. Wang, K. Yang, J. B. Liu und H. Yan, *International Journal of Energy Research*, 2017, **41**, 336–352, DOI: 10.1002/er.3613.
- [14] J. Lach, K. Wróbel, J. Wróbel, P. Podsadni und A. Czerwiński, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, **23**, 693–705, DOI: 10.1007/s10008-018-04174-5.
- [15] P. T. Moseley, D. A. J. Rand, A. Davidson und B. Monahov, *Journal of Energy Storage*, 2018, **19**, 272–290, DOI: 10.1016/j.est.2018.08.003.
- [16] P.T. Moseley, R.F. Nelson und A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**, 3–10, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.031.

- [17] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov und G. Petkova, *Journal of Power Sources*, 2009, **191**, 58–75, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.056.
- [18] P. T. Moseley, D. A.J. Rand und K. Peters, *Journal of Power Sources*, 2015, **295**, 268–274, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.009.
- [19] B. Monahov, *ECS Transactions*, 2012, **41**, 45–69, DOI: 10.1149/1.3691910.
- [20] K. S. Gandhi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, **164**, E3092–E3101, DOI: 10.1149/2.0101711jes.
- [21] B. Bozkaya, J. Settelein und G. Sextl, Chemistry and Materials for Lead-Based Batteries Symposium 2018, Held at AABC Europe 2018, 2018, S. 104–114.
- [22] Jochen Settelein, Dissertation, Universität Würzburg, 2020, DOI: 10.25972/OPUS-21098.
- [23] M. Elstner, *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2017, 385 S., DOI: 10.1007/978-3-662-55364-0.
- [24] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4. Auflage, 2005, 662 S.
- [25] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg und G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, 14 Jul. 2008, DOI: 10.1515/9783110206845.
- [26] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner und G. Rayner-Canham, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, 3., vollständig überarbeitete Auflage, 2016, 965 S., DOI: 10.1007/978-3-662-45067-3.
- [27] W. Bechmann und I. Bald, *Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*, Springer Spektrum, Berlin, 7. Auflage, 2020, 508 S., DOI: 10.1007/978-3-662-62034-2.
- [28] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 5., vollst. überarb. und aktualis. Aufl., 2. Nachdr, 2010, 1072 S.
- [29] K. O. Bockris, A. K. N. Reddy und M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrode Processes*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2. Aufl., 2002, DOI: 10.1007/b113922.
- [30] C. M. A. Brett und A. M. O. Brett, *Electrochemistry, Principles, methods, and applications*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1. Aufl., 2005, 427 S.
- [31] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie*, 1879, **243**, 337–382, DOI: 10.1002/ANDP.18792430702.
- [32] M. Gouy, *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 1910, **9**, 457–468, DOI: 10.1051/JPHYSTAP:019100090045700.
- [33] D. L. Chapman, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, **25**, 475–481, DOI: 10.1080/14786440408634187.
- [34] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, NJ, 2. ed., 2001, 833 S.
- [35] D. C. Grahame, *Chemical reviews*, 1947, **41**, 441–501, DOI: 10.1021/cr60130a002.

- [36] J. O. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller und J. A. V. Butler, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1963, **274**, 55–79, DOI: 10.1098/rspa.1963.0114.
- [37] M. A. Brown, Z. Abbas, A. Kleibert, R. G. Green, A. Goel, S. May und T. M. Squires, *Phys. Rev. X*, 2016, **6**, 011007, DOI: 10.1103/PhysRevX.6.011007.
- [38] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig und Wiesbaden, 1996, 214 S.
- [39] A. J. Bard, G. Inzelt und F. Scholz, *Electrochemical dictionary*, Springer, Berlin, 2008, 723 S., DOI: 10.1007/978-3-540-74598-3.
- [40] P. W. Atkins, J. de Paula und M. Bär, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verl., Weinheim, 5. Aufl., 2013, 1036 S., DOI: 10.1002/3527682899.
- [41] C. Lefrou, P. Fabry und J. Poignet, *Electrochemistry, The basics, with examples*, Springer, Berlin, 2012, 352 S., DOI: 10.1007/978-3-642-30250-3.
