

**Abschlussbericht**  
**Fertigungskonzept zum Bau einer Coffee-Bag-Lithium-Luft-Zelle**  
**01.04.2015 bis 30.09.2016**

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

DBU Forschungsvorhaben-Nr.: 31452/01

---

## **ADE-Mechanik GmbH**

---

**Antragsteller / Projektleitung:** ADE-Mechanik GmbH

Fritz-Müller-Straße 139, 73730 Esslingen

**Ansprechpartner:** F. Ade, Betriebswirt (VWA)



**Projektpartner 1:** IVT | Institut für Ionenstrahl und Vakuumverfahrenstechnik e.V.

Fritz-Müller-Straße 137, 73730 Esslingen

**Ansprechpartner:** Khan Hamid R., Prof. Dr.; Frey Hartmut, Prof. Dr.; Lauth Robert, Eng.



**Projektpartner 2:** KIT-HIU, Elektrochemie I

Helmholtzstrasse 11, 89081 Ulm

**Ansprechpartner:** Passerini Stefano, Prof. Dr.; Bresser Dominic, Dr.

## Inhaltsverzeichnis

*Arbeiten der ADE-Mechanik GmbH*

<b>1. Stand der Wissenschaft und Technik</b> .....	4
<b>1.1 Problemstellung allgemein</b> .....	4
<b>1.2 Stand der Technik</b> .....	4
<b>2. Arbeiten und Ergebnisse</b> .....	5
<b>2.1 Aufbau einer Versuchsanlage (Glovebox) mit Ionenstrahlquellen</b> .....	5
<b>2.2 Modifikation der Ionenstrahlquelle</b> .....	6
<b>2.3 Hochfrequenzgeneratoren</b> .....	6
<b>2.4 Hochspannungsgeneratoren</b> .....	7
<b>2.5 Zündfunkenstrecke</b> .....	8
<b>2.6 Kühlung</b> .....	8
<b>2.7 Öltransformator</b> .....	10
<b>3. Aufbau Kleingeräte und Vorrichtungen</b> .....	11
<b>3.1 Akkutestvorrichtung zur Insitu-Messung</b> .....	11
<b>3.2 Rütteltisch</b> .....	12
<b>3.3 Kugelmühle</b> .....	12
<b>3.4 Bemerkungen</b> .....	12
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	13

*Arbeiten am Institut für Ionenstrahl- und Vakuumverfahrenstechnik e.V (IVT)*

<b>5. Einleitung</b> .....	14
<b>6. Stand der Forschung</b> .....	14
<b>6.1 Lithium-Luft-Batterie</b> .....	14
<b>7. Zielsetzung und Lösungswege</b> .....	16
<b>7.1 Ziele des Forschungsvorhaben</b> .....	16
<b>8. Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels</b> .....	16
<b>8.1 Stromabnehmer-Anode als Ersatz für Kupfer</b> .....	16

<b>9. Entwicklung der Anode- und Sauerstoffkathodematerialien</b> .....	17
<b>9.1 Ionenstrahlbeschichtungstechnik und Dual Beschichtungsanlage</b> .....	17
<b>9.2 Duale Beschichtungsanlage</b> .....	18
<b>9.3 Abscheidung von Katalysatoren auf Li-Oxid Pulvern</b> .....	19
<b>9.4 Entwicklung eines alternativen, kostengünstigen Stromabnehmer         (AI-Cu,Ni-Cu und Edelstahl (StS-Cu))</b> .....	21
<b>9.5 Ergebnisse</b> .....	22
<b>9.6 Schlussfolgerung</b> .....	22
<b>10. Entwicklung von Sauerstoff-Kathoden</b> .....	23
<b>10.1 Charakterisierung der Proben</b> .....	24
<b>10.2 Ergebnisse</b> .....	26
<b>11. Herstellung von Sauerstoff-Kathoden</b> .....	26
<b>11.1 Ergebnisse</b> .....	27
<b>12. Schlussfolgerung</b> .....	28
<b>13. References</b> .....	28
<i>Arbeiten am Helmholtz-Institut Ulm (HIU) / Karlsruher Institut für Technologie (KIT)</i>	
<b>14. Stand der Wissenschaft und Technik</b> .....	29
<b>14.1 Problemstellung allgemein</b> .....	29
<b>14.2 Stand der Technik</b> .....	29
<b>15. Ergebnisse der Arbeiten</b> .....	30
<b>15.1 Alternative Stromabnehmermaterialien für die Anode</b> .....	30
<b>15.2 Entwicklung alternativer Elektrolytsysteme</b> .....	31
<b>15.3 Entwicklung optimierter Sauerstoff-Kathoden</b> .....	32
<b>16. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	38
<b>17. Abkürzungsverzeichnis</b> .....	39
<b>18. References</b> .....	40
<b>Danksagung</b> .....	41

*Arbeiten der ADE-Mechanik GmbH*

## **1. Stand der Wissenschaft und Technik**

### **1.1 Problemstellung allgemein**

Ein großes Thema unserer Zeit ist die Erzeugung elektrischer Energie und damit einhergehend auch die Speicherung, um die gewonnene Energie jederzeit und unabhängig in stationären und mobilen Anwendungen einsetzen zu können. Bisherige Stromspeicher stoßen immer mehr an die Grenzen bei der Speicherdichte pro Gewichtseinheit. Hier könnte der Lithium-Luft-Akku mit einer theoretischen Energiedichte von etwa  $3,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  ein zukunftsfähiges Speichermedium darstellen. Zwischenzeitlich beschäftigen sich daher weltweit viele Forschungsgruppen mit dieser Technologie. Es gibt bereits einige Fortschritte, aber ein Durchbruch konnte aufgrund einer Vielzahl von technischen Problemen, die noch zu lösen sind, bisher nicht erzielt werden.

### **1.1 Stand der Technik**

Bei den uns bekannten Lithium-Luft-basierten Akkusystemen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt in der Regel hauptsächlich die Anzahl der Ladezyklen und die generelle Haltbarkeit der Akkuzellen zu gering um diese in der Praxis wirtschaftlich einsetzen zu können. Die Ursache liegt in vielfältigen elektrochemischen Prozessen, die im Projektbericht vom KIT/HIU und IVT noch näher erläutert sind.

Bezüglich der Anlagentechnik ist es so, dass die derzeit auf dem Markt erhältlichen kommerziellen Ionenquellen nur eine maximale Beschleunigungsspannung von 2kV besitzen, dies ist jedoch nicht ausreichend um die erforderliche Haftfestigkeit (Morphologie, Struktur) für diese Anwendung zu erreichen.

## 2. Arbeiten und Ergebnisse

Aufgabe der ADE-Mechanik GmbH war es in diesem Projekt, die Arbeiten zusammen mit den Projektpartnern IVT-Esslingen und KIT/HIU zu koordinieren, gemeinsam neue, wissenschaftliche Erkenntnisse in Bezug auf die Lithium-Luft-Akkuentwicklung zu gewinnen und hauptsächlich mit den notwendigen technischen Anlagen die Versuchsmaterialien für Anode, Kathode, usw. herzustellen. Hierzu mussten vorhandene Anlagen sowohl mechanisch als auch elektrisch, umfangreich modifiziert und weiterentwickelt werden.

### 2.1 Aufbau einer Versuchsanlage (Glovebox) mit Ionenstrahlquellen

Für die speziellen Anforderungen musste eine Versuchsanlage aufgebaut werden, basierend auf einer Glovebox mit Ionenquelle mit einem Restgasdruck 10<sup>-5</sup> mbar, zur Herstellung von kleinen Coffee-bag Zellen oder Knopfzellen, bzw. Komponenten für dieselben.



## 2.2 Modifikation der Ionenstrahlquelle

Für das Projekt war es erforderlich eine Ionenquelle soweit zu modifizieren, dass anstatt mit 2 - 5kV, mit einer Spannung von 50kV gearbeitet werden kann, um die entsprechenden Versuchsmaterialien für die Lithium-Luft-Zellen herstellen zu können. Dabei entstanden trotz vorheriger konstruktiver Ausarbeitung der herzustellenden Teile für die Ionenquelle vielfach Probleme nach dem Zusammenbau durch Spannungsrisse und Undichtigkeiten in den Glaskörpern, aufgrund des Hochvakuums, der Hochspannung und der Hochfrequenz. Die Konstruktion musste mehrfach überarbeitet und angepasst werden, bis ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht wurde.



## 2.3 Hochfrequenzgeneratoren

Für die erforderliche Hochfrequenz von 2MHz mussten spezielle Hochfrequenzgeneratoren angeschafft und nochmal extra modifiziert werden, da es solche Geräte mit diesen Leistungswerten üblicherweise nicht zu kaufen gibt. Erforderlich war auch das Matching der HF-Spule mit unterschiedlichen impulsfesten Spezialkondensatoren, die Einstellung der Resonanzbedingungen und Entkopplung



der HF-Einheit, sowie Fokussierung des Ionenstrahls.

## 2.4 Hochspannungsgeneratoren

Es stellte sich auch heraus, dass die Abstände von spannungsführenden Teilen an der Ionenquelle für die hohe Spannung von 50kV nicht optimal ausgelegt waren, dadurch wurden an der Ionenquelle Spannungsüberschläge verursacht. In diesem Zusammenhang zeigte sich auch, dass der ausgewählte 50kV Hochspannungsgenerator für diese Anwendung nicht optimal geeignet ist. Der Generator liefert zwar einen maximalen Strom von 5 mA, was theoretisch für diese Anwendung ausreichen sollte, sobald jedoch kurzzeitig ein höherer Strom fließt, wie es beispielsweise bei einem Funkenüberschlag vorkommen kann, schaltet dieser Generator komplett ab. Für eine zuverlässige Funktion muss hier noch ein alternativer Hochspannungsgenerator ausgewählt und angeschafft werden, der den Strom bei kurzzeitiger Überschreitung nur herunterregelt und nicht komplett abschaltet.



## 2.5 Zündfunkenstrecke

Als weitere Maßnahme zur Verhinderung von Überspannungen musste noch eine Zündfunkenstrecke konstruiert, elektrisch ausgelegt und hergestellt werden. Durch den Einbau der Zündfunkenstrecke wird erreicht, dass eine Überspannung definiert abgebaut wird. Dabei findet ein Funkenüberschlag an definierter Stelle statt, somit wird verhindert, dass die Spannung zu sehr ansteigt und es einen Spannungsüberschlag an irgendeiner undefinierten Stelle der Anlage gibt, der dann sogar zur Zerstörung von elektrischen Komponenten führen kann.



Im weiteren Verlauf kam es auch zur Zerstörung des Vakuumpumpencontrollers durch Überschlag der Hochspannung auf die Steuerleitungen zur Hochvakuumpumpe. Dem konnte im Nachhinein entgegengewirkt werden, indem die Hochspannungsleitungen besser abgeschirmt und geerdet wurden.

## 2.6 Kühlung

Durch die Hochspannung und vor allem durch die Hochfrequenz entsteht eine starke Erwärmung der Spule in der Ionenquelle. Aus diesem Grund muss die Spule über einen Kühlkreislauf aktiv gekühlt werden. Hier entstand das Problem, dass zuerst eine „normale“ Kühlflüssigkeit verwendet wurde, die eine zu hohe Leitfähigkeit aufwies, mit der Folge, dass ein hoher Stromabfluss stattfand, und darüber hinaus auch noch ein hoher Strom an den Kühlaggregaten anstand. Dies verbraucht einerseits unnötig Energie und führt andererseits zu einer Gefährdung von Bedien- und Wartungspersonal.

Nachdem ein spezielles Kühlwasser mit sehr geringer Leitfähigkeit eingesetzt wurde, war das Ergebnis bereits deutlich besser, es mussten jedoch zusätzlich auch noch Wicklungen für die Kühlwasserleitungen eingebracht werden um die Leitungen künstlich zu verlängern. Durch die verlängerten Leitungen wird Strom „verbraucht“ bzw. abgebaut und dadurch der Spannungsabfluss auf die Kühlaggregate noch weiter „reduziert“.

