

WESTFÄLISCHE
WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER



MODELLIERUNG UND SIMULATION PRIMÄRER ZINK-LUFT-KNOPFZELLEN

MASTERARBEIT
zur Erlangung des akademischen Grades
MASTER OF SCIENCE

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Fachbereich Mathematik und Informatik
Institut für Numerische und Angewandte Mathematik

Betreuung:

Prof. Dr. Mario Ohlberger

Prof. Dr. Arnulf Latz

Dr. Birger Horstmann

Eingereicht von:

Johannes Stamm

Münster, Januar 2016

Zusammenfassung

Primäre Zink-Luft-Knopfzellen werden bereits erfolgreich in Hörgeräten eingesetzt. Für Anwendungen in portablen Geräten, sowie im Rahmen der Elektromobilität und der Energiewende, werden allerdings elektrisch wiederaufladbare Energiespeicher benötigt, weshalb an sekundären Zink-Luft-Zellen geforscht wird. Diese haben allerdings zum aktuellen Stand der Forschung noch eine sehr geringe Lebensdauer.

In dieser Arbeit stellen wir ein thermodynamisch konsistentes, eindimensionales Modell für die Transportvorgänge in Zink-Luft-Knopfzellen, unter Berücksichtigung der Reaktionen und porösen Elektroden, auf.

Die Modellgleichungen diskretisieren wir mit der Finite-Volumen-Methode und implementieren diese in MATLAB und erhalten so eine Simulation der Zelle. Wir rechtfertigen unsere Ortsdiskretisierung durch eine Fehlerabschätzung, die auf Dreiecksgittern auch in zwei Dimensionen gilt. Die Zeitschritte berechnen wir mit dem Solver `ode15i`. Um dieses Verfahren numerisch zu validieren, berechnen wir die experimentelle Konvergenzordnung an Hand der Wärmeleitungsgleichung als Testproblem.

Wir untersuchen das Entladeverhalten von Zink-Luft-Knopfzellen bei konstanter Stromstärke experimentell und vergleichen die Resultate mit denen unserer Simulation. Durch die Analyse der Ergebnisse erhalten wir einen guten Einblick in die Prozesse beim Entladevorgang in der Batterie.

Außerdem untersuchen wir die Selbstentladung der Zelle durch die Wechselwirkung mit Kohlendioxid aus der Luft experimentell und führen eine entsprechende Simulation durch. Die Ergebnisse stimmen qualitativ gut überein und liefern eine Aussage über die Lebensdauer der Zelle.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, *Johannes Stamm*, dass die vorliegende Arbeit über die „Modellierung und Simulation primärer Zink-Luft-Knopfzellen“ selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken - auch elektronischen Medien - dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Ulm, 21. Januar 2015

Johannes Stamm

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

Ulm, 21. Januar 2015

Johannes Stamm

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt dabei Prof. Dr. Mario Ohlberger und Prof. Dr. Arnulf Latz, die die Kooperation zwischen der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt ermöglicht haben und so die Voraussetzungen geschaffen haben, dass ich meine Abschlussarbeit am Helmholtz-Institut in Ulm schreiben durfte.

Darüber hinaus möchte ich mich für die intensive Betreuung bei Dr. Birger Horstmann bedanken, der sich immer viel Zeit genommen hat, alle offenen Fragen zu diskutieren und mit seinen konstruktiven Ratschlägen ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Daran haben auch allen anderen Kollegen ihren Anteil, die mich vom ersten Tag an freundlich in der Arbeitsgruppe aufgenommen haben und so stets für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben. Besonders möchte ich hier Fabian Single und Dr. Timo Danner hervorheben, die mir zusätzlich stets mit fachlichem Rat zur Seite standen, sowie Dr. Alberto Varzi der mich tatkräftig bei der Durchführung aller Experimente unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zink-Luft-Batterie	4
2.1. Aufbau der Batterie	4
2.2. Reaktionen	6
3. Modellgleichungen für die Zink-Luft-Batterie	9
3.1. Diffusion und Migration	9
3.2. Reaktionen in porösen Elektroden	13
3.3. Volumenbilanz	21
3.4. Konvektion	22
3.5. Galvanostatische Bedingung	24
4. Numerisches Verfahren	26
4.1. Fehlerabschätzung	27
4.2. Finite-Volumen-Diskretisierung für Zink-Luft-Batterien	34
4.2.1. Diskretisierung	35
4.2.2. Harmonische Mittel	36
4.3. Experimentelle Konvergenzordnung	37
5. Parameter für das Modell	40
5.1. Zellgeometrie, Standardbedingungen und Konstanten	40
5.2. Transportparameter	43
5.2.1. Diffusion	43
5.2.2. Migration und Stromdichte	43
5.2.3. Konvektion	46
5.3. Anfangsbedingungen	48
5.4. Reaktionsparameter	49
5.4.1. Spezifische Oberflächen und kinetische Reaktionskonstanten	49
5.4.2. Löslichkeit	51
6. Experimente und Ergebnisse	53
6.1. Entladung bei konstanter Stromstärke	53
6.2. Selbstentladung durch Kohlendioxid	66
7. Fazit und Ausblick	70
A. Anhang	72
A.1. Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen	72

A.2. Butler-Volmer-Gleichung	74
A.3. Spezifische Oberfläche Zinkoxid	76
A.4. Partielle molare Volumen	76
A.5. Zusammenfassung des Modells der Zink-Luft-Knopfzelle	80
A.6. Kompakte Schreibweise der Transportgleichungen	82
A.7. Modellparameter	83
Abkürzungsverzeichnis	84
Abbildungsverzeichnis	87
Tabellenverzeichnis	88
Literaturverzeichnis	89

1. Einleitung

Energiespeicherung ist ein wichtiges Thema der modernen Gesellschaft. Sei es bei der Nutzung von portablen Elektrogeräten, im Bereich der Elektromobilität oder in stationären Anwendungen wie intelligenten Stromnetzen. Letztere gewinnen wegen der Energiewende besonders an Bedeutung, da gerade bei der Nutzung von Wind- und Sonnenenergie die Energieproduktion stark schwankt und nicht dem Bedarf angepasst werden kann. Auf Grund der dezentralen Energieerzeugung sind klassische Speicherkraftwerke nicht alleine ausreichend, um die Energieüberschüsse zu kompensieren.

Gerade in den beiden erstgenannten Anwendungsbereichen ist eine möglichst kompakte Form der Energiespeicherung wichtig. Angesichts ihrer hohen Energiedichte, sowohl masse- als auch volumenbezogen, sind deswegen Metall-Luft-Batterien in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt.

Diese haben die besondere Eigenschaft, dass kein Kathodenmaterial in der Batterie gespeichert werden muss. Stattdessen wird die Zelle offen gebaut, sodass Luftsauerstoff in die Batterie eindringen kann und dann als Oxidationsmittel in der Kathode dient. Dadurch kann viel Volumen und Gewicht der Zelle eingespart werden. Außerdem wird bei der Reaktion mit Sauerstoff viel Energie frei, was zu den hohen Energiedichten führt.

Grundsätzlich können ganz verschiedene Metalle wie Calcium, Cadmium, Aluminium, Eisen, Zink und Lithium für die Batterien verwendet werden. Auf Grund des Umfangs dieser Arbeit, können wir uns hier nicht mit allen Materialien im Detail beschäftigen, wollen aber einen kurzen Überblick über die vielversprechendsten Kandidaten geben.

Die höchste theoretische spezifische Energiedichte hat dabei nach Li et al. [31] das Lithium-Luft System mit bis zu circa $13\,300 \text{ Wh kg}^{-1}$, gefolgt von Aluminium-Luft-Zellen mit $8\,100 \text{ Wh kg}^{-1}$. Die theoretische spezifische Energiedichte von Zink-Luft-Batterien beträgt $1\,300 \text{ Wh kg}^{-1}$, was, im Vergleich zu kommerziellen Lithiumionen-Akkus mit nur circa 200 Wh kg^{-1} , noch immer sehr viel ist.

Auf Grund der hohen Energiedichte bekommen Lithiumzellen in der aktuellen Forschung sehr viel Aufmerksamkeit. Es gibt aber verschiedene Probleme und Sicherheitsrisiken, die bisher verhindert haben, dass dieser Zelltyp in kommerziellen Produkten zum Einsatz kommt. Beispielsweise kann, wie Peled et al. [44] berichten, die Luftfeuchtigkeit dafür sorgen, dass die stark exotherme Reaktion von Lithium und Wasser stattfindet, was ein Sicherheitsrisiko darstellt. Ebenso können beim Entladen Lithiumperoxide entstehen, die brandfördernd sind. Das größte Problem dieses Zelltyps ist allerdings die schlechte Reversibilität der Lithium-Sauerstoffreaktion, die zur Degradation der Batterie und damit zu einer schlechten Zyklisierbarkeit führt.

Nach Haas et al. [22] sind auch Cadmium-Luft-Batterien teuer und umweltbelastend, während Eisen-Luft-Zellen schlechte Leistungsparameter haben, wie eine niedrige Zell-

spannung und die höchste Selbstentladung im Ruhezustand aller Metall-Luft-Batterien. Aluminium-Luft-Batterien hingegen haben den Nachteil, dass sie nicht elektrisch wiederaufgeladen werden können und deshalb beispielsweise ungeeignet sind, um die eingangs erwähnten Energieproduktionsschwankungen bei Wind- und Sonnenenergienutzung auszugleichen. Nach Yang et al. [59] ist die hohe Korrosion, die eine schlechte Energieeffizienz verursacht, das größte Problem dieses Batterietyps.

Zink-Luft-Zellen scheinen eine sicherere und umweltfreundlichere Alternative zu sein. Dieses System bietet, wie Lee et al. [30] feststellen, viele Vorteile wie eine gute Lagerfähigkeit im versiegelten Zustand, keine Reaktion mit Wasser, eine relativ konstante Entladespannung und eine niedrige Gleichgewichtsspannung. Außerdem kommt Zink häufig vor und kann gut recycelt werden, weshalb die Produktionskosten gering sind und die Perspektive gut ist, dass diese Zellen für den Massenmarkt produziert werden können.

Die Technik der Zink-Luft-Batterien hat bereits eine lange Geschichte, die wir hier kurz nach Drillet et al. [16] und Khammas [26] zusammenfassen. Zu den ersten zinkbasierten Energiespeichern zählt das von W. R. Grove schon 1839 entdeckte Grove-Element. Dieses ist eine galvanische Zelle, mit einer Zink- und einer Platin-Halbzelle, in der Schwefel- und Salpetersäure als Elektrolyt eingesetzt werden. Darauf basierend entwickelte R. W. Bunsen 1841 eine deutlich preiswertere Variante der Zelle, das sogenannte Bunsenelement, bei dem die Platinelektrode durch eine Kohlenstoffelektrode ersetzt wurde. Auch das 1866 von Georges Leclanché entwickelte Leclanché-Element beruht auf demselben Funktionsprinzip. In diesem Element wurde Braunstein als Kathodenmaterial genutzt und damit erstmals Sauerstoff reduziert. Ende der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts wurde dann entdeckt, dass auf gleiche Weise Luftsauerstoff zur Reduktion benutzen werden kann.

Die Kommerzialisierung der Zink-Batterie wurde 1932 von W. Heise und E. A. Schuhmacher vorangetrieben, nachdem sie es schafften, durch eine Wachsbehandlung der Kohlenstoffelektrode, das Auslaufen der Batterie zu verhindern. Auch Zink-Kohle-Elemente ohne flüssigen Elektrolyten wurden entwickelt.

In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die Forschung an Zink-Brennstoffzellen und Knopfzellen aufgenommen. Die Entwicklung dünner Gas-Diffusions-Elektroden (GDEs) ermöglichte kompakte Bauformen. Die Knopfzellen fanden bereits damals kommerzielle Anwendung in Hörgeräten. Die mechanisch wiederaufladbaren Brennstoffzellen wurden von verschiedenen Firmen als Energiequelle in Elektrofahrzeugen getestet, konnten sich aber nicht durchsetzen, sodass das Interesse an der Zink-Luft Technologie zurückging.

Erst Anfang 90er Jahren gelang es Forschern des Lawrence Livermore National Laboratory einige Probleme der Zink-Luft-Batterie zu lösen und mit dieser Zelle einen Elektrobuss mit Energie zu versorgen. In den folgenden Jahren wurden dann verschiedene Brennstoffzellen Konzepte mit Pellet-Befüllungen, Elektrolytaustausch und Ähnlichem eingeführt.

Etwa zur selben Zeit wurde in Deutschland auch die Forschung an elektrisch wiederaufladbaren Batterien vorangetrieben. Im Jahre 1996 wurde dann allerdings von dem slowenischen Erfinder Mirco Zoric der erste Zinkakkumulator vorgestellt. Nur ein Jahr später wurde dann in Karlsruhe die ZOXY-Batterie, eine Zink-Luft-Zelle mit Kalilau-

ge als Elektrolyt, präsentiert. Diese hat allerdings eine Lebensdauer von nur ungefähr zehn Zyklen, bevor Zinkdendriten zu inneren Kurzschlüssen führen.

Zum jetzigen Stand der Technik ist der Lebenszyklus dieser Batterien immer noch sehr kurz. Es ist ein großes Problem, dass beim Entladen der Batterie das Zink nicht direkt zu Zinkoxid, sondern zunächst zu einem löslichen Zinkat reagiert. Deswegen ändert sich die Morphologie der Anode stark, was dann zu Problemen beim Wiederaufladen der Batterie führt.

Das zweite große Problem ist, dass Kohlendioxid aus der Luft in die Batterie gelangt und den alkalischen Elektrolyt mit der Zeit neutralisiert. Dadurch werden die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Zinkatlöslichkeit reduziert, was zu Verringerungen der Zellspannung und Kapazität führt.

Es wird versucht, diese Effekte durch Beimischungen anderer Stoffe in Anode oder Elektrolyt zu unterbinden, beziehungsweise einzuschränken. Auch Festelektrolyte und ionische Flüssigkeiten werden untersucht. Einen schönen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung geben beispielsweise Xu et al. [58] und McLarnon et al. [37] für die Forschung bis hin zu den 90er Jahren.

Um diese Prozesse besser zu verstehen, entwickeln wir in dieser Arbeit ein thermodynamisch konsistentes Modell für die Transportvorgänge in der Batterie. Es wurden bereits einige ähnliche Modellierungen gemacht, basierend auf dem Modell für poröse Elektroden von Newman et al. [43].

Sunu et al. [54] haben ein Modell nur für die Zinkelektrode aufgestellt, ohne dabei aber die Kinetik an der Gegenelektrode zu berücksichtigen. Mao et al. [35] haben ein eindimensionales Modell von Zink-Luft-Primärzellen aufgestellt, um deren Entladeverhalten zu analysieren. Wiederaufladbare Zellen wurden von Deiss et al. [15] modelliert. Die GDE wird aber nur als Randbedingung mit in das Modell einbezogen. Schröder et al. [51] haben ein nulldimensionales Modell aufgestellt, um Einflüsse der Umgebungsluft auf die Zelle zu untersuchen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst erklären wir etwas genauer, wie eine Zink-Luft-Zelle typischerweise aufgebaut ist. Im Anschluss modellieren wir die Gleichungen für die Transportvorgänge, wobei wir mit einem stark vereinfachten Modell anfangen, das wir dann an die realen Bedingungen anpassen. Im nächsten Kapitel zeigen wir, wie diese Gleichungen mit dem Finite-Volumen-Verfahren approximiert werden können und rechtfertigen unser Vorgehen durch eine allgemeine Fehlerabschätzung für diese Methode auf Dreiecksgittern in zwei Dimensionen. Dann geben wir die Berechnungen und Quellen für alle Modellparameter an, die wir in unserer Simulation benutzen. Abschließend stellen wir Resultate aus verschiedenen Entlade- und Passivierungsexperimenten vor und vergleichen diese mit den in der Simulation berechneten.

2. Zink-Luft-Batterie

Um die Prozesse in einer Zink-Luft-Batterie zu verstehen, setzen wir uns kurz mit dem Aufbau einer typischen Zelle auseinander. Wir beschränken uns dabei auf die Anode, den Separator und die Kathode, da diese für das Verständnis der chemischen Reaktionen und Transportprozesse wichtig sind. Lee et al. [30] und auch Drillet et al. [16] beschreiben diese Komponenten ausführlicher.

2.1. Aufbau der Batterie

Die Anode

Die Anode kann aus reinem Zink oder Zink-Zinkoxid-Gemischen hergestellt werden. Das Zink fungiert als aktives Material und wird beim Entladevorgang oxidiert. Diese Reaktion kann nur an der Phasengrenze stattfinden. Damit das Zink möglichst gleichmäßig aufgebraucht wird, ist es sinnvoll, möglichst feine, poröse Zinkstrukturen mit einer großen Oberfläche zu erzeugen. Die Poren werden dann mit Elektrolyt geflutet. Es gibt verschiedene Ansätze, poröse Anoden beispielsweise aus Zinkpulver, -dendriten oder -fasern herzustellen.

Unter dem Poldeckel der Anode wird außerdem ein Hohlraum gelassen, der dazu gedacht ist, reaktionsbedingte Volumenveränderungen zu kompensieren. Wir gehen im Folgenden davon aus, dass dieser Raum mit einem kompressiblen Gas bei Standarddruck gefüllt ist, das ansonsten nicht mit der Zelle wechselwirkt, aber über die GDE abfließen kann.

Der Elektrolyt

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns mit Zink-Luft-Batterien, in denen Kalilauge, also in Wasser gelöstes Kaliumhydroxid, als Elektrolyt verwendet wird. Im Allgemeinen können allerdings auch andere alkalische Lösungen, wie Lithium- oder Natronlauge, zum Einsatz kommen. Aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit wird Kalilauge jedoch bevorzugt verwendet.

Die Leitfähigkeit hängt von der Konzentration der Lauge ab. In verdünnten Lösungen führt eine Erhöhung der Salzkonzentration zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit. Bei hochkonzentrierten Lösungen wird dieser Effekt jedoch durch die steigende Viskosität kompensiert, beziehungsweise umgekehrt. Die maximale Leitfähigkeit wird in circa acht molarer Lösung erreicht.

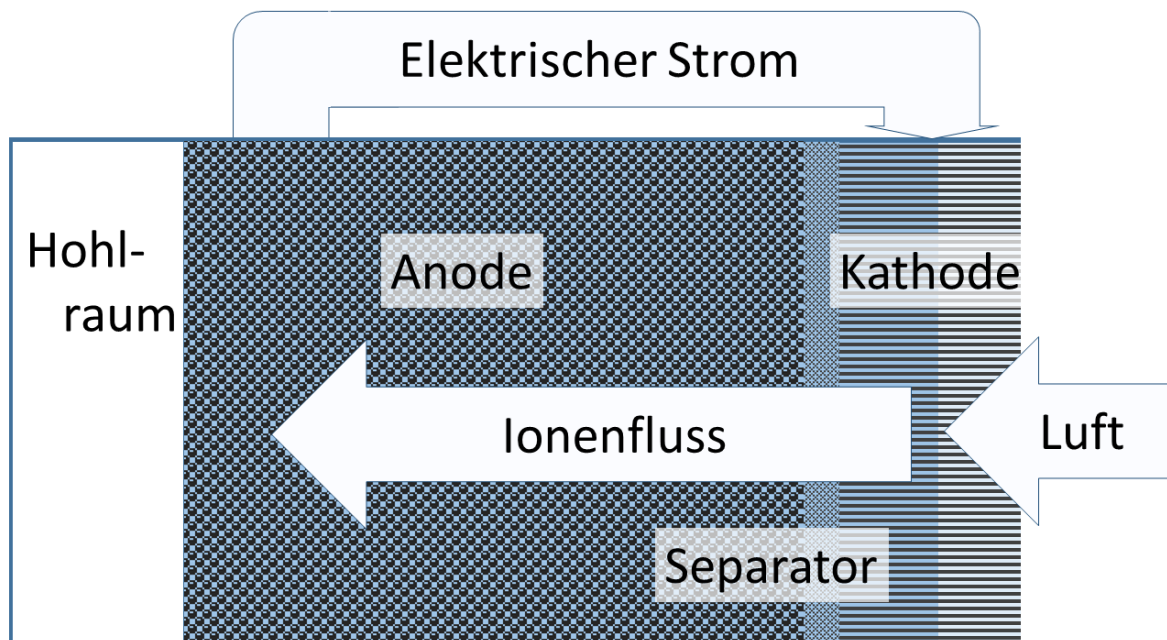


Abb. 2.1.: Aufbau einer Zink-Luft-Batterie. Luftsauerstoff gelangt durch die GDE in die Zelle und wird reduziert. Hydroxidionen werden im Elektrolyt durch den Separator in die poröse Anode transportiert und oxidieren dort Zink. Der Hohlraum in der Anode kompensiert Volumenveränderungen.

Der Separator

Der Separator besteht aus einem einfachen mikroporösen Filterpapier. Die Hauptaufgabe ist es, die beiden Elektroden elektrisch voneinander zu trennen. Außerdem behindert der Separator das Durchwachsen von Zinkdendriten zur Kathode, die so Kurzschlüsse erzeugen könnten.

Die Porosität des Separators ermöglicht jedoch auch, dass Zinkionen, beziehungsweise Zinkkationen, in die Kathode gelangen und dort als Zinkoxid ausfallen können, was zu Porenverstopfungen und Kapazitätsverlusten führt. Letzteres ist ein Problem in Sekundärzellen.

Die Kathode

In Zink-Luft-Batterien werden sogenannte Gas-Diffusions-Elektroden (GDE's) verbaut. Da in der Batterie ein wässriger Elektrolyt benutzt wird, besteht die GDE typischerweise aus einer hydrophoben, kohlenstoffbasierten Struktur. Diese ermöglicht es, dass in der Elektrode zeitgleich eine Flüssig- und eine Gasphase existieren können, also dass Luft durch die Elektrode strömen kann, ohne dass Elektrolyt austritt. Außerdem wird in der GDE ein Metallgitter als Stromabnehmer verbaut, das die benötigten Elektronen für die Sauerstoffreduktion bereitstellt.

Da die Reduktion eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, läuft sie relativ langsam ab. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird die Kohlenstoffstruktur mit einem Katalysa-

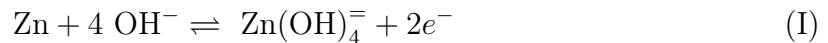
tor versetzt. Aus Kostengründen werden häufig Nichtedelmetalloxide, wie beispielsweise Braunstein, benutzt. Es werden allerdings auch andere Katalysatoren untersucht, siehe zum Beispiel Wang et al. [56].

Außerdem wird versucht, die langsame Reaktionsrate durch eine größere Oberfläche zu kompensieren. Um den Vorteil der hohen Energiedichte der Zelle zu wahren, wird deswegen nach hochporösen Stoffen gesucht, sodass Gesamtvolumen und -masse der Kathode möglichst klein bleiben. Einen detaillierteren Überblick über verschiedene GDE's geben Neburchilov et al. [40].

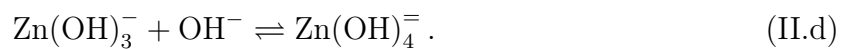
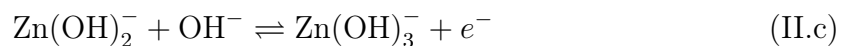
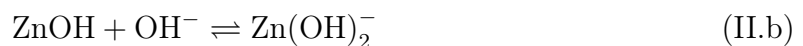
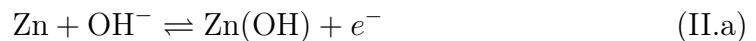
2.2. Reaktionen

Wir wollen nun die chemischen Reaktionen, die in der Zelle ablaufen, genauer betrachten. In Abbildung (2.2) sind diese schematisch dargestellt.

In der Anode wird beim Entladen der Batterie Zink oxidiert. Dabei können theoretisch verschieden Zinkate der Form $\text{Zn}(\text{OH})_x^{y-}$ entstehen, nach Pessine et al. [45] entsteht jedoch hauptsächlich $\text{Zn}(\text{OH})_4^{=}$. Wir nehmen deshalb im Folgenden an, dass Zinkat nur in dieser Form vorliegt. Die Oxidation lässt sich dann als

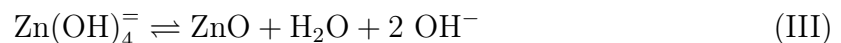


schreiben, wie beispielsweise bei Linden et al. [32] nachzulesen. Die Gesamtreaktion kann in einfache Schritte aufgeteilt werden, die jeweils in erster Ordnung von den Reaktanten abhängen. Bockris et al. [4] sowie Sunu et al. [55] haben beispielsweise folgenden Vier-Schritt-Mechanismus vorgeschlagen



Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Schritt (II.c) deutlich langsamer als die der anderen Schritte und bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Ähnliche Ergebnisse haben Chang et al. [8] und Pretince et al. [49] für einen Drei-Schritt-Mechanismus vorgestellt.

Wenn der Elektrolyt mit Zinkat übersättigt ist, fällt nach Liu et al. [34] und Sunu et al. [55] Zinkoxid Typ I aus. Die Reaktion



findet vor allem auf der Oberfläche der Zinkanode statt und bildet eine poröse Zinkoxidschicht, die die Anode nach und nach passiviert. Denn damit die Oxidation (I) weiter stattfinden kann, müssen die Hydroxidionen zunächst durch die Zinkoxidschicht transportiert werden. Wenn die Oxidschicht wächst, wird die Hydroxidversorgung langsamer.

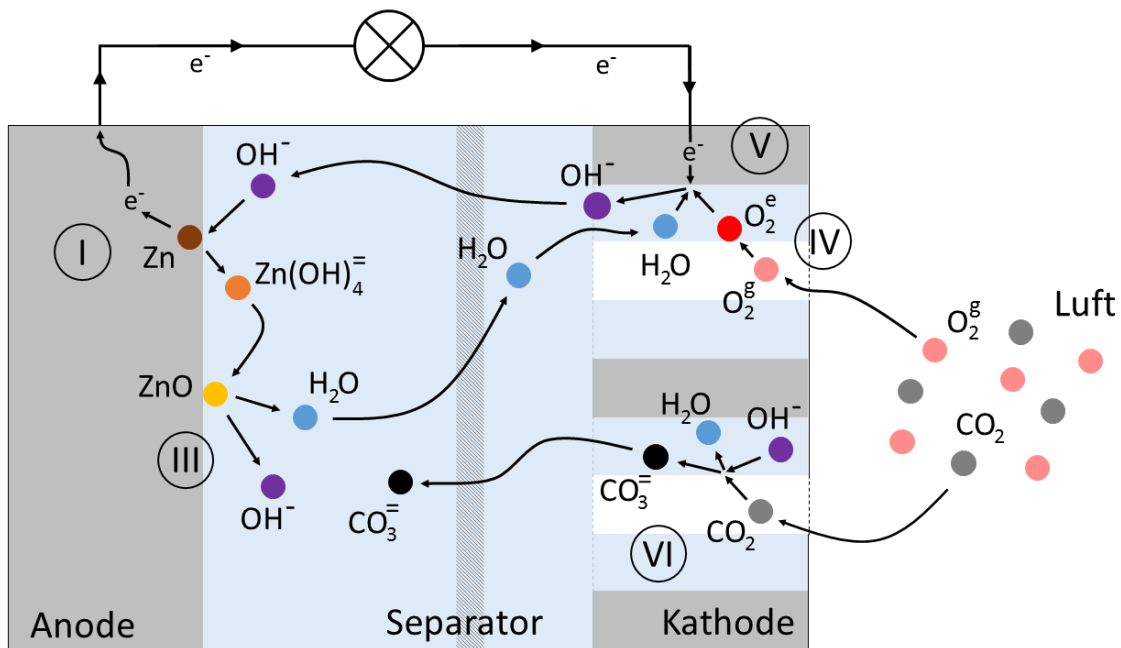


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der Reaktionen in der Zink-Luft-Batterie: I) Zink wird oxidiert. III) Zinkoxid lagert sich auf der Zinkoberfläche ab. IV) Luftsauerstoff wird in der GDE im Elektrolyt gelöst. V) Gelöster Sauerstoff wird reduziert. VI) Kohlendioxid wird gelöst und reagiert direkt weiter zu Karbonat.

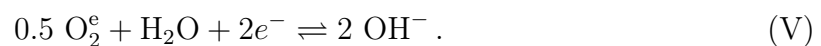
Deswegen sinkt die Hydroxidkonzentration an der Zinkoberfläche und die Reaktion (I) wird gehemmt, also nimmt die Zellspannung ab.