- [42] W. Vielstich und W. Schmickler, in *Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme*, Steinkopff, Heidelberg, 1976, S. 58–70, DOI: 10.1007/978-3-642-95956-1_7.
- [43] *Bleiakkumulatoren*, Hrsg. D. Berndt, VDI-Verl., Düsseldorf, 11., neubearb. und erw. Aufl., 1986, 346 S.
- [44] D. Pavlov, *Lead-acid batteries, Science and technology*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [45] R. G. Compton und C. E. Banks, *Understanding voltammetry*, IMPERIAL COLLEGE PRESS, London, 2. ed., 2011, 429 S., DOI: 10.1142/p726.
- [46] G. A. Mabbott, *Journal of Chemical Education*, 1983, **60**, 697, DOI: 10.1021/ed060p697.
- [47] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education*, 2018, **95**, 197–206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [48] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1984, **23**, 831–847, DOI: 10.1002/anie.198408313.
- [49] H. Matsuda und Y. Ayabe, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1955, **59**, 494–503, DOI: 10.1002/bbpc.19550590605.
- [50] H. Djelad, A. Benyoucef, E. Morallón und F. Montilla, *Materials*, 2020, **13**, DOI: 10.3390/ma13051200.
- [51] A. Allagui, T. J. Freeborn, A. S. Elwakil und B. J. Maundy, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 38568, DOI: 10.1038/srep38568.
- [52] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie, Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 1. Auflage, 2020, 312 S., DOI: 10.1007/978-3-658-32421-6.
- [53] D.A.J. Rand und P.T. Moseley, in *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Hrsg. J. Garche, E. Karden, P. T. Moseley und D. A.J. Rand, Elsevier, Amsterdam, 2017, S. 97–132, DOI: 10.1016/B978-0-444-63700-0.00003-9.

- [54] H. Bode, *Lead-acid batteries*, Wiley, New York, 1977, 387 S.
- [55] D. Pavlov, A. Kirchev, M. Stoycheva und B. Monahov, *Journal of Power Sources*, 2004, **137**, 288–308, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.006.
- [56] A. Delaille, M. Perrin, F. Huet und L. Hernout, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 1019–1028, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.015.
- [57] C.P. de Oliveira und M.C. Lopes, *Journal of Power Sources*, 2004, **138**, 294–300, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.009.
- [58] P. E. Pascoe und A. H. Anbuky, *Journal of Power Sources*, 2002, **111**, 304–319, DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00316-6.
- [59] M. Huck, Dissertation, RWTH Aachen University, 2020, DOI: 10.18154/RWTH-2020-08362.
- [60] C. Francia, M. Maja und P. Spinelli, *Journal of Power Sources*, 2001, **95**, 119–124, DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00612-1.
- [61] A. C. Zachlin, *Journal of The Electrochemical Society*, 1951, **98**, 325, DOI: 10.1149/1.2778215.
- [62] M. Bleuca, E. Fatas, P. Ocon, J. Valenciano, F. de la Fuente und F. Trinidad, *Journal of Energy Storage*, 2017, **11**, 55–63, DOI: 10.1016/j.est.2017.01.005.
- [63] G.I. Aidman, *Journal of Power Sources*, 1996, **59**, 25–30, DOI: 10.1016/0378-7753(95)02297-X.
- [64] D. Pavlov und P. Nikolov, *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**, A1215–A1225, DOI: 10.1149/2.035208jes.
- [65] Z. Hao, X. Xu, H. Wang, J. Liu und H. Yan, *Ionics*, 2018, **24**, 951–965, DOI: 10.1007/s11581-018-2450-5.
- [66] R. Marom, B. Ziv, A. Banerjee, B. Cahana, S. Luski, D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 2015, **296**, 78–85, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.007.
- [67] D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 964–976, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.004.
- [68] A. Kirchev und D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, 2006, **162**, 864–869, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.008.
- [69] D.W.H. Lambert, P.H.J. Greenwood und M.C. Reed, *Journal of Power Sources*, 2002, **107**, 173–179, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01072-2.
- [70] S. West und P. T. Krein, INTELEC. Twenty-Second International Telecommunications Energy Conference, 2000, S. 439–446, DOI: 10.1109/INTLEC.2000.884287.