Ein weiteres Hindernis waren nicht geeignete Verbindungselemente im Kühlkreislauf der Ionenquelle. Durch Aufquellen und „Ausblühungen“ von den ungeeigneten Materialien kam es zur Verstopfung der Kühlwasserleitung und dadurch nicht ausreichender Kühlung. In der Folge kam es zum Durchbrennen der Spulenwicklung in der Ionenquelle.



Auf dem Bild rechts sieht man die, durch Erwärmung ausgetretene Silikonfüllung und auf der unteren Ansicht ist die durchgebrannte Spule abgebildet.



Zuletzt wurde noch festgestellt, dass die Kühlwasserleitungen zwar extra aus einem Material (PA) verwendet wurden, das zwar antistatisch ist, jedoch auch die Eigenschaft hat, dass es Feuchtigkeit aufnehmen kann. Somit entstand bei einer hohen Spannung wieder ein Stromfluss innerhalb der Wicklungen der Kühlwasserleitung, was sich durch leichtes knistern bemerkbar machte, so wie es von Hochspannungsleitungen bei feuchter Luft bekannt ist. In der Folge wurden dann Leitungen aus Teflon verwendet, die diese Problematik nicht haben.

## 2.7 Öltransformator

Zur galvanischen Trennung wurde in die Hochfrequenzleitungen ein Öltransformator implementiert, der eigens für diese Anwendung entwickelt und hergestellt werden musste. Dieser Öltransformator soll verhindern, dass es zwischen dem Hochspannungsgenerator und dem Hochfrequenzgenerator zu Überschlägen und ggf. zur Zerstörung von Komponenten kommen kann.



### 3. Aufbau Kleingeräte und Vorrichtungen

#### 3.1 Akkutestvorrichtung

Für den Test der zu erforschenden Komponenten musste eine Akkutestvorrichtung konstruiert und gefertigt werden, um damit die röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen durchführen zu können.



#### 3.2 Rütteltisch

Für die gleichmäßige Beschichtung des Metallpulvers in der Glovebox mittels Ionenstrahltechnik, musste zusätzlich noch ein Rütteltisch angeschafft und modifiziert werden. Der Rütteltisch wurde zur Fixierung auf einer Metallplatte befestigt und in die Glovebox eingebracht. Beim Beschichtungsvorgang wird der Rütteltisch in Schwingung versetzt, wodurch das zu beschichtende Pulver in Bewegung gebracht wird und dadurch die Metallpartikel allseitig beschichtet werden können.



### 3.3 Kugelmühle

Für die Herstellung von feinstem Metallpulver im Nanometerbereich wurde extra eine Kugelmühle hergestellt. Die Kugelmühle besteht aus gehärtetem Werkzeugstahl, damit möglichst kein Abrieb an der Mahltrommel entsteht, der das zu mahlende Pulver verunreinigen könnte. Die Kugelmühle ist außerdem vakuumdicht um eine Oxidation des gemahlene Pulvers zu verhindern. Beim Mahlvorgang wird dann die Mahltrommel in einer Vakuumkammer evakuiert, dann in der Schutzatmosphäre das zu mahlende Metallpulver hineingegeben und die Mahltrommel vakuumdicht verschlossen. Danach kann der Mahlvorgang unter normaler Atmosphäre / Umgebungsluft durchgeführt werden indem die Mahltrommel auf einen Rollenstand gelegt und er Mahlvorgang gestartet wird. Die Entnahme des gemahlene Metallpulvers muss dann wieder in der Vakuumkammer unter Schutzatmosphäre stattfinden.



### 3.4 Bemerkungen

In der Anlage wurden auch bereits Vakuumdichte elektrische Durchführungen mit 9D-Sub Steckverbindung vorgesehen, um zukünftig Steuersignale in die Vakuumkammer oder Messsignale nach außen zu übertragen.

Als Erweiterung ist ebenso ein Schichtdickenmessgerät vorgesehen, damit der Beschichtungsverlauf in der Anlage bereits im Prozess überwacht werden kann. Damit kann dann gewährleistet werden, dass die vorgesehen Schichtdicke noch genauer erreicht wird.

Um bei der Forschungsarbeit keine Zeit zu verlieren, wurde parallel zum Aufbau der "ADE-Versuchsanlage" auch für verschiedene Versuche teilweise die Anlagen vom Projektpartner IVT genutzt, soweit dies möglich war. Auch hier mussten zusätzlich verschiedene Modifikationen in Zusammenarbeit mit dem IVT umgesetzt werden, die vielfach von uns unterstützt bzw. ausgeführt wurden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Projekt erlangten Erkenntnisse und Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: In Bezug auf die Anlagentechnik konnten sehr viele neue Erkenntnisse erworben und Kompetenzen aufgebaut werden, die für unsere zukünftige Nutzung der Anlage und auch für weitere Forschungsarbeiten von großer Bedeutung sind. Die Arbeit mit Hochvakuum im Bereich von  $10^{-5}$  mbar, vor allem aber mit 50 kV Hochspannung und 2 MHz Hochfrequenz erfordert sehr viel Sorgfalt im Umgang, um Schädigungen an Personen und technischen Einrichtungen zu verhindern. Die Anlage wurde so weit entwickelt und in Betrieb genommen, dass viele Arbeiten für das Projekt auf der Anlage durchgeführt werden können, es sind aber noch einige weitere Versuche und Entwicklungsschritte notwendig, um die Funktionalität sowie die dauerhafte Zuverlässigkeit zu gewährleisten und weiter zu verbessern. Automatisierung ...

Ein wichtiger und aufwendiger Punkt wird auch noch die Erreichung der Sicherheitsstandards in Bezug auf die Produktsicherheit sein, inkl. technischer Überprüfungen durch akkreditierte Prüfinstitute. Hier rechnen wir noch mit größeren Aufwendungen.

Bei den Forschungsarbeiten in Bezug auf die Materialien, Beschichtungen und Versuchsreihen wurden einige Materialkombinationen ausgetestet. Die Materialauswahl und die Versuchsreihen wurden immer in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern IVT-Esslingen und HIU-Ulm bestimmt und umgesetzt. Auf einzelne Details wird in diesem Abschlussbericht verzichtet, da diese ausführlich in den Teilberichten der beiden genannten Projektpartner beschrieben sind.

Arbeiten am Institut für Ionenstrahl- und Vakuumverfahrenstechnik e.V (IVT)

## 5. Einleitung

Inhalt dieses Sachberichts ist die Darstellung der durchgeführten Arbeiten am IVT und die erzielten Ergebnisse des DBU geförderten Forschungsprojektes Nr. 31452/01 "Fertigungskonzept zum Bau einer Coffee -Bag-Lithium-Luft -Zelle"

## 6. Stand der Forschung

### 6.1 Lithium-Luft Batterie

Die Lithium-Luft-Batterien bestehen aus Lithium-Metall als Anode,  $\text{Li}^+$  leitende Elektrolyt und einer Kathode, die ständig Sauerstoff aus der Luft extrahieren. Lithium-Luft-Batterien wurden erstmals 1970 für ihre hohe spezifische Energiedichte für den Einsatz in Elektroautos vorgeschlagen (1).

Das Funktionsprinzip der Lithium-Luft-Zelle ist, dass bei der Entladung an der negativen Elektrode metallisches Lithium  $\text{Li}^+$  und ein Elektron über das Elektrolyt an die positive Elektrode (Aktivkohle) abgegeben wird worüber das Elektron über einen äußeren Leiter gelangt. In Gegenwart von Lithiumionen wird der Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) reduziert und Lithium Peroxid ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) und  $\text{Li}_2\text{O}$  erzeugt. Bei der Ladung der Zelle kehrt sich dieser Vorgang um. An der positiven Elektrode wird Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) abgegeben und an der negativen Elektrode metallisches Lithium abgeschieden. Abb.1 zeigt das Funktionsprinzip der Lithium-Luft-Zelle.

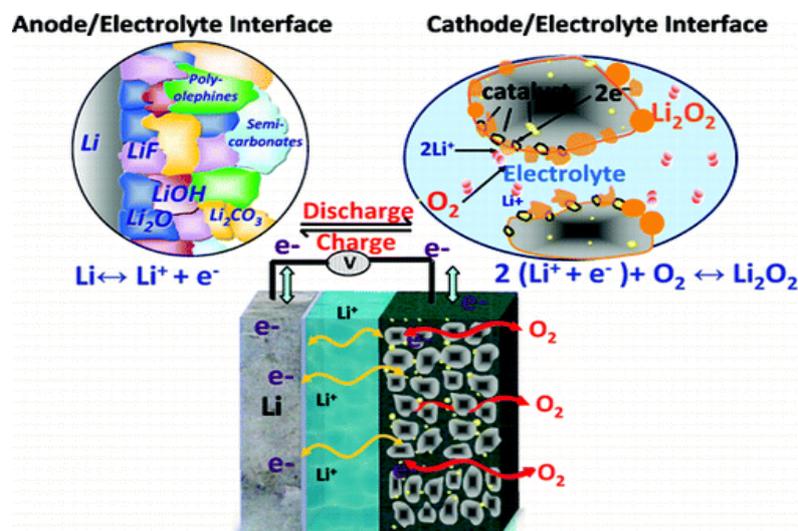


Abbildung 1: Prinzip Lithium-Luft-Zelle

Anodreaktion:  $\text{Li} - \text{Li}^+ + e^-$

Kathodreaktion:  $\text{Li}^+ + e^- + 0,5 \text{O}_2 - 0,5 \text{Li}_2\text{O}_2$ ;  $E=2,96 \text{ V}$

$4\text{Li}^+ + 4e^- + \text{O}_2 - 2\text{Li}_2\text{O}$ ;  $E=2,91 \text{ V}$

Esgibt Hinweise(2) von Lithium Superoxid  $\text{LiO}_2$  Bildung:

$\text{Li}^+ + e^- + \text{O}_2 - \text{LiO}_2$   $E=3,0 \text{ V}$

Theoretisch könnte  $\text{LiO}_2$  eine lange Lebenszeit haben, sowie das Potential für hohe Energiedichte in Li- $\text{O}_2$  Batterien.  $\text{LiO}_2$  ist aber instabil. Jun Lu et al. (3) berichtet, dass er  $\text{LiO}_2$  durch Einsatz von Graphene und nanokristallines Ir im stabilen Zustand erzeugt hat und damit eine Li- $\text{O}_2$  Batterie auf  $\text{LiO}_2$  Basis hergestellt werden kann. Diese Batterie hat ein niedrigeres Aufladepotential (4).

Die theoretische spezifische Energie einer Aprotic Lithium-Luft-Zelle im geladenen Zustand mit  $\text{LiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  an der Kathode beträgt 12 kWh/kg. Dies ist vergleichbar mit der theoretischen spezifischen Energie von Benzin über 13 kWh/kg. Die theoretische Energiedichte der Lithium-Luft-Batterie beträgt 3,5 kWh/kg. Dies ist etwa 5 mal größer als eine kommerzielle Lithium-Batterie und reicht bei einer Aufladung im elektrischen Fahrzeug für eine Reichweite von bis zu 500 km (Reichweite) (5).

Der Einsatz von Katalysatoren wie Au, Pt, Ru, Ag, Mn, Co in der Kathode verstärken die Reduktionskinetiken der Kathode und erhöhen die spezifische Kapazität (6). Die Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  wird gegenüber  $\text{Li}_2\text{O}$  durch Einsatz von Katalysatoren bevorzugt. Der Einfluss von Katalysatoren an der Kathode in Bezug auf die Oxidbildung ist nicht vollverstanden (7).

Die meisten Untersuchungen an den Kathoden wurden mit pulverförmigen Katalysatoren durchgeführt. Die katalytischen Eigenschaften von metallbeschichteten Lithium Oxiden sowie die Entwicklung von kostengünstigen Adonen-Stromabnehmern mittels physikalischen Methoden sind kaum bekannt.