Sinkt die Zellspannung ab, fällt Zinkoxid Typ II aus. Dieses bildet eine kompakte Zinkoxidschicht, die die Anode an den Stellen, wo es sich abgelagert, sofort passiviert. Zinkoxid Typ II fällt jedoch erst bei Zellspannungen unter 0.9 Volt auf, wohingegen die Nennspannung einer Zink-Luftzelle bei circa 1.4 Volt liegt. Deswegen tritt dieser Effekt erst auf, wenn die Zelle nahezu entladen ist und wird im Folgenden vernachlässigt.

In der Kathode wird zunächst Luftsauerstoff O_2^g im Elektrolyt gelöst



wie von Neidhardt et al. [41] beschrieben. Diese Reaktion findet an der Phasengrenze Elektrolyt/Luft statt. Anschließend wird der gelöste Sauerstoff an der Oberfläche der GDE reduziert



Wie hier die Teilreaktionen im Detail aussehen, hängt von dem verwendeten Katalysator ab und kann bei Eberle et al. [19] oder Yeager et al. [60] genauer nachgelesen werden. Auch diese Reaktion kann nach Linden et al. [32] in zwei Reaktionsschritte erster Ordnung aufgeteilt werden, von denen einer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Außerdem kommt es in der GDE zu der unerwünschten Absorption von Kohlendioxid, wie von Ko et al. [27] beschrieben. Wenn Kohlendioxid gelöst wird, reagiert es direkt

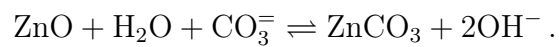
weiter zu Karbonat



Diese Reaktion wirkt sich aus mehreren Gründen negativ auf die Zelleistung aus. Zum einen wird Hydroxid konsumiert, was die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinträchtigt und die Passivierung durch die Zinkoxidschicht beschleunigt. Zum anderen wird durch sogenanntes Aussalzen die Löslichkeit von Zinkat und Sauerstoff verringert, was die beiden Halbreaktionen hemmt.

Bei Sekundärzellen tritt zusätzlich das Problem auf, dass die Reaktion beim Wiederaufladen der Zelle nicht umgekehrt wird.

Weiterhin wurde vermutet, dass das Karbonat wie folgt mit Zink reagiert



Diese Hypothese ist jedoch von Ko et al. [27] untersucht worden und hat sich nicht bestätigt.

3. Modellgleichungen für die Zink-Luft-Batterie

In diesem Kapitel leiten wir ein mathematisches Modell für den Ionentransport in der Batterie her. Zunächst werden wir ein stark vereinfachtes Modell aufstellen und dieses dann sukzessiv den realen Bedingungen anpassen.

Da in Zink-Luft-Batterien Temperatureffekte relativ gering sind, betrachten wir im Folgenden immer nur den isothermen Fall.

Zusätzlich nehmen wir an, dass der Elektrolyt lokal elektrisch neutral bleibt. Diese Annahme ist sinnvoll, da die Ionen sehr beweglich sind und so immer die Ladung ausgleichen können. Nur in der Doppelschicht, also der Grenzschicht an den Elektroden wird diese Annahme durch das starke elektrische Feld verletzt. Die Dicke dieser Schicht (~ 10 nm) ist jedoch deutlich kleiner als die Gitterkonstante (~ 50 μm) unseres numerischen Verfahrens und kann deshalb nicht aufgelöst werden.

Außerdem nehmen wir an, dass der Elektrolyt inkompressibel ist. Das ist eine gute Näherung, da die Druckunterschiede, die in der Batterie auftreten, sehr klein sind und das Volumen von Flüssigkeiten nicht sensibel auf Druckunterschiede reagiert. Die Kompressibilität von Wasser beträgt beispielsweise nur $4.8077 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Weiterhin nehmen wir an, dass die Partialdrücke in der Gasphase konstant bleiben, da Teilchen in Gasen viel schneller transportiert werden als in Flüssigkeiten und so Druckunterschiede sehr schnell ausgleichen.

Wie in Kapitel 2 bereits erläutert, besteht der Elektrolyt größtenteils aus dem elektrisch neutralen H_2O , den drei verschiedene Anionen OH^- , $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, CO_3^- und dem Kation K^+ . Diese kürzen wir im Folgenden der Übersichtlichkeit halber respektive mit 0, 1, 2, 3 und + ab.

Da der gelöste Sauerstoff das Transportprinzip nicht verändert und im Elektrolyt nur in sehr geringen Mengen vorkommt, berücksichtigen wir diesen hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht. Es ist jedoch theoretisch möglich, das Modell unter Berücksichtigung des Sauerstoffs analog herzuleiten. Dabei ist nur zu beachten, dass der Sauerstoff elektrisch neutral ist, also $z_{\text{O}_2} = 0$ gilt.

Das gesamte Modell mit Randbedingungen fassen wir im Anhang A.5 noch einmal kompakt zusammen.

3.1. Diffusion und Migration

In diesem vereinfachten Modell werden wir annehmen, dass der Ionentransport im Lösemittel Wasser nur durch Migration und Diffusion verursacht wird. Bei der Modellierung

orientieren wir uns an Latz et al. [28]. Um analog vorgehen zu können, treffen wir folgende Annahmen:

1. Es finden keine Reaktionen im Elektrolyt statt und das gesamte Volumen wird vom Elektrolyt eingenommen
2. Das Volumen des Elektrolyten verändert sich nicht beim Entladen der Batterie.
3. Es gibt keine Konvektion, also keinen Teilchenfluss der durch Druckunterschiede im Elektrolyt verursacht wird.

Diese Annahmen sind aber für die Zink-Luft-Batterie physikalisch nicht sinnvoll. Wir korrigieren diese dann in der obigen Reihenfolge in den Abschnitten 3.2 - 3.4.

Anders formuliert sagt uns Annahme 3, dass durch den Teilchenfluss innerhalb des Elektrolyten effektiv keine Masse transportiert wird, das heißt, dass der Schwerpunkt jedes Volumenelements fest ist. Für die molaren Massen M_j gilt also

$$0 = M_0 dc_0 + \sum_{i=1}^3 M_i dc_i + M_+ dc_+ \\ \Leftrightarrow dc_0 = -\frac{1}{M_0} \left(\sum_{i=1}^3 M_i dc_i + M_+ dc_+ \right), \quad (3.1)$$

wobei dc_j die Änderung der jeweiligen Konzentration bezeichnet. Dieser Zusammenhang ermöglicht es uns eine Spezies, wir wählen hier das Lösungsmittel, aus den Transportgleichungen zu eliminieren.

Wie eingangs bereits begründet nehmen wir an, dass der Elektrolyt ladungsneutral ist. Das heißt im Allgemeinen gilt $z_+ c_+ = \sum_{i=1}^3 z_i c_i$, wobei $z_j > 0$ die Ladungszahl der jeweiligen Ionenspezies bezeichnet. In unserem Fall gilt $z_+ = 1$ und damit

$$c_+ = \sum_{i=1}^3 z_i c_i. \quad (3.2)$$

Aus der Thermodynamik ist für polarisierbare Systeme die folgende Beziehung bekannt

$$de = \tilde{\mu}_0 dc_0 + \sum_{i=1}^3 \tilde{\mu}_i dc_i + \tilde{\mu}_+ dc_+ + T ds + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{H} \cdot d\vec{B}, \quad (3.3)$$

wobei e die Energiedichte, T die Temperatur, s die Entropiedichte, $\tilde{\mu}_j$ das jeweilige chemische Potential, \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{D} die elektrische Flussdichte, \vec{B} die magnetische Flussdichte und \vec{H} die magnetische Feldstärke bezeichnet.

Setzen wir Gleichungen (3.1) und (3.2) in Gleichung (3.3) ein, erhalten wir

$$\begin{aligned} de &= \sum_{i=1}^3 \left(-\tilde{\mu}_0 \frac{M_i + z_i M_+}{M_0} + \tilde{\mu}_i + z_i \tilde{\mu}_+ \right) dc_i + T ds + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{H} \cdot d\vec{B} \\ &:= \sum_{i=1}^3 \mu_i dc_i + T ds + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{H} \cdot d\vec{B}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

mit den effektiven chemischen Potentialen μ_i .

Die Energiebilanz für das elektromagnetische Feld kann in allgemeiner Form durch den Satz von Poynting

$$\vec{E} \cdot \partial_t \vec{D} + \vec{H} \cdot \partial_t \vec{B} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{j} \cdot \vec{E} \quad (3.5)$$

beschrieben werden, wobei $\vec{j} := z_+ F \vec{N}_+ - \sum_{i=1}^3 z_i F \vec{N}_i$ die Stromdichte bezeichnet und F die Faraday-Konstante. Damit erhalten wir aus Gleichung (3.4)

$$\partial_t e = T \partial_t s + \sum_{i=1}^3 \mu_i \partial_t c_i + \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{j} \cdot \vec{E}. \quad (3.6)$$

Unter der Annahme 1, dass in der Batterie keine Reaktionen stattfinden sind die Teilchenflussdichten \vec{N}_j sowie die Stromdichte \vec{j} Erhaltungsgrößen. Dementsprechend gelten die folgenden Kontinuitätsgleichungen

$$\begin{aligned} \partial_t c_+ &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_+ & \partial_t c_i &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i \\ \partial_t \rho_{\text{el}} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

wobei ρ_{el} die elektrische Ladungsdichte bezeichnet. Wegen der Ladungsneutralität erfüllt die Stromdichte außerdem

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{j} := -\vec{\nabla} \cdot \left(z_+ F \vec{N}_+ - \sum_{i=1}^3 z_i F \vec{N}_i \right) \stackrel{(3.7)}{=} z_+ F \partial_t c_+ - \sum_{i=1}^3 z_i F \partial_t c_i \stackrel{(3.2)}{=} 0. \quad (3.8)$$

Mit den Gleichungen (3.7) ergibt sich aus der Gleichung (3.6) folgender Zusammenhang

$$\partial_t e = T \partial_t s - \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=1}^3 \mu_i \vec{N}_i + \vec{E} \times \vec{H} \right) - \vec{j} \cdot \vec{E} + \sum_{i=1}^3 \vec{N}_i \cdot \vec{\nabla} \mu_i \quad (3.9)$$

Die Entropiedichte kann durch

$$\partial_t s = -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{q}}{T} \right) + \frac{\mathcal{R}}{T}$$

beschrieben werden, wobei \vec{q} die Wärmestromdichte und \mathcal{R} die Entropieproduktionsrate bezeichnet. Diese muss nach den Hauptsätzen der Thermodynamik immer positiv

sein. Damit können wir Gleichung (3.9) vereinfachen zu

$$\partial_t e = -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{q} + \sum_{i=1}^3 \mu_i \vec{N}_i + \vec{E} \times \vec{H} \right) + \mathcal{R} + \frac{\vec{q} \cdot \vec{\nabla} T}{T} - \vec{j} \cdot \vec{E} + \sum_{i=1}^3 \vec{N}_i \cdot \vec{\nabla} \mu_i,$$

denn es gilt $0 = \vec{\nabla}(TT^{-1}) = T\vec{\nabla}T^{-1} + T^{-1}\vec{\nabla}T$.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wollen wir hier den isothermen Fall betrachten, also gilt $\vec{\nabla}T = 0$ und damit ergibt sich

$$\partial_t e = -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{q} + \sum_{i=1}^3 \mu_i \vec{N}_i + \vec{E} \times \vec{H} \right) + \mathcal{R} - \vec{j} \cdot \vec{E} + \sum_{i=1}^3 \vec{N}_i \cdot \vec{\nabla} \mu_i. \quad (3.10)$$

Da unter den Annahmen 1 - 3 die Energiedichte eine Erhaltungsgröße ist, muss sie einen Erhaltungssatz der Form

$$\partial_t e = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$$

erfüllen. Vergleichen wir dies mit Gleichung (3.10) erhalten wir für die Entropieproduktionsrate mit $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ folgende Formel

$$\mathcal{R} = -\vec{j} \cdot \vec{\nabla}\Phi - \sum_{i=1}^3 \vec{N}_i \cdot \vec{\nabla}\mu_i, \quad (3.11)$$

wobei Φ das elektrische Potential bezeichnet.

Da die Entropie in einem physikalischen System immer zunimmt, muss \mathcal{R} immer positiv sein. Die Teilchenflüsse müssen deshalb die onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen erfüllen und wir finden, wie im Anhang A.1 näher erläutert, folgende Gleichungen

$$\begin{aligned} \vec{N}_i &= -\tilde{D}_i \vec{\nabla}\mu_i - \frac{t_i}{z_i F} \vec{j}, \\ \vec{j} &= -\kappa \vec{\nabla}\Phi + \frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^3 \frac{t_i}{z_i} \vec{\nabla}\mu_i. \end{aligned}$$

Nehmen wir nun an, dass für die chemischen Potentiale $\mu_i \equiv \mu_i(c_i)$ gilt, so folgt mit der Kettenregel

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla}c_i - \frac{t_i}{z_i F} \vec{j}, \quad (3.12)$$

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla}\Phi + \frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^3 \frac{t_i}{z_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \vec{\nabla}c_i. \quad (3.13)$$

Dabei bezeichnet $D_i := \tilde{D}_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)$ jeweils den Diffusionskoeffizienten, t_i die jeweilige Überföhrungszahl und κ die elektrische Leitfähigkeit.

Die Divergenz dieser Gleichungen liefert uns dann mit den Erhaltungsgleichungen (3.7) und (3.8) die Transportgleichungen

$$\partial_t c_i = \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i) + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{t_i}{z_i F} \vec{j} \right) \quad (3.14)$$

$$0 = \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} \Phi) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^3 \frac{t_i}{z_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \vec{\nabla} c_i \right). \quad (3.15)$$

3.2. Reaktionen in porösen Elektroden

Als erstes wollen wir unser Modell um die im Abschnitt 2.2 beschriebenen Reaktionen erweitern. Dazu beziehen wir zunächst die Elektroden mit in unser Modell ein. Im Abschnitt 3.1 haben wir als 3. angenommen, dass wir uns auf ein festes Volumen beziehen, das komplett mit Elektrolyt gefüllt ist. In Kapitel 2.1 haben wir jedoch gesehen, dass die Batterie aus porösen Elektroden besteht. Das heißt, dass in jedes Volumenelement zu gewissen Anteilen aus Elektrode, Elektrolyt und Gasphase besteht. Wir gehen vorläufig davon aus, dass die Volumenanteile trotz der Reaktionen konstant bleiben.

Die Berücksichtigung der porösen Elektroden führt zu zwei verschiedenen Effekten. Zum einen verhält sich die Strömung in porösen Medien anders als in reinen Flüssigkeiten, zum anderen beziehen sich die Transportgleichungen auf das gesamte Volumen eines Gebiets, die Konzentrationen und Teilchenstromdichten sind aber in Bezug auf das Elektrolytvolumen definiert.

Um diese Umstände diskutieren zu können, definieren wir für jede Phase i den Volumenanteil $\epsilon_i := \frac{V_i}{V_{\text{ges}}}$. Es gilt offensichtlich

$$1 = \epsilon_s + \epsilon_e + \epsilon_g. \quad (3.16)$$

Hier steht der Index s für die Feststoffe, e für den Elektrolyt und g für die Gasphase. Wie von Newman et al. [42] und Zamel et al. [61] vorgeschlagen, modellieren wir die Effekte der Porosität und Tortuosität, in dem wir die Transportkoeffizienten um den Vorfaktor ϵ_e^β erweitern, wobei β als Bruggeman Koeffizient bezeichnet wird.

Die Konzentration $c_i := \frac{n_i}{V_e}$ gibt nach Definition die Stoffmenge n_i bezogen auf das Elektrolytvolumen V_e an. Da wir aber die Transportgleichungen immer auf das konstante Volumen V_{ges} beziehen wollen, betrachten wir statt der Kontinuitätsgleichungen (3.7) nun

$$\partial_t(\epsilon_e c_i) = -\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta \vec{N}_i). \quad (3.17)$$

Insgesamt erhalten wir so aus den Transportgleichungen (3.14)

$$\partial_t(\epsilon_e c_i) = \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta D_i \vec{\nabla} c_i \right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta \frac{t_i}{z_i F} \vec{j} \right). \quad (3.18)$$

Beziehen wir nun auch die eigentlichen Reaktionen mit in das Modell ein, so folgt, dass

Annahme 1 aus Abschnitt 3.1 nicht mehr gilt. Statt der Kontinuitätsgleichungen (3.17) gelten

$$\partial_t(\epsilon_e c_+) = -\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta \vec{N}_+) \quad \partial_t(\epsilon_e c_i) = -\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta \vec{N}_i) + S_i, \quad (3.19)$$

da eine Konzentrationsänderung, wie von Latz et. al [29] beschreiben, in einem Gebiet sowohl durch den Fluss über den Rand des Gebiets, als auch durch eine Reaktion in dem Gebiet stattfinden kann. Die Reaktionsrate einer Spezies wird durch den jeweiligen Quellterm S_i beschrieben und kann als die Summe aller Reaktionsraten s_j aufgefasst werden, an denen die Ionen der Spezies i beteiligt sind. Da das Kalium an keiner Reaktion beteiligt ist, gilt immer $S_+ = 0$.

Setzen wir diese Gleichungen in die Definition der Stromdichte ein, erhalten wir außerdem statt der Gleichung (3.8) die Bedingung

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \sum_{i=1}^3 z_i F S_i. \quad (3.20)$$

Insgesamt erhalten wir dann statt (3.18) die neuen Transportgleichungen

$$\partial_t(\epsilon_e c_i) = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i \vec{\nabla} c_i) + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta \frac{t_i}{z_i F} \vec{j} \right) + S_i \quad (3.21)$$

$$\sum_{i=1}^3 z_i F S_i = \vec{\nabla} \cdot (\kappa \nabla \Phi) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^3 \frac{t_i}{z_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \vec{\nabla} c_i \right). \quad (3.22)$$

Um die speziesbezogenen Reaktionsraten S_i zu beschreiben, überlegen wir zunächst, wie die Raten s_j der einzelnen Reaktionen jeweils sinnvoll modelliert werden können.

Elektro-chemische Reaktionen

Um die elektrochemischen Reaktionen zu modellieren, wählen wir wie Horstmann et al. [24] und Latz et al. [28] den Butler-Volmer-Ansatz

$$j = j_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right], \quad (3.23)$$

um die Oberflächen bezogenen Reaktionsrate j zu bestimmen. Hier bezeichnet j_0 die Austauschstromdichte, η das Aktivierungsüberpotential, R die universelle Gaskonstante, α den Symmetriefaktor und z die Anzahl der Elektronen, die bei der Reaktion ausgetauscht werden. Wir wählen diese Parameter so, dass die berechnete Reaktionsrate thermodynamisch konsistent ist.

Wir erläutern diesen Ansatz im Anhang (A.2) genauer, er ist auch in Bard et al. [2] nachzulesen. Streng genommen gilt dieser nur für Elektronenübergänge die in erster Ordnung von denen Reaktanten abhängen. Es ist nicht trivial, dass die hier vorliegenden Halbreaktionen diese Bedingung erfüllen.

Wie in Abschnitt (2.2) diskutiert, gibt es jedoch bei beiden Elektrodenreaktionen je-

weils einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den diese Bedingung erfüllt ist, weshalb der Butler-Volmer-Ansatz eine gute Näherung ist für die Rate der Gesamtreaktion.

Wie Horstmann et al. [25] nehmen wir auf Grund der deutlich höheren Reaktionsraten an, dass alle Teilreaktionen, außer dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, immer im Gleichgewicht sind. Für eine Teilreaktion $A \rightleftharpoons B$ gilt also $c_A = k_{CB}$. Wir können die Konzentration der Stoffe in dem jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt also sukzessive ersetzen und so die Austauschstromdichte mit den Konzentrationen der Reaktanten der Gesamtreaktion berechnen.

Dabei berücksichtigen wir allerdings die H_2O Konzentration nicht, da wir davon ausgehen, dass immer genug H_2O für die Reaktionen zur Verfügung steht und die Reaktionsraten dementsprechend in nullter Ordnung von der H_2O Konzentration abhängen.

Nach den Ergebnissen von Farr et al. [20] können wir $\alpha = 0.5$ für die Anodenreaktion (I) wählen und erhalten so die Teilchenstromdichte

$$j_{\text{I}} = 2k_{\text{I}} \sqrt{\frac{c_{\text{s,OH}^-}^4 c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}{c_{\text{std}}^5}} \sinh\left(\frac{F}{RT} \eta_{\text{a}}\right), \quad (3.24)$$

mit der Hydroxidionenkonzentration $c_{\text{s,OH}^-}$ an der Zinkoberfläche, mit dem kinetischen Koeffizienten k_{I} und dem Aktivierungsüberpotential

$$\eta_{\text{a}} = \Delta\phi_{\text{a}} - \Delta\phi_{\text{a}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} c_{\text{std}}^3}{c_{\text{s,OH}^-}^4}\right). \quad (3.25)$$

Hier bezeichnet $\Delta\phi_{\text{a}} := \phi_{\text{a}} - \phi_{\text{e}}$ die aktuelle Potentialdifferenz zwischen Anode und Elektrolyt. Die Standardpotentialdifferenz $\Delta\phi_{\text{a}}^0 = \phi_{\text{a}}^0 - \phi_{\text{SHE}}$ der Anode wird gegen eine Standardwasserstoffelektrode (SHE) gemessen. Der 3. Term auf der rechten Seite beschreibt den chemischen Potentialbeitrag, der durch die Abweichung der Ionenkonzentration im Elektrolyt von der Standardkonzentration hervorgerufen wird.

Um aus der Teilchenstromdichte, die Reaktionsrate zu berechnen, müssen wir noch mit der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche A_{I} multiplizieren

$$s_{\text{I}} = A_{\text{I}} j_{\text{I}}. \quad (3.26)$$

Die spezifische Oberfläche gibt die durchschnittliche Grenzfläche Zink/Elektrolyt pro Volumen in der Anode an, also die durchschnittliche Fläche auf der die Reaktion stattfinden kann.

Um diesen zu berechnen nehmen wir an, dass wie in Abbildung 3.1 dargestellt, alle Zinkpartikel kugelförmig sind mit dem Radius r_{Zn} . Es folgt dann

$$r_{\text{Zn}} = \left(\frac{3\epsilon_{\text{Zn}}}{4\pi N_{\text{Zn}}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.27)$$

$$A_{\text{I}} = 4\pi N_{\text{Zn}} r_{\text{Zn}}^2, \quad (3.28)$$

wobei N_{Zn} die Zinkpartikeldichte bezeichnet und aus dem Anfangsradius berechnet

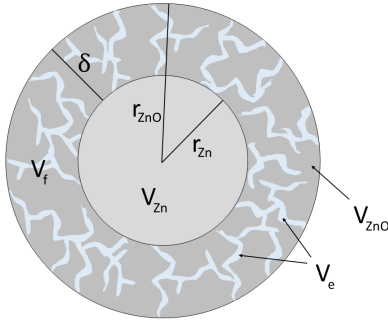


Abb. 3.1.: Zinkpartikel mit Zinkoxidfilm

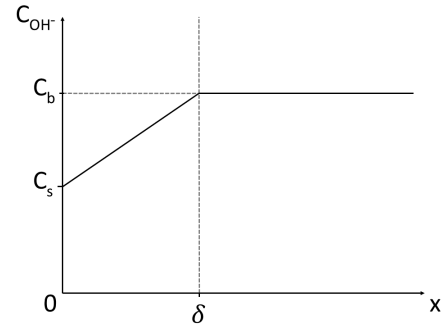


Abb. 3.2.: Hydroxidkonzentrationsprofil

werden kann

$$N_{\text{Zn}} = \frac{3\epsilon_{\text{Zn}}^0}{4\pi r_{\text{Zn}}^0}.$$

In der Butler-Volmer-Gleichung (3.24) haben wir explizit die Hydroxidionenkonzentration $c_{\text{s,OH}^-}$ an der Zinkoberfläche genannt. Diese kann sich von der Konzentration $c_{\text{b,OH}^-}$ in der Hauptmasse des Elektrolyten unterscheiden, da sich durch die Zinkoxid Ausfallreaktion (III) eine poröse Schicht auf der Zinkoberfläche bilden kann, wie wir im folgenden Abschnitt genauer erläutern.

Mit dem Modell für die Zinkoberfläche und dem daraus resultierenden Modell für den Zinkoxidfilm, das im Anhang A.3 ausgeführt ist, können wir die Dicke δ der passivierenden Schicht bestimmen. Die Hydroxidionenkonzentration an der Oberfläche, wird dann durch den Transport durch diese Schicht und die Reaktionsrate s_{I} bestimmt. Für den Transport wollen wir den von Liu et al. [34] vorgeschlagenen Diffusions-Migrations-Ansatz

$$4s_{\text{I}} = \epsilon_{\text{f}}^{\beta} D_{\text{OH}^-} \frac{c_{\text{b,OH}^-} - c_{\text{s,OH}^-}}{\delta} + 2t_{\text{OH}^-} s_{\text{I}} \quad (3.29)$$

wählen. Die linke Seite der Gleichung beschreibt den Hydroxidverbrauch durch die Zinkoxidation. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Diffusion, wobei wir den Konzentrationsgradienten im Zinkoxidfilm, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, linear durch den Differenzenquotient approximieren. Durch den Faktor $\epsilon_{\text{f}}^{\beta}$ berücksichtigen wir die Porosität der Schicht, wie in Abschnitt 3.3 erklärt. Der letzte Term beschreibt die Migration.

Nach Cao et al. [6] können wir auch für die Kathodenreaktion (V) den Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ wählen und es ergibt sich

$$s_{\text{V}} = 2A_{\text{V}}k_{\text{V}} \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{std}}} \sqrt{\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{std}}^{\text{O}_2}}} \sinh\left(\frac{F}{RT}\eta_{\text{c}}\right). \quad (3.30)$$

Die Oberfläche der GDE ändert sich durch die Sauerstoffreduktion nicht. Dennoch können theoretisch Zinkoxidablagerungen zu einer Änderung der Oberfläche führen. Da unsere Simulation aber zeigt, dass der Großteil des Zinkoxids in der Anode ausfällt, ist dieser Effekt sehr gering und wir nehmen an, dass die spezifische Oberfläche A_{V} der

Reduktion trotzdem konstant ist.

Analog zur Anodenreaktion können wir das Aktivierungsüberpotential schreiben als

$$\eta_c = \Delta\phi_c - \Delta\phi_c^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{std}}^2} \frac{c_{\text{std}}^2}{c_{\text{OH}^-}^2}} \right), \quad (3.31)$$

wobei das Potential der Elektrode wieder gegen den Elektrolyt beziehungsweise die Standardwasserstoffelektrode gemessen wird.

Zinkoxid Ausfallreaktion

Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, fällt das gelöste Zinkat unter bestimmten Umständen gemäß Reaktion (III) als Zinkoxid aus. Wir gehen davon aus, dass zu Beginn des Entladevorgangs kein Zinkat im Elektrolyt gelöst ist. Durch die Oxidation des Zinks (I) nimmt die Konzentration dann stetig zu, bis eine kritische Übersättigung c_{crit} erreicht ist. Dann beginnt solange Zinkoxid auszufallen, bis die Zinkatkonzentration $c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}$ auf die Sättigungskonzentration c_{sat} abgefallen ist. Das heißt, die Reaktion ist für $c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} = c_{\text{sat}}$ im Gleichgewicht.

Nach Horstmann et al. [24] kann eine solche Ausfallreaktion bei großen Übersättigungsverhältnissen $s = \frac{c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}{c_{\text{sat}}} > 10^{-5}$ wie folgt beschrieben werden

$$j_{\text{III}} = k_{\text{III}} \left(\frac{c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}{c_{\text{std}}} - \frac{c_{\text{sat}}}{c_{\text{std}}} \right). \quad (3.32)$$

Nach Liu et al. [34] ist das Übersättigungskriterium in unserem Fall erfüllt. Für $c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} = c_{\text{crit}}$ wird sogar ein Verhältnis bis zu $s \approx 4$ angegeben. Die Sättigungskonzentration c_{sat} berechnen wir wie Sunu [54] in Abhängigkeit der Hydroxidkonzentration.