- [71] P.T. Moseley, *Journal of Power Sources*, 2000, **88**, 71–77, DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00511-X.
- [72] J. Kowal, D. Schulte, D. U. Sauer und E. Karden, *Journal of Power Sources*, 2009, **191**, 42–50, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.016.

- [73] P.T. Moseley, B. Bonnet, A. Cooper und M.J. Kellaway, *Journal of Power Sources*, 2007, **174**, 49–53, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.065.
- [74] P. T. Moseley, D. A. J. Rand und B. Monahov, *Journal of Power Sources*, 2012, **219**, 75–79, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.040.
- [75] A. S, M.K. S, K.U.V. Kiran, S. Mayavan, *Journal of Energy Storage*, 2020, **32**, 101763, DOI: 10.1016/j.est.2020.101763.
- [76] J. W. Stevens und G. P. Corey, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996, S. 1485–1488, DOI: 10.1109/PVSC.1996.564417.
- [77] M. Aneke und M. Wang, *Applied Energy*, 2016, **179**, 350–377, DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [78] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li und Y. Ding, *Progress in Natural Science*, 2009, **19**, 291–312, DOI: 10.1016/j.pnsc.2008.07.014.
- [79] G. L. Soloveichik, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2011, **2**, 503–527, DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114116.
- [80] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu und R. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 7239–7302, DOI: 10.1039/C8CS00297E.
- [81] A. D. Ballantyne, J. P. Hallett, D. J. Riley, N. Shah und D. J. Payne, *Royal Society Open Science*, 2018, **5**, 171368, DOI: 10.1098/rsos.171368.
- [82] S. Tan, D. J. Payne, J. P. Hallett und G. H. Kelsall, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, **16**, 83–89, DOI: 10.1016/j.coelec.2019.04.023.
- [83] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources*, 2004, **127**, 33–44, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.052.
- [84] K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi und M. Tsubota, *Journal of Power Sources*, 1996, **59**, 153–157, DOI: 10.1016/0378-7753(95)02317-8.
- [85] R. Wagner, *Journal of Power Sources*, 1995, **53**, 153–162, DOI: 10.1016/0378-7753(94)01983-3.
- [86] K. S. Gandhi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, **167**, 013538, DOI: 10.1149/1945-7111/ab679b.
- [87] H. Hao, *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 2329–2340, DOI: 10.20964/2018.03.70.
- [88] H. Dietz, J. Garche und K. Wiesener, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987, **17**, 473–479, DOI: 10.1007/BF01084120.
- [89] M. Sorge, T. Bean, T. Woodland, J. Canning, I. F. Cheng und D. B. Edwards, *Journal of Power Sources*, 2014, **266**, 496–511, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.021.
- [90] S. D. McAllister, R. Ponraj, I. F. Cheng und D. B. Edwards, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 882–886, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.033.

- [91] N. Sugumaran, P. Everill, S. W. Swogger und D.P. Dubey, *Journal of Power Sources*, 2015, **279**, 281–293, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.117.
- [92] S. Vaculáková, P. Čudek und P. Bača, *ECS Transactions*, 2017, **81**, 169–181, DOI: 10.1149/08101.0169ecst.
- [93] E. Meissner, *Journal of Power Sources*, 1997, **67**, 135–150, DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02506-8.
- [94] Vangapally, N., Gaffoor, S.A., Martha, S.K., *Electrochimica Acta*, 2017, **258**, 1493–1501, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.028.
- [95] Q. Wang, J. Liu, D. Yang, X. Yuan, L. Li, X. Zhu, W. Zhang, Y. Hu, X. Sun, S. Liang, J. Hu, R. V. Kumar und J. Yang, *Journal of Power Sources*, 2015, **285**, 485–492, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.125.
- [96] Y. Guo, W. Yan und J. Hu, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**, A1, DOI: 10.1149/1.2364807.
- [97] G. J. May, A. Davidson und B. Monahov, *Journal of Energy Storage*, 2018, **15**, 145–157, DOI: 10.1016/j.est.2017.11.008.
- [98] D.P. Boden, D.V. Loosemore, M.A. Spence und T.D. Wojcinski, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 4470–4493, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.069.