In diesem Forschungsvorhaben wird beabsichtigt Kupferschichten auf verschiedenen Trägersubstrate z.B. Edelstahl (StS), Nickel (Ni) und Aluminium (Al) mittels der Ionenstrahlbeschichtungstechnologie abzuscheiden, sowie die elektrochemischen Eigenschaften am HIU-Ulm zu untersuchen. Es werden auch eine Reihe von Katalysatoren z.B. Pt, Ru, Mn, Co,.. auf Lithium Oxiden (mikro- und nanokristallinen

Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Pulvern) mittels der dualen Ionenstrahlbeschichtungstechnik abgeschieden. Ihre morphologischen und strukturellen Eigenschaften sowie Verunreinigungen werden zusammen mit HIU-Ulm untersucht um eine neue Sauerstoff-Kathode herstellen zu können. Zusätzlich werden auch die elektrochemischen Eigenschaften untersucht um die Lithium-Luft Zelle aufzubauen.

## **7. Zielsetzung und Lösungswege**

### **7.1 Ziele des Forschungsvorhabens**

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines Fertigungskonzepts zum Bau einer Coffee-Bag-Lithium-Luft-Zelle mit einer Energiedichte von mindestens 500 Wh/kg und einer Ladungs- Entladungszyklenzahl von >100, sowie die Entwicklung von einer kostengünstigen Stromabnehmer-Anode.

## **8. Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels**

### **8.1 Stromabnehmer-Anode als Ersatz für Kupfer**

1. Abscheidung von Kupferschichten auf Edelstahl, Aluminium sowie Nickelfolien mittels Ionenstrahlbeschichtungstechnik.
2. Entwicklung von einer Anlage zur Beschichtung von haftfesten Katalysatoren auf Pulvern mittels Ionenstrahlbeschichtungstechnik.
3. Abscheidung von Katalysatoren Pt, Ru, Rh, Co, Mn aus metallischen Target's auf mikro- und nanokristallinen Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Pulvern mittels dualer Ionenstrahlbeschichtungstechnik in eine Pulverbeschichtungsanlage.
4. Charakterisierung der Schichtqualität: Untersuchung der Morphologie (Korngröße) und chemische Zusammensetzung mittels REM und EDXA; Bestimmung der Struktur sowie Verunreinigungen mittels Röntgenbeugungs- und ICP Technik.
5. Verwendung der mit Katalysatoren beschichteten Pulvern zur Herstellung einer Sauerstoffelektrode, Aufbau einer Lithium-Luft-Zelle und Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften.

## 9. Entwicklung der Anode- und Sauerstoffkathodematerialien

### 9.1 Ionenstrahlbeschichtungstechnik und Dual Beschichtungsanlage

Zur Erzeugung von einer metallischen Schicht stehen eine Vielzahl von Technologien z.B. elektrochemische Abscheidung, chemische Abscheidung (stromlos), Dampfphasenabscheidung (PVD - Physical Vapour Deposition), CVD Chemical Vapour Deposition), Ionenstrahlbeschichtung und duale Ionenstrahlbeschichtung zur Verfügung. Je nach technischen Anforderungen werden die unterschiedlichen Verfahren eingesetzt.

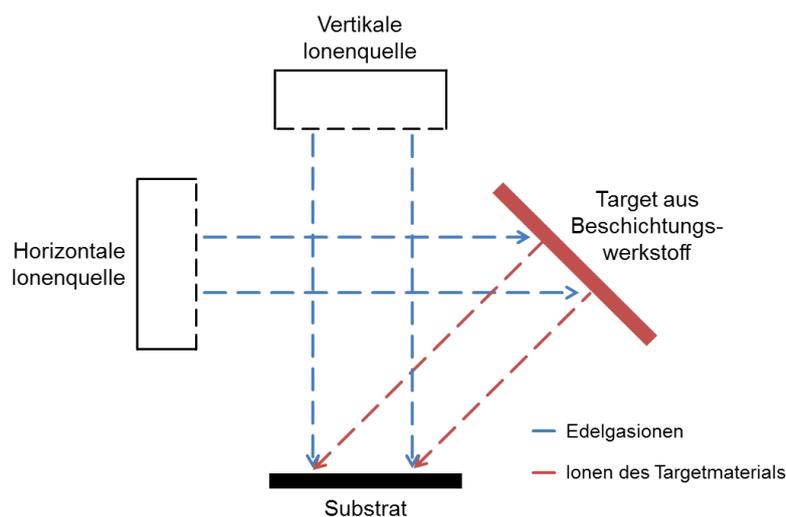
Die Haftfestigkeit, Morphologie (Kristallin, Amorph, Nanokristallinen) der Schichten hängt von der Beschichtungstechnik ab. CVD abgeschiedene Schichten zeigen eine gute Haftung. Die Nachteile sind, dass CVD nur bei hoher Temperatur funktioniert. Die Nachteile beim PVD Verfahren sind eine geringe Beschichtungsrate sowie eine hohe Porosität, obwohl die Haftfestigkeit gut ist (8,9). Die Abscheidung von Metallschichten auf oxidische Werkstoffe (mikro- und nanokristallinen Oxidpulvern) mittels elektrochemischen, sowie Stromlosverfahren als auch anderen Techniken ist nicht bekannt.

Die Ionenstrahlbeschichtungstechnologie bietet Vorteile gegenüber herkömmlichen PVD, CVD und elektrochemischen Techniken. Die Energie und die Stromdichte der bombardierenden Ionen können unabhängig voneinander in weiten Grenzen variiert werden. Die Ionenstrahl-Sputter-Deposition Technik arbeitet bei einem niedrigeren Druck ( $10^{-5}$  mbar im Bereich des Targets und der Substrate), was die Problematiken der Substrataufheizung und des Verunreinigungseinbaus in der abgeschiedenen Schicht minimiert. Ionenstrahlsputtern ist ein Atom-nach-Atom-Transportprozess in einer Niederdruckumgebung. Deshalb haben die erzeugten Schichten bessere Eigenschaften, z.B. hohe Oberflächenqualität (dichte glatte Filme, sehr geringe Streuung, kaum Porosität), sehr gute Reproduzierbarkeit und hervorragende Homogenität. Die Temperaturen, die bei dem Ionenstrahl-Sputtern entstehen, liegen unter denen anderer Techniken (CVD, PVD). Die Ankunftsenergie gesputterter Atome in Ionenstrahl-Systemen entspricht wegen der niedrigen Gasdrücken der Ausstoßenergie (bis 10 eV). Diese Energie trägt zu einer aktivierten Oberfläche bei, ähnlich wie der Einfluss höherer Temperaturen.

## 9.2 Duale Beschichtungsanlage

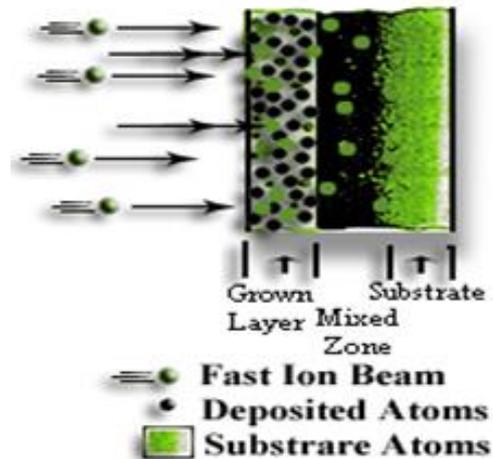
Unser Dual-Ionenstrahl-Deposition System (aufgebaut im IVT) verbindet die Niederdruck-Tieftemperatur-Möglichkeit der Ionenstrahl-Abscheidung (1. RF Ionenquelle erzeugt Edelgasionen bis zu 5kV Energie) mit der zusätzlichen Flexibilität des kontrollierten Ionenbeschusses von einer zweiten Ionenquelle. Diese Ionenquelle erzeugt Edelgasionen bis zu 50keV Energie auf die wachsende Schicht. So kann simultaner Ionenbeschuss während der Abscheidung dazu genutzt werden, die Zusammensetzung der Schicht zu kontrollieren, die Oberfläche der wachsenden Schicht zu polieren, die Bedeckung steiler Oberflächenstufen zu verbessern, Haftfestigkeit der Schicht durch Ion-Beam-Mixing (Bild 3) zu erhöhen oder strukturelle Veränderungen in einer wachsenden Schicht hervorzurufen. Diese hohe Energie der Ionenquelle kann auch für die Ionenimplantation der Gasionen im Substrat verwendet werden.

Abb.2 zeigt das Funktionsprinzip der dualen Ionenstrahlbeschichtungsanlage. Eine horizontale Ionenquelle erzeugt Edelgasionen von Energien bis zu 5kV. Eine vertikale Ionenquelle erzeugt Edelgasionen von Energien bis zu 50kV. Bei der Ionenstrahlbehandlung werden die Gasionen von der horizontalen Ionenquelle auf das Target in der Arbeitskammer gelenkt und auf das Substrat abgesputtert.



**Abbildung 2:** Funktionsprinzip der Dual Ionenstrahlbeschichtungsanlage

### Schematic of Ion Beam Enhanced Deposition (IBED) Process



**Abbildung 3:** Prinzip des Ion Beam Mixing

Abb. 4 zeigt eine Dual Ionenstrahlbeschichtungsanlage aufgebaut im IVT.



**Abbildung 4:** Duale Ionenstrahlbeschichtungsanlage

### 9.3 Abscheidung von Katalysatoren auf Li-Oxid Pulvern:

Eine Anlage (siehe Abb.5) wurde im IVT entwickelt, um die Metall-Katalysatoren auf mikro- und nanokristallinen Lithium-Oxid-Pulvern ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) abzuscheiden. Es besteht aus einem Behälter in dem Oxid-Pulver kontinuierlich gerührt wird. Die Schichten aus Metalltargets (Katalysatoren) wurden auf dem Pulver mittels

horizontaler Ionenquelle abgeschieden. Gleichzeitig wird das Pulver von hoch Energie Argon Ionen (50kV) bestrahlt (vertikale Ionenstrahlquelle). Zusätzlicher Ionenbeschuss erhöht die Haftfestigkeit durch das Ionenstrahlmischen (Ion Beam Mixing), sowie auch die Morphologie der Katalysatorschicht. Die Schichtdicke kann durch die Abscheidungszeit optimiert werden.



**Abbildung 5:** Pulverbeschichtungsanlage

Abb. 6 zeigt die innere Arbeitskammer



**Abbildung 6:** innere Arbeitskammer

#### 9.4 Entwicklung eines alternativen, kostengünstigen Stromabnehmers (Al-Cu, Ni-Cu und Edelstahl (StS-Cu))

Ziel der Untersuchung war es, anstatt reines Kupfers kostengünstigere Stromabnehmermaterialien für die Anode zu entwickeln. Eine Reihe von hafteren Kupferschichten in Mikrometerbereich wurden auf Aluminium-, Nickel- und Edelstahlfolien aus einem Kupfertarget mittels der Ionenstrahlbeschichtungstechnik abgeschieden.

##### A. Cu-Schicht auf Edelstahlfolie (SSt-Cu)

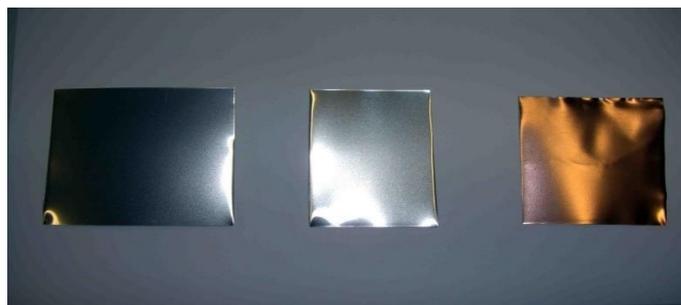
Abb. 7 zeigt von links nach rechts eine Edelstahlfolie unbehandelt, ionenstrahlgeätzt, sowie mit ca. 1 Mikrometer Cu-beschichtet.