Dass die Reaktion erst nach dem Erreichen einer kritische Übersättigung abläuft, kann wie von Horstmann et al. [24] mit Hilfe der Nukleationstheorie über die spezifische Oberfläche beschrieben werden. Zur numerischen Vereinfachung wählen wir hier einen andern Ansatz, bei dem wir allerdings die kritische Übersättigung c_{crit} als zusätzlichen, unabhängigen Parameter einführen müssen.

Wir wählen die spezifische Oberfläche $A_{\text{III}} = 0$, bis die kritische Konzentration c_{crit} zum ersten Mal erreicht wird, danach baut sich langsam eine Oberfläche auf.

Nach Liu et al. [34] lagert sich das Zinkoxid als poröser Film auf der Zinkoberfläche ab. Wir nehmen an, dass sich diese Schicht gleichmäßig auf allen Zinkpartikeln als Schalen der jeweiligen Dicke $\delta \equiv \delta(t)$ bildet. Da wir die Zinkpartikel als Kugeln aufgefasst haben, modellieren wir den Zinkoxidfilm, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, als Kugelschale und es gilt

$$A_{\text{III}} = \begin{cases} 4\pi N r_{\text{ZnO}}^2 & c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} > c_{\text{crit}} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.33)$$

Eine ausführliche Berechnung der Oberfläche findet sich im Anhang A.3. Für die Reaktionsrate gilt dann

$$s_{\text{III}} = j_{\text{III}} A_{\text{III}} = \frac{4\pi N r_{\text{ZnO}}^2 k_{\text{III}}}{c_{\text{std}}} \left(c_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} - c_{\text{sat}} \right). \quad (3.34)$$

Nach obigen Definitionen für die Oberfläche springt allerdings in dem Moment, in dem die kritische Übersättigung erreicht wird, die spezifische Oberfläche von $A_{\text{III}} = 0$ auf $A_{\text{III}} = A_{\text{I}}$.

Dieser große Sprung ist physikalisch nicht sinnvoll. Nach Horstmann et al. [24] bilden sich zunächst kleine Zinkoxidkeime auf der Zinkoberfläche und wachsen zu einem porösen Film zusammen. Da wir diesen Prozess ohne die Nukleationstheorie nicht genauer beschreiben können, nehmen wir an sich die Oberfläche so lange linear, bezüglich des Volumenanteils, aufbaut, bis zu dem Zeitpunkt, zu dem der Volumenanteil des Zinkoxids so groß ist, dass die Dicke der Zinkoxidschalen dem Durchmesser von 10 Zinkoxidmolekülen entspricht. Das entspricht der Größenordnung der Zinkoxidkeime.

Sauerstoffabsorption

Wie Horstmann et al. [24] und Neidhardt et al. [41] beschreiben wir die die Sauerstofflöslichkeit in Wasser thermodynamisch mit dem Henry-Gesetz. Laut diesem hängt die Konzentration eines Gases proportional von dessen Partialdruck ab, also gilt $c_{\text{O}_2}^0 = p_{\text{O}_2} H^{\text{cp}}$, mit der Henry-Konstanten H^{cp} .

Wir beachten, dass die Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyt zusätzlich von den Konzentrationen der gelösten Salze beeinflusst wird. Nach Weisenberger et al. [57] gilt im Gleichgewicht

$$c_{\text{O}_2}^* = \frac{c_{\text{O}_2}^0}{10^{K_s}}, \quad (3.35)$$

mit der Sechenov Konstanten K_s , die noch abhängig von den Salzkonzentrationen ist. Berücksichtigen wir auch kinetische Effekte, so können wir die Absorptionsreaktion (IV) als

$$j_{\text{IV}} = k_{\text{f}} p_{\text{O}_2} - k_{\text{b}} c_{\text{O}_2} \quad (3.36)$$

schreiben. Da wir zu Beginn des Kapitels 3 angenommen haben, dass die Partialdrücke im Gas konstant bleiben, gibt es nur einen Gleichgewichtszustand. Für diesen gilt $j_{\text{IV}} = 0$ und damit

$$k_{\text{b}} = k_{\text{f}} \frac{p_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}^*}.$$

Nach Eames et al. [18] können wir $k_{\text{f}} = \xi (2\pi M_{\text{O}_2} RT)^{-0.5}$ aus der Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmen, wobei ξ angibt, welcher Anteil der Sauerstoffmoleküle im Gas, die auf die Phasengrenze treffen, in den Elektrolyt übergehen. Setzen wir dies in (3.36)

ein erhalten wir

$$s_{IV} = A_{IV} k_{IV} \left(1 - \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2}^*} \right), \quad (3.37)$$

mit $k_{IV} = k_f p_{\text{O}_2}$, wobei A_{IV} die spezifische Oberfläche bezeichnet. Diese entspricht der Phasengrenze Elektrolyt/Luft, die wir als konstant annehmen.

Kohlendioxidabsorption

Die Kohlendioxidreaktion (VI) findet in einer extrem dünnen Schicht im Elektrolyt an eben jener Phasengrenze statt. Die Poren in der GDE, und insbesondere die Schicht,

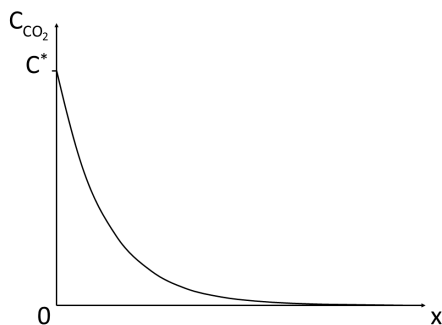


Abb. 3.3.: CO₂ Konzentrationsprofil

in der die Reaktion stattfindet, sind viel kleiner, als die Auflösung, die wir in unserem numerischen Verfahren in Kapitel 4 erreichen werden. Wir werden die Reaktionsrate lokal analytisch ermitteln, und fassen dann das Integral über die gesamte Schicht als Reaktionsrate für unser Modell auf.

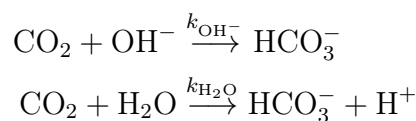
Dazu nehmen wir an, dass die Kohlendioxidkonzentration direkt an der Phasengrenze immer der Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{CO}_2}^*$ entspricht, da Kohlendioxid in Kalilauge sehr gut löslich ist. Diese Gleichgewichtskonzentration modellieren wir analog zu der von Sauerstoff mit dem Henry-Gesetz.

Das gelöste Kohlendioxid diffundiert von der Phasengrenze in den Elektrolyt, reagiert aber sehr schnell weiter zu Karbonat. Wir können das Kohlendioxidkonzentrationsprofil, wie von Danckwerts [9] vorgeschlagen, durch die einfache Diffusions-Reaktionsgleichung

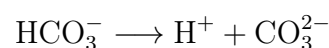
$$\begin{aligned} \partial_t c_{\text{CO}_2}(x, t) &= D_{\text{CO}_2} \partial_x^2 c_{\text{CO}_2}(x, t) - s_{\text{CO}_2}(x, t) \\ c_{\text{CO}_2}(0, t) &= c_{\text{CO}_2}^* \end{aligned} \quad (3.38)$$

beschreiben. Hier ist zu beachten, dass wir die x -Richtung als orthogonal zur Phasengrenze auffassen. Wir wählen die Skala so, dass die Grenzfläche bei $x = 0$ liegt.

Nach Cents [7] läuft die Absorptionsreaktion (VI) parallel über die beiden folgenden Reaktionswege



direkt gefolgt von der Zerfallsreaktion



ab. Die Protonen reagieren instantan mit Hydroxidionen zu Wasser. Da die Rückreaktionen nur extrem langsam ablaufen vernachlässigen wir diese hier. Nach Danckwerts et al. [10] können wir die Reaktionsrate der einzelnen Wege über die Auslenkung aus dem Gleichgewichtszustand bestimmen. Die Rate wird jeweils durch den entsprechenden der beiden erstgenannten Schritte bestimmt. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ergibt sich dann additiv zu

$$s_{\text{CO}_2} = (k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-})(c_{\text{CO}_2} - c_{\text{CO}_2}^{\text{eq}})$$

wobei wir wieder annehmen, dass immer genug Wasser für die Reaktion zur Verfügung steht. Da die Gleichgewichtskonzentration von Kohlendioxid extrem klein ist, setzen wir diese hier gleich Null und erhalten

$$s_{\text{CO}_2} = k_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}, \quad (3.39)$$

mit $k_{\text{VI}} := k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$. Setzen wir dies in Gleichung (3.38) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \partial_t c_{\text{CO}_2}(x, t) &= D_{\text{CO}_2} \partial_x^2 c_{\text{CO}_2}(x, t) - k_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}(x, t) \\ c_{\text{CO}_2}(0, t) &= c_{\text{CO}_2}^*. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Auf Grund der hohen Reaktionsrate nehmen wir an, dass sich Diffusion und Reaktion immer im Gleichgewicht befinden, sodass sich ein zeitlich konstantes Konzentrationsprofil, wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt, einstellt. Es gilt also $\partial_t c_{\text{CO}_2}(x, t) = 0$, $c_{\text{CO}_2}(x, t) \equiv c_{\text{CO}_2}(x)$ und $s_{\text{CO}_2}(x, t) \equiv s_{\text{CO}_2}(x)$.

Da die mittlere Eindringtiefe des Kohlendioxids extrem klein ist (~ 0.48 nm), ist das Gebiet, in dem die Gleichung gelöst werden muss, auch sehr klein. Dementsprechend ist die Änderung der Hydroxidkonzentration in diesen Gebiet vernachlässigbar klein und wir können c_{OH^-} und damit auch k_{VI} als Konstante auffassen.

Mit diesen Annahmen wird die partielle Differentialgleichung (3.40) zu einer gewöhnlichen und wir finden

$$c_{\text{CO}_2}(x) = c_{\text{CO}_2}^* \exp\left(-\sqrt{\frac{k_{\text{VI}}}{D_{\text{CO}_2}}} x\right)$$

als Lösung. Die Reaktionsrate s_{VI} für die Kohlendioxidreaktion (VI) in unserem Modell

lässt sich wie eingangs erwähnt als

$$\begin{aligned}
s_{\text{VI}} &= A_{\text{VI}} \int_0^\infty r_{\text{CO}_2}(x) dx \\
&\stackrel{(3.39)}{=} A_{\text{VI}} \int_0^\infty k_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}(x) dx \\
&\stackrel{(3.40)}{=} A_{\text{VI}} \int_0^\infty k_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}^* \exp\left(-\sqrt{\frac{k_{\text{VI}}}{D_{\text{CO}_2}}} x\right) dx \\
&= A_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}^* \sqrt{k_{\text{VI}} D_{\text{CO}_2}} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_{\text{VI}}}{D_{\text{CO}_2}}} x\right) \Big|_{x=0} \\
&= A_{\text{VI}} c_{\text{CO}_2}^* \sqrt{k_{\text{VI}} D_{\text{CO}_2}}
\end{aligned} \tag{3.41}$$

beschreiben. Die spezifische Oberfläche entspricht dabei, wie schon bei der Sauerstoffabsorption (3.37), der Phasengrenze Elektrolyt/Luft und folglich gilt $A_{\text{VI}} = A_{\text{IV}}$.

Speziesbezogene Reaktionsraten

Bezeichnen wir die Indexmenge aller Reaktionen mit $\mathcal{J} := \{\text{I, III, IV, V, VI}\}$, so können wir die speziesbezogenen Reaktionsraten als

$$S_i = \sum_{j \in \mathcal{J}} s_j \nu_{ij} \tag{3.42}$$

beschreiben, wobei die stöchiometrische Zahl $\nu_{ij} \in \mathbb{Z}$ angibt, wie viele Teilchen der Spezies i bei der Reaktion j entstehen.

3.3. Volumenbilanz

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Reaktionen, die beim Entladevorgang in der Batterie ablaufen, können die Volumenanteile verändern. Beispielsweise nimmt ein Zinkteilchen als Feststoff deutlich mehr Volumen ein, als das bei der Reaktion entstehende, gelöste Zinkation. Die Volumenanteile sind also nicht, wie in Abschnitt 3.2 vorläufig angenommen, konstant. Da wir annehmen, dass die Feststoffe als Reinstoffe vorliegen, sind deren molare Volumen konstant. Die zeitliche Änderung der Volumenanteile ϵ_{Zn} und ϵ_{ZnO} hängt also linear von der Quelle ab. Folglich gilt

$$\partial_t \epsilon_{\text{Zn}} = \bar{V}_{\text{Zn}} S_{\text{Zn}} \quad \text{und} \quad \partial_t \epsilon_{\text{ZnO}} = \bar{V}_{\text{ZnO}} S_{\text{ZnO}}, \tag{3.43}$$

wobei $\epsilon_s := \epsilon_{\text{Zn}} + \epsilon_{\text{ZnO}}$ gilt und S_i den jeweiligen Quellterm bezeichnet. Diese beschreiben wir im Abschnitt (2.2) genauer.

Für den Elektrolyt ist die Volumenbilanz schwieriger, da im Allgemeinen $V_{\text{Lösung}} \neq V_{\text{Solvat}} + V_{\text{Solvens}}$ gilt. Wir richten uns hier nach Pitzer [46]. Das partielle molare Volumen

\bar{V}_i , also das Volumen, um das sich das Volumen der Lösung bei der weiteren Zugabe von einem Teilchen der Spezies i vergrößert, hängt von der Zusammensetzung der Lösung sowie dem Druck ab. Da wir, wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, den inkompressiblen Fall betrachten, vernachlässigen wir hier die Druckabhängigkeit und beziehen uns im Folgenden immer auf das partielle molare Volumen bei Standarddruck. Da das Volumen eine extensive Größe ist, gilt für eine beliebige Phase j und ein $\lambda \in \mathbb{R}$ der Zusammenhang $V_j(\lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda V_j(n_1, \dots, n_k)$. Leiten wir dies nach λ ab und teilen durch V_j erhalten wir insbesondere

$$1 = \sum_{i=1}^k c_i \frac{\partial V_e}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^k c_i \bar{V}_i. \quad (3.44)$$

Da für die Masse $m = \rho V_e$ gilt, folgt also

$$\bar{V}_i := \frac{\partial V_e}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{m}{\rho}. \quad (3.45)$$

Siu et al. [52] haben experimentell eine Formel für die Dichte ρ des Elektrolyten, in Abhängigkeit von der Salzkonzentrationen im Elektrolyt bestimmt. Damit können wir die partiellen molaren Volumen bei gegebenen Konzentrationen ausrechnen. Eine detaillierte Berechnung findet sich Anhang (A.4).

Wir kennen also die Volumenanteile aller Phasen mit Ausnahme vom dem der kompressiblen und mit der Außenluft verbundenen Gasphase. Dieser folgt dann aus der Gleichung (3.16).

3.4. Konvektion

In der Batterie kommt es zu lokalen Änderungen der Volumenanteile, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben. Diese führen zu Druckgradienten im Elektrolyt, die einen konvektiven Fluss verursachen. Die Annahme 3 aus Abschnitt 3.1, dass der Schwerpunkt eines beliebigen Volumenelements fest ist, ist daher nicht mehr sinnvoll.

Wir können allerdings weiter mit den Ergebnissen aus den vorherigen Abschnitten arbeiten, in dem wir den durch Diffusion und Migration verursachten Teilchenfluss, als Teilchenfluss relativ zum Schwerpunkt auffassen. Die Änderung des Schwerpunkts eines Volumenelements wollen wir über die Dichte des Elektrolyten beschreiben. Dazu nutzen wir wie Horstmann et al. [24] und Danner et al. [12] das Darcy-Gesetz. Dieses liefert für die Strömungsgeschwindigkeit \vec{v}_e und den Druck p_e des Elektrolyten den Zusammenhang

$$\vec{v}_e = -\frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p_e,$$

wobei B_e die Permeabilität der Batterie bezüglich des Elektrolyten und η_e die dynamische Viskosität des Elektrolyten bezeichnet. Für die gesamte Teilchenstromdichte gilt

dann

$$\vec{N} := \sum_i \vec{N}_i := \sum_i n_i \vec{v}_e = -\frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p \sum_i n_i, \quad (3.46)$$

wobei wir über alle Spezies i die im Elektrolyt vorkommen summieren und n_i jeweils deren Teilchendichte bezeichnet.

Da der konvektive Fluss sich auf den Schwerpunkt des Elektrolyten bezieht, berücksichtigen wir hier alle Spezies i die im Elektrolyt vorkommen. Für die durch Konvektion verursachte Teilchenstromdichte \vec{N}_i^{konv} gilt jeweils

$$\vec{N}_i^{\text{konv}} := c_i \vec{v}_e = -c_i \frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p_e. \quad (3.47)$$

Multiplizieren wir hier mit der jeweiligen molaren Masse M_i und summieren anschließend über alle Spezies erhalten wir

$$\sum_i M_i \vec{N}_i^{\text{konv}} = -\frac{B_e}{\eta_e} \sum_i M_i c_i \vec{\nabla} p_e = -\frac{B_e}{\eta_e} \rho \vec{\nabla} p_e. \quad (3.48)$$

Analog zu Gleichung (3.19) gilt für die Teilchenbilanz $-\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i^{\text{konv}} + S_i = \partial_t c_i$ und damit für die negative Divergenz der linken Seite

$$\begin{aligned} -\sum_i M_i \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i^{\text{konv}} &= \sum_i M_i \partial_t \bar{c}_i - M_i S_i \\ &= \partial_t \sum_i M_i \bar{c}_i - \sum_i M_i S_i \\ &= \partial_t \rho - \sum_i M_i S_i. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Setzen wir die Gleichungen (3.48) und (3.49) zusammen, und berücksichtigen Porosität und Tortuosität durch den Faktor ϵ_e^β , wie in Abschnitt 3.3 erläutert, so erhalten wir die Bilanzgleichung für die Dichte des Elektrolyten

$$\partial_t(\epsilon_e \rho) = \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta \rho \frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p_e \right) + \sum_i M_i S_i. \quad (3.50)$$

Ergänzen wir die alten Gleichungen (3.12) für die Teilchenflussdichten der verschiedenen Anionen um den konvektiven Fluss (3.47), so erhalten wir die neuen Flussdichtegleichungen

$$\vec{N}_i = -\epsilon_e^\beta D_i \vec{\nabla} c_i - \epsilon_e^\beta \frac{t_i}{z_i F} \vec{j} - \epsilon_e^\beta c_i \frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p_e.$$

Mit den Teilchenbilanzen (3.19) ergeben sich dann unter Berücksichtigung der Volumeneffekte die Transportgleichungen

$$\partial_t(\epsilon_e c_i) = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i \vec{\nabla} c_i) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i^{\text{mig}} \vec{j}) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i^{\text{konv}} \vec{\nabla} p_e) + S_i, \quad (3.51)$$

mit $D_i^{\text{mig}} := \frac{t_i}{z_i F}$ und $D_i^{\text{konv}} := c_i \frac{B_e}{\eta_e}$.

Um unser Modell zu vervollständigen, müssen wir nur noch den Druck des Elektrolyten bestimmen. In der Kathode können wir dazu, wie von Horstmann et al. [24] und Danner et al. [12] vorgeschlagen, den Kapillardruck p_c ausnutzen. Diesen können wir durch die Leverett J-Funktion in Abhängigkeit der Sättigung \tilde{s} wie folgt beschreiben

$$J(\tilde{s}) = \sqrt{\frac{B_e}{\epsilon_s \sigma^2}} p_c := \sqrt{\frac{B_e}{\epsilon_s \sigma^2}} (p_e - p_g), \quad (3.52)$$

wobei B_e die Permeabilität, σ die Oberflächenspannung und p_g den Druck in der Gasphase bezeichnet. Aus den Annahmen zu Beginn dieses Kapitels folgt, dass dieser konstant ist und wir wählen $p_g = p_{\text{std}}$. Die Sättigung beschreibt das Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas in den Poren und ist definiert als

$$\tilde{s} := \frac{V_e}{V_e^0 + V_g^0} = \frac{\epsilon_e}{\epsilon_e^0 + \epsilon_g^0},$$

wobei der Index 0 oben die Anfangswerte bezeichnet. Gehen wir davon aus, dass der Hohlraum zur Volumenkompensation, wie im Abschnitt 2.1 beschrieben, unter dem Poldeckel getrennt von der porösen Anode eingebettet ist, so existiert in der Anode keine Gasphase. Es gilt also $\epsilon_g = 0$. Der Druck im Elektrolyt folgt dann aus Gleichung (3.16).

In unserem makroskopischen 1D Modell wollen wir aber annehmen, dass die Anode homogen aufgebaut ist. Der Hohlraum ist also gleichmäßig in der Anode und dem Separator verteilt, sodass überall in der Zelle drei Phasen existieren. Dementsprechend können wir dann den Druck im Elektrolyten überall, wie oben für die Kathode beschrieben, berechnen.

Anmerkung: Da wir zu Beginn des Kapitels 3 angenommen haben, dass der Elektrolyt ladungsneutral ist, hat der konvektive Fluss keine Auswirkung auf die Gleichung (3.22) für den elektrischen Strom.

3.5. Galvanostatische Bedingung

Um das Modell abzuschließen, fehlt uns noch eine Gleichung, über die wir das Potential einer Elektrode bestimmen zu können. Um diese zu erhalten nutzen wir, wie Subramanian et al. [53] aus, dass die Ladungen, die als äußerer Strom aus der Batterie fließen, immer den Ladungen entsprechen müssen, die durch die Elektrodenreaktionen bereitgestellt beziehungsweise verbraucht werden.

Es reicht dabei, sich auf die Reaktionen in einer Elektrode zu beziehen. Die Reaktions-

geschwindigkeit in der anderen Elektrode wird dann automatisch durch die Transportgleichungen, beziehungsweise die lokale Ladungsneutralität des Elektrolyten, festgelegt. Wir wählen hier die Anode als Bezugselektrode mit konstantem Potential $\phi_a \equiv \phi_a^0$ und ermitteln das Kathodenpotential ϕ_c über den eingangs erläuterten Zusammenhang

$$i_{cell} = \int_{V_c} z_V F s_V dV . \quad (3.53)$$

Hier bezeichnet s_V die Reaktionsrate der Sauerstoffreduktion (V), die von dem Kathodenpotential abhängt, z_V die Anzahl der dabei ausgetauschten Elektronen, V_c das Volumen der Kathode und i_{cell} die Entladungsstromdichte, die wir als bekannte Randbedingung voraussetzen.

4. Numerisches Verfahren

Wir wollen die partiellen Differentialgleichungen, die wir in Kapitel 3 zur Beschreibung der Transportvorgänge in der Zink-Luft-Batterie gefunden haben, mit Hilfe der Finite-Volumen-Methode in einer Dimension numerisch lösen.

Um diese Vorgehen zu rechtfertigen werden wir in diesem Kapitel zunächst eine Fehlerabschätzung für Finite-Volumen-Methoden für allgemeine Diffusions-Konvektions Probleme in zwei Dimensionen liefern. Unsere Transportgleichungen sind ein Spezialfall dieser Klasse von Problemen. Wir zeigen dann, dass die Fehlerabschätzung auch in einer Dimension gilt.

Die Zeitschritte lösen wir mit dem Solver `ode15i` in MATLAB. Um zu zeigen, dass die Konvergenz mit der Verfeinerung des Gitters erhalten bleibt, werden wir den Solver an einem einfachen Testproblem validieren.

Notation

Wir sind um eine durchgehende Notation in der gesamten Arbeit bemüht. Aufgrund der vielen verschiedenen Größen und Bezeichnungen, die in der Arbeit auftauchen, lassen sich aber einige Doppelbenennungen nicht vermeiden lassen. In diesem Kapitel führen wir deswegen eine eigene Notation [23] ein, die wir hier vorstellen wollen um die folgende Diskussion übersichtlicher zu gestalten. In diesem Kapitel bezeichnen wir mit...

- ... \mathcal{T} ein Dreiecksgitter auf einem polygonalen Gebiet Ω mit dem Rand $\partial\Omega$.
- ... $T \in \mathcal{T}$ ein Dreieck aus dem Gitter.
- ... \vec{x}_T den Schnittpunkt der Mittelsenkrechten der Seiten von T .
- ... $c_i(T)$ die i -te Kante von T .
- ... $d(\vec{x}_T, c_i(T))$ die Distanz vom Mittelpunkt \vec{x}_T zur Kante $c_i(T)$.
- ... $f_T = \frac{1}{S(T)} \int_T f(\vec{x}) d\vec{x}$ und $b_T = \frac{1}{S(T)} \int_T b(\vec{x}) d\vec{x}$, mit f und b wie in Definition 1.
- ... $\{u\}_a$ eine Approximation von u auf der Kante a , mit u wie in Definition 1.
- ... \vec{x}_a den Mittelpunkt der Kante a .
- ... \vec{n}_a den Normaleneinheitsvektor auf der Kante a , mit $\int_a \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a d\sigma(\vec{x}) \geq 0$.
- ... $v_a = \frac{1}{l(a)} \int_a \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a d\sigma(\vec{x})$.
- ... $\mathcal{A} = \mathcal{A}_{\text{int}} \dot{\cup} \mathcal{A}_{\text{ext}}$ die Menge aller Kanten aus \mathcal{T} , wobei $\mathcal{A}_{\text{int}} = \mathcal{A} \cap \partial\Omega$ und $\mathcal{A}_{\text{ext}} = \mathcal{A} \setminus \partial\Omega$.

$$\dots d_a = d(\vec{x}_{T_a^+}, a) + d(\vec{x}_{T_a^-}, a).$$

... T_a^+ und T_a^- als die beiden Dreiecke, die a als Kante haben, sodass \vec{n}_a bei T_a^+ nach außen und bei T_a^- nach innen zeigt.

... $g_a = g(\vec{x}_a)$ und $k_a = k(\vec{x}_a)$, mit k und g wie in Definition 1.

4.1. Fehlerabschätzung

In diesem Abschnitt betrachten wir das Finite-Volumen Verfahren für stationäre Diffusions-Konvektions-Probleme auf Dreiecksgittern wie von Herbin et al. [23] beschrieben.

Definition 1

Sei $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ ein offenes, beschränktes, polygonales Gebiet. Seien k und b zwei C^1 Abbildungen von Ω nach \mathbb{R}_+ , sodass ein $\kappa > 0$ existiert mit $k(\vec{x}) \geq \kappa$ für alle $\vec{x} \in \Omega$. Außerdem sei \vec{v} eine C^1 Funktion von Ω nach \mathbb{R}^2 mit $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \geq 0$ und $f \in C(\Omega)$ sowie $g \in C(\partial\Omega)$, dann nennen wir

$$-\vec{\nabla} \cdot (k(\vec{x})\vec{\nabla}u(\vec{x})) + \vec{\nabla} \cdot (u(\vec{x})\vec{v}(\vec{x})) + b(\vec{x})u(\vec{x}) = f(\vec{x}) \quad \vec{x} \in \Omega \quad (4.1)$$

$$u(\vec{x}) = g(\vec{x}) \quad \vec{x} \in \partial\Omega \quad (4.2)$$

das Diffusions-Konvektions-Problem.

Bemerkung

Die Transportgleichungen, die wir in Kapitel 3 für die Zink-Luft-Batterie hergeleitet haben, können für einen beliebigen, aber festen Zeitpunkt t als Gleichungen dieser Form aufgefasst werden. Wie legen dies ausführlicher im Anhang A.6 dar.

Voraussetzung

Wir betrachten nur Dreiecksgitter \mathcal{T} von Ω für die gilt:

- Für alle Winkel θ eines Dreiecks T aus \mathcal{T} gilt

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2}. \quad (4.3)$$

- Es existieren $\alpha_1 > 0$, $\alpha_2 > 0$ und $h > 0$, sodass für alle Dreiecke $T \in \mathcal{T}$ und für jede Kante a gilt:

$$\alpha_1 h^2 \leq S(T) \leq \alpha_2 h^2 \quad (4.4)$$

$$\alpha_1 h \leq l(a) \leq \alpha_2 h, \quad (4.5)$$

wobei $S(T)$ die Fläche eines Dreiecks und $l(a)$ die Länge einer Kante bezeichnet.