- [99] S. W. Swogger, P. Everill, D.P. Dubey und N. Sugumaran, *Journal of Power Sources*, 2014, **261**, 55–63, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.049.
- [100] K. Peters, D.A.J. Rand und P.T. Moseley, in *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Hrsg. J. Garche, E. Karden, P. T. Moseley und D. A.J. Rand, Elsevier, Amsterdam, 2017, S. 213–234, DOI: 10.1016/B978-0-444-63700-0.00007-6.
- [101] M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad und N. Muñoz, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 4458–4469, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.131.
- [102] A. Jaiswal und S. C. Chalasani, *Journal of Energy Storage*, 2015, **1**, 15–21, DOI: 10.1016/j.est.2015.05.002.
- [103] Y. Jang, N. J. Dudney, T. N. Tiegs und J. W. Klett, *Journal of Power Sources*, 2006, **161**, 1392–1399, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.124.
- [104] A. Banerjee, B. Ziv, Y. Shilina, E. Levi, S. Luski und D. Aurbach, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 3634–3643, DOI: 10.1021/acsami.6b13377.
- [105] M. Saravanan, M. Ganesan und S. Ambalavanan, *RSC Adv*, 2015, **5**, 26081–26091, DOI: 10.1039/C4RA17052K.
- [106] J. Xiang, P. Ding, H. Zhang, X. Wu, J. Chen und Y. Yang, *Journal of Power Sources*, 2013, **241**, 150–158, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.106.
- [107] P. Tong, R. Zhao, R. Zhang, F. Yi, G. Shi, A. Li und H. Chen, *Journal of Power Sources*, 2015, **286**, 91–102, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.150.
- [108] B. Hong, X. Yu, L. Jiang, H. Xue, F. Liu, J. Li und Y. Liu, *RSC Adv*, 2014, **4**, 33574–33577, DOI: 10.1039/C4RA04245J.

- [109] H. Hu, N. Xie, C. Wang, L. Wang, R. M. Privette, H. Li, M. Pan, F. Wu, X. Yan, B. Jiang, M. H. Wu, K. Vinodgopal und G. Dai, *ACS Omega*, 2018, **3**, 7096–7105, DOI: 10.1021/acsomega.8b00353.
- [110] K. K. Yeung, X. Zhang, S. C. T. Kwok, F. Ciucci und M. M. F. Yuen, *RSC Adv*, 2015, **5**, 71314–71321, DOI: 10.1039/C5RA11114E.
- [111] D. P. Boden, *Journal of Power Sources*, 1998, **73**, 89–92, DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00026-3.
- [112] M. P. J. Brennan und N. A. Hampson, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973, **48**, 465–474, DOI: 10.1016/S0022-0728(73)80378-X.
- [113] V. Iliev und D. Pavlov, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, **15**, 39–52, DOI: 10.1007/BF00617739.
- [114] D. Pavlov, P. Nikolov und T. Rogachev, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 4435–4443, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.060.
- [115] P. Křivík, K. Micka, P. Bača, K. Tonar und P. Tošer, *Journal of Power Sources*, 2012, **209**, 15–19, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.058.
- [116] K. Micka, M. Calábek, P. Bača, P. Křivák, R. Lábus und R. Bilko, *Journal of Power Sources*, 2009, **191**, 154–158, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.014.
- [117] P. Křivík, P. Bača, K. Tonar und P. Tošer, *ECS Transactions*, 2019, **40**, 145–152, DOI: 10.1149/1.4729097.
- [118] B. Hariprakash, S.A. Gaffoor und A.K. Shukla, *Journal of Power Sources*, 2009, **191**, 149–153, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.081.
- [119] L. Zhao, B. Chen und D. Wang, *Journal of Power Sources*, 2013, **231**, 34–38, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.083.
- [120] L. Zhao, B. Chen, J. Wu und D. Wang, *Journal of Power Sources*, 2014, **248**, 1–5, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.056.
- [121] J. Xiang, C. Hu, L. Chen, D. Zhang, P. Ding, D. Chen, H. Liu, J. Chen, X. Wu und X. Lai, *Journal of Power Sources*, 2016, **328**, 8–14, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.113.