**Abbildung 7:** Edelstahlfolie (links), ionenstrahlgeätzt (Mitte), kupferbeschichtet (rechts)

##### B. Cu-Schicht auf Aluminium Folie (Al-Cu):

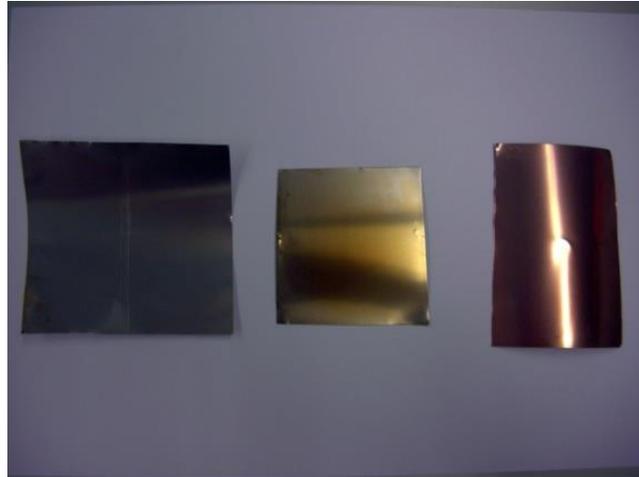
Abb. 8 zeigt von links nach rechts eine Aluminiumfolie unbehandelt, ionenstrahlgeätzt sowie mit ca. 1 micrometer Cu-beschichtet.



**Abbildung 8:** Aluminiumfolie (links), ionenstrahlgeätzt (Mitte), kupferbeschichtet (rechts)

### C. Cu Schicht auf Nickel Folie (Cu-Ni):

Abb. 9 zeigt von links nach rechts eine Nickelfolie unbehandelt, ionenstrahlgeätzt, sowie mit ca. 1 Mikrometer Cu-beschichtet.



**Abbildung 9:** Nickelfolie (links), ionenstrahlgeätzt (Mitte), kupferbeschichtet (rechts)

### 9.5 Ergebnisse:

Die beschichteten Folien wurden mittels reversibel elektrochemischer Lithiumabscheidung im HIU untersucht. Die reine sowie Kupfer beschichtete (Ni-Cu und STS-Cu) zeigten zu hohe Überspannungen. Im Fall Al-Cu bildet es eine Li-Al Legierung (Abb.10).



**Al-Cu**

**Abbildung 10:** Bildung einer Li-Al Legierung

### 9.6 Schlussfolgerung:

Al bildet trotz der Cu Abscheidung eine Li-Al Legierung. In zukünftigen Arbeiten im IVT sollte die Schichtdicke, Morphologie sowie Haftfestigkeit der Kupferschicht optimiert werden.

## 10. Entwicklung von Sauerstoff- Kathoden

Die Sauerstoff-Kathode weist bei der Reduktion/Oxidation eine hohe Polarisierung auf, die die Leistung und Effizienz der Zelle stark reduziert.

Das Ziel war, durch Einbau von Katalysatoren wie Pt, Ru, Co, und Mn in die Kathodenmasse, die Kapazität der Sauerstoff-Elektrode, sowie die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen und die Effizienz der Ladung/Entladung, sowie die Lebensdauer zu verbessern und Polarisierungen zu verringern. Die  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Pulver wurden durch Kugelmahlen in mikro- und nanokristallinen Partikelgrößen hergestellt. Die mikro- sowie nanokristalline Pulver wurden mittels horizontaler Ionenstrahlquelle mit Katalysatoren aus metallischen Targets beschichtet und zeitgleich wurden Argon Ionen mit einer Energie von 50kV in einer vertikalen Ionenquelle erzeugt und während der Beschichtung auf das Pulver beschleunigt. Durch das Ion-Beam-Mixing Verfahren werden die Katalysatoren- Schichten hafter. Abb.11 zeigt Mn beschichtetes  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Pulver.



**Abbildung 11:** reines  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Pulver (links), Mn beschichtet (5h) Mitte, Mn beschichtete (10h) rechts

Tabelle I zeigt eine Übersicht über die kugelmahlenden und mit Katalysatoren beschichteten Li-Oxid Pulvern.

Lithium(per)oxid	Beschichtung / Übergangsmetalloxid	Bezeichnung im Folgenden
Li <sub>2</sub> O	-	IVT1
Li <sub>2</sub> O	Pt/Ru (5 h)	IVT2
Li <sub>2</sub> O	Pt/Ru (10 h)	IVT3
Li <sub>2</sub> O	Mn	IVT4
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mn	IVT5
Li <sub>2</sub> O	Co (Kugelmühle)	IVT6
Li <sub>2</sub> O	Mn (Kugelmühle)	IVT7
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Co	IVT8
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mn	IVT9
Li <sub>2</sub> O	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Kugelmühle)	Li <sub>2</sub> O-Co2
Li <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub> (Kugelmühle)	Li <sub>2</sub> O-Mn3

**Tabelle I.** Übersicht über die kugelmahlenden und mit Katalysatoren beschichteten Li-Oxid Pulver

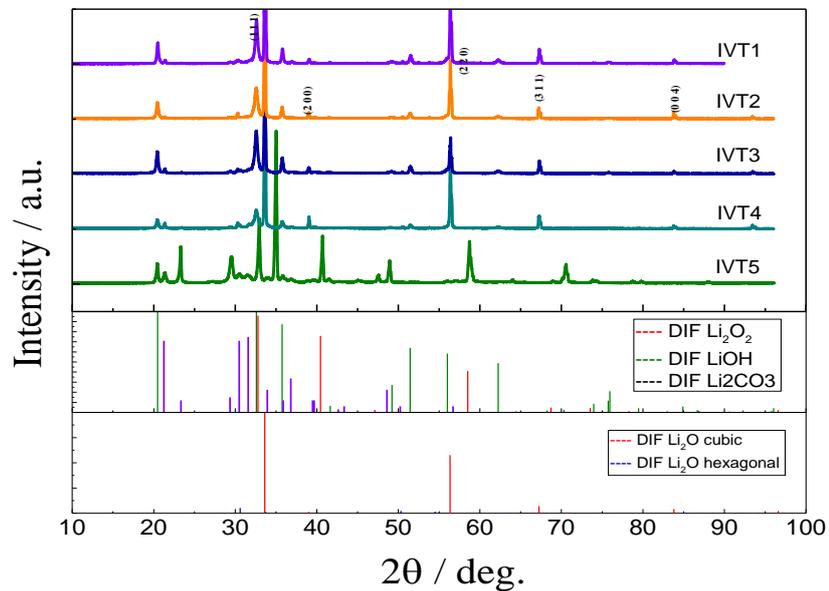
### 10.1 Charakterisierung der Proben

Kugelmahlene sowie mit Katalysatoren beschichtetes Li-Oxid Pulver wurden im IVT und im HIU zur Bestimmung der Struktur, Morphologie und elementare Zusammensetzung und auf Verunreinigungen mittels XRD, REM, EDX und ICP-Spektrometer untersucht. Tabelle II zeigt die Katalysatoren in Gewichtsprozent (wt%) für die verschiedenen Li-Oxid Pulver Proben.

Element	IVT1	IVT2	IVT3	IVT4	IVT5	Li <sub>2</sub> OCo <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> OMn <sub>3</sub>
Li	37.87	33.97	32.89	39.3	25.92	29.9	28.69
Pt	-	0.24	0.38	-	-	-	-
Ru	-	0.02	0.03	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0.84	-	-	22.72
Co	-	-	-	-	-	21.3	-

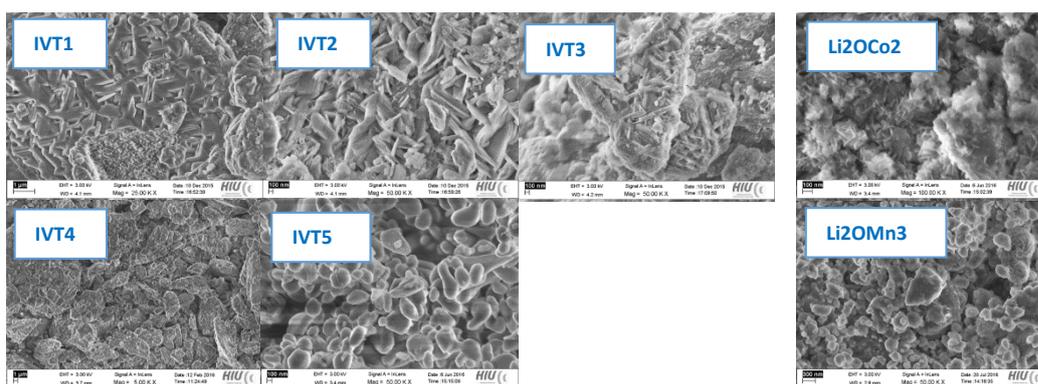
Tabelle II: Katalysatoren in Gewichtsprozent (wt%) für die verschiedenen Li-Oxid Pulver

Abb.12 zeigt X-Ray Diffraktogramme von beschichteten Li-Oxid Pulvern mit Katalysatoren (IVT1 - IVT4)



**Abbildung 12:** X-ray Diffraktogramme von beschichteten Li-Oxid Pulvern mit Katalysatoren (IVT1 - IVT4)

Abb.13 zeigt die REM Aufnahmen von kugelmahlenden Li-Oxid Pulvern beschichtet mit Katalysatoren.



**Abbildung 13:** REM Aufnahmen von kugelmahlenden Li-Oxid Pulver beschichtet mit Katalysatoren

## 10.2 Ergebnisse

Die Katalysator-Konzentration in ionenstrahlbeschichteten Li-Oxid Pulvern (IVT Proben) liegen bei < 1wt%) und die kugelmahlenden Katalysatoren -Gemische (HIU Proben) bei > 20wt%.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikelgrößen der Li-oxid Pulver zwischen 100nm und 1µm liegen. Die XRD-Diffraktogramme zeigen die  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  Phasen.  $\text{Li}_2\text{O}$  ist sehr stabil aber  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ist reaktiv, reagiert mit der Luft und bildet  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Phasen.

## 11. Herstellung von Sauerstoff-Kathoden

Die, mit den Katalysatoren beschichteten sowie kugelmahlenden Li-Oxid Pulver ( $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) wurden in folgenden Verhältnissen in der Kathodmasse im HIU eingebaut (Carbon; Li-Oxid Pulver; Binder 45:45:10). Diese Kathoden wurden zur Herstellung von offenen sowie geschlossenen Knopfzellen verwendet und elektrochemisch mit verschiedenen Elektrolyten untersucht (HIU).

Abb. 14 zeigt die offenen und verschlossenen Knopfzellen



**Abbildung 14:** Offene Knopfzelle mit einem durchlässigen Verschluss (links); eine Vorrichtung zur elektrochemischen Untersuchungen in einer Sauerstoff-Atmosphäre (Mitte); eine standardmäßige verschlossene Knopfzelle (rechts)

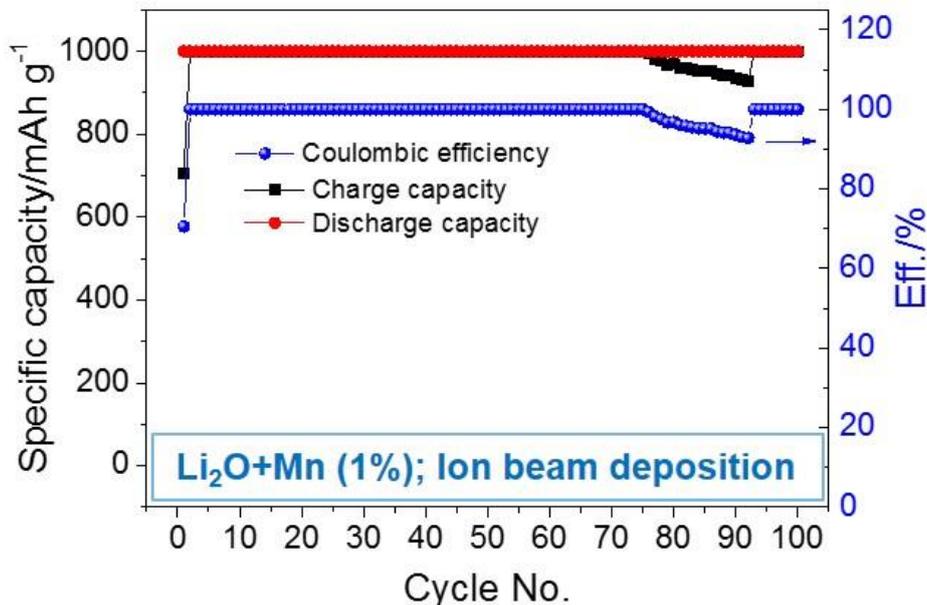
## 11.1 Ergebnisse

1. Die Verwendung von Pt, Ru und Pt/Ru als Katalysatorbeschichtet auf die Li-Oxide (IVT2, IVT3) in der Kathodenmasse zeigte eine Reaktion mit den Elektrolyten, was zu einer kurzen Lebensdauer der Zelle von ca. 30 Zyklen führte.