Die Idee des Finite-Volumen Verfahrens ist es, die Differential Gleichung (4.1) über die einzelnen Gitterelemente zu integrieren und dann den Satz von Gauß auf die Divergenz-Terme anzuwenden. Dadurch können wir die Gleichung auf jedem Gitterelement durch

den Fluss über den Rand beschreiben. Diesen können wir sinnvoll numerisch approximieren. Wir erhalten also für ein beliebiges $T \in \mathcal{T}$ mit dem Satz von Gauß aus Gleichung (4.1) folgenden Zusammenhang

$$\int_{\partial T} \underbrace{-k(\vec{x})\vec{\nabla}u(\vec{x}) \cdot \vec{n}(\vec{x}) + u(\vec{x})\vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}(\vec{x})}_{:=I} d\sigma(\vec{x}) + \int_T \underbrace{b(\vec{x})u(\vec{x})}_{:=II} d\vec{x} = \int_T f(\vec{x})d\vec{x}. \quad (4.6)$$

Wir führen nun eine diskrete Variable u_T als Approximation an der exakten Lösung u auf $T \in \mathcal{T}$ ein und approximieren $\vec{\nabla}u \cdot \vec{n}$ durch den Differenzenquotient in Richtung \vec{n} . Damit können wir Term I aus Gleichung (4.6) sinnvoll annähern und erhalten für die Integration über eine beliebige Kante $a \in \mathcal{A}_{\text{int}}$ den Austauschterm

$$E(T_a^+, T_a^-) := \left(-k_a \frac{u_{T_a^-} - u_{T_a^+}}{d_a} + v_a \{u\}_a \right) l(a). \quad (4.7)$$

Es gilt offensichtlich $E(T_a^+, T_a^-) = -E(T_a^-, T_a^+)$. Wir wählen dabei $\{u\}_a := u_{T_a^+}$ und approximieren die Funktionen k durch den Wert auf dem Mittelpunkt der Kante a . Sei $T \in \mathcal{T}$, dann kann der Fluss über alle Seiten $c_i(T) \not\subset \partial\Omega$ des Dreiecks T wie folgt definiert werden

$$F_{T,i} := \begin{cases} \frac{E(T_{c_i(T)}^+, T_{c_i(T)}^-)}{l(c_i(T))} & \text{falls } T = T_{c_i(T)}^+ \\ \frac{E(T_{c_i(T)}^-, T_{c_i(T)}^+)}{l(c_i(T))} & \text{falls } T = T_{c_i(T)}^-. \end{cases} \quad (4.8)$$

Für $a \in \mathcal{A}_{\text{ext}}$ wählen wir $\{u\}_a := u_{T_a^+}$ falls $T_a = T_a^+$ und $\{u\}_a := g_a$ sonst. Außerdem muss $\vec{\nabla}u \cdot \vec{n}$ anders approximiert werden, da kein benachbartes Dreieck existiert. Wir verwenden dort statt u_T die Randbedingung (4.2), ausgewertet auf dem Mittelpunkt der jeweiligen Kante, also $g_{c_i(T)}$. Das führt zu der folgenden Definition des Flusses über Kanten $c_i(T) \subset \partial\Omega$

$$F_{T,i} := \begin{cases} -k_{c_i(T)} \frac{g_{c_i(T)} - u_T}{d(\vec{x}_T, c_i(T))} + v_{c_i(T)} u_T & \text{falls } T = T_{c_i(T)}^+ \\ k_{c_i(T)} \frac{g_{c_i(T)} - u_T}{d(\vec{x}_T, c_i(T))} - v_{c_i(T)} g_{c_i(T)} & \text{falls } T = T_{c_i(T)}^-. \end{cases} \quad (4.9)$$

Wenn wir nun in Gleichung (4.6) Term I durch den Fluss (4.8), beziehungsweise (4.9), und in Term II $u(\vec{x})$ durch u_T ersetzen, erhalten wir folgendes numerische Verfahren für das Diffusions-Konvektions-Problem (4.1)

$$\sum_{i=1}^3 F_{T,i} l(c_i(T)) + S(T) b_T u_T = S(T) f_T \quad \forall T \in \mathcal{T} \quad (4.10)$$

Theorem 1

Sei $(u_T)_{T \in \mathcal{T}}$ definiert durch das numerische Verfahren (4.10) und $\tilde{u} = u(\vec{x}_T)$ für $T \in \mathcal{T}$, wobei u die exakte Lösung des Problems (4.1) ist. Wir definieren den Fehler als

$e_T := u_T - \tilde{u}_T$.

Dann existiert ein $C \geq 0$, das nur von u , κ , α_1 und α_2 abhängt, sodass folgende Abschätzung gilt

$$\left(\sum_{T \in \mathcal{T}} h^2 |e_T|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq Ch. \quad (4.11)$$

Um den Beweis dieses Theorem übersichtlich gestalten zu können, werden wir zunächst den Konsistenzfehler und vier Lemmata einführen.

Definition 2

Wir bezeichnen den exakten Fluss (vgl. Term I aus Gl. (4.6)) über die Kante $a \in \mathcal{A}$ mit

$$\bar{F}_a = \frac{1}{l(a)} \int_a -k(\vec{x}) \vec{\nabla} u(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a(\vec{x}) + u(\vec{x}) \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a(\vec{x}) d\sigma(\vec{x})$$

und definieren den Konsistenzfehler R_a als

$$R_a := \bar{F}_a + k_a \frac{\tilde{u}_{T_a^-} - \tilde{u}_{T_a^+}}{d_a} - v_a \tilde{u}_{T_a^+}. \quad (4.12)$$

Bemerkung

Mit Taylorentwicklung erster Ordnung lässt sich Gleichung (4.6) als

$$\sum_{i=1,2,3} \bar{F}_{T,i} l(c_i(T)) + S(T) b_T \tilde{u}_T = S(T) f_T - S(T) b_T \epsilon_T \quad \forall T \in \mathcal{T}, \quad (4.13)$$

schreiben, wobei $\epsilon_T \leq c_u h$, mit $c_u \geq 0$ gilt.

Lemma 1

Für alle Dreiecke $T \in \mathcal{T}$ gilt $\vec{x}_T \in T \setminus \partial T$, falls \mathcal{T} die Voraussetzung (4.3) erfüllt.

Beweis:

Seien die Winkel α_1 , α_2 , δ_1 , δ_2 , γ und ϕ wie in der Skizze 4.2 und M der Mittelpunkt des Umkreises. Da \vec{x}_T der Schnittpunkt der Mittelsenkrechten ist, gilt offensichtlich $\vec{x}_T = M$. Da das Dreieck AMC gleichschenkelig ist, gilt $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha$ und damit $\phi = \pi - 2\alpha$. Es gilt aber offensichtlich auch $\phi + \delta_1 = \pi$ und daraus folgt $\delta_1 = 2\alpha$. Analog können wir für δ_2 argumentieren und draus folgt, $\delta := \delta_1 + \delta_2 = 2\gamma$. Nach (4.3) gilt $\gamma < \frac{\pi}{2}$ und damit $\delta < \pi$. Also folgt die Behauptung. \square

Lemma 2

Sei $a \in \mathcal{A}$, $\vec{x}_a = (x_a, y_a)$, $\mathcal{D}_a^- := \{(x, y_a) | x \leq x_a\}$ und $\mathcal{D}_a^+ := \{(x, y_a) | x \geq x_a\}$, wobei wir die x -Richtung so wählen, dass keine Kante $a \in \mathcal{A}$ parallel dazu liegt. Weiterhin sei \mathcal{A}_a^- die Menge aller Kanten, die \mathcal{D}_a^- schneiden, also $\mathcal{A}_a^- := \{b \in \mathcal{A} | b \cap \mathcal{D}_a^- \neq \emptyset\}$ und analog $\mathcal{A}_a^+ := \{b \in \mathcal{A} | b \cap \mathcal{D}_a^+ \neq \emptyset\}$. Außerdem sei $\mathcal{S}_a^- := \{T \in \mathcal{T} | \exists i \in \{1, 2, 3\} : a \in \mathcal{A}_{c_i(T)}^-\}$ und analog $\mathcal{S}_a^+ := \{T \in \mathcal{T} | \exists i \in \{1, 2, 3\} : a \in \mathcal{A}_{c_i(T)}^+\}$.

Dann existiert ein $C > 0$, sodass für die Kardinalzahlen $\text{card}(\mathcal{A}_a^-) \leq \frac{C}{h}$ und $\text{card}(\mathcal{S}_a^-) \leq$

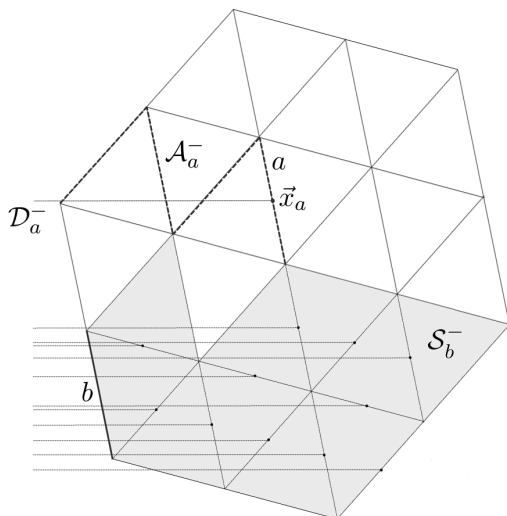


Abb. 4.1.: Veranschaulichung der Bezeichnungen aus Lemma 2

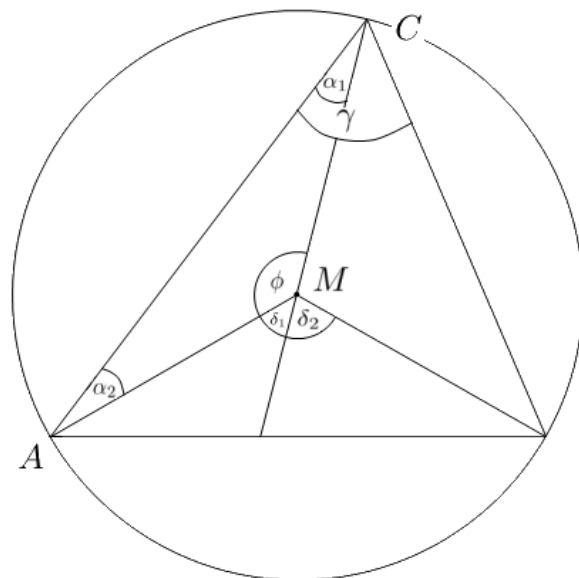


Abb. 4.2.: Winkel im Element eines zulässigen Dreieckgitters

$\frac{C}{h}$ für jedes $a \in \mathcal{A}$ gilt. Analog gilt die Behauptung für \mathcal{A}_a^+ und \mathcal{S}_a^+ .

Beweis:

Sei $a \in \mathcal{A}$, dann existiert ein $\eta > 0$, das von α_1 und α_2 abhängt, sodass für jedes Dreieck $T \in \mathcal{T}$, das eine Kante $b \in \mathcal{A}_a^-$ hat, gilt $T \subset \mathcal{R}_a^\eta := \{(x, y) | x \leq x_a + \eta h, y \in [y_a - \eta h, y_a + \eta h]\}$. Offensichtlich gilt dann für ein beliebiges Maß

$$\sum_{T \in \mathcal{R}_a^\eta} \text{meas}(T) \leq \text{meas}(\mathcal{R}_a^\eta \cap \Omega) \leq 2d_\Omega \eta h.$$

Sei $\tilde{R} := \{T \in \mathcal{T} | T \in \mathcal{R}_a^\eta\}$, dann gilt

$$\text{card}(\tilde{R}) \leq \frac{2d_\Omega \eta h}{\min_{T \in \mathcal{T}} S(T)} \leq \frac{2d_\Omega \eta}{\alpha_1 h}$$

und damit gilt auch $\text{card}(\mathcal{A}_a^-) \leq \frac{6d_\Omega \eta}{\alpha_1 h} := \frac{C}{h}$. Analog können wir zeigen, dass $\text{card}(\mathcal{S}_a^-) \leq \frac{C}{h}$, $\text{card}(\mathcal{S}_a^+) \leq \frac{C}{h}$ und $\text{card}(\mathcal{A}_a^+) \leq \frac{C}{h}$ gilt. \square

Lemma 3

Es existiert ein $C \geq 0$, das nur von u , α_1 , α_2 , κ und \vec{v} abhängt, sodass $|R_a| \leq Ch$ gilt.

Beweis:

Wir addieren $\pm(-k(\vec{x}_a)\vec{\nabla}u(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a + \vec{v}(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a u(\vec{x}_a))$ zu dem Konsistenzfehler R_a aus (4.12). Mit der Dreiecksungleichung stellen wir fest, dass $|R_a|$ kleiner ist als die Summe

der folgenden drei Terme, welche wir ihrerseits noch weiter abschätzen können

$$\begin{aligned} & | -k(\vec{x}) \vec{\nabla} u(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a + \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_a u(\vec{x}) \\ & \quad - (-k(\vec{x}_a) \vec{\nabla} u(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a + \vec{v}(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a u(\vec{x}_a)) | \leq c_1 h \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$| -k(\vec{x}_a) \vec{\nabla} u(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a - k(\vec{x}_a) \frac{\tilde{u}_{T_a^-} - \tilde{u}_{T_a^+}}{d_a} | \leq c_2 h \quad (4.15)$$

$$| \vec{v}(\vec{x}_a) \cdot \vec{n}_a u(\vec{x}_a) - v_a \tilde{u}_{T_a^+} | \leq c_3 h, \quad (4.16)$$

dabei sind $c_1, c_2, c_3 > 0$ und hängen von α_1, α_2 , den Ableitungen von u bis zur zweiten Ordnung sowie den erste Ordnung Ableitungen von k und \vec{v} ab.

Die Abschätzungen basieren allesamt auf Taylor-Entwicklungen und der Voraussetzung (4.5). In Term (4.14) entwickeln wir $k(\vec{x}) \vec{\nabla} u(\vec{x})$ und $\vec{v}(\vec{x})$ jeweils bis zur ersten Ordnung um \vec{x}_a . Für die Abschätzung von Term (4.15) entwickeln wir $u(\vec{x})$ bis zur zweiten Ordnung um \vec{x}_a . Dann werten wir die Entwicklung in den Punkten $\vec{x}_{T_a^+}$ und $\vec{x}_{T_a^-}$ aus und setzen ein. In Term (4.16) entwickeln wir $\vec{v}(\vec{x})$ unter dem Integral und gehen für $u_{T_a^+}$ wie bei der Abschätzung für (4.15) vor.

Mit $C := c_1 + c_2 + c_3$ folgt daraus die Behauptung. \square

Lemma 4

Es existiert ein $C \geq 0$, sodass

$$\sum_{a \in \mathcal{A}_{int}} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2 + \sum_{a \in \mathcal{A}_{ext}} e_{T_a}^2 \leq Ch^2 \quad (4.17)$$

gilt.

Beweis:

Wir subtrahieren Gleichung (4.13) von (4.10) und nutzen die Abschätzung $\epsilon_T \leq c_u h$, so erhalten wir mit $G_{T,i} := F_{T,i} - \bar{F}_{T,i}$ folgende Gleichung

$$\sum_{i=1,2,3} G_{T,i} l(c_i(T)) + S(T) b_T e_T \leq S(T) b_T c_u h \quad \forall T \in \mathcal{T}.$$

Multiplizieren wir nun mit e_T und summieren danach über $T \in \mathcal{T}$ erhalten wir

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} \sum_{i=1,2,3} G_{T,i} l(c_i(T)) e_T \leq h \sum_{T \in \mathcal{T}} S(T) b_T c_u e_T - \sum_{T \in \mathcal{T}} S(T) b_T e_T^2.$$

Wenden wir die Youngsche Ungleichung auf $(c_u h) e_T$ an, erhalten wir

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} \sum_{i=1,2,3} G_{T,i} l(c_i(T)) e_T \leq h^2 \frac{c_u^2}{2} \sum_{T \in \mathcal{T}} S(T) b_T - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{T \in \mathcal{T}} S(T) b_T e_T^2}_{\geq 0}.$$

Wir schätzen $b_T \leq \sup_{\vec{x} \in \Omega} |b(\vec{x})|$ ab und benutzen $\sum S(T) = \text{meas}(\Omega)$ und erhalten

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} \sum_{i=1,2,3} G_{T,i} l(c_i(T)) e_T \leq \underbrace{\frac{c_u^2}{2} \sup_{\vec{x} \in \Omega} |b(\vec{x})| \text{meas}(\Omega)}_{:=K} h^2 = Kh^2 \quad (4.18)$$

Wir wollen nun dazu übergehen über die Kanten $a \in \mathcal{A}$ anstelle der Dreiecke $T \in \mathcal{T}$ zu summieren. Dabei ist zu beachten, dass jede Kante $a \in \mathcal{A}_{\text{int}}$ zu jeweils zwei Dreiecken T_a^+ und T_a^- gehört. Für die Kanten $a \in \mathcal{A}_{\text{ext}}$ setzen wir $e_{T_a^+} := 0$ und $e_{T_a^-} := e_{T_a}$, falls \vec{n}_a nach innen zeigt, sonst genau andersherum. Wir betrachten nun zunächst $G_{T_a^+}$ genauer:

$$\begin{aligned} G_{T_a^+} &:= F_{T_a^+} - \bar{F}_{T_a^+} \\ &\stackrel{(4.12)}{=} -k_a \frac{u_{T_a^-} - u_{T_a^+}}{d_a} + v_a u_{T_a^+} + k_a \frac{\tilde{u}_{T_a^-} - \tilde{u}_{T_a^+}}{d_a} - v_a \tilde{u}_{T_a^+} - R_a \\ &= -k_a \frac{(u_{T_a^-} - \tilde{u}_{T_a^-}) - (u_{T_a^+} - \tilde{u}_{T_a^+})}{d_a} + v_a (u_{T_a^+} - \tilde{u}_{T_a^+}) - R_a \\ &= k_a \frac{e_{T_a^+} - e_{T_a^-}}{d_a} + v_a e_{T_a^+} - R_a. \end{aligned}$$

Weiterhin gilt $G_{T_a^-} := \bar{F}_{T_a^-} - F_{T_a^-} = -\bar{F}_{T_a^+} + F_{T_a^+} = -G_{T_a^+}$. Insgesamt ergibt sich damit aus Ungleichung (4.18)

$$\begin{aligned} \sum_{a \in \mathcal{A}} \left(k_a \frac{(e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2}{d_a} + v_a e_{T_a^+} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-}) \right) l(a) \\ \leq \sum_{a \in \mathcal{A}} R_a (e_{T_a^+} - e_{T_a^-}) l(a) + Kh^2. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Untersuchen wir den zweiten Term auf der linken Seite genauer, so stellen wir fest, dass wir schreiben können:

$$\sum_{a \in \mathcal{A}} v_a e_{T_a^+} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-}) l(a) = \frac{1}{2} \sum_{a \in \mathcal{A}} \left(\underbrace{v_a (e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2 l(a)}_{:=A} + \underbrace{v_a (e_{T_a^+}^2 - e_{T_a^-}^2) l(a)}_{:=B} \right) \quad (4.20)$$

Dabei gilt offensichtlich $A \geq 0$. Setzen wir in B die Definition von v_a ein und summieren über $T \in \mathcal{T}$ statt $a \in \mathcal{A}$, so stellen wir fest

$$\begin{aligned} \sum_{a \in \mathcal{A}} v_a (e_{T_a^+}^2 - e_{T_a^-}^2) l(a) &= \sum_{T \in \mathcal{T}} \sum_{i=1}^3 \int_{c_i(T)} \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_{c_i(T)} d\sigma(\vec{x}) e_{c_i(T)}^2 \\ &= \sum_{T \in \mathcal{T}} \int_{\partial T} \vec{v}(\vec{x}) \cdot \vec{n}_{c_i(T)} e_T^2 d\sigma(\vec{x}) \\ &= \sum_{T \in \mathcal{T}} \int_T \vec{\nabla} \cdot \vec{v}(\vec{x}) e_T^2 d\sigma(\vec{x}) \geq 0. \end{aligned}$$

Die letzte Abschätzung gilt, da wir bei der Definition (??) als Voraussetzung $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \geq 0$ gefordert haben. Da nun auch $B \geq 0$ gilt, ist die linke Seite von Gleichung (4.20) positiv. Also können wir den Term in der Ungleichung (4.19) wegfällen lassen und erhalten

$$\sum_{a \in \mathcal{A}} k_a \frac{(e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2}{d_a} l(a) \leq \sum_{a \in \mathcal{A}} R_a (e_{T_a^+} - e_{T_a^-}) l(a) + Kh^2.$$

Wir nutzen die geometrische Überlegung $\frac{d_a}{2} < h_D < \alpha_2 h$, wobei h_D die Höhe des Dreiecks bezeichnet. Außerdem schätzen wir $l(a)$ auf beiden Seiten mit Voraussetzung (4.5) ab. Dann erhalten wir mit Lemma (3)

$$\frac{\kappa\alpha_1}{2\alpha_2} \sum_{a \in \mathcal{A}} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2 \leq Ch^2 \sum_{a \in \mathcal{A}} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}| + Kh^2, \quad (4.21)$$

wobei die Konstante C nur von u , α_1 , α_2 , k und \vec{v} abhängt. Wenden wir nun die Youngsche Ungleichung auf $(2|e_{T_a^+} - e_{T_a^-}|) \left(\frac{8\alpha_2}{\kappa\alpha_1} \frac{1}{Ch^2}\right)$ an, so erhalten wir

$$|e_{T_a^+} - e_{T_a^-}| \leq \frac{\kappa\alpha_1}{4\alpha_2} \frac{1}{Ch^2} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2 + \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} Ch^2.$$

Setzen wir dies in Ungleichung (4.21) ein, erhalten wir mit $\text{card}(\mathcal{A}) \leq \frac{\gamma}{h^2}$ nach kurzer Rechnung

$$\sum_{a \in \mathcal{A}} (e_{T_a^+} - e_{T_a^-})^2 \leq \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} \left(K + \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} C^2 \gamma\right) h^2 := \tilde{C} h^2.$$

Da wir $e_{T_a^+}$ und $e_{T_a^-}$ für die Kanten $a \in \mathcal{A}_{\text{ext}}$ entsprechend gewählt haben, folgt die Behauptung. \square

Beweis von Theorem (1):

Zunächst definieren wir $\mathcal{D}_{\vec{x}_T} := \{(x, y_T) \in \Omega \mid x \leq x_T\}$, $\mathcal{A}_T := \{a \in \mathcal{A}_{\text{int}} \mid a \cap \mathcal{D}_{\vec{x}_T} \neq \emptyset\}$ und $a_0 \in \mathcal{A}_{\text{ext}}$ als die Kante, bei der $\mathcal{D}_{\vec{x}_T}$ den Rand $\partial\Omega$ schneidet.

Wir übertragen nun die Idee der Poincaré Ungleichung auf den diskreten Fall, um die Fehlerfunktion e_T abzuschätzen. Das heißt, wir folgen dem Pfad $\mathcal{D}_{\vec{x}_T}$ von einem bekannten Randwert $e_{T_{a_0}}$ aus, bis zu dem Dreieck T und summieren dabei den Sprung von e_T über jede Kante, an der wir vorbei kommen, auf. Dies sind genau die Kanten $a \in \mathcal{A}_T$. Also gilt die Ungleichung

$$|e_T| \leq \sum_{a \in \mathcal{A}_T} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}| + |e_{T_{a_0}}|.$$

Mit der Cauchy-Schwarz Ungleichung folgt daraus:

$$|e_T|^2 \leq \left(\sum_{a \in \mathcal{A}_T} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}|^2 + |e_{T_{a_0}}|^2 \right) (1 + \text{card}(\mathcal{A}_T)).$$

Wegen Lemma (2) wissen wir, dass $\text{card}(\mathcal{A}_T) \leq \frac{C}{h}$ gilt. Wir summieren über $T \in \mathcal{T}$ und erhalten

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} |e_T|^2 \leq \frac{C}{h} \sum_{T \in \mathcal{T}} \sum_{a \in \mathcal{A}_T} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}|^2 + |e_{T_{a_0}}|^2.$$

Vertauschen wir nun die Reihenfolge der Summen über a und T folgt weiter

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} |e_T|^2 \leq \frac{C}{h} \left(\sum_{a \in \mathcal{A}_{int}} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}|^2 \sum_{T \in \mathcal{S}_a} 1 + \sum_{a \in \mathcal{A}_{ext}} |e_{T_{a_0}}|^2 \sum_{T \in \mathcal{S}_a} 1 \right),$$

wobei \mathcal{S}_a wie in Lemma (2) gemeint ist und für eine Seite a genau die Dreiecke enthält, bei denen das zugehörige \mathcal{A}_T a schneidet. Aus Lemma (2) wissen wir weiterhin, dass $\text{card}(\mathcal{S}_a) \leq \frac{C}{h}$, also erhalten wir

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} |e_T|^2 \leq \frac{C^2}{h^2} \left(\sum_{a \in \mathcal{A}_{int}} |e_{T_a^+} - e_{T_a^-}|^2 + \sum_{a \in \mathcal{A}_{ext}} |e_{T_{a_0}}|^2 \right).$$

Mit Lemma (4) erhalten wir schließlich

$$\sum_{T \in \mathcal{T}} |e_T|^2 h^2 \leq \tilde{C}^2 h^2.$$

Ziehen wir hier noch die Wurzel, erhalten wir die Behauptung. □

4.2. Finite-Volumen-Diskretisierung für Zink-Luft-Batterien

Wir wenden nun das Diskretisierungsverfahren (4.10) auf die Transportgleichungen an, die wir in Kapitel 3 für die Zink-Luft-Batterie hergeleitet haben. Wir orientieren uns dabei an Popov et al. [48], die eine vergleichbare Diskretisierung für eine Lithium-Ionen-Batterie durchführen. Die dort behandelten Transportgleichungen und Randbedingungen entsprechen unserem Diffusions-Migrations Modell in Abschnitt 3.1.

Wir können aber analog für die Gleichungen des vollständigen Modells der Zink-Luft-Batterie vorgehen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die Randbedingungen unterscheiden.

In diesem Abschnitt ist es uns wichtig, die Idee der Diskretisierung verständlich zu machen. Wir führen diese deshalb beispielhaft an einer der Gleichungen vor. Wir wählen hier die Transportgleichung (3.51) und schreiben diese in kompakter Form, wie in Anhang A.6 ausführlich erläutert, als

$$\partial_t(\epsilon_e c) - \vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{\nabla} c - \beta \vec{j} - \vec{v} c) = g. \quad (4.22)$$

Wir verzichten aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die genauen Ausführungen der Vorfaktoren und Indizes, da diese für das Verständnis des Prinzips unwichtig sind.

4.2.1. Diskretisierung

Sei \mathcal{T} ein Gitter wie in Abschnitt 4.1, sodass gilt $\Omega = \sum_{i=1}^N S(T_i)$, wobei Ω das polygonale Gebiet bezeichnet, in dem die Gleichung (4.22) zu lösen ist. Durch Integration über ein beliebiges Dreieck T_i erhalten wir mit dem Satz von Gauß

$$\int_{T_i} g \, d\vec{x} = \int_{T_i} \partial_t(\epsilon_e c) - \vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{\nabla} c - \beta \vec{j} - \vec{v}c) \, d\vec{x} \quad (4.23)$$

$$= \int_{T_i} \partial_t(\epsilon_e c) d\vec{x} - \int_{\partial T_i} (\alpha \vec{\nabla} c - \beta \vec{j} - \vec{v}c) \cdot \vec{n} \, d\sigma(x). \quad (4.24)$$

Um diese Gleichung diskret zu approximieren, ersetzen wir wie in Theorem 1 gerechtfertigt, die Funktionen für Konzentration $c_i(t) = c(\vec{x}_{T_i}, t)$ und Potential $\phi_i(t) = \phi(\vec{x}_{T_i}, t)$ jeweils durch deren Auswertung auf dem Mittelpunkt \vec{x}_{T_i} des Dreiecks T_i .