- [122] V. Naresh und S. K. Martha, *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, **166**, A551–A558, DOI: 10.1149/2.0291904jes.
- [123] H. Yang, Y. Qiu und X. Guo, *Electrochimica Acta*, 2016, **215**, 346–356, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.115.
- [124] H. Dietz, G. Hoogestraat, S. Laibach, D. von Borstel und K. Wiesener, *Journal of Power Sources*, 1995, **53**, 359–365, DOI: 10.1016/0378-7753(94)02001-J.
- [125] S. Gust, E. Hämeenoja, J. Ahl, T. Laitinen, A. Savonen und G. Sundholm, *Journal of Power Sources*, 1990, **30**, 185–192, DOI: 10.1016/0378-7753(93)80075-Z.
- [126] D. Berndt, *Journal of Power Sources*, 2001, **100**, 29–46, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00881-3.

- [127] F. Wang, C. Hu, M. Zhou, K. Wang, J. Lian, J. Yan, S. Cheng und K. Jiang, *Science Bulletin*, 2016, **61**, 451–458, DOI: 10.1007/s11434-016-1023-0.
- [128] V. Mahajan, R. S. Bharj und J. Bharj, *Bulletin of Materials Science*, 2019, **42**, 21, DOI: 10.1007/s12034-018-1692-1.
- [129] D. G. Enos, S. R. Ferreira, H. M. Barkholtz, W. Baca und S. Fenstermacher, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, **164**, A3276–A3284, DOI: 10.1149/2.1031713jes.
- [130] M. Saravanan, M. Ganesan und S. Ambalavanan, *Journal of Power Sources*, 2014, **251**, 20–29, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.143.
- [131] M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi und M. Tsubota, *Journal of Power Sources*, 1997, **64**, 147–152, DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02515-3.
- [132] J. Settelein, J. Oehm, B. Bozkaya, H. Leicht, M. Wiener, G. Reichenauer und G. Sextl, *Journal of Energy Storage*, 2018, **15**, 196–204, DOI: 10.1016/j.est.2017.11.016.
- [133] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Hoboken, 2. ed., 2014, 584 S.
- [134] E. Hornbogen, H. Warlimont und B. Skrotzki, *Metalle, Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, Springer Berlin, Berlin, 7., aktualisierte u. überarb. Auflage, 2019, 400 S., DOI: 10.1007/978-3-662-57763-9.
- [135] S. Kasap, C. Koughia und H. E. Ruda, in *Springer handbook of electronic and photonic materials*, Hrsg. S. O. Kasap und P. Capper, Springer, Cham, 2nd edition, 2017, S. 1, DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9_2.
- [136] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*, Springer, Berlin, 7. Aufl., 2009, DOI: 10.1007/978-3-540-85795-2.
- [137] C. J. Smithells, W. F. Gale und T. C. Totemeier, *Smithells metals reference book*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam und Boston, 8th ed., 2004.
- [138] W. B. Gu, C. Y. Wang und B. Y. Liaw, *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 2053, DOI: 10.1149/1.1837741.
- [139] V. Palenskis, *World Journal of Condensed Matter Physics*, 2013, **3**, 73–81, DOI: 10.4236/wjcmp.2013.31013.
- [140] J. Eichler und A. Modler, *Physik für das Ingenieurstudium*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 6., überarbeitete Auflage, 2018, 386 S., DOI: 10.1007/978-3-658-22628-2.
- [141] M. Heaney, in *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, Hrsg. J. G. Webster, CRC Press, 2003.
- [142] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür und C. Tegenkamp, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, **27**, DOI: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [143] C. Kasl und M. J. R. Hoch, *Review of Scientific Instruments*, 2005, **76**, 033907, DOI: 10.1063/1.1866232.
- [144] D. W. Koon, *Review of Scientific Instruments*, 1989, **60**, 271–274, DOI: 10.1063/1.1140422.

- [145] L. J. van der Pauw, in *Semiconductor devices, Pioneering papers*, Hrsg. S. M. Sze, World Scientific, Singapore, 1991, S. 174–182, DOI: 10.1142/9789814503464_0017.