2. Die Verwendung von Mn und Co als Katalysator, beschichtet auf das Li<sub>2</sub>O in der Kathodmasse, zeigte eine positive Wirkung auf die Zelleigenschaften (z.B. spezifische Kapazität, Lebensdauer sowie die Zyklenzahl bei Ladung/Entladung).

3. Das beste Ergebnis ist eine Lebensdauer von 100 Zyklen und einer Coulomb Effizienz (100%), sowie eine spezifische Kapazität von 1000mAh/g, die durch den Einbau von mit Mn beschichtetes Li<sub>2</sub>O (IVT4; Li<sub>2</sub>O/Mn) in Kathodmasse erfolgte

Abb. 15 zeigt die spezifische Kapazität und Coulomb- Effizienz im Vergleich zur Zyklenzahl einer Li-Luft Zelle mit einer Kathode hergestellt mit Mn beschichtetem Li<sub>2</sub>O Pulver.



**Abbildung 16:** Spezifische Kapazität und Coulomb Effizienz versus Zyklenzahl

Die offene Zelle zeigt eine sehr stabile spezifische Kapazität 1000mAh/g und eine Lebenszeit von 100 Zyklen. Dieser spezifische Kapazitätswert von 1000mAh/g ist höher als die herkömmlichen wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zellen.

## 12. Schlussfolgerung

Die Verwendung von Mn beschichtetem Li<sub>2</sub>O in der Kathodmasse im offenen und geschlossenen Zellen zeigt das beste Ergebnis von der spezifischen Kapazität und der Zyklenstabilität. Die Ergebnisse sind vielversprechend, aber für die kommerzielle Fertigung benötigt man weitere Optimierungen der Katalysatoren-Schichten, des Elektrolyten sowie der Stromabnehmer-Elektrode.

## 13. References

1. K. Kinoshita, „elektrochemische Oxygen Technology“, Wiley 1992, pp259-306
2. Yang, J. et al., Evidence for lithium superoxide like species in the discharge product of Li-O<sub>2</sub> battery; J. Chem. Phys.15, 3764-3771 (2013)
3. Jun Lu et al, Nature 377, 21 Jan, 2016, Vol. 529
4. Das, u.,Lau, K.C., Redfern, P.C., Curtiss, L.A. „Structure and stability of lithium superoxide clusters and relevance to Li-O<sub>2</sub> batteries“ J. Phys. Chem.Lett.5, 813-819 (2014)
5. G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, "Lithium-Air-Battery: Promises and Chalanges.") „J. Phys. Chem.Lett., 2010,1(14), pp2193-2203" In der Praxis erreichbare Werte liegen zwischen 0,5 und 1.0 kWh/kg.
6. K.M. Abraham and Z. Jiang, A Polymer Electrolyte-based rechargeable Lithium/ Oxygen Battery”, J. Electrochemical Soc. 143,1 (1996)
7. Lu, Yi-Chun „The influence of catalysts on charge and discharge Voltages of of rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries, Electrochemical and solid Letters, 13 (6) A (69, 1149, 2010)
8. H. Frey and H. R. Khan, Hand Book of Thin Film Technology, Springer Verlag, 2015
9. H.A. Jehn, Alternative Beschichtungsverfahren (CVD, PVD)- Konkurrenz oder Ergänzung, In W.J. Bartz (ed.), galvanische Schichten, Expert Verlag, Renningen-Mamsheim

*Arbeiten am Helmholtz-Institut Ulm (HIU) / Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*

## **14. Stand der Wissenschaft und Technik**

### **14.1 Problemstellung allgemein**

Die Lithium-Luft-Batterie, genauer gesagt die Lithium-Luft-Batterie, wird aufgrund ihrer theoretischen Energiedichte von etwa  $3,5 \text{ kWh kg}^{-1}$ , wird häufig auch der „Heilige Gral“ der Batterie-Forschung genannt [1,2]. Aus diesem Grund sowie unter Berücksichtigung der einfachen Verfügbarkeit von gasförmigem Sauerstoff hat sich in den vergangenen zehn Jahren eine Vielzahl an Forschungsgruppen und Unternehmen weltweit intensiv mit dieser Technologie beschäftigt und substantielle Fortschritte hinsichtlich der Reversibilität der Energiespeicherung sowie des fundamentalen Verständnisses der zugrundeliegenden Mechanismen erzielt [2-4].

Nichtsdestotrotz verbleibt weiterhin eine Vielzahl an Herausforderungen bestehen, die es noch zu lösen gilt, bevor diese Technologie auch in kommerziellen Zellen Anwendung finden kann. Diese umfassen beispielsweise die Instabilität konventioneller Elektrolytlösungen gegenüber intermediär gebildeter Sauerstoffspezies, die Diffusion von Sauerstoff zur Lithium-Anode, die vergleichsweise geringe Energiespeichereffizienz sowie parasitäre Reaktionen des Systems mit anderen Gasen als Sauerstoff bei Verwendung der Umgebungsluft als Sauerstoffquelle [3,5–7]. Gerade dieser letzte Aspekt bedarf der Implementierung zusätzlicher Systeme oder Membranen, die entweder ausschließlich Sauerstoff in die Zelle lassen oder aber die Umgebungsluft in einem ersten Schritt entsprechend aufbereiten, was allerdings einen nicht vernachlässigbaren zusätzlichen Mehraufwand bedeutet.

### **14.2 Stand der Technik**

Um die vorgenannten Herausforderungen zu adressieren, wurden in der wissenschaftlichen Literatur vor allem die folgenden beiden Ansätze vorgeschlagen: Die Verwendung von geeigneten Katalysatoren, die eine Reduktion der Energiebarriere für die reversible Sauerstoffreduktion und –oxidation ermöglichen und somit die Energiespeichereffizienz sowie die Energie- und Leistungsdichte verbessern [8,9]. Ein vergleichsweise noch sehr wenig erforschter, da erst vor kurzem zuerst berichteter, Ansatz befasst sich ebenfalls mit der Verwendung von geeigneten Katalysatoren, allerdings nicht für die Umwandlung von gasförmigem Sauerstoff in festes Lithium(per)oxid (dieser Ansatz wird hierin im Folgenden auch als „offenes

System“ bezeichnet), sondern die reversible Bildung von festem Lithiumperoxid ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) unter Verwendung von festem Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) als Ausgangsmaterial spricht einem von der Umgebung unabhängigen System, das wir hierin im Folgenden auch als „geschlossenes System“ bezeichnen.

Als erste haben Mizuno und Kollegen [10-13] solch ein System vorgeschlagen. Hierfür haben sie Kobalt- bzw. Eisen-dotiertes Lithiumoxid als Kathodenmaterial verwendet, das zunächst zu Lithiumperoxid oxidiert wurde, ohne das hierbei die Bildung von gasförmigem Sauerstoff beobachtet wurde, sofern eine gewisse Spannung nicht überschritten wurde. Diese Spannungsbegrenzung führte allerdings zu vergleichsweise niedrigen spezifischen Kapazitäten von gerade einmal  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  – weniger als die Hälfte der theoretisch erwarteten  $550 \text{ mAh g}^{-1}$  basierend auf der Gesamtmasse des Kathoden-Komposits. Interessanterweise nutzten die Autoren zunächst einen hochkonzentrierten Elektrolyten bestehend aus LiFSI gelöst in Acetonitril [10], bevor sie dann zu einem eher üblichen Elektrolytensystem bestehend aus  $1 \text{ M LiBF}_4$  gelöst in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonat wechselten in den folgenden Arbeiten [11-13]. Einem ähnlichen Ansatz folgend (ebenfalls unter Verwendung von Elektrolyten basierend auf organischen Carbonaten als Lösungsmittel) berichteten Zhu *et al.* [14] eine deutlich verbesserte elektrochemische Performance und substantiell gesteigerte spezifische Kapazität von  $587 \text{ mAh g}^{-1}$  dank einer optimierten Synthese eines  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  Kathoden-Komposits. Zudem zeigten die Autoren, dass die De-/Lithierungsreaktion entlang dreier fester Phasen verläuft:  $\text{Li}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{LiO}_2$ , was einer theoretischen Kapazität von bis zu  $1341 \text{ mAh g}^{-1}$  entspricht, sofern diese vollständig genutzt werden kann. Weiterhin eindrucksvoll ist die berichtete Spannungshysterese von lediglich  $0,24 \text{ V}$ , die eine nahezu praxistaugliche Energiespeichereffizienz bedeutet.

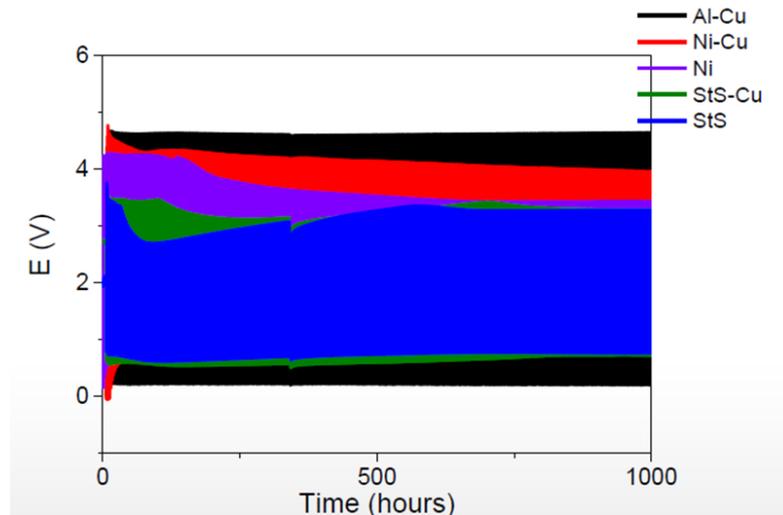
## **15. Ergebnisse der Arbeiten am HIU/KIT**

Basierend auf dem bekannten Stand der Technik, konzentrierten sich die Arbeiten am HIU/KIT insbesondere auf die folgenden drei Aspekte:

### **15.1 Alternative Stromabnehmermaterialien für die Anode**

Ziel der Untersuchungen war es, im Vergleich zu Kupfer kostengünstigere Stromabnehmermaterialien für die Anode zu identifizieren. Hierzu wurden sowohl unbehandelte Metallfolien (Nickel und Edelstahl) als auch Metallfolien, die aus

elektrochemischen Stabilitätsgründen mit einer dünnen Kupfer-Schicht überzogen wurden (Aluminium, Nickel und Edelstahl), mittels reversibler elektrochemischer Lithiumabscheidung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.1 dargestellt.



**Abbildung 1.** Reversible Lithiumabscheidung in symmetrischen Li/Li-Zellen unter Verwendung von 1M LiTFSI in TEGDME als Elektrolyt und einer angelegten Stromdichte von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  für jeweils eine Stunde bevor die Stromrichtung umgekehrt wurde.