Existieren $j, j' \in \{1, 2, 3\}$ für zwei Dreiecke T_i und T_l , sodass $\tilde{c}_j(T_i) = \tilde{c}_{j'}(T_l) := f_{il}$ gilt, nennen wir T_i und T_l benachbart und f_{il} die gemeinsame Seite. Hier ist mit $\tilde{c}(T)$ die Seite eines Dreiecks gemeint, so wie in Abschnitt (4.1)

Die Stromdichtegleichung (3.13) können wir kompakt als

$$\vec{j} = -\kappa \nabla \phi + \sum_{m=1}^3 \gamma^{(m)} \vec{\nabla} c^{(m)}$$

schreiben. Approximieren wir den Gradienten durch den Differenzenquotient, wie in dem Austauschterm (4.7), so erhalten wir als Annäherung für den Stromfluss über die Kante f_{il} zweier benachbarter Dreiecke

$$\vec{j}_{il} = -\kappa_{\frac{i+l}{2}} \frac{\phi_l - \phi_i}{d(\vec{x}_{T_i}, \vec{x}_{T_l})} + \sum_{m=1}^3 \gamma_{\frac{i+l}{2}}^{(m)} \frac{c_l^{(m)} - c_i^{(m)}}{d(\vec{x}_{T_i}, \vec{x}_{T_l})}.$$

Mit dem Index $\frac{i+l}{2}$ bezeichnen wir das harmonische Mittel der entsprechenden Koeffizienten, gewichtet mit dem Abstand der Mittelpunkte der Dreiecke zu dem Mittelpunkt der gemeinsamen Kante. Wir wählen die Koeffizienten so, damit der Fluss über die Kante konsistent ist. Wir erläutern dies in Abschnitt 4.2.2. Analog können wir auch \vec{v} approximieren.

Wir gehen davon aus, dass aus der Batterie kein Elektrolyt austritt, also setzen wir den Fluss über den Rand immer Null.

Sei $\mathcal{L}_i := \{l \in \mathbb{N} | \exists f_{il} \notin \partial\Omega\}$ die Indexmenge aller Nachbarn von T_i in Ω . Wir approximieren nun mit der Mittelpunkregel und setzen die Randbedingungen ein, falls eine

Kante in $\partial\Omega$ liegt. So erhalten wir für Gleichung 4.24 die diskrete Formulierung

$$|T_i|g_i = |T_i|\partial_t(\epsilon_e c) - \sum_{l \in \mathcal{L}_i} |f_{il}| \left(\alpha_{\frac{i+l}{2}} \frac{c_l - c_i}{d(\vec{x}_{T_i}, \vec{x}_{T_l})} + \beta_{\frac{i+l}{2}} \vec{j}_{il} + c_{\frac{i+l}{2}} \vec{v}_{il} \right). \quad (4.25)$$

Analog können wir die Ortsdiskretisierung für alle anderen Modellgleichungen durchführen.

Diskretisierung in einer Dimension

Wir gehen davon aus, dass die Prozesse in der Batterie in der Ebene parallel zu den Elektroden homogen sind, und es genügt, diese in der Richtung orthogonal dazu, also der Richtung des elektrischen Feldes, zu untersuchen. Deswegen beschränken wir uns in unserer Simulation auf eine Dimension, was einen deutlich geringeren numerischen Aufwand zur Folge hat.

Fassen wir die Dreiecke als Strecken und die Kanten als Punkte auf, behält die Fehlerabschätzung aus Abschnitt 4.1 weiterhin ihre Gültigkeit. Der Beweis kann im Prinzip analog geführt werden, wobei einige Schritte dann trivial sind.

4.2.2. Harmonische Mittel

Wir fordern, dass der Fluss \vec{v}_a über die gemeinsame Grenzfläche a von zwei benachbarten Volumenelementen T_a^+ und T_a^- konsistent ist. Da wir diesen in der diskreten Formulierung immer nur auf dem Zell- beziehungsweise Kantenmittelpunkt betrachten, muss gelten

$$\vec{v}_{T_a^-} \Big|_{\vec{x}_a} = \vec{v}_a \Big|_{\vec{x}_a} \qquad \vec{v}_{T_a^+} \Big|_{\vec{x}_a} = \vec{v}_a \Big|_{\vec{x}_a}.$$

In unserer Diskretisierung ist der Fluss von der Form $\vec{v} := \alpha \vec{\nabla} u$, mit einem Koeffizienten α , den wir auf nur auf dem Zellmittelpunkt kennen und als konstant innerhalb einer Zelle annehmen. Approximieren wir den Gradient durch den Differenzenquotient, so muss gelten

$$\begin{aligned} \alpha_{T_a^-} \frac{u_{\vec{x}_a} - u_{T_a^-}}{d(\vec{x}_{T_a^-}, a)} &= \alpha_a \frac{u_{T_a^+} - u_{T_a^-}}{d_a} \\ \alpha_{T_a^+} \frac{u_{T_a^+} - u_{\vec{x}_a}}{d(\vec{x}_{T_a^+}, a)} &= \alpha_a \frac{u_{T_a^+} - u_{T_a^-}}{d_a}. \end{aligned}$$

Addieren wir die beiden Gleichungen, so erhalten wir

$$u_{T_a^+} - u_{T_a^-} = \alpha_a \frac{u_{T_a^+} - u_{T_a^-}}{d_a} \left(\frac{d(\vec{x}_{T_a^+}, a)}{\alpha_{T_a^+}} + \frac{d(\vec{x}_{T_a^-}, a)}{\alpha_{T_a^-}} \right)$$

$$\Leftrightarrow \alpha_a = \frac{d_a}{\frac{d(\vec{x}_{T_a^+}, a)}{\alpha_{T_a^+}} + \frac{d(\vec{x}_{T_a^-}, a)}{\alpha_{T_a^-}}}$$

was dem, mit den Abständen von den Zellmittelpunkten zu der Grenzfläche gewichteten harmonischen Mittel entspricht.

Erweitern wir die Brüche im Nenner mit $\alpha_{T_a^-}$ beziehungsweise $\alpha_{T_a^+}$ erhalten wir die etwas kompaktere Form

$$\alpha_a = \frac{\alpha_{T_a^+} \alpha_{T_a^-}}{\alpha_{T_a^-} \beta + \alpha_{T_a^+} (1 - \beta)} \quad (4.26)$$

mit $\beta := \frac{d(x_{T_a^+}, a)}{d_a}$, wobei wir ausnutzen, dass $d_a = d(x_{T_a^+}, a) + d(x_{T_a^-}, a)$ gilt.

4.3. Experimentelle Konvergenzordnung

Wie eingangs erwähnt, haben wir die Zeitschritte einem Solver `ode15i` in MATLAB gelöst. Wir wollen das Verfahren numerisch validieren, indem mit demselben Solver die Lösung eines einfachen Testproblems berechnen und anschließend die experimentelle Konvergenzordnung (EOC) [5] bestimmen.

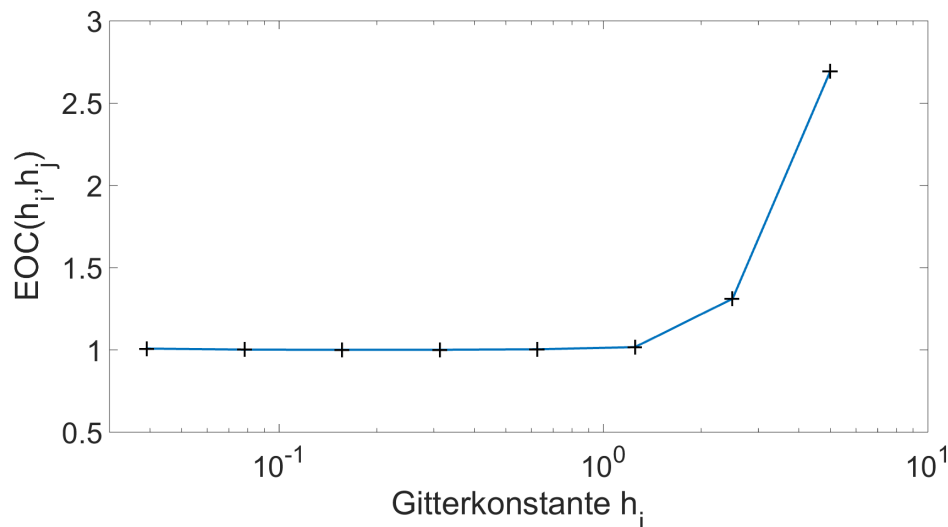


Abb. 4.3.: Experimentelle Konvergenzordnung des Solver `ode15i` für die Wärmeleitungsgleichung

Dieses Vorgehen ist nicht geeignet um eine Konvergenz zu beweisen, aber um die Kon-

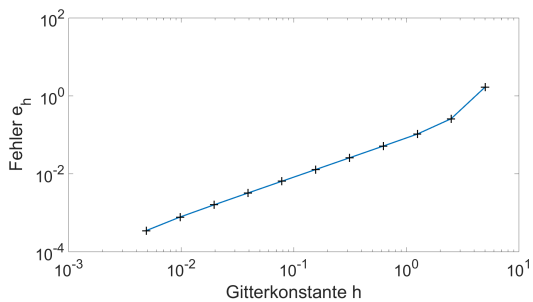


Abb. 4.4.: Approximationsfehler in Bezug auf die Feinheit des Gitters

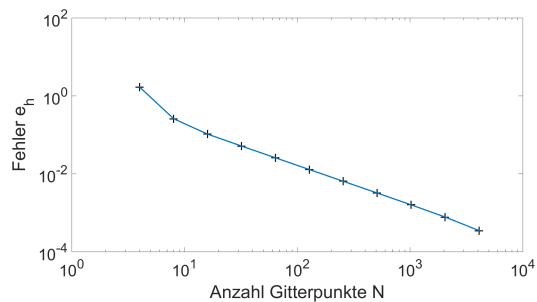


Abb. 4.5.: Approximationsfehler in Bezug auf die Anzahl der Gitterpunkte

vergenzordnung abzuschätzen. Da wir also davon ausgehen, dass das Verfahren konvergiert, gilt für eine numerische Approximation u_{h_0} und die analytische Lösung u , dass $u \approx u_{h_0}$ ist, wenn die Gitterkonstante h_0 klein genug ist. Da wir keine analytische Lösung des Testproblems kennen, beziehen wir den Fehler auf eine solche numerische Lösung auf einem sehr feinen Gitter.

Definition 3

Sei u_h eine numerische Approximation einer Funktion u auf einem gleichmäßigen Gitter der Gitterkonstanten h und gelte $h_1 > h_2 > \dots \gg h_0$, sowie $i > j$.

Die experimentelle Konvergenzordnung $\text{EOC}(h_i, h_j)$ für den Fehler $e_h := \|u_{h_0} - u_h\|$ ist definiert durch

$$\text{EOC}(h_i, h_j) := \frac{\log\left(\frac{e_{h_i}}{e_{h_j}}\right)}{\log\left(\frac{h_i}{h_j}\right)}.$$

Die Konvergenzordnung p kann durch $e_h \leq Ch^p$ beschrieben werden und nach der Definition gilt $\text{EOC} \approx p$.

Als Testproblem wählen wir die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung auf einem kompakten Intervall mit der Dichtefunktion der Normalverteilung als Anfangswerte und Neumann-Randbedingungen

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) - 0.01 \partial_x^2 u(x, t) &= 0 & \forall (x, t) \in (-10, 10) \cdot (0, 10^3] \\ u(x, 0) = u_0(x) &= \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) & \forall x \in (-10, 10) \\ \partial_x u(-10, t) = \partial_x u(10, t) &= 0 & \forall t \in (0, 10^3]. \end{aligned}$$

Die Ortsdiskretisierung führen wir mit der Finite-Volumen-Methode durch und gehen dabei vor, wie wir in Abschnitt 4.2.1 vorführen.

Den Fehler berechnen wir in der euklidischen Norm für den Endzeitpunkt $t = 10^3$.

Zur Berechnung der EOC wählen wir als größtes Gitter eins mit $N_1 = 2^2$ Gitterpunkten, sodass $h_1 = 5$ gilt. Die Anzahl der Gitterpunkte verdoppeln wir dann sukzessive, bis hin zu dem feinsten Gitter mit $N_{12} = 2^{13}$ Gitterpunkten und der Gitterkonstanten

$h_{12} = 0.0024$. Die Lösung auf diesem Gitter nutzen wir als Referenzlösung für die Fehlerberechnung, also setzen wir $h_0 := h_{12}$.

Die Resultate der EOC- beziehungsweise Fehlerberechnung sind in den Abbildungen 4.3 bis 4.5 dargestellt. Wir beobachten, dass die Konvergenz linear ist, sobald das Gitter fein genug ist, um das Problem angemessen aufzulösen. Die Abweichung für sehr feine Gitter resultiert daraus, dass die Gitterkonstante h_0 der Referenzlösung nicht mehr deutlich kleiner ist, als die der Approximation, deren Fehler wir berechnen wollen.

5. Parameter für das Modell

In den in Kapitel 3 hergeleiteten Transportgleichungen treten verschiedenen Parameter auf. In diesem Kapitel geben wir an, welche Werte wir für diese Parameter in unserer Simulation benutzen. Da es unser Ziel ist, die Prozesse in der Zelle qualitative zu analysieren, haben wir mit Werten aus der Literatur gearbeitet und darauf verzichtet die Parameter zu fitten, wodurch die Übereinstimmung der Resultate aus Simulation und Experiment natürlich verbessert werden könnte. Es sind jedoch nicht für alle Parameter Werte in der Literatur zu finden, die direkt zu unserem Modell, beziehungsweise der Zink-Luft-Batterie, passen. In diesen Fällen erläutern wir, wie wir entsprechende Parameter approximiert haben.

5.1. Zellgeometrie, Standardbedingungen, Materialparameter und Naturkonstanten

Abmessungen der Zelle

Die Abmessungen der Zink-Luft-Batterie wählen wir so, dass diese denen der Varta PowerOne Hörgerätebatterie PR44 Typ p675 entsprechen, da wir die Experimente, die wir in Kapitel 6 vorstellen, mit diesem Batterietyp durchgeführt haben. Bei der Be-

Name	Wert	Einheit
Länge Gasreservoir	1.35	mm
Länge Zinkpaste	3.15	mm
Volumenanteile		
Zink	0.5	-
Zinkoxid	-	-
Inaktives Material	0.01	-
Elektrolyt	0.49	-
Gasphase	-	-

Tabelle 5.1.: Reale Abmessungen der Anode nach Angaben von VARTA in privater Kommunikation

rechnung der Volumina nehmen wir an, dass alle Komponenten zylindrisch sind. Die Daten zur äußeren Zellgeometrie präsentieren wir in Tabelle 5.2. Da die Permeabilität und der Bruggeman Koeffizient nur von dem Material und Konstruktion abhängig sind, fassen wir auch diese als Zellparameter auf. Wir wählen die Werte, wie in den angegebenen Quellen, da die dort verwendeten Batterien der Zink-Luft-Batterie ähnlich sind.

Die Volumenaufteilung in der Anode der realen Zelle ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Aufgrund des von uns als nicht kompakt angenommenen Gasreservoirs

unterscheiden sich diese von denen, die wir in der Simulation verwenden. Letztere fin-

den sich zusammen mit den anderen Daten zur Volumenaufteilung im Inneren der Zelle in Tabelle 5.8 in dem Abschnitt 5.3, in dem wir die Anfangsbedingungen abhandeln.

Name	Zeichen	Wert	Einheit	Quelle
Länge Anode	L_a	$4.5 \cdot 10^{-3}$	m	private Kommunikation
Länge Separator	L_s	$0.1 \cdot 10^{-3}$	m	private Kommunikation
Länge Kathode	L_c	$0.3 \cdot 10^{-3}$	m	private Kommunikation
Zelldurchmesser		$11 \cdot 10^{-3}$	m	private Kommunikation
Volumen Anode	V_a	$42.765 \cdot 10^{-8}$	m^3	berechnet
Volumen Separator	V_s	$9.5033 \cdot 10^{-8}$	m^3	berechnet
Volumen Kathode	V_c	$2.8510 \cdot 10^{-8}$	m^3	berechnet
Gesamtvolumen	V_{ges}	$142.55 \cdot 10^{-8}$	m^3	berechnet
Permeabilität	B	$7 \cdot 10^{-14}$	m^2	[11]
Bruggeman Koeffizient	β	1.5	-	[61]

Tabelle 5.2.: Batterieabmessungen

Materialparameter und Naturkonstanten

Die Werte für physikalische und chemische Konstanten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Hier bezeichnen wir, wie schon in Abschnitt 3.2, mit $\Delta\phi^0$ das Elektrodenpotential gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode. Volumen und Dichte sind bei Raumtemperatur gemessen.

Standardbedingungen

Wir nehmen an, dass der Entladevorgang unter Standardbedingungen abläuft, also bei normalem Atmosphärendruck und Raumtemperatur. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Möller et al. [39] geben Standardwerte für den Volumenanteil von Sauerstoff und Kohlendioxid in der Atmosphäre an. Wegen der idealen Gasgleichung gilt

$$\frac{V_i}{V} = \frac{p_i}{p} \quad i = \text{CO}_2, \text{O}_2$$

und wir können Werte für die entsprechenden Partialdrücke bestimmen. Als Standard-sauerstoffkonzentration wählen wir die Konzentration, die wir aus der Sauerstofflöslichkeit (3.35) berechnen, wenn reiner Sauerstoff mit Standarddruck in den Elektrolyt bei Standardkonzentration eingeleitet wird. Diese Konzentration wird benötigt, um das Kathodenpotential aus dem Literaturwert zu berechnen.

Name	Zeichen	Wert	Einheit	Quelle
Universelle Gaskonstante	R	8.3144	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	[14]
Faraday-Konstante	F	96485	C mol^{-1}	[14]
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.3806488 \cdot 10^{-23}$	$\text{m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$	[14]
Planck-Konstante	h_P	$6.62606957 \cdot 10^{-34}$	$\text{m}^2\text{kg s}^{-1}$	[14]
Henry-Konstante O_2	$H_{\text{O}_2}^{\text{p,c}}$	$7.7942 \cdot 10^4$	$\text{m}^3\text{Pa mol}_{\text{gas}}^{-1}$	[50]
Henry-Konstante CO_2	$H_{\text{CO}_2}^{\text{p,c}}$	$2.98 \cdot 10^3$	$\text{m}^3\text{Pa mol}_{\text{gas}}^{-1}$	[50]
Molare Masse				
Wasser	$M_{\text{H}_2\text{O}}$	$18.015 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Kalium	M_{K}	$39.0983 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Sauerstoff	M_{O_2}	$31.9988 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Hydroxid	M_{OH^-}	$17.00734 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Zinkat	$M_{\text{ZnOH}_4^-}$	$133.4094 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Kohlendioxid	M_{CO_2}	$44.0095 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}	[14]
Dichte Wasser	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	997.048	kg m^{-3}	[14]
Molares Volumen Zink	V_{Zn}	$9.16 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	[14]
Molares Volumen Zinkoxid	V_{ZnO}	$14.5 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	[14]
Potential Anode	$\Delta\phi_a^0$	-1.285	V	[14]
Potential Kathode	$\Delta\phi_c^0$	0.401	V	[14]

Tabelle 5.3.: Materialparameter und Naturkonstanten

Name	Zeichen	Wert	Einheit	Quelle
Temperatur	T	298.15	K	gewählt
Zellstromdichte	i_{cell}	100	A m^{-1}	gewählt
Standarddruck	p_{std}	101 325	Pa	gewählt
Standardkonzentration	c_{std}	1 000	mol m^{-3}	gewählt
Partialdruck Sauerstoff	$p_{\text{O}_2}^g$	21 219	Pa	berechnet
Partialdruck Kohlendioxid	$p_{\text{CO}_2}^g$	39	Pa	berechnet
Standardsauerstoffkonzentration	$c_{\text{O}_2,\text{std}}$	0.867	mol m^{-3}	berechnet

Tabelle 5.4.: Standardbedingungen

5.2. Transportparameter

5.2.1. Diffusion

Diffusionskoeffizienten

Davis et al. [13] geben experimentelle Werte für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Kalilauge verschiedener Konzentrationen an. Die Daten werden allerdings nur als Graph angegeben. Wir haben einen exponentiellen Zusammenhang vermutet und aus drei abgelesenen Werten die folgende Approximation gefunden

$$D_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-9} \exp\left(-0.2878 \frac{c_{\text{KOH}}}{c_{\text{std}}}\right) + 0.4 \cdot 10^{-9} \quad \text{m}^2 \text{s}^{-1}.$$

Diese stimmt nicht exakt mit den Daten überein, liefert aber im relevanten KOH Konzentrationsbereich von 2 – 8 M eine gute Näherung. Eine eventuelle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Sauerstoffkonzentration berücksichtigen wir nicht, da diese sehr klein und nahezu konstant bleibt.

Nach May et al. [36] ist der Diffusionskoeffizient von Zinkat in Kalilauge nicht von der Zinkatkonzentration abhängig, sondern nur von der KOH Konzentration. Für diesen Zusammenhang sind ein Datenpunkt und ein Graph, der den Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration der Kalilauge darstellt, angegeben. Diese liefern uns als Näherung

$$D_{\text{ZnOH}_4} = -9.33 \cdot 10^{-11} \frac{c_{\text{KOH}}}{c_{\text{std}}} + 12 \cdot 10^{-10} \quad \text{m}^2 \text{s}^{-1}.$$

Für den Diffusionskoeffizient von Hydroxidionen haben wir nur Daten in reiner Kalilauge gefunden. Nach Bhatia et al. [3] bleibt dieser im betreffenden Konzentrationsbereich nahezu konstant

$$D_{\text{OH}^-} = 3.5 \cdot 10^{-9} \quad \text{m}^2 \text{s}^{-1}.$$

Auch den Diffusionskoeffizient von Karbonat wählen wir als Konstante. Nach den Daten von Zeebe et al. [62] können wir diesen als $D_{\text{CO}_3^-} = 0.82 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ setzen.

Da wir die CO_2 -Absorption über die Diffusion des Kohlendioxids beschreiben, benötigen wir auch den entsprechenden Koeffizienten. Nach Cents [7] können wir diesen als $D_{\text{CO}_2} = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ wählen.

5.2.2. Migration und Stromdichte

Überföhrungszahlen

Die Überföhrungszahl t_i gibt an, welcher Anteil des elektrischen Stroms von der Ionensorte i transportiert wird, also welchen Anteil der gesamten elektrischen Leitfähigkeit

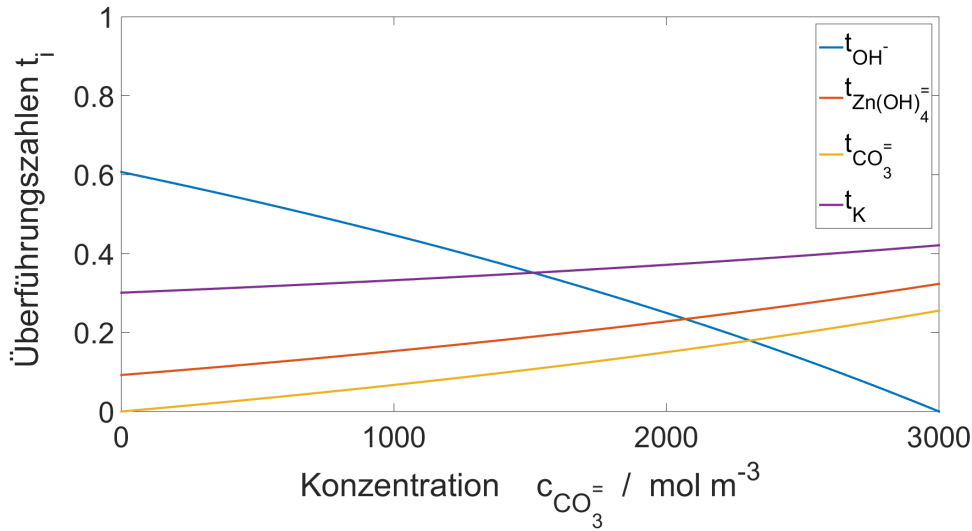


Abb. 5.1.: Lösung: 8 M K^+ , 0.5 M $\text{CO}_3^=$

die Ionensorte i ausmacht und ist in einem binären Elektrolyt definiert als

$$t_i := \frac{\lambda_i}{\Lambda_{ij}} \quad t_i + t_j = 1,$$

wobei $\Lambda_{ij} := \lambda_i + \lambda_j$ die Äquivalentleitfähigkeit des binären Elektrolyten, also solch einem, das nur die beiden Ionensorten i und j enthält. Deren Beiträge zur Leitfähigkeit, die sogenannte ionische Leitfähigkeit, wird mit λ_i beziehungsweise λ_j bezeichnet.

Der Elektrolyt in der Zink-Luft-Batterie enthält jedoch mehr als zwei Ionensorten. Liu et al. [33] haben eine Methode vorgestellt, wie man mit Hilfe einer Mischregel aus den Äquivalentleitfähigkeiten zweier binärer Elektrolyte, in denen dasselbe Kation vorkommt, die Äquivalentleitfähigkeit für einen Elektrolyt bestimmen kann, in dem das Kation und beide Anionensorten vorkommen. Die Überführungszahlen sind dann immer bezogen auf ein bestimmtes Mischverhältnis der binären Elektrolyte, also konzentrationsabhängig.

Wir verallgemeinern diese Methode für k verschiedene binäre Elektrolyte, die aber weiterhin alle dasselbe Kation beinhalten, das im Folgenden den Index 1 hat. Die Mischregel lautet dann

$$\Lambda_{1\dots k} = \sum_{i=2}^k X_i \Lambda_{1i} \quad (5.1)$$

Ion	$\lambda_i / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Quelle
K^+	73.52	[42]
OH^-	197.6	[42]
$\text{Zn}(\text{OH})_4^-$	118.96	A.7
CO_3^{2-}	90.35	[14]

Tabelle 5.5.: Ionische Leifähigkeiten bei unendlicher Verdünnung

Ion	t_i
K^+	0.2712
OH^-	0.7287
$\text{Zn}(\text{OH})_4^-$	$0.8984 \cdot 10^{-4}$
CO_3^{2-}	$0.5914 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 5.6.: Überführungszahlen bei Anfangskonzentrationen

wobei die Äquivalentbrüche X_i gegeben sind durch

$$X_i = \frac{c_i |z_i|}{\sum_{j=2}^k c_j |z_j|} \quad i = 2, \dots, k \quad (5.2)$$

$$X_1 = \sum_{i=2}^k X_i = 1 \quad i = 1. \quad (5.3)$$

Dementsprechend definieren wir die Überführungszahlen als

$$t_i := \frac{X_i \lambda_i}{\Lambda_{1\dots k}} \quad \sum_{i=1}^k t_i = 1. \quad (5.4)$$

Leider haben wir keine Daten für die ionischen Leitfähigkeiten λ in konzentrierten Lösungen gefunden. Deswegen arbeiten wir hier mit Werten für die ionischen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, die in Tabelle 5.5 aufgeführt sind. Wir nehmen an, dass wir so die Überführungszahlen trotzdem in guter Näherung bestimmen können, da für diese nicht der absolute Wert der ionischen Leitfähigkeiten wichtig ist, sondern deren Verhältnis.

Die errechneten Überführungszahlen zu den Anfangskonzentrationen die in der Simulation benutzt werden sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Die Werte für verschiedene Konzentrationen der Ionen sind in Abbildungen 5.1 dargestellt.

Elektrische Leitfähigkeit

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten lässt sich wie folgt ausdrücken

Salz	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
KOH	88
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$	7
K_2CO_3	57

Tabelle 5.7.: Äquivalentleitfähigkeiten

$$\Lambda_{1\dots k} = \frac{\kappa}{c_{\text{K}^+}}. \quad (5.5)$$

In diesem Fall können wir nicht mit den Werten bei unendlicher Verdünnung arbeiten, da es auf die absoluten Werte ankommt.

Lange et al. [14] und Liu et al. [33] liefern Daten für die drei binären Elektrolyte, allerdings bei verschiedenen Temperaturen und Kon-

zentrationen. In letzterer Quelle wird jedoch auch gezeigt, dass die Zusammenhänge in dem relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich linear sind. Dementsprechend haben wir mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den gegebenen Daten Äquivalentleitfähigkeiten für $c_{K^+} = 7.32 \text{ M}$ bei 298.15 K berechnet. Diese sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Aus diesen Werten können wir dann mit der Mischregel (5.1) und Gleichung (5.5) die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten unter Berücksichtigung der aktuellen Ionenkonzentration wie folgt berechnen

$$\kappa = c_{K^+} (X_{OH^-} (\Lambda_{KOH} - \Lambda_{K_2Zn(OH)_4}) + X_{CO_3^{2-}} (\Lambda_{K_2CO_3} - \Lambda_{K_2Zn(OH)_4}) + \Lambda_{K_2Zn(OH)_4}) .$$

Chemische Potentiale

Wir modellieren die chemischen Potentiale so, wie es für ideale Mischungen üblich ist. Es gilt

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_{std}} \right) ,$$

wobei μ_i^0 das Standardpotential bezeichnet. Für die Ableitung nach der Konzentration folgt dann

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) = \frac{RT}{c_i} .$$

5.2.3. Konvektion

Viskosität

Die dynamische Viskosität η_e berechnen wir nach Siu et al. [52] in Abhängigkeit der Zinkatkonzentration. Es gilt

$$\eta_e = 2.060 \cdot 10^{-3} + 0.3888 \cdot 10^{-3} \frac{c_{Zn(OH)_4^{2-}}}{c_{std}} + 1.185 \cdot 10^{-3} \frac{c_{Zn(OH)_4^{2-}}^2}{c_{std}^2} \quad \text{Pas.}$$

Oberflächenspannung

Dunlap et al. [17] präsentieren Daten zu der Oberflächenspannung von Kalilauge in Abhängigkeit der Dichte als Graph und Wertetabelle. Durch lineare Interpolation finden wir den Zusammenhang

$$\sigma = 7.2252 \cdot 10^{-5} \rho_e - 6.1263 \cdot 10^{-4} \quad \text{kg s}^{-2},$$

wobei die Dichte ρ_e in kg m^{-3} angegeben ist.