- [146] A. Uhler, *The Bell System Technical Journal*, 1955, **34**, 105–128, DOI: 10.1002/j.1538-7305.1955.tb03765.x.
- [147] L. Valdes, *Proceedings of the IRE*, 1954, **42**, 420–427, DOI: 10.1109/JRPROC.1954.274680.
- [148] H. Topsoe, *Bulletin*, 1968, **472**, 63.
- [149] K. Ilse, T. Tänzler, C. Hagendorf und M. Turek, *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**, 224509, DOI: 10.1063/1.4903964.
- [150] S. Zolfaghar Tehrani, W.L. Lim und L. Lee, *Measurement*, 2012, **45**, 219–225, DOI: 10.1016/j.measurement.2011.11.019.
- [151] F. M. Smits, *Bell System Technical Journal*, 1958, **37**, 711–718, DOI: 10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x.
- [152] D. E. Vaughan, *British Journal of Applied Physics*, **12**, 414, DOI: 10.1088/0508-3443/12/8/312.
- [153] H. Metzendorf, *Journal of Power Sources*, 1982, **7**, 281–291, DOI: 10.1016/0378-7753(82)80017-7.
- [154] M. Calábek, K. Micka und J. Šandera, *Journal of Power Sources*, 1983, **10**, 271–278, DOI: 10.1016/0378-7753(83)80081-0.
- [155] H. Metzendorf, *Materials Chemistry*, 1979, **4**, 601–609, DOI: 10.1016/0390-6035(79)90075-0.
- [156] K. Euler, R. Kirchhof und H. Metzendorf, *Journal of Power Sources*, 1980, **5**, 255–262, DOI: 10.1016/0378-7753(80)80004-8.
- [157] E. Bashtavelova und A. Winsel, *Journal of Power Sources*, 1993, **46**, 219–230, DOI: 10.1016/0378-7753(93)90020-2.
- [158] E. Bashtavelova und A. Winsel, *Journal of Power Sources*, 1995, **53**, 175–183, DOI: 10.1016/0378-7753(94)01985-5.
- [159] E. Bashtavelova und A. Winsel, *Journal of Power Sources*, 1997, **67**, 93–103, DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02500-7.
- [160] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák und V. Šmarda, *Journal of Power Sources*, 1997, **67**, 85–91, DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02499-3.
- [161] M. Calábek und K. Micka, *Electrochimica Acta*, 1988, **33**, 75–78, DOI: 10.1016/0013-4686(88)80035-5.
- [162] M. Calábek und K. Micka, *Journal of Power Sources*, 1990, **30**, 309–314, DOI: 10.1016/0378-7753(93)80088-7.
- [163] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák und V. Šmarda, *Journal of Power Sources*, 1996, **62**, 161–166, DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02432-9.

- [164] M. Calábek, K. Micka, P. Bača, P. Křivák und V. Šmarda, *Journal of Power Sources*, 1997, **64**, 123–129, DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02512-8.
- [165] E. Meissner und R. Braeutigam, EP0568767B1, VARTA BATTERIE, 1993.
- [166] G. Papazov, D. Pavlov und B. Monahov, *Journal of Power Sources*, 2003, **113**, 335–344, DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00546-3.
- [167] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources*, 2003, **113**, 363–370, DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00549-9.
- [168] P. Wulfert-Holzmann, J. Settelein und G. A. Giffin, *Journal of Energy Storage*, 2021, **34**, 102193, DOI: 10.1016/j.est.2020.102193.
- [169] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**, 62–69, DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [170] M. F. Bechtold, R. D. Vest und L. Plambeck, *Journal of the American Chemical Society*, 1968, **90**, 4590–4598, DOI: 10.1021/ja01019a015.
- [171] J. C. Echeverría, P. Moriones, G. Arzamendi, J. J. Garrido, M. J. Gil, A. Cornejo und V. Martínez-Merino, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, **86**, 316–328, DOI: 10.1007/s10971-018-4637-7.
- [172] K. Lee, J. Look, M. T. Harris und A. V. McCormick, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **194**, 78–88, DOI: 10.1006/jcis.1997.5089.
- [173] O. Malay, I. Yilgor und Y. Z. Menciloglu, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, **67**, 351–361, DOI: 10.1007/s10971-013-3088-4.