Auch wenn die Folien generell eine reversible Lithiumabscheidung ermöglichten und die Edelstahl-Folien generell die geringste Überspannung zeigten, so ist diese doch in allen Fällen zu hoch für praktische Anwendungen. Zudem zeigte die applizierte Kupferbeschichtung nicht den gewünschten Effekt, sodass im Fall von Kupferbeschichtetem Aluminium bspw. die Legierung mit Lithium nicht verhindert werden konnte. Die Ergebnisse zeigen daher, dass hier eine weitere Verbesserung der Kupferbeschichtung notwendig ist, bevor diese eine praktikable Alternative für die derzeit verwendete reine Kupferfolie darstellen können.

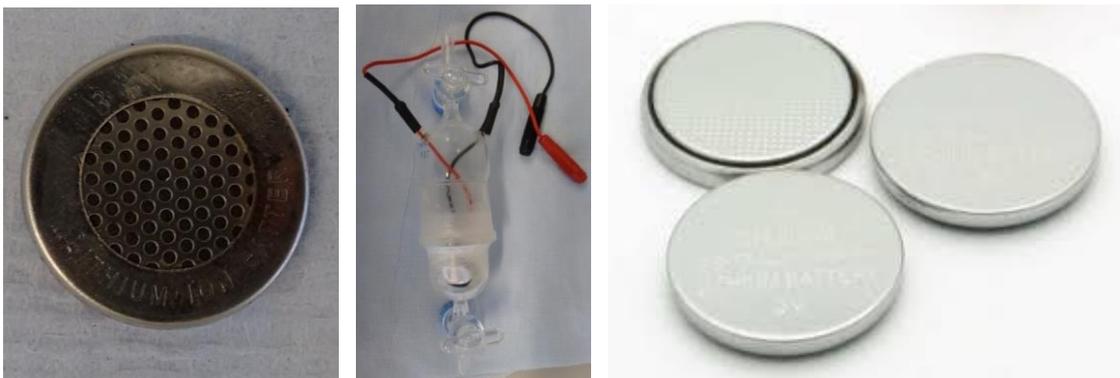
## 15.2 Entwicklung alternativer Elektrolytsysteme

Bei der Entwicklung alternativer Elektrolytsysteme wurde der Fokus insbesondere auf solche Systeme basierend auf ionischen Flüssigkeiten gelegt, wie bspw. LiTFSI in  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ . Die Verwendung der letzteren hat in der Vergangenheit eine substantielle Reduzierung der Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladevorgang gezeigt und somit eine dramatisch verbesserte Energiespeichereffizienz von 82% [15], der bis dato höchste Wert in der wissenschaftlichen Literatur. Zudem zeigten ionische

Flüssigkeiten eine herausragende Stabilität gegenüber den intermediäre gebildeten Sauerstoffspezies [16], wobei allerdings die Sauerstoff-Diffusion zur Anode eine bislang noch ungelöste Herausforderung darstellt [6]. Die weitere Optimierung des Elektrolyten basierend auf ionischen Flüssigkeiten war daher ein zentrales Thema im Rahmen dieses Projektes. Da allerdings die Ergebnisse nicht von der Sauerstoff-Kathode losgelöst betrachtet werden können, sollen diese im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

### 15.3 Entwicklung optimierter Sauerstoff-Kathoden

Ausgehend vom zuvor beschriebenen Stand der Technik erfolgte die Untersuchung der dargestellten Kathoden-Komposite hinsichtlich ihrer Verwendung im „offenen System“ sowie im „geschlossenen System“. Die entsprechenden Vorrichtungen für die jeweiligen elektrochemischen Untersuchungen sind in Abb. 2 dargestellt.



**Abbildung 2.** Links: Eine Knopfzelle mit einem durchlässigen Verschluss versehen, sodass ein Gasaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Mitte: Eine entsprechende Vorrichtung zur Zyklisierung solcher Zellen bspw. in einer Sauerstoff-Atmosphäre. Rechts: Eine standardmäßige verschlossene Knopfzelle, die jedweden Austausch des Zellinneren mit der Umgebung verhindert.

Generell wurden zwei verschiedene Materialklassen hinsichtlich ihrer Eignung in den beiden Systemen untersucht: (i)  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (Funktion: „Keimbildungsort“), das mit einer Metall-Beschichtung versehen wurde (letztere dient als Katalysator) - hergestellt am IVT - und (ii)  $\text{Li}_2\text{O}$ -Übergangsmetalloxid-Komposite, die mittels Kugelmühle am HIU/KIT dargestellt wurden. Eine Übersicht ist in der folgenden **Tabelle 1** aufgeführt. Sämtliche Materialien wurden am HIU/KIT mittels XRD, SEM, EDX und ICP-OES untersucht, wobei hier der Übersichtlichkeit wegen lediglich einige Ergebnisse zusammengefasst werden sollen.

Lithium(per)oxid	Beschichtung / Übergangsmetalloxid	Bezeichnung im Folgenden
Li <sub>2</sub> O	-	IVT1
Li <sub>2</sub> O	Pt/Ru (5 h)	IVT2
Li <sub>2</sub> O	Pt/Ru (10 h)	IVT3
Li <sub>2</sub> O	Mn	IVT4
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mn	IVT5
Li <sub>2</sub> O	Co (Kugelmühle)	IVT6
Li <sub>2</sub> O	Mn (Kugelmühle)	IVT7
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Co	IVT8
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mn	IVT9
Li <sub>2</sub> O	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Kugelmühle)	Li <sub>2</sub> O-Co2
Li <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub> (Kugelmühle)	Li <sub>2</sub> O-Mn3

**Tabelle 1.** Übersicht über die im Projektverlauf untersuchten Proben.

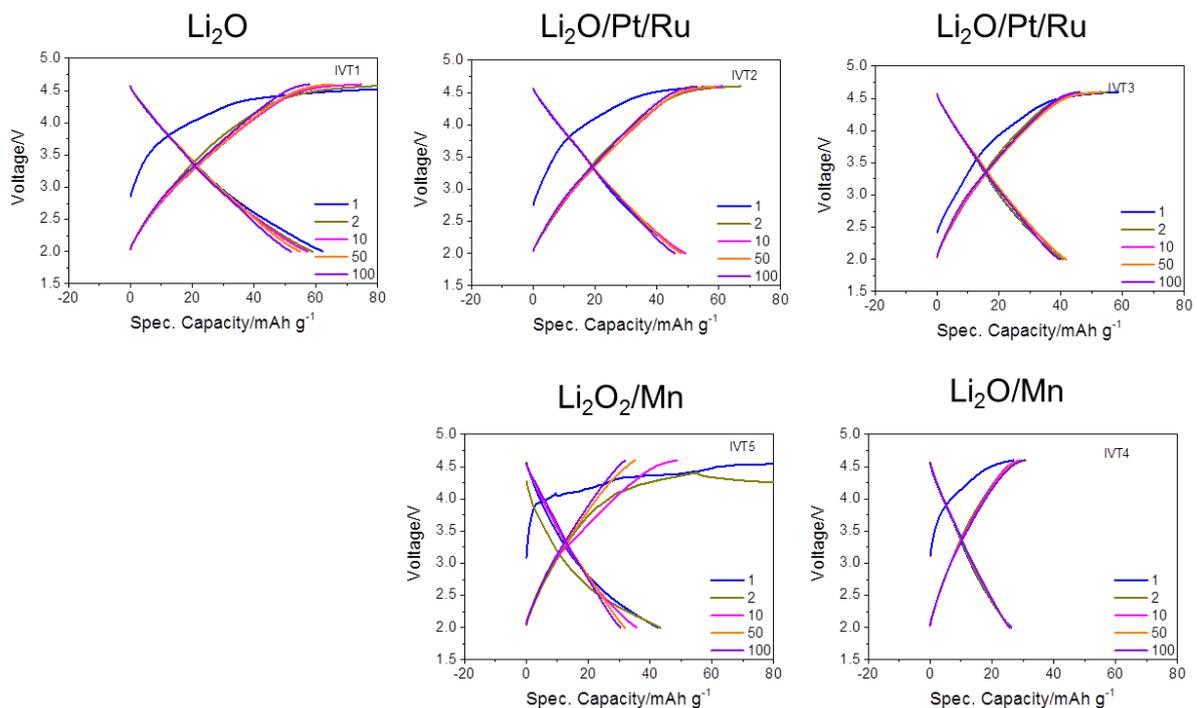
Generell ergab die Untersuchung mittels ICP-OES, dass die am IVT dargestellten Proben erwartungsgemäß eine sehr geringe Katalysator-Konzentration aufwiesen (< 1 wt%), während die am HIU/KIT hergestellten Proben deutlich höhere Anteile des Übergangsmetalloxides aufwiesen (> 20 wt%) - siehe auch **Tabelle 2**.

Element	IVT1	IVT2	IVT3	IVT4	IVT5	Li <sub>2</sub> OCo2	Li <sub>2</sub> OMn3
Li	37,87	33,97	32,89	39,3	25,92	29,9	28,69
Pt	-	0,24	0,38	-	-	-	-
Ru	-	0,02	0,03	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0,84	-	-	22,72
Co	-	-	-	-	-	21,3	-

**Tabelle 2.** Übersicht über die ICP-OES-Ergebnisse für die verschiedenen Proben; die Angaben sind in Gewichtsprozent (wt%).

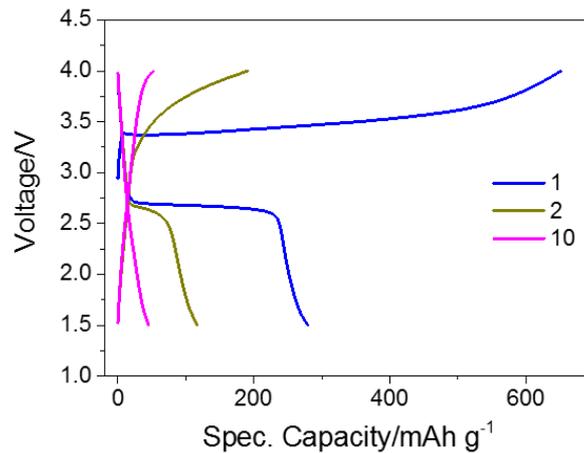
Die SEM-Ergebnisse zeigten verschiedene Partikelmorphologien, aber allgemein ähnliche Partikelgrößen zwischen 100 nm und 1 µm, während die XRD-Untersuchungen generell die gewünschten Phasen bestätigten, wobei insbesondere Li<sub>2</sub>O sich als sehr stabil erwies – im Gegensatz zu Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das sehr reaktiv war und mit der Umgebungsluft umgehend LiOH und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bildete.

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde nun in einem ersten Schritt die Eignung der IVT-Proben als Lithium-Quelle und Katalysator in einem geschlossenen System untersucht, allerdings zeigte keine der Proben eine signifikante Aktivität bzw. Kapazität, die darauf hindeuten würde, dass das enthaltene Lithium elektrochemisch aktiv wäre. Im Falle der Pt/Ru-Beschichtung ist jedoch aufgefallen, dass insbesondere die Präsenz dieser beiden Metalle offensichtlich die anodische Zersetzung des Elektrolyten fördert (siehe [Abb.3](#)).



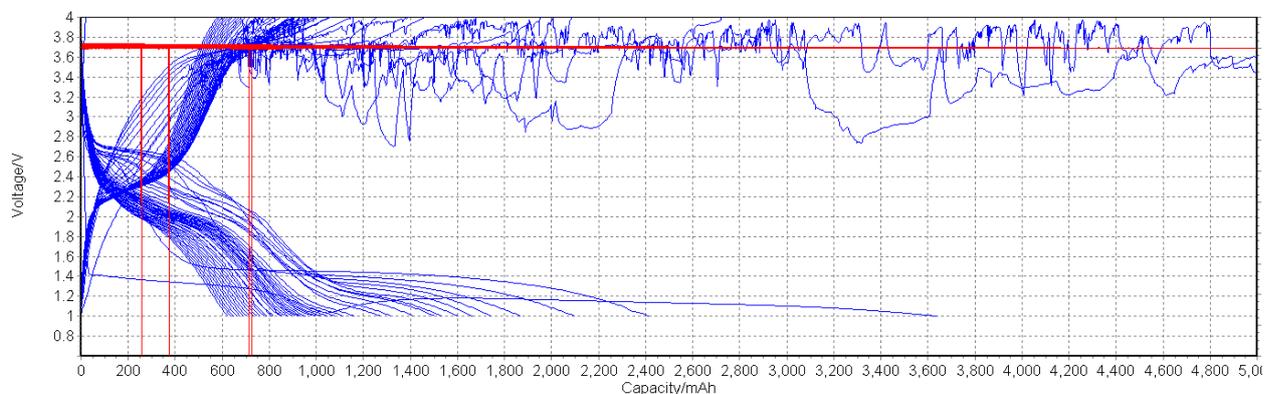
**Abbildung 3.** Übersicht über die elektrochemische Charakterisierung ausgewählter IVT-Proben im geschlossenen System (Arbeitselektrode: IVT1-5 auf Kohlenstoffpapier, vermischt mit einem äquivalenten Anteil an nanoskaligen Leitruß (insges. 90%) sowie 10% PVDF als Binder; Gegenelektrode: metallisches Lithium; Elektrolyt: 1M LiTFSI in TEGDME; 2,0 - 4,6 V; 100 Zyklen bei C/5; 1C = 1 A g<sup>-1</sup>; kapazitätslimitiert: 1 Ah g<sup>-1</sup>).

Im Gegensatz hierzu zeigte der gleiche Versuchsaufbau für die am HIU/KIT hergestellten Proben eine substantielle elektrochemische Aktivität des enthaltenen Lithiums, die jedoch bereits im zweiten Zyklus bereits stark abnahm ([Abb.4](#)).

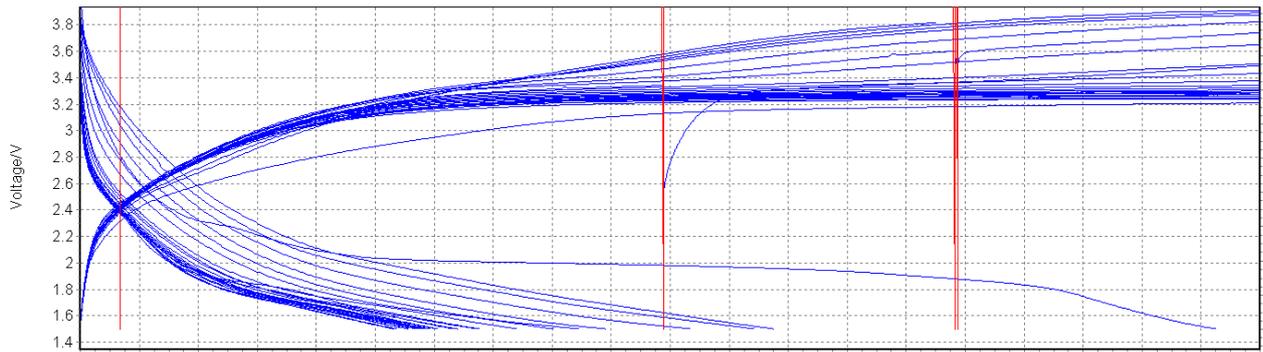


**Abbildung 4.** Spannungsprofile einer  $\text{Li}_2\text{O-Co}_2$ -basierten Kathode gegen metallisches Lithium (Elektrolyt: 1M LiTFSI in TEGDME; 1,5 - 4,0 V).

Ausgehend von diesem vielversprechenden Ergebnis wurden weitere Untersuchungen zu diesen beiden Materialien angestellt und es wurden verschiedene Elektrolyte basierend auf ionischen Flüssigkeiten getestet. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl die erhaltene spezifische Kapazität als auch der Verlauf der Sauerstoff-Oxidation und -Reduktion in hohem Maße vom gewählten Elektrolyten abhängen. So lieferten bspw. die Verwendung von  $\text{PYR}_{1201}\text{FTFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$  und  $\text{DEMETFSl}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$  reversible spezifische Kapazitäten von etwa 600 und 300  $\text{mAh g}^{-1}$  nach 100 Zyklen in Verbindung mit  $\text{Li}_2\text{O-Co}_2$ -basierten Kathoden (siehe [Abb. 5](#) und [Abb. 6](#)). In beiden Fällen wurde allerdings auch eine ausgeprägte anodische Zersetzung des Elektrolyten beobachtet, sodass hier sicherlich weitere Arbeiten notwendig sind, um die Performance dieser Zellen weiter zu optimieren.

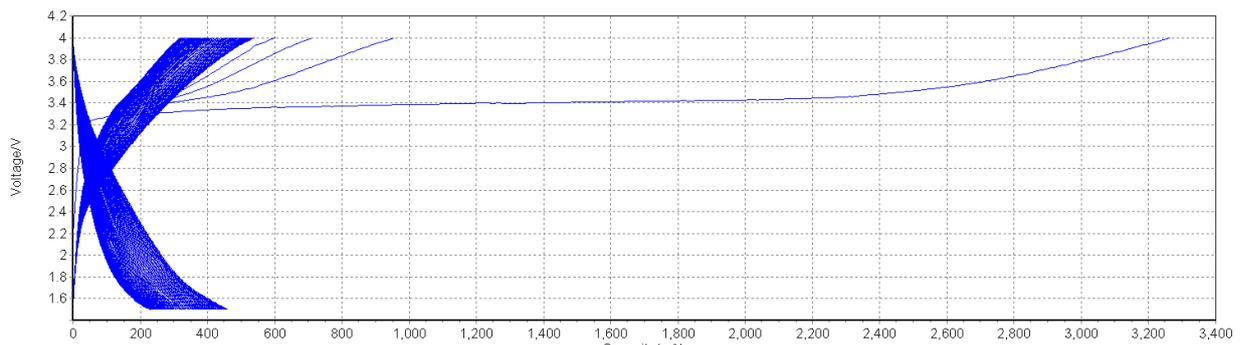


**Abbildung 5.** Spannungsprofile einer  $\text{Li}_2\text{O-Co}_2$ -basierten Kathode gegen metallisches Lithium (Elektrolyt:  $\text{PYR}_{1201}\text{FTFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$ ; 1,0 - 4,0 V).



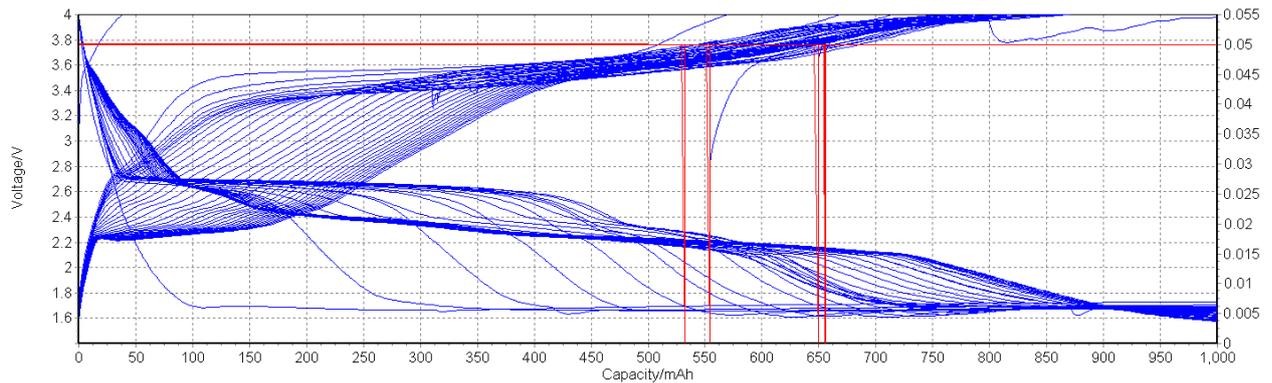
**Abbildung 6.** *Spannungsprofile einer  $\text{Li}_2\text{O-Co}_2$ -basierten Kathode gegen metallisches Lithium (Elektrolyt:  $\text{DEMETFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$ ; 1,5 - 4,0 V).*

Eine geringere Kapazität (i.e.  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 100 Zyklen), aber deutlich verminderte anodische Elektrolytzersetzung wurde für das Mn-haltige Kathoden-Komposit beobachtet unter Verwendung des letzteren Elektrolyten (siehe [Abb.7](#)).



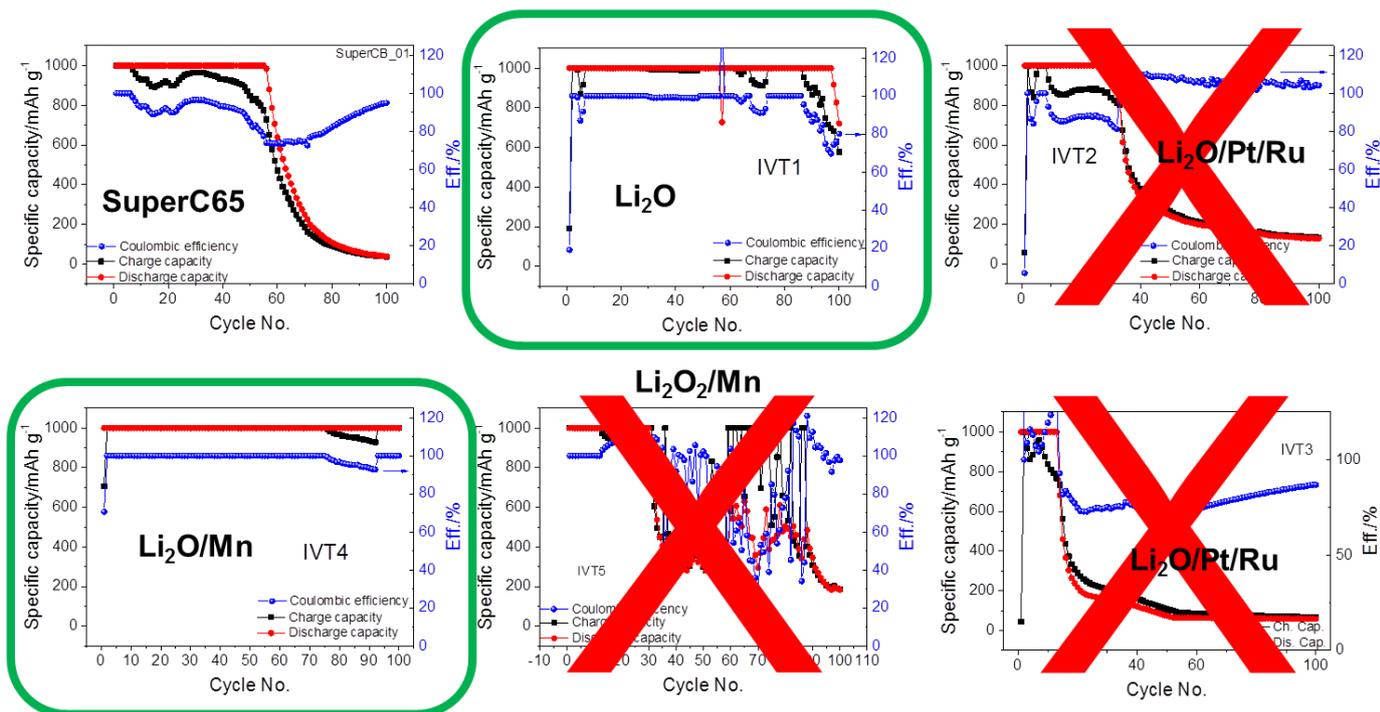
**Abbildung 7.** *Spannungsprofile einer  $\text{Li}_2\text{O-Mn}_3$ -basierten Kathode gegen metallisches Lithium (Elektrolyt:  $\text{DEMETFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$ ; 1,5 - 4,0 V).*

Die für das geschlossene System besten Resultate wurden jedoch für  $\text{PYR}_{12}\text{O}_1\text{FTFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$  als Elektrolyt beobachtet mit etwa  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 100 Zyklen, wobei auch hier noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Spannungshysterese und somit der Energiespeichereffizienz besteht (siehe [Abb.8](#)).



**Abbildung 8.** Spannungprofile einer  $\text{Li}_2\text{O-Mn}_3$ -basierten Kathode gegen metallisches Lithium (Elektrolyt:  $\text{PYR}_{1201}\text{FTFSI}_{0,6}\text{LiFTFSI}_{0,4}$ ; 1,5 - 4,0 V).

Zudem besteht aus wissenschaftlicher Sicht noch Aufklärungsbedarf hinsichtlich des detaillierten Reaktionsmechanismus - zusätzlich zu einem verbesserten Verständnis des Einflusses des Elektrolyten.

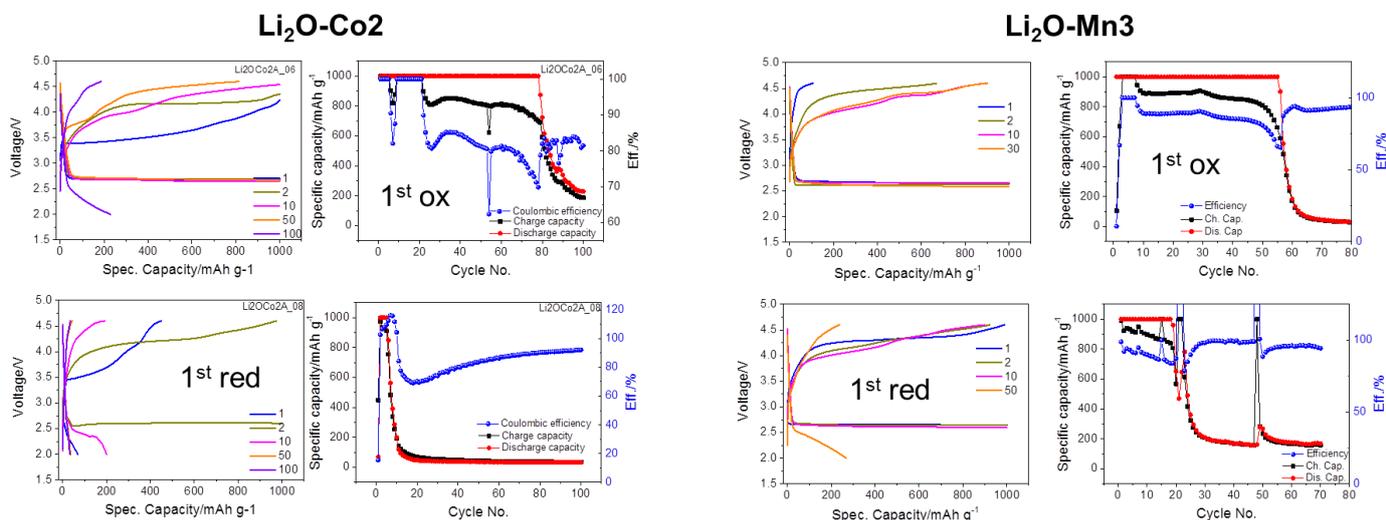


**Abbildung 9.** Zusammenfassung der Ergebnisse für die IVT-Proben im offenen System (Elektrolyt: 1M LiTFSI in TEGDME; 2,0 - 4,6 V; Oxidationsschritt im ersten Zyklus).

Parallel zu den Arbeiten für das geschlossene System wurden sämtliche Materialien auch im Hinblick auf ihre Eignung als Kathoden-Komposit im offenen System untersucht. Die Ergebnisse zu den IVT-Proben sind in Abb. 9 zusammengefasst.

Dabei ist festzustellen, dass sich die fehlende Eignung von Pt/Ru als Katalysator bestätigt hat und auch die Verwendung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  erscheint wenig zielführend im Vergleich zu den beiden Referenz-Proben, die lediglich den Leitruß oder eine Mischung aus Leitruß und  $\text{Li}_2\text{O}$  enthalten. Letztere zeigt allerdings gegenüber ersterer eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität. Bessere Ergebnisse wurden lediglich für IVT4 erzielt, das eine beachtenswerte Reversibilität und Zyklenstabilität zeigte.

Die am HIU/KIT dargestellten Kathoden-Komposite zeigten im offenen System hingegen keine Verbesserung gegenüber den IVT-Proben, wobei die Zusammenfassung der Ergebnisse in Abb.10 allerdings die Bedeutung einer anfänglichen Oxidation zeigt, da hierdurch die weitere Performance der Zellen deutlich gesteigert werden kann – unabhängig vom Kathoden-Komposit.



**Abbildung 10.** Zusammenfassung der Ergebnisse für die HIU/KIT-Proben im offenen System (Elektrolyt: 1M LiTFSI in TEGDME; 2,0 - 4,6 V) - Oxidations- vs. Reduktionsschritt im ersten Zyklus.

## 16. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Weder die Wahl einer Ru/Pt-basierten Katalysators noch die Verwendung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  erscheinen nach bisherigem Kenntnisstand sinnvoll für weitere Untersuchungen – weder im Hinblick auf das offene noch auf das geschlossene System. Für das offene System zeigte die Probe IVT4 ( $\text{Li}_2\text{O-Mn}$ ) die besten Ergebnisse und eine beachtliche Zyklenstabilität. Die Energiespeichereffizienz gilt es jedoch weiter zu verbessern und eine anfängliche Oxidation scheint äußerst vorteilhaft für die weitere Performance der Zellen.

Für das geschlossene System, ein bis dato recht unerforschtes Feld trotz seiner intrinsischen Vorteile gegenüber dem offenen System, wurde ebenfalls eine sehr gute Zyklenstabilität und eine hohe Kapazität beobachtet, insbesondere unter Verwendung geeigneter Elektrolyte basierend auf ionischen Flüssigkeiten und Manganoxid-basierten Katalysatoren.

Generell gilt jedoch für beide Systeme, dass weitere Arbeiten notwendig sind, um diese Systeme für kommerzielle Anwendungen zu qualifizieren, insbesondere im Hinblick auf die Energiespeichereffizienz.

Abschließend darf jedoch angemerkt werden, dass in Anbetracht der durchaus vielversprechenden Ergebnisse, die in der begrenzten Zeit erzielt werden konnten, die beteiligten Projektpartner gerade an der Veröffentlichung der Ergebnisse in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift arbeiten, für die lediglich noch einige kleinere experimentelle Arbeiten durchgeführt werden müssen. Die Veröffentlichung ist daher für die zweite Hälfte des Jahres anvisiert. Zudem ist eine generelle Fortsetzung der erfolgreichen Zusammenarbeit geplant.

## 17. Abkürzungsverzeichnis

*(die Abkürzungen entstammen in der Regel der englischen Sprache)*

DEMETFSI	=	N,N-diethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-methylammonium TFSI
EDX	=	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ICP-OES	=	Optische Emissionsspektrometrie
LiFSI	=	Lithium Bis(fluorsulfonyl)imid
LiFTFSI	=	Lithium Fluorsulfonyl-(trifluormethansulfonyl)imid
LiTFSI	=	Lithium Bis(trifluormethansulfonyl)imid
PVdF	=	Poly(vinylidendifluorid)
PYR <sub>1201</sub> FTFSI	=	N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium FTFSI
PYR <sub>14</sub> TFSI	=	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluormethansulfonyl)imid
SEM	=	Rasterelektronenmikroskopie
TEGDME	=	Tetraethylenglycoldimethylether
XRD	=	Röntgendiffraktometrie

## 18. References

- [1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29. doi:10.1038/nmat3191.
- [2] A.C. Luntz, B.D. McCloskey, Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11721–11750. doi:10.1021/cr500054y.
- [3] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-J. Lee, Y.-K. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality?, *Adv. Mater.* 27 (2015) 784–800. doi:10.1002/adma.201403064.
- [4] N. Feng, P. He, H. Zhou, Critical Challenges in Rechargeable Aprotic Li–O<sub>2</sub> Batteries, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502303. doi:10.1002/aenm.201502303.
- [5] D. Aurbach, B.D. McCloskey, L.F. Nazar, P.G. Bruce, Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries, *Nat. Energy.* 1 (2016) 16128.
- [6] G.A. Elia, D. Bresser, J. Reiter, P. Oberhumer, Y.-K. Sun, B. Scrosati, S. Passerini, J. Hassoun, Interphase evolution of a lithium-ion/oxygen battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 22638–22643. doi:10.1021/acsami.5b07414.
- [7] K.G. Gallagher, S. Goebel, T. Greszler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, V. Srinivasan, Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1555–1563. doi:10.1039/C3EE43870H.
- [8] Y. Wang, Z. Liang, Q. Zou, G. Cong, Y.-C. Lu, Mechanistic Insights into Catalyst-Assisted Nonaqueous Oxygen Evolution Reaction in Lithium–Oxygen Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 6459–6466. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00984.
- [9] K. Song, D.A. Agyeman, J. Jung, M.R. Jo, J. Yang, Y.-M. Kang, A Review of the Design Strategies for Tailored Cathode Catalyst Materials in Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries, *Isr. J. Chem.* 55 (2015) 458–471. doi:10.1002/ijch.201400089.
- [10] S. Okuoka, Y. Ogasawara, Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, Y. Yamada, A. Yamada, M. Oshima, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, N. Mizuno, A New Sealed Lithium-Peroxide Battery with a Co-Doped Li<sub>2</sub>O Cathode in a Superconcentrated Lithium Bis(fluorosulfonyl)amide Electrolyte, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5684.
- [11] Y. Ogasawara, M. Hibino, H. Kobayashi, T. Kudo, D. Asakura, Y. Nanba, E. Hosono, N. Nagamura, Y. Kitada, I. Honma, M. Oshima, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno, Charge/discharge mechanism of a new Co-doped Li<sub>2</sub>O cathode material for a rechargeable sealed lithium-peroxide battery analyzed by X-ray absorption spectroscopy, *J. Power Sources.* 287 (2015) 220–225. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.050.
- [12] K. Harada, M. Hibino, H. Kobayashi, Y. Ogasawara, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, K. Yamaguchi, T. Kudo, N. Mizuno, Electrochemical reactions and cathode properties of Fe-doped Li<sub>2</sub>O for the hermetically sealed lithium peroxide battery, *J. Power Sources.* 322 (2016) 49–56. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.141.
- [13] H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, M. Oshima, N. Mizuno, Improved performance of Co-doped Li<sub>2</sub>O cathodes for lithium-peroxide batteries using LiCoO<sub>2</sub> as a dopant source, *J. Power Sources.* 306 (2016) 567–572. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.041.
- [14] Z. Zhu, A. Kushima, Z. Yin, L. Qi, K. Amine, J. Lu, J. Li, Anion-redox nanolithia cathodes for Li-ion batteries, *Nat. Energy.* 1 (2016) 16111.
- [15] G.A. Elia, J. Hassoun, W.-J. Kwak, Y.-K. Sun, B. Scrosati, F. Mueller, D. Bresser, S. Passerini, P. Oberhumer, N. Tsiouvaras, J. Reiter, An Advanced Lithium–Air Battery Exploiting an Ionic Liquid-Based Electrolyte, *Nano Lett.* 14 (2014) 6572–6577. doi:10.1021/nl5031985.
- [16] N.A. Galote, D.C. de Azevedo, O.N. Oliveira, F. Huguenin, Investigating the Kinetic Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction in a Nonaqueous Solvent, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 21995–22002. doi:10.1021/jp5053584.

## **Danksagung**

Das Forschungsvorhaben DBU 31452/01 der ADE-Mechanik GmbH wurde von der DBU gefördert. Wir bedanken uns ganz herzlich bei unseren Partnern für die wissenschaftliche und technische Unterstützung sowie für zahlreiche Diskussionen.