Partielle molare Volumen

Die Berechnung der partiellen molaren Volumen ist im Anhang A.4 ausführlich erklärt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2 - 5.5 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die partiellen molaren Volumen der Salze immer zunehmen, wenn die Salzkonzentration eines beliebigen Salzes erhöht wird, während das partielle molare Volumen des Wassers mit steigender Salzkonzentration leicht sinkt, aber nahezu konstant bleibt.

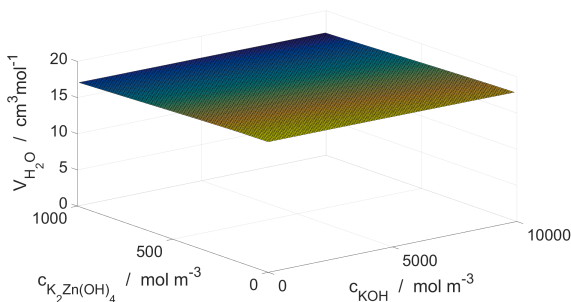


Abb. 5.2.: Partielles molares Volumen H₂O

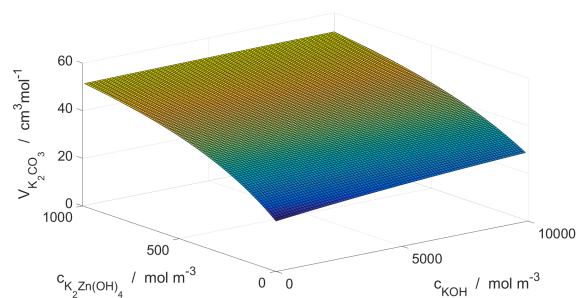


Abb. 5.3.: Partielles molares Volumen K₂CO₃

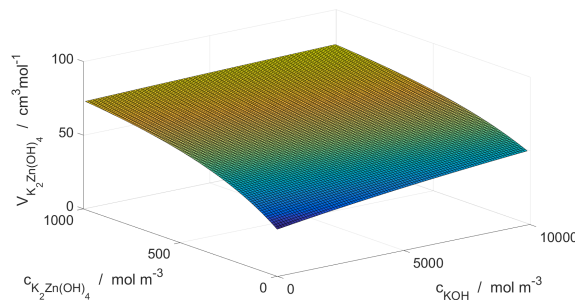


Abb. 5.4.: Partielles molares Volumen K₂Zn(OH)₃

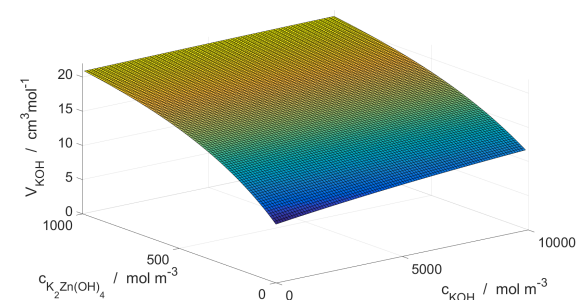


Abb. 5.5.: Partielles molares Volumen KOH

Leverett J-Funktion

Die Leverett J-Funktion können wir nach Danner [11] wie folgt schreiben

$$J = 1.34 \cdot 10^{-3} + 4.98 \cdot 10^{-3} \exp(9.404(\tilde{s} - 0.6253)) - 3.97 \cdot 10^{-3} \exp(-11.19(\tilde{s} - 0.6253)),$$

wobei wir die Funktion so verschieben, dass wir bei Standarddruck die experimentell vermutete Sättigung $\tilde{s} = 0.6$ erhalten.

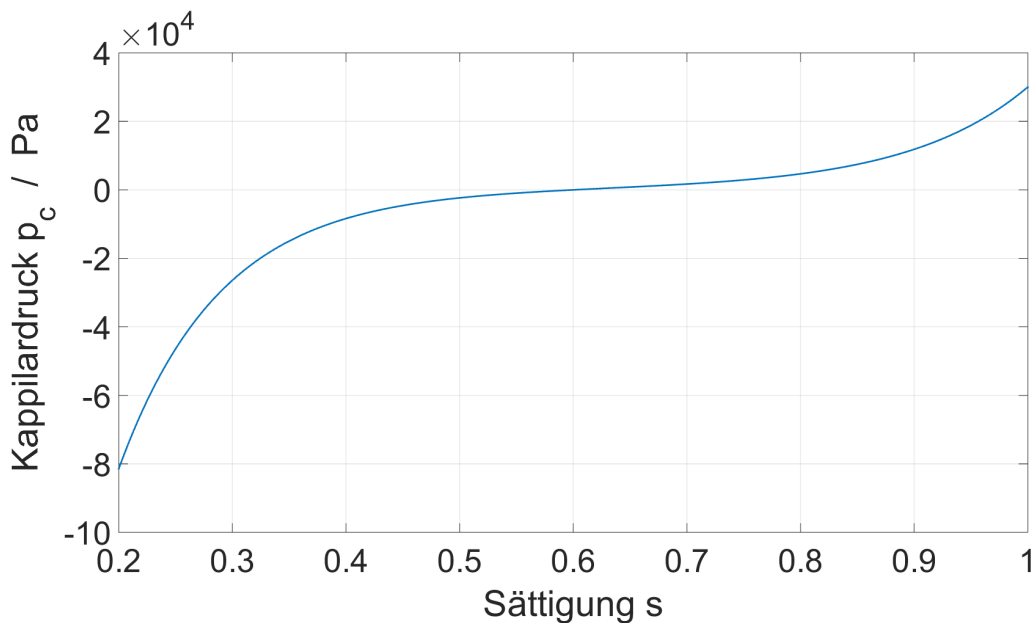


Abb. 5.6.: Kapillardruck für $\epsilon_s = 0.25$, $B = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ und $\sigma^2 = 0.0934 \text{ kg s}^{-2}$

5.3. Anfangsbedingungen

In der oben genannten Knopfzelle wird als Elektrolyt Kalilauge verwendet, bei der der Massenanteil von Kaliumhydroxid 32% beträgt. Wir wählen die Konzentrationen von Kalium und Wasser im entsprechenden Verhältnis, so dass diese zusätzlich die Volumenbedingung (3.44) erfüllen.

Bei der Herstellung der Zelle wird reine Kalilauge verwendet. Aus numerischen Gründen können wir die Konzentrationen von Zinkat und Karbonat nicht Null setzen und wählen jeweils kleine Anfangskonzentrationen, die als Verunreinigung aufgefasst werden können. Wir gehen davon aus, dass eine kleine Menge Zinkat durch die Bildung der Doppelschicht im Elektrolyt entsteht und wählen deswegen diese Konzentration etwas größer.

Die Hydroxidkonzentration wählen wir dann so, dass die Ladungsneutralität des Elektrolyten gewährleistet ist.

Die Wahl des Volumens der Gasphase beruht auf privater Rücksprache mit Varta. Wir wählen diesen so, dass die Zelle homogen aufgebaut ist, wie in Abschnitt 3.4 erläutert. Das Zink Volumen ist entsprechend der Kapazität der Varta PowerOne Hörgerätebatterie PR44 Typ p675 gewählt. Das Volumen des inaktiven Materials ist so gewählt, dass das Volumen des Elektrolyten in der gesamten Zelle gleich ist.

Name	Zeichen	Wert			Einheit	Quelle
		Ano.	Sep.	Kat.		
Volumenanteile						
Zink	ϵ_{Zn}^0	0.25	-	-	-	gewählt
Zinkoxid	ϵ_{ZnO}^0	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	gewählt
Inaktives Material	$\epsilon_{\text{inact}}^0$	-	0.25	0.25	-	gewählt
Elektrolyt	ϵ_e^0	0.45	0.45	0.45	-	gewählt
Gasphase	ϵ_g^0	0.3	0.3	0.3	-	VARTA
Dichte Elektrolyt	ρ_e^0		1301		kg m^{-3}	berechnet
Konzentrationen						
Wasser	$c_{\text{H}_2\text{O}}^0$		49105		mol m^{-3}	berechnet
Kalium	$c_{\text{K}^+}^0$		7419.9		mol m^{-3}	berechnet
Sauerstoff	$c_{\text{O}_2}^0$		0.0134		mol m^{-3}	berechnet
Hydroxid	$c_{\text{OH}^-}^0$		7417.9		mol m^{-3}	berechnet
Zinkat	$c_{\text{ZnOH}_4^-}^0$		1		mol m^{-3}	gewählt
Karbonat	$c_{\text{CO}_3^{2-}}^0$		$1 \cdot 10^{-8}$		mol m^{-3}	gewählt
Potential Elektrolyt	ϕ_e^0		0		V	gewählt
Potential Kathode	ϕ_c^0		0.3228		V	berechnet

Tabelle 5.8.: Anfangsbedingungen und daraus resultierende Werte für die Konzentrationen und Volumenanteile, die nicht als unabhängige Variablen in das Modell eingehen.

5.4. Reaktionsparameter

5.4.1. Spezifische Oberflächen und kinetische Reaktionskonstanten

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden maßgeblich durch die Reaktionskinetik und die Fläche auf der die Reaktion stattfinden kann bestimmt. Wir haben diese Parameter zum Teil nach Literaturquellen und zum Teil aus unseren Experimenten bestimmt. Die Werte, die wir in unserer Simulation wählen, sind in der Tabelle 5.9 aufgelistet. Die Bezeichnungen sind hier wie in Abschnitt 3.2. Im Laufe des Entladevorgangs ändern sich die Oberflächen und auch der kinetische Koeffizient der Kohlendioxidabsorption. Für diese sind die Größenordnungen der Werte angegeben, die in der Simulation berechnet werden.

Zinkreaktionen

Wie die spezifischen Oberflächen für die Zinkreaktionen, A_I beziehungsweise A_{III} , berechnet werden können, ist im Abschnitt 3.2 beziehungsweise im Anhang A.3 beschrieben. Um die angegebenen Berechnungen durchzuführen wählen wir die Porosität des

Zinkoxidfilm $\epsilon_f = 0.3$, wie von Liu et al. [34] vorgeschlagen. Aufgrund uns vorliegender Rasterelektronenmikroskop (REM) Bildern der Anode, die vom DLR in Stuttgart gemacht worden sind, können wir die durchschnittliche Größe der Zinkpartikel abschätzen und wählen $r_{\text{Zn}}^0 = 10 \mu\text{m}$. Die Oberfläche baut sich auf, sobald die kritische Übersättigung von $c_{\text{crit}} = 3.5 c_{\text{sat}}$ überschritten ist. Diese Wahl ist durch die Experimente begründet und wird in Kapitel 6 genauer erläutert. Die Berechnung für c_{sat} ist in Abschnitt 5.4.2 ausgeführt.

Die kinetische Reaktionskonstante k_{III} für die Ausfallreaktion wählen wir so, dass die Zinkatübersättigung im Maximum circa viermal so groß wird wie die Sättigungskonzentration und danach abfällt. Das entspricht den Ausführungen von Liu et al. [34] und dem lokalen Potentialminimum, welches wir in Punkt 1 in Abbildung 6.1 sehen. Wir diskutieren diese Beobachtung und ihre Bedeutung in Abschnitt 6.1 genauer.

Gas-Elektrolytreaktionen

Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, können wir den kinetischen Koeffizienten der Kohlendioxidabsorptionsreaktion als $k_{\text{VI}} := k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$ schreiben. Danckwerts et al. [10] haben experimentell $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.024 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Weiterhin gilt nach Pohorecki et al. [47] bei einer Temperatur von 20°C für den zweiten Koeffizienten

$$\log \left(k_{\text{OH}^-} \cdot \frac{\text{mols}}{\text{m}^3} \right) = -107.234 + 0.11 \cdot 10^{-3} \frac{c_{\text{K}}}{c_{\text{std}}} + 0.17 \cdot 10^{-3} \frac{c_{\text{CO}_3^-}}{c_{\text{std}}},$$

sodass wir k_{VI} vollständig bestimmen können.

Die spezifische Oberfläche A_{VI} für diese Reaktion können wir dann aus dem zweiten Experiment, welches wir in Abschnitt 6.2 beschreiben, bestimmen. Da diese der Phasengrenze Elektrolyt/Luft entspricht, an der auch die Sauerstofflösung stattfindet, wählen wir A_{IV} identisch. Da wir davon ausgehen, dass in der realen Batterie nur in der GDE ein Gasaustausch mit der Umgebungsluft stattfindet, wählen wir die spezifischen Oberflächen in Separator und Anode immer gleich Null.

Um die kinetische Reaktionskonstante k_{IV} der Sauerstoffabsorption, wie in Gleichung (3.37) beschrieben, berechnen zu können, wählen wir für den Druck p_{O_2} den Standardwert, wie in Tabelle 5.4 aufgeführt. Weiterhin nehmen wir wie Horstmann et al. [24] an, dass 1% der Gasteilchen, die auf die Oberfläche treffen, ins Elektrolyt eindringen und wählen dementsprechend $\xi = 0.01$.

Sauerstoffreduktion

Wie im Abschnitt 6.1 ausgeführt, wird die Höhe des Potentialplateaus beim Entladvorgang maßgeblich durch die Kathodenreaktion bestimmt. Aus dem Experiment können wir allerdings nur den gesamten Vorfaktor $A_{\text{V}} k_{\text{V}}$ eruieren und nicht die einzelnen Parameter. Da wir wissen, dass die GDE auf eine große Oberfläche optimiert ist, haben wir eine relativ große spezifische Oberfläche $A_{\text{V}} = 1 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ gewählt und die kinetische Konstante dann den experimentellen Ergebnissen angepasst.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
A_I	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	berechnet
A_{III}	$0 - 1 \cdot 10^5$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	berechnet
A_{IV}	$2.5 \cdot 10^2$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Experiment
A_V	$1 \cdot 10^6$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	gewählt
A_{VI}	$2.5 \cdot 10^2$	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Experiment
k_I	$5 \cdot 10^{-8}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	[15]
k_{III}	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Experiment
k_{IV}	9.5048	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	berechnet
k_V	$1 \cdot 10^{-11}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Experiment
k_{VI}	$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	berechnet

Tabelle 5.9.: Spezifische Oberflächen und kinetische Reaktionskonstanten

5.4.2. Löslichkeit verschiedener Spezies im Elektrolyten

Löslichkeit der Gase

Durch die hohen Salzkonzentrationen im Elektrolyt unterscheidet sich die Löslichkeit von weiteren Stoffen von deren Löslichkeit in reinem Wasser. Bei der Berechnung der Löslichkeit von Sauerstoff und Kohlendioxid beachten wir diesen sogenannten Aussalzeffekt. Nach Weisenberger et al. [57] gilt für die Löslichkeitskonzentration c_g^* eines Gases g in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen in der Lösung

Spezies	$h / \text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
K^+	0.0922
OH^-	0.0839
CO_3^-	0.1423
CO_2	-0.0172
O_2	0

$$\log \left(\frac{c_{g,0}^*}{c_g^*} \right) = \sum_i (h_i + h_g) c_i, \quad (5.6)$$

Tabelle 5.10.: Löslichkeitsparameter

wobei $c_{g,0}^*$ die Löslichkeit in reinem Wasser bezeichnet. Diese bestimmen wir thermodynamisch mit Hilfe des Henry-Gesetzes $c_{g,0}^* = p_g H_g^{c,p}$. Die

Henry-Konstanten sind in Tabelle 5.3 und die stoffabhängigen Parameter h_i sind in Tabelle 5.10 aufgeführt.

Für das Zinkation haben wir keinen entsprechenden Parameter in der Literatur gefunden. Wir gehen davon aus das der Effekt von Zinkat dem von Karbonat sehr ähnlich ist und wählen deshalb h identisch. Für die beiden Standardpartialdrücke erhalten wir dann aus Gleichung (5.6)

$$c_{\text{O}_2}^* = 0.0134 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad \text{und} \quad c_{\text{CO}_2}^* = 0.0011 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}.$$

Löslichkeit von Zinkat

Nach Sunu et al. [54] kann die Sättigungskonzentration von Zinkat in Kalilauge an Hand deren Konzentration berechnet werden. In dem in der Zink-Luft-Batterie interessanten Konzentrationsbereich gilt demnach

$$\frac{c_{\text{sat}}}{c_{\text{std}}} = \begin{cases} 0 & \frac{c_{\text{KOH}}}{c_{\text{std}}} \leq 2 \\ -2.1 \cdot 10^{-1} + 9.75 \cdot 10^4 \frac{c_{\text{KOH}}}{c_{\text{std}}} + 1.25 \cdot 10^9 \frac{c_{\text{KOH}}^2}{c_{\text{std}}^2} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.7)$$

Wenn die Kaliumhydroxidkonzentration beim Entladevorgang soweit abgesunken ist, dass Zinkoxid praktisch nicht mehr löslich ist, kann die Zinkoxidation trotzdem noch stattfinden, denn eine Übersättigung ist immer möglich.

6. Experimente und Ergebnisse

Um die Ergebnisse unserer Simulation vergleichen zu können, haben wir verschiedene Entladeexperimente mit kommerziellen Varta PowerOne Hörgerätebatterien PR44 Typ p675 gemacht. Alle Experimente sind in einem Kühlkubator Modell KB115 von Binder [21] bei einer konstanten Temperatur von 293.15 K durchgeführt worden. Die Messungen und Steuerung aller Daten haben wir mit der Software EC-Lab vorgenommen. Das Siegel der Batterien wurde jeweils 10 Minuten vor Beginn des Experiments entfernt, wie es nach der IEC 60086-2 Norm üblich ist. Die Zellen lagen mit der Kathodenseite nach oben, sodass die Luftzufuhr nicht behindert wurde.

Wir haben zwei verschiedene Experimenttypen durchgeführt, die wir in den folgenden Abschnitten detailliert beschreiben. Zum einen haben wir die Batterie bei konstanten Stromstärken entladen, um das Entladungsprofil der Batterie auswerten zu können. Zum anderen haben wir Langzeitexperimente durchgeführt, um die Selbstentladung der Zelle durch Kohlendioxid genauer untersuchen zu können.

Einige Ergebnisse der Simulation stellen wir als Graphen dar. In allen Abbildungen ist die Ortsskala so gewählt, dass die Intervalle $[0, 4.5]$ mm dem Gebiet der Anode, $[4.5, 4.6]$ mm dem des Separators und $[4.6, 4.9]$ mm dem der Kathode entspricht. Die entsprechenden Bereiche sind durch rote Linien gekennzeichnet. Wenn nicht anders angegeben, bilden die Abbildungen die Simulationsergebnisse bei der Stromdichte 100 A m^{-2} ab.

6.1. Entladung bei konstanter Stromstärke

Aufbau und Durchführung

Die IEC 60086-2 Norm gibt für die von uns verwendete Knopfzelle die Entladebedingungen ‚standard‘ und ‚high drain‘ mit 5 beziehungsweise 8 mA Entladestrom vor. In unseren Experimenten haben wir die Stromstärken 4.75 mA und 9.5 mA gewählt, denn dies entspricht, bei den Abmessungen der oben genannten Knopfzelle, den glatten Werten für die Stromdichte von 50 A m^{-2} beziehungsweise 100 A m^{-2} .

Zu Beginn des Experiments haben wir für 30 Sekunden die Leerlaufspannung aufgezeichnet. Danach wurde der konstante Strom eingeschaltet und die Batterie solange entladen, bis die Spannung unter die Trennschwellenspannung von 0.9 V abgefallen ist. Zum Abschluss des Experiments haben wir erneut die Leerlaufspannung aufgezeichnet.

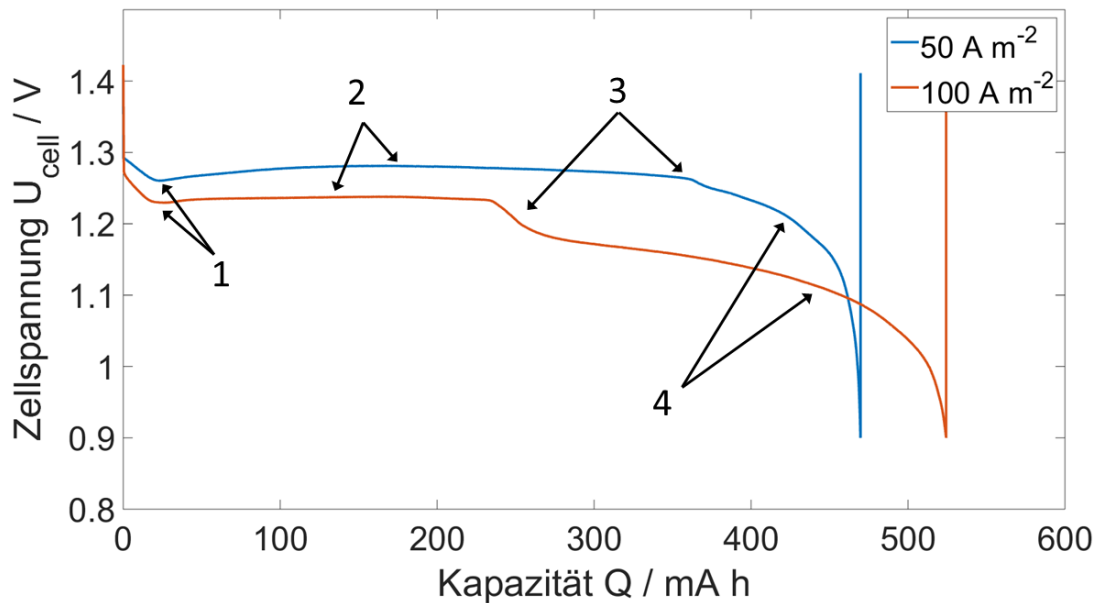


Abb. 6.1.: Die im Experiment bestimmten Entladekurven für die beiden Stromdichten von 50 A m^{-2} und 100 A m^{-2} weisen vier auffällige Charakteristiken auf. 1) Lokales Spannungsminimum, kritische Zinkat Übersättigung wird erreicht, es beginnt die Ausfallreaktion. 2) Spannungsplateau, es fällt genauso viel Zinkat aus wie durch die Oxidation erzeugt wird. 3) Spannungsstufe, wegen der inhomogenen Zinkoxidation ist in einem Teil der Anode das Zink aufgebraucht. 4) Passivierung, der Zinkoxidfilm wird immer dicker, die Anode wird nicht ausreichend mit Hydroxid versorgt.

Beobachtungen

Die Entladekurven sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Wir haben dort vier Bereiche markiert, in denen wir interessante Charakteristiken beobachten, die bei beiden Stromstärken, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung, auftreten.

1. Wir beobachten, dass die Spannung zu Beginn rapide und dann etwas langsamer abfällt, bis ein lokales Minimum erreicht wird. Bei dem größeren Entladestrom fällt die Spannung etwas tiefer.
2. Die Zellspannung steigt kurz an und bleibt dann über einen langen Entladekapazitätsbereich relativ konstant. Das Plateau ist bei der geringeren Stromstärke größer und höher.
3. Die Spannung fällt in kurzer Zeit ab und stabilisiert sich dann wieder auf niedrigerem Niveau. Diese Schwelle fällt bei dem stärkeren Strom größer aus und tritt früher auf.
4. Die Spannung nimmt über einen längeren Kapazitätsbereich ab. Das geschieht zunächst relativ langsam und dann gegen Ende der Lebensdauer immer schneller. Bei dem stärkeren Entladestrom ist dieser Bereich deutlich größer und es wird insgesamt mehr Kapazität entladen.

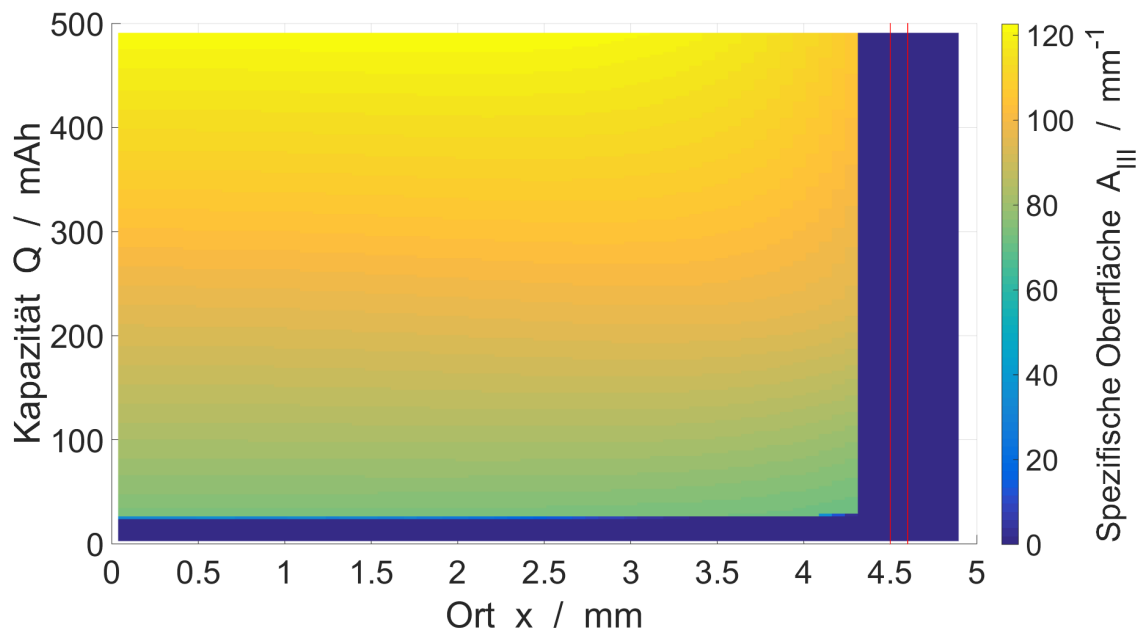


Abb. 6.2.: Spezifische Zinkoxidoberfläche bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die spezifische Oberfläche für die Zinkoxidausfallreaktion kann sich im Grenzbereich der Anode zum Separator nicht ausbilden, da die kritische Zinkatsättigung in diesem Gebiet, ebenso wie in Separator und Kathode, nie erreicht wird. In unserem Modell ist kein Wachstum des Films in benachbarte Gitterzellen möglich.

Auswertung und Simulationsergebnisse

Wir wollen den Verlauf der Spannungskurven aus dem Experiment nun genauer diskutieren, mit den Ergebnissen aus der Simulation vergleichen und Hypothesen aufstellen, wie die Beobachtungen zu begründen sind. Wir handeln dabei die vier markierten Stellen der Reihe nach ab.

1. Wir vermuten, dass die Spannung aufgrund der Überspannung der Kathodenreaktion zunächst fast instantan abfällt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit für den stärkeren Strom größer sein muss, ist in diesem Fall auch das Überpotential größer.

Bis zu einer Entladekapazität von circa 25 mAh fällt die Spannung weiter ab, wenn auch deutlich langsamer, und beginnt danach wieder zu steigen. Wir erklären uns diese Charakteristik wie folgt. Die Überspannung der Anode (3.25) hängt von der Zinkat- sowie der Hydroxidkonzentration ab. Zu Beginn des Entladevorgangs steigt die Zinkatkonzentration und dementsprechend nimmt die Hydroxidkonzentration ab. Beide Effekte sorgen dafür, dass die Überspannung größer wird. Das geschieht solange, bis die kritische Zinkat Übersättigung erreicht ist und dieses als Zinkoxid auszufallen beginnt. Wir beobachten, dass die Spannung langsamer abfällt, bevor das Spannungsminimum erreicht wird, nämlich ungefähr bei einer Kapazität von $Q_1 \approx 22 \text{ mAh}$. Daraus folgern wir, dass die Ausfallreaktion schon langsam anläuft.

Nehmen wir an, dass der Volumenanteil des Elektrolyten noch wie zu Beginn ist, dass das Zinkat gleichmäßig verteilt ist und dass noch kein Zinkoxid ausgefallen ist, so können wir die kritische Übersättigungskonzentration auf

$$c_{\text{crit}} = c_{\text{Zn(OH)}_4}^{(1)} \approx \frac{Q_1}{V_{\text{ges}} \epsilon_e^0 z_{\text{Zn}} F} = 2.0449 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (6.1)$$

schätzen. Mit der Gleichung (5.7) können wir bei den Anfangsbedingungen die Sättigungskonzentration $c_{\text{sat}} = 582.25 \text{ mol m}^{-3}$ berechnen, was uns zu dem Verhältnis $c_{\text{crit}} \approx 3.5 c_{\text{sat}}$ führt. Das passt gut zu den Ergebnissen von Liu et al. [34], die davon berichten, dass die maximale Zinkatkonzentration dem drei- bis vierfachen der Sättigungskonzentration entspricht.

Dass die Ausfallreaktion langsam anläuft, hängt vermutlich damit zusammen, dass das Zinkoxid zunächst nukleiert und die Reaktionsoberfläche aufgebaut wird. Die Oberfläche wächst zu Beginn relativ schnell, bis das gesamte Zink mit einer dünnen Zinkoxidschicht überzogen ist. Danach wird die Oberfläche nur noch langsam größer, wie in Abbildung 6.2 dargestellt. Gehen wir davon aus, dass die Sättigungskonzentration ungefähr gleich bleibt, hängt, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Oberfläche und der Zinkatkonzentration ab. Folglich steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in einem verhältnismäßig kleinen Kapazitätsbereich, nämlich dem in dem die Oberfläche schnell wächst, was auch in Abbildung 6.3 zu sehen ist. Im Minimum ist diese dann ebenso groß wie die Geschwindigkeit der Oxidation, wächst aber noch weiter, was dazu führt, dass die Zinkatkonzentration abfällt. Die Differenz der Reaktionsraten, also die Zinkatproduktionsrate $S_{\text{Zn(OH)}_4}$ ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Hydroxidkonzentration steigt entsprechend, was dazu führt, dass das Überpotential wieder sinkt. Da die Zinkoxidoberfläche dann langsamer wächst als die Zinkatkonzentration abfällt, nimmt auch die Geschwindigkeit der Ausfallreaktion wieder ab, bis sie der Oxidationsgeschwindigkeit entspricht. Die Zinkatkonzentration bleibt dann konstant und pendelt sich zwischen kritischer Übersättigungs- und Sättigungskonzentration ein. Die entsprechenden Konzentrationsprofile zeigen wir in Abbildung 6.5 und 6.7.

2. Es stellt sich ein fast konstantes Spannungsniveau abhängig von der Stromstärke ein. Das Überpotential bleibt in der Plateau-Region konstant, was, wie bereits in 1. beschrieben, darauf schließen lässt, dass die Zinkoxidation (I) und die Zinkausfallreaktion (III) im Gleichgewicht sind. Wir können also annehmen, dass

$$s_{\text{I}} = s_{\text{III}} = \text{const}$$

gilt und sich so konstante Zinkat- und Hydroxidkonzentrationen einstellen. Die Differenz des Plateau-Potentials gegenüber dem Potential bei Q_1 beträgt circa $\Delta\eta_a = -8 \text{ mV}$ beziehungsweise -20 mV je nach angelegter Stromstärke. Wir nehmen an, dass diese Potentialdifferenz aus der Konzentrationsabhängigkeit der

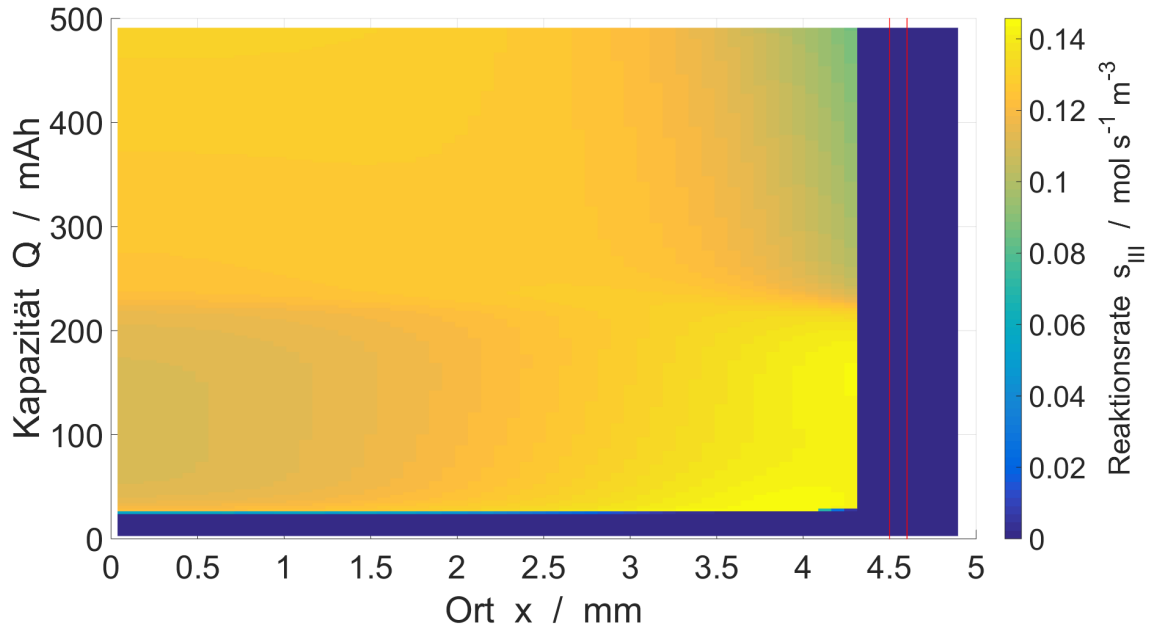


Abb. 6.3.: Ausfallrate Zinkoxid bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Zinkoxidausfallreaktion findet erst nach dem Erreichen der kritischen Übersättigung statt. Da in dem kathodennahen Bereich der Anode mehr Zink oxidiert wird, fällt dort auch mehr aus. Wenn in diesem Bereich das Zink verbraucht ist, geschieht dasselbe in den kathodenfernen Bereich der Anode. Im Grenzbereich der Anode zum Separator wie auch im Separator und der Anode, wird die kritische Sättigung nie erreicht und es fällt kein Zinkoxid aus.

Anodenüberspannung folgt. Aus deren Definition 3.25 folgt dann

$$\frac{zF}{RT} \Delta\eta_a = \ln \left(\frac{c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^-}^{(2)} c_{\text{std}}^3}{c_{\text{s,OH}^-}^{(2)4}} \right) - \ln \left(\frac{c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^-}^{(1)} c_{\text{std}}^3}{c_{\text{s,OH}^-}^{(1)4}} \right) \quad (6.2)$$

$$\Leftrightarrow \exp \left(\frac{zF}{RT} \Delta\eta_c \right) = \frac{c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^-}^{(2)} c_{\text{s,OH}^-}^{(1)4}}{c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^-}^{(1)} c_{\text{s,OH}^-}^{(2)4}}, \quad (6.3)$$

wobei sich der Index 2 auf die Plateau-Region bezieht. Da der Anteil des Karbonats im Elektrolyt zu diesem Zeitpunkt noch sehr klein ist, können wir diesen vernachlässigen und es gilt wegen der Ladungsneutralität des Elektrolyten

$$c_{\text{OH}^-}^{(i)} = c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^-}^{(i)}.$$

Mit dieser Annahme und der kritischen Übersättigung 6.1 folgt

$$\exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta\eta_a\right) = \frac{(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{max}})^4 c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}}}{(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}})^4 c_{\text{max}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}}}{(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}})^4} = \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta\eta_a\right) \frac{c_{\text{max}}}{(c_{\text{OH}^-}^0 - 2c_{\text{max}})^4}$$

Wir lösen dieses Polynom numerisch und finden für $\Delta\eta_a = -8$ mV die Zinkatkonzentration $c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}} = 1820.28 \text{ mol m}^{-3}$ in der Plateau-Region und $c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}} = 1453.83 \text{ mol m}^{-3}$ für $\Delta\eta_a = -20$ mV.

Gehen wir davon aus, dass die spezifischen Oberflächen für die Ausfallreaktion und Zinkoxidation noch ungefähr gleich sind, gilt für die Austauschstromdichten

$$j_{\text{I}} = j_{\text{III}} = \frac{k_{\text{III}}}{c_{\text{std}}} (c_{\text{Zn(OH)}_4^{(2)}} - c_{\text{sat}}). \quad (6.4)$$

Aus den Stromdichten können wir abschätzen, dass $j_{\text{I}}^{100} \approx 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise $j_{\text{I}}^{50} \approx 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die beiden Stromstärken gilt. Damit können wir den kinetischen Koeffizient $k_{\text{III}}^{100} = 1.2216 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise $k_{\text{III}}^{50} = 8.6051 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Da die Gleichgewichtskonzentration des Zinkats bei niedrigerer Stromstärke kleiner ist und sich dementsprechend später einstellt, wird der Fehler durch die als gleich angenommenen spezifischen Oberflächen größer. Wir wählen deswegen in unserer Simulation $k_{\text{III}} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

3. Am Ende der Plateau-Region fällt die Zellspannung stark ab, um sich dann relativ kurze Zeit später wieder zu stabilisieren. Dieser Abfall findet bei den verschiedenen Strömen zu ganz unterschiedlichen Entladekapazitäten statt und ist bei der Stromdichte von 100 A m^{-2} deutlich stärker ausgeprägt.

Dieser Potentialabfall ist mit der Anodenreaktion zu erklären. Bevor die Ausfallreaktion beginnt, wird in der Anode deutlich mehr Hydroxid konsumiert, als in der Kathode produziert wird. Das resultiert darin, dass sich ein Konzentrationsgradient einstellt und die Hydroxidkonzentration im kathodennahen Bereich deutlich höher ist, was in Abbildung 6.5 dargestellt ist. Da die Löslichkeit des Zinkats, und damit auch die kritische Übersättigung, proportional zu dieser ist, fällt Zinkoxid zunächst in den kathodenfernen Bereich aus, wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist. Das führt dazu, dass die Zinkatkonzentration insgesamt abfällt, was wiederum verursacht, dass nahe der Kathode die kritische Übersättigung nie erreicht wird. Dementsprechend bildet sich dort kein Zinkoxidfilm aus, was auch in den Abbildungen 6.9 und 6.13 erkennbar ist. Der poröse Zinkoxidfilm sorgt dafür, dass die Zinkoberfläche im hinteren Teil der Anode schlechter mit Hydroxid versorgt wird. Im vorderen Bereich läuft die Reaktion folglich bei gleicher Überspannung schneller ab, wie in Abbildung 6.11 sichtbar ist. Das läuft darauf hinaus, dass in diesem Teil nach einer gewissen Zeit der gesamte Zinkvorrat verbraucht ist, was auch in Abbildung 6.12 zu beobachten ist. Da die Reakti-

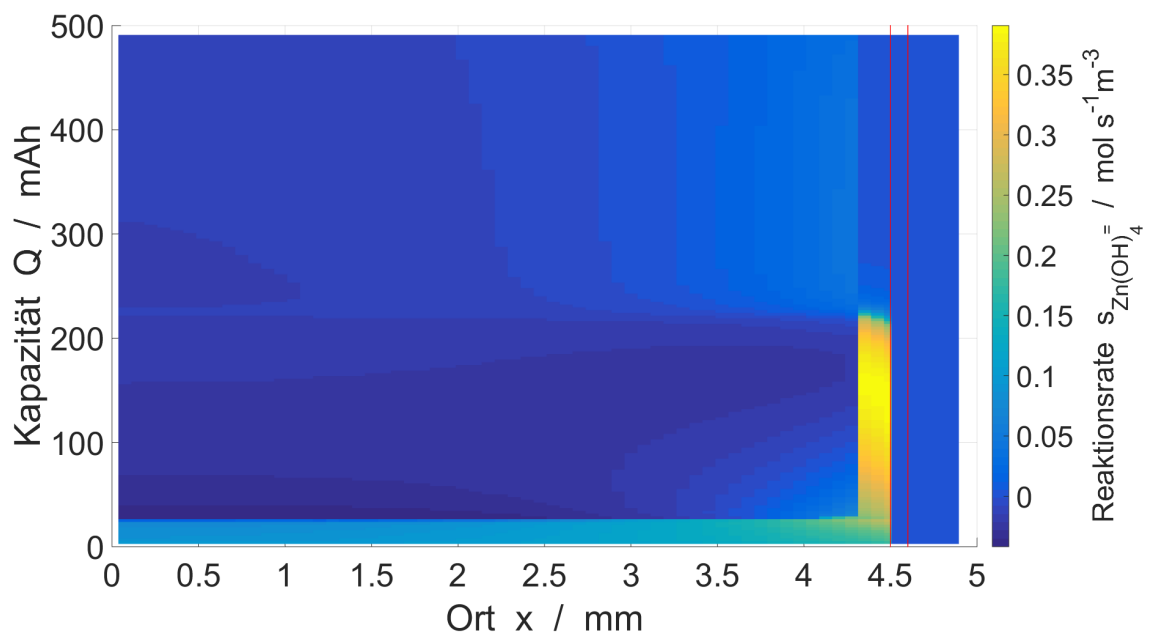


Abb. 6.4.: Übersicht über die speziesbezogene Produktionsrate $S_3 = s_I - s_{III}$ von Zinkat bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . In der Kathode und im Separator wird kein Zink oxidiert, dementsprechend entsteht hier auch kein Zinkat. Dennoch wird im Elektrolyt Zinkat in diese Teile der Zelle transportiert. Es fällt dort aber nicht aus. Im kathodennahen Bereich der Anode wird schneller Zink oxidiert. In der Spannungsplateauregion ($50 \text{ mAh} > Q > 220 \text{ mAh}$) gilt $\int_{V_c} S_3 dV \approx 0$. Der Peak nahe des Separators folgt aus der hohen Zinkoxidationsrate, siehe dazu Abbildung 6.11.

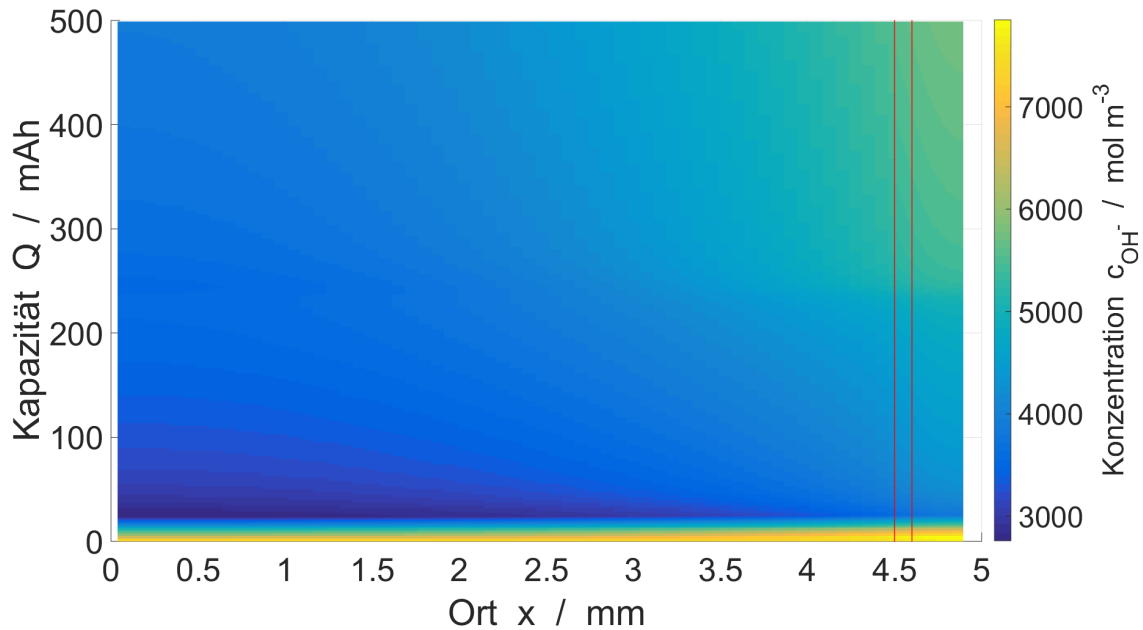


Abb. 6.5.: Hydroxidkonzentration bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Hydroxidkonzentration nimmt zu Beginn stark ab, bis Zinkat auszufallen beginnt. Die Konzentration erreicht ihr Minimum, wenn Zinkat auszufallen beginnt. Sie pendelt sich danach auf höheren Niveau ein. Wenn im kathodennahen Bereich der Anode das Zink verbraucht ist, wird dort kein Hydroxid mehr konsumiert. Folglich steigt in diesem Gebiet die Konzentration. Grundsätzlich sinkt die Hydroxidkonzentration mit steigender Entfernung zur GDE.

onsgeschwindigkeit innerhalb dieses kleinen Bereichs relativ homogen ist, ist der Zinkvorrat dort überall in ungefähr zur selben Zeit erschöpft. Es verkleinert sich also die absolute Oberfläche, an der die Oxidation stattfinden kann, in kurzer Zeit relativ stark. Da der Strom aber konstant bleibt, steigt die Überspannung entsprechend um diesen Effekt auszugleichen.

Warum der Effekt bei dem geringeren Entladestrom bei einer höheren Entladekapazität auftritt, aber nicht so stark ausfällt, können wir noch nicht abschließend erklären. Die unterschiedlichen Entladeströme führen zu einem unterschiedlichen Verhältnis von Zinkat und Hydroxid, da sich das Verhältnis der einzelnen Faktoren, die den Transport verursachen, verändern. In unserer Simulation beobachten wir, dass der Bereich, in dem kein Zinkoxid ausfällt, größer ist, wenn ein kleinerer Strom angelegt wird. Das ist beim Vergleich von Abbildung 6.9 und 6.10 gut zu erkennen ist. Folglich ist der betroffene Zinkvorrat größer und der Spannungsabfall findet bei einer größeren Entladekapazität statt. Bis hier passt die Beobachtung zum Experiment. Allerdings folgt daraus auch, dass sich zu gegebener Zeit auch die Oberfläche stärker verkleinert, was zu einem größeren Spannungsabfall führen müsste. Da beobachten wir allerdings im Experiment das Gegenteil.

4. Der Zinkoxidfilm wächst im Laufe der Zeit, was dazu führt, dass die Hydroxidversorgung der Zinkoberfläche schlechter wird, wie in den Abbildungen 6.13 und 6.14 dargestellt. Dementsprechend steigt das Überpotential der Anode. Kurz vor

Ende der Lebensdauer der Zelle wächst der Bereich der Anode, in dem kein Zink mehr vorhanden ist und die absolute Oberfläche nimmt ab, was die Reaktion zusätzlich behindert.

Aufgrund der kleineren Konzentrationsgradienten wird das Zink bei einem kleineren Entladestrom gleichmäßiger abgebaut, was dazu führt, dass der eben erwähnte Oberflächeneffekt später einsetzt. Bei gleicher Hydroxidkonzentration ist dann außerdem das Überpotential niedriger, weil die Reaktion insgesamt langsamer abläuft. Folglich ist die schlechte Hydroxidversorgung weniger kritisch. Beide Feststellungen sprechen dafür, dass beim Entladen mit einer geringeren Stromstärke eine größere Kapazität ausgeschöpft werden kann. Im Experiment beobachten wir jedoch genau das Gegenteil.

Die Abweichungen der Simulation vom Experiment, können auch an dessen Durchführung liegen. Da wir die Experimente bei konstanter Temperatur durchführen wollten, mussten diese in dem Kühlinkubator durchgeführt werden. Dort konnten wir allerdings nicht gewährleisten, dass genügend Luftaustausch stattfindet. Da das Gasreservoir im Inkubator relativ klein war, ist es möglich, dass die Partialdrücke im Gas nicht konstant waren.

Die Entladekurven, die wir in der Simulation berechnet haben, sind in Abbildung 6.6 aufgezeichnet. Wir finden alle vier beschriebenen Charakteristiken wieder. Neben den bereits beschriebenen Abweichungen fällt auf, dass die Zellspannung in der Plateau-Region nicht so konstant ist wie in den Experimenten und die Spannungsabfälle an deren Ende nicht so stark sind.

Beide Beobachtungen sprechen dafür, dass die spezifische Oberfläche des Zinks in der Realität größer ist als in unserem Modell. Denn zum einen könnte das Zinkoxid sich auf einer größeren Fläche ablagern und der Film würde nicht so schnell so dick, dass er die Überspannung beeinflusst. Das führt zu einem konstanteren Plateau. Zum anderen würde dann mehr Oberfläche wegfallen, wenn sich das Zink in einem bestimmten Bereich komplett aufgelöst hat.

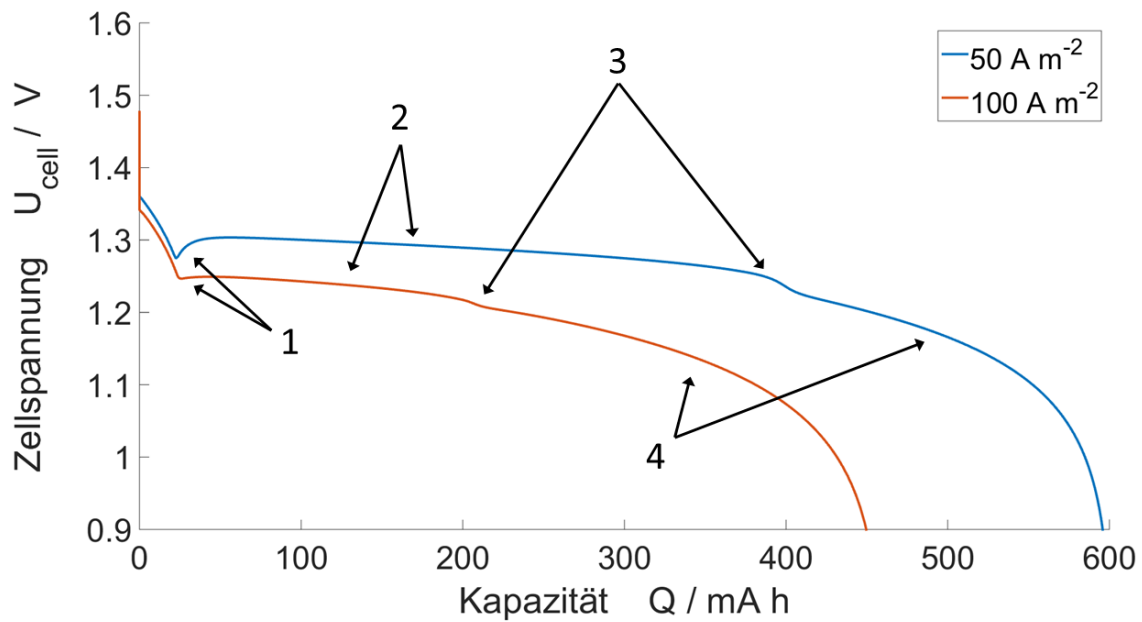


Abb. 6.6.: Die in der Simulation erzeugten Entladekurven für die beiden Stromdichten von 50 A m^{-2} und 100 A m^{-2} weisen dieselben vier Charakteristiken auf wie die im Experiment bestimmten Entladekurven. 1) Lokales Spannungsminimum, kritische Zinkat Übersättigung wird erreicht, es beginnt die Ausfallreaktion. 2) Spannungsplateau, es fällt genauso viel Zinkat aus, wie durch die Oxidation erzeugt wird. 3) Spannungsstufe, wegen der inhomogenen Zinkoxidation ist in einem Teil der Anode das Zink aufgebraucht. 4) Passivierung, der Zinkoxidfilm wird immer dicker, die Anode wird nicht ausreichend mit Hydroxid versorgt.

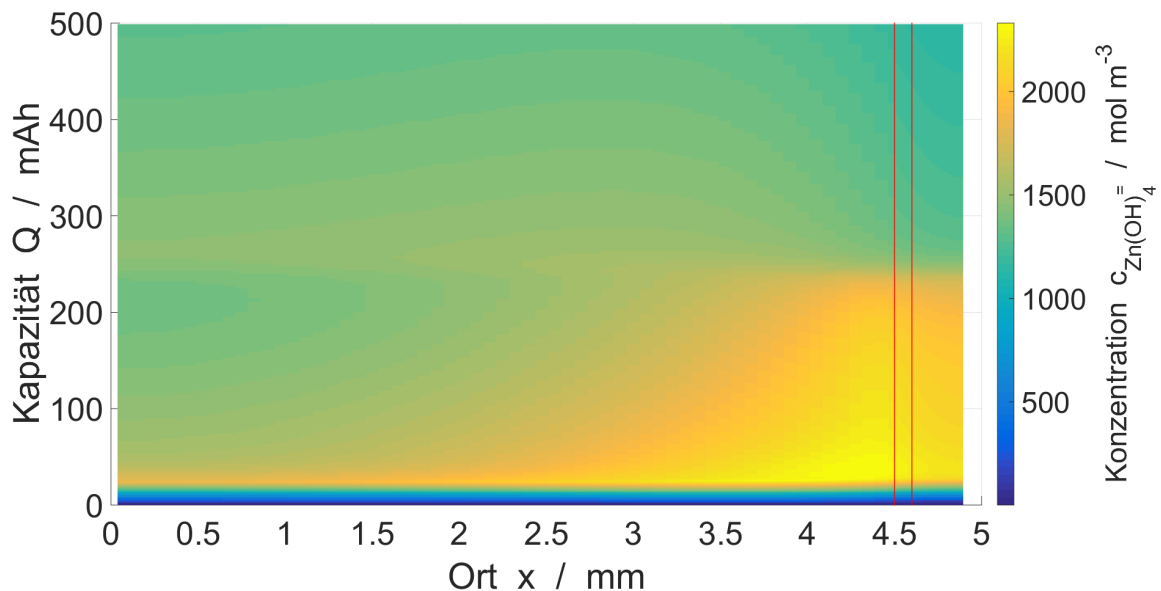


Abb. 6.7.: Zinkatkonzentration bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Zinkatkonzentration nimmt zunächst stark zu, bis die Ausfallreaktion anläuft. Da die Oxidation im kathodennahen Bereich schneller abläuft ist die Konzentration hier zunächst größer, bis dort der Zinkvorrat verbraucht ist.

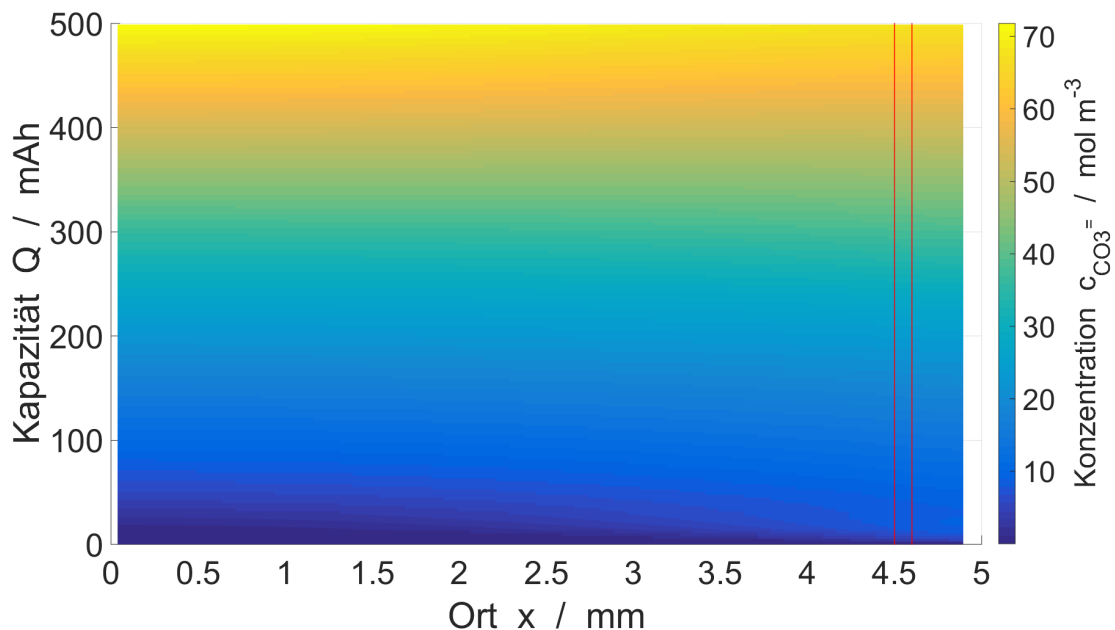


Abb. 6.8.: Karbonatkonzentration bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Kohlendioxidabsorptionsrate läuft zu Beginn langsam an und bleibt dann zeitlich nahezu konstant, wenn sich die Salzkonzentrationen eingependelt haben. Die Karbonatkonzentration nimmt dementsprechend mit der Zeit kontinuierlich zu. Das Karbonat verteilt sich relativ gleichmäßig in der gesamten Zelle.

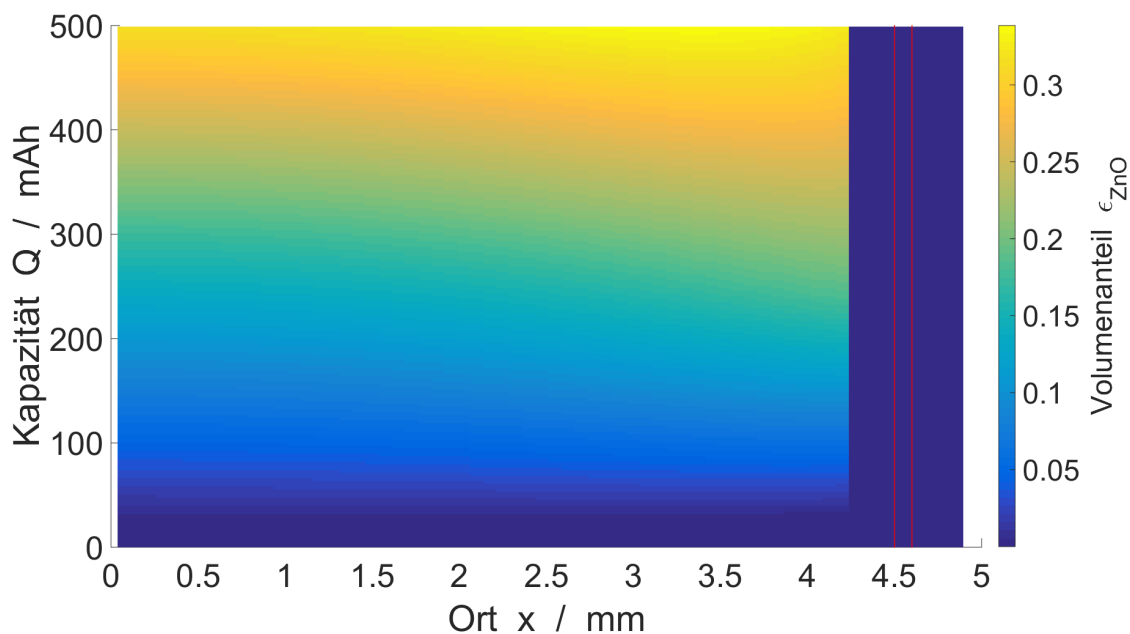


Abb. 6.9.: Volumenanteil des Zinkoxids bei der Entladung mit der konstanten Stromdichte 100 A m^{-2} . Da kontinuierlich Zinkoxid ausfällt nimmt dessen Volumenanteil im Laufe der Entladung zu. Es bildet sich ein relativ homogener Zinkoxidfilm, aber erst ab einem gewissen Abstand zur GDE, da sonst aufgrund der hohen Hydroxidkonzentration nie die kritische Zinkatübersättigung überschritten wird.

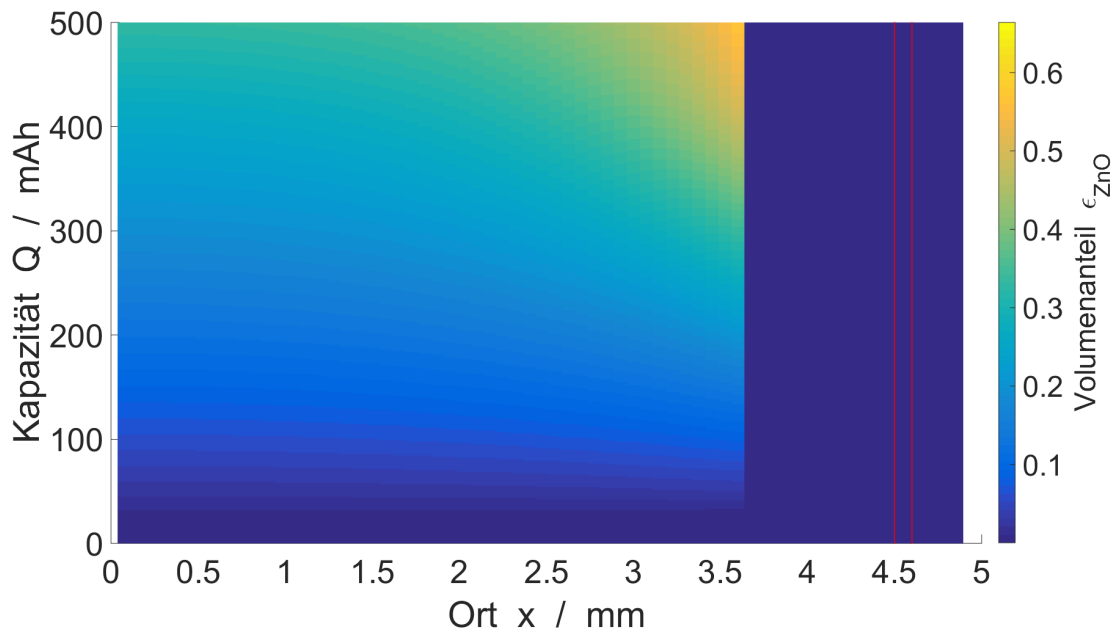


Abb. 6.10.: Volumenanteil des Zinkoxids bei der Entladung mit der konstanten Stromdichte 50 A m^{-2} . Aufgrund der geringeren Zinkatkoncentrationsgradienten bildet sich ein deutlich größerer Bereich, in dem kein Zinkoxid ausfällt, als bei der Entladung mit der doppelten Stromdichte

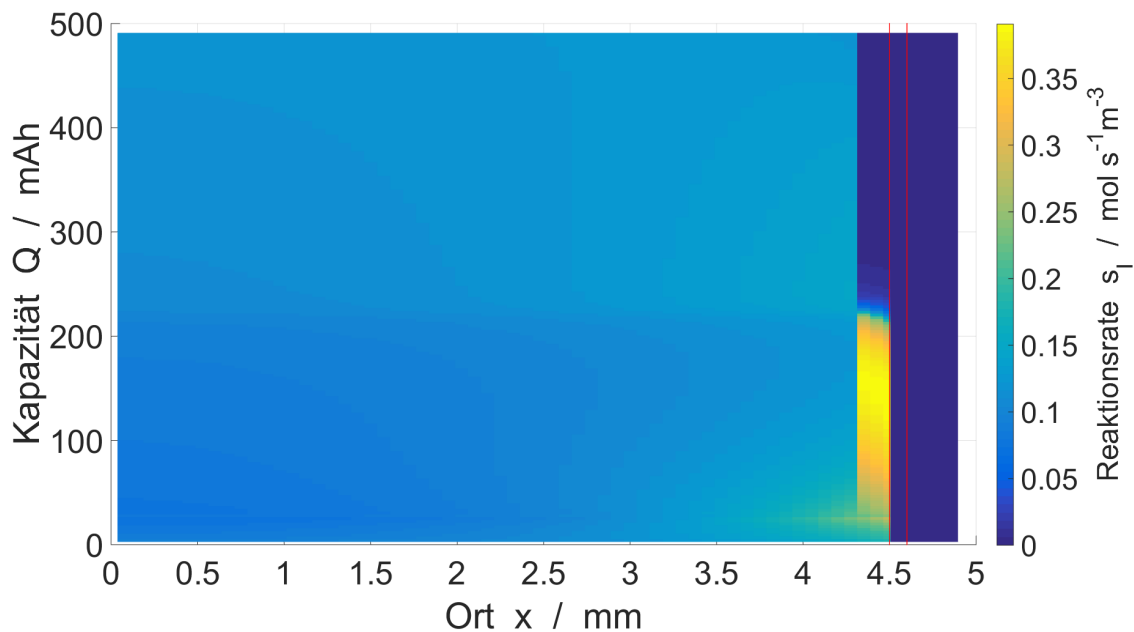


Abb. 6.11.: Reaktionsrate s_I der Zinkoxidation bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Rate der Zinkoxidation ist relativ homogen über fast den gesamten Bereich der Anode. Allerdings ist die Hydroxidversorgung bei geringer Entfernung zur GDE geringfügig besser, und die Reaktionsrate dementsprechend etwas höher. Eine Ausnahme bildet hier die Grenzschicht zum Separator. Da hier kein Zinkoxid ausfällt, bildet sich kein passivierender Film und die Reaktion läuft wesentlich schneller ab, bis dann der gesamte Zinkvorrat verbraucht ist.

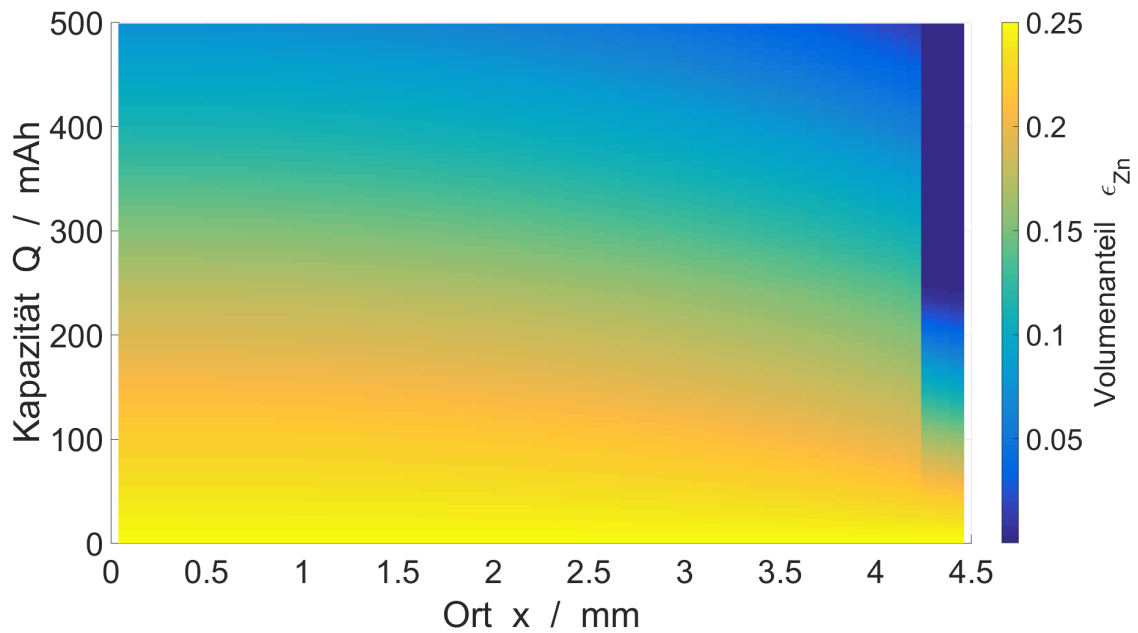


Abb. 6.12.: Volumenanteil Zink bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Der Volumenanteil des Zinks in der Anode. Bei der Entladung der Batterie wird Zinkoxidiert, was dazu führt, dass gegen Ende der Batterielebensdauer nahezu der gesamte Zinkvorrat verbraucht ist. Es bleibt ein Restbestand von circa 5%. In der Grenzschicht zum Separator wird jedoch, wegen des nicht existenten Zinkoxidfilms, der gesamte Zinkvorrat bereits sehr früh verbraucht.

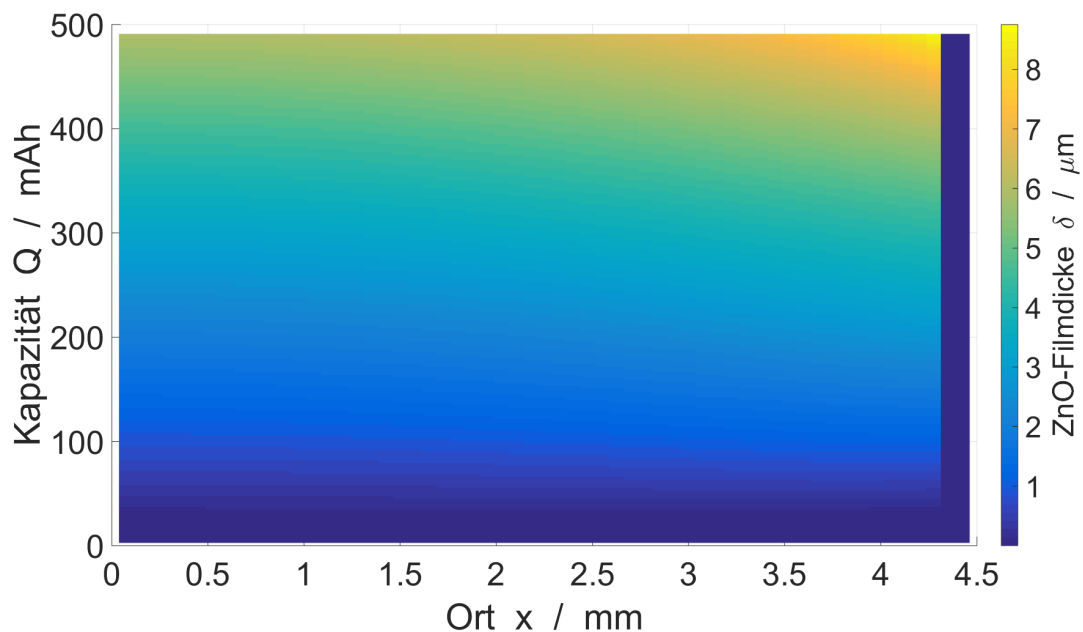


Abb. 6.13.: Die Dicke des Zinkoxidfilms in der Anode bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Auch hier sehen wir, dass sich das Zinkoxid, bis auf in dem Separator Grenzgebiet, relativ homogen ablagert. Ab einer Filmstärke $\delta \approx 6 \mu\text{m}$ wird die Hydroxidversorgung problematisch. Die Dicke der Schicht nimmt nach der Nukleationsphase ungefähr linear in der Zeit zu.

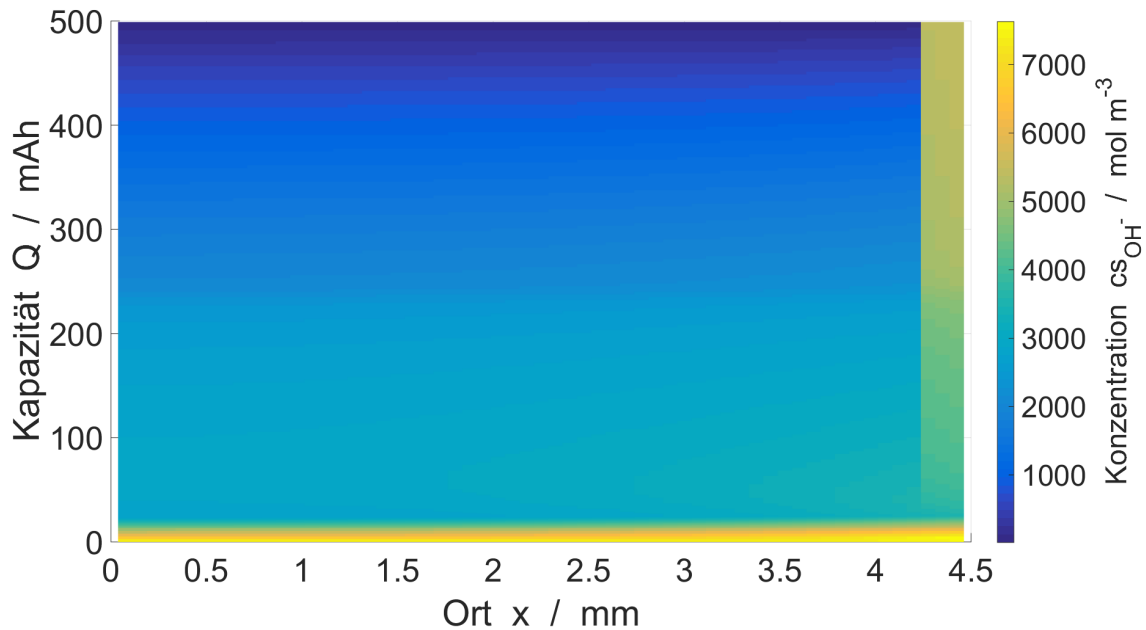


Abb. 6.14.: Hydroxidkonzentration an der Zinkoberfläche bei der konstanten Entladestromdichte 100 A m^{-2} . Die Hydroxidkonzentration direkt an der Oberfläche der Zinkpartikel ist zu Beginn des Entladevorgangs identisch mit der Hydroxidkonzentration im Hauptteil des Elektrolyten. Nachdem sich der Zinkoxidfilm in dem bestimmten Bereich ausbildet, nimmt dort die Hydroxidkonzentration an der Oberfläche ab, da die Oxidationsreaktion schneller Hydroxid konsumiert, als dieses durch den Zinkoxidfilm transportiert wird.

6.2. Selbstentladung durch Kohlendioxid

Da dieses Experiment einen deutlich längeren Zeitraum beansprucht, als jenes, welches wir im vorherigen Abschnitt vorgestellt haben, bezeichnen wir die beiden auch respektive mit Lang- und Kurzzeitexperiment.

Aufbau und Durchführung

Bevor wir mit der eigentlichen Messung beginnen, entladen wir die Batterie mit einem konstanten Strom der Stromstärke 9.5 mA für 5 Stunden, also bis zu einer Entladekapazität von 45.5 mA h . Im Anschluss schalten wir den Strom für 23 Stunden und 50 Minuten aus und dann wieder für 10 Minuten ein. Dabei messen wir die Spannung. Wir wiederholen diesen Vorgang solange bis die Zellspannung unter die Trennungsspannung von 0.9 V abfällt.

In dem Kurzzeitexperiment haben wir gesehen, dass gerade zu Beginn der Entladung die Zellspannung von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Um den Einfluss von Kohlendioxid auf die Zellspannung besser messen zu können, ist es von Vorteil alle anderen Einflüsse auf das Potential zu minimieren. Deshalb entladen wir die Batterie zu Beginn des Langzeitexperiments über einen Zeitraum, den wir so gewählt haben, dass die Kapazität der Zelle der entspricht, bei der wir im Kurzzeitexperiment den

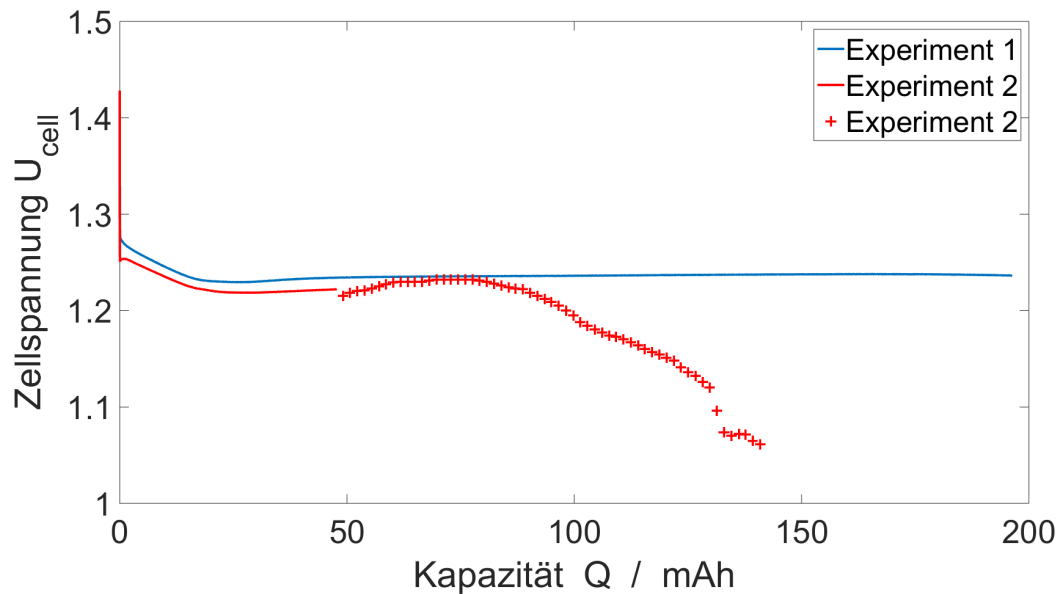


Abb. 6.15.: Beide Experimente wurden mit der Stromdichte 100 A m^{-2} durchgeführt. Die Entladekurve des ersten Experiments mit der kontinuierlichen Entladung ist als blaue Linie dargestellt. Die Entladekurve der konstanten Entladung in den ersten fünf Stunden ($\hat{=}47 \text{ mAh}$) des zweiten Experiments ist als rote Linie dargestellt. Die Werte für die Spannung der täglichen Messungen sind jeweils als + eingezeichnet. Dass Kohlendioxid die Zellspannung senkt ist deutlich zu sehen.

Beginn des Spannungsplateaus beobachtet haben.

Die tägliche Spannungsmessung führen wir für 10 Minuten durch. Wir haben diesen Zeitraum so lang gewählt, damit sich alle Polarisierungseffekte ausgleichen können und wir diese Einflüsse auf die Spannung in den Messergebnissen vernachlässigen können. Da der Kapazitätsbereich in dem die Zellspannung nahezu konstant bleibt ungefähr 180 mA h umfasst, können wir mit dieser Messdauer 113 Tage Messungen durchführen, ohne entladebedingte Spannungsänderungen der Zelle berücksichtigen zu müssen.

Beobachtungen

Bis zum ersten Ausschalten des Stroms sind Lang- und Kurzzeitexperiment vom Aufbau und der Durchführung her identisch. Vergleichen wir jedoch die Entladekurven, wie in Abbildung 6.15 dargestellt, so sehen wir, dass die Entladekurve in diesem Experiment circa 10 mV unter der Entladekurve aus dem ersten Experiment liegt. Da die Experimente nicht zur selben Zeit durchgeführt worden sind, kann das an der anderen Umgebungsluft liegen. Da wir mit kommerziellen Zellen arbeiten, können wir auch nicht ausschließen, dass der Aufbau der Zellen produktionsbedingten Schwankungen unterliegt, die die Spannung beeinflussen.

In Abbildung 6.15 können wir außerdem sehr gut erkennen, dass die Zellspannung im Langzeitexperiment nach einiger Zeit deutlich unter die Spannungskurve des kurzen Experiments abfällt. Der Spannungsabfall scheint zunächst ungefähr linear zu sein.

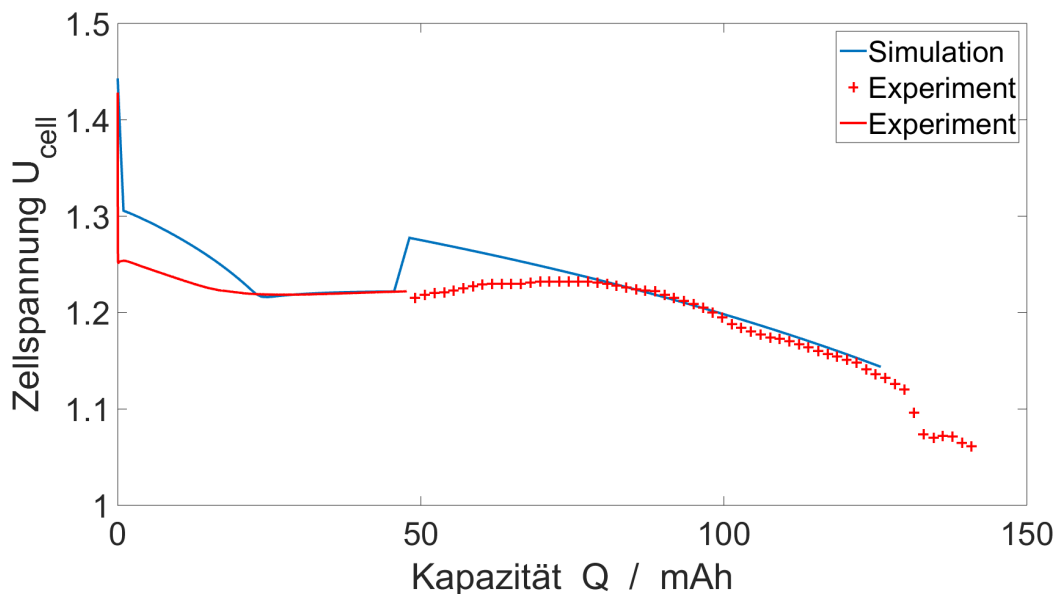


Abb. 6.16.: Experiment und Simulation wurden mit der Stromdichte 100 A m^{-2} durchgeführt. Die in der Simulation berechnete Entladekurve ist als blaue Linie dargestellt. Die Entladekurve der konstanten Entladung in den ersten fünf Stunden ($\hat{=} 47 \text{ mAh}$) des Experiments ist als rote Linie dargestellt. Die Werte für die Spannung der täglichen Messungen sind jeweils als rote Kreuze eingezeichnet.

Die experimentell bestimmte und die simulierte Spannungskurve der Entladung der Zelle mit der Stromdichte von 100 A m^{-2} sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Entladekurve aus der Simulation haben wir um 40 mV nach unten verschoben, um die qualitative Übereinstimmung der Kurven besser sichtbar zu machen.

In der Simulation steigt die Zellspannung nach dem Abschalten des Stroms rapide an und fällt dann linear ab. Im Experiment liegt die Zellspannung mit ungefähr 1.215 V beim ersten Wiedereinschalten des Stroms leicht unterhalb dem letzten aufgezeichneten Wert von circa 1.22 V vor dem Ausschalten des Stroms. Die Spannung steigt dann aber über einen Zeitraum von 19 Tagen um anschließend linear abzufallen. Nach einer Laufzeit von ungefähr 55 Tagen fällt die Zellspannung dann immer stärker ab, bis diese nach 60 Tagen unter die Trennungsspannung abfällt.

Auswertung und Simulationsergebnisse

Um den Anstieg der Zellspannung nach dem ersten Wiedereinschalten des Stroms in der Simulation zu erklären, erinnern wir uns zunächst an die Beobachtungen aus dem Kurzzeitexperiment. In Abschnitt 6.1 haben wir bereits erläutert, warum im Bereich des Spannungsplateaus die Ausfallreaktion und der Zinkoxidation übereinstimmen. Wir haben dort gesehen, dass von diesen Reaktionen gleich viel Zinkat produziert und konsumiert wird und sich deswegen eine Zinkatkonzentration zwischen kritischer Übersättigungs- und Sättigungskonzentration auf fast konstantem Niveau einstellt. Das Langzeitexperiment wird im Bereich des Spannungsplateaus durchgeführt. Schal-

ten wir jetzt aber den Strom aus, fällt weiterhin Zinkat aus, aber es wird kein Zink mehr oxidiert. Wir bringen also mit dem Ausschalten des Stroms die Reaktionen aus dem Gleichgewicht. Das hat zur Folge, dass die Zinkatkonzentration auf die Sättigungskonzentration abfällt, und entsprechend viel Hydroxid freigesetzt wird. Aufgrund der höheren Hydroxidkonzentration kann die Anodenreaktion bei geringerem Überpotential ablaufen und die Zellspannung steigt.

Im Experiment hingegen beobachten wir, dass die Zellspannung über einen längeren Zeitraum ansteigt. Wir wissen nicht, ob andere, uns unbekannt, Phänomene in der Zelle, die mit der Zeit schwächer werden, dafür sorgen, dass das Potential nicht wie erwartet ansteigt, oder ob das Zinkat wesentlich langsamer ausfällt als erwartet, beziehungsweise die Ausfallrate von der Produktionsrate abhängig ist.

Anschließend fällt jedoch die Spannung im Experiment zunächst scheinbar linear und dann immer stärker ab. Dieses Verhalten können wir mit der Kohlendioxidabsorption wie folgt erklären.

In der Simulation können wir beobachten, dass die Löslichkeit des Kohlendioxids im relevanten Entladezeitraum nur von circa $10 \cdot 9.5^4 \text{ mol m}^{-3}$ auf $6.5 \cdot 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ abfällt. Gehen wir also