- [174] S. L. Greasley, S. J. Page, S. Sirovica, S. Chen, R. A. Martin, A. Riveiro, J. V. Hanna, A. E. Porter und J. R. Jones, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **469**, 213–223, DOI: 10.1016/j.jcis.2016.01.065.
- [175] M. A. Bourebrab, D. T. Oben, G. G. Durand, P. G. Taylor, J. I. Bruce, A. R. Bassindale und A. Taylor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, **88**, 430–441, DOI: 10.1007/s10971-018-4821-9.
- [176] J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang und N. B. Ming, *Journal of Materials Research*, 2003, **18**, 649–653, DOI: 10.1557/JMR.2003.0085.
- [177] D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, D. A. Kirilenko, V. V. Sokolov und V. G. Golubev, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **258**, 205–210, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.09.017.
- [178] M. Szekeres, J. Tóth und I. Dékány, *Langmuir*, 2002, **18**, 2678–2685, DOI: 10.1021/la011370j.
- [179] P. A. Bazula, P. M. Arnal, C. Galeano, B. Zibrowius, W. Schmidt und F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **200**, 317–325, DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.051.
- [180] C. Vittoni, G. Gatti, G. Paul, E. Mangano, S. Brandani, C. Bisio und L. Marchese, *ChemistryOpen*, 2019, **8**, 719–727, DOI: 10.1002/open.201900084.

- [181] H. Bode und E. Voss, *Electrochimica Acta*, 1959, **1**, 318–325, DOI: 10.1016/0013-4686(59)80016-5.
- [182] E. Ebner, D. Burow, J. Panke, A. Börger, A. Feldhoff, P. Atanassova, J. Valenciano, M. Wark und E. Rühl, *Journal of Power Sources*, 2013, **222**, 554–560, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.089.
- [183] H. Hu, N. Xie, C. Wang, F. Wu, M. Pan, H. Li, P. Wu, X. Wang, Z. Zeng, S. Deng, M. H. Wu, K. Vinodgopal und G. Dai, *Applied Sciences*, 2019, **9**, 186, DOI: 10.3390/app9010186.
- [184] D. Pavlov, P. Nikolov und T. Rogachev, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 5155–5167, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.014.
- [185] D. B. Edwards und S. Zhang, *Journal of Power Sources*, 2004, **135**, 297–303, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.081.
- [186] D. Doerffel und S. A. Sharkh, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 395–400, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.030.
- [187] A. Hausmann und C. Depcik, *Journal of Power Sources*, 2013, **235**, 148–158, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.174.
- [188] L. Zhao, W. Zhou, Y. Shao und D. Wang, *RSC Adv*, 2014, **4**, 44152–44157, DOI: 10.1039/C4RA04670F.
- [189] M. J. Smith, D. T. Gladwin und D. A. Stone, *Journal of Energy Storage*, 2017, **12**, 55–65, DOI: 10.1016/j.est.2017.03.012.
- [190] P. Wulfert-Holzmann, M. Huck, L. Gold, J. Settelein, D. U. Sauer und G. A. Giffin, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, **168**, 050537, DOI: 10.1149/1945-7111/ac00f5.
- [191] D. Pavlov, V. Iliev, G. Papazov und E. Bashtavelova, *Journal of The Electrochemical Society*, 1974, **121**, 854, DOI: 10.1149/1.2401936.
- [192] D. Pavlov und V. Iliev, *Journal of Power Sources*, 1981, **7**, 153–164, DOI: 10.1016/0378-7753(81)80052-3.
- [193] H. Herwig, in *Wärmeübertragung A-Z: Systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte*, Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 97–99, DOI: 10.1007/978-3-642-56940-1_23.
- [194] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, in *Taschenbuch der Mathematik und Physik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017, S. 111–123, DOI: 10.1007/978-3-662-53419-9_2.
- [195] M. Huck und D. U. Sauer, *Journal of Energy Storage*, 2020, **29**, 101430, DOI: 10.1016/j.est.2020.101430.
- [196] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine und C. Roy, *Applied Surface Science*, 2003, **217**, 181–193, DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00550-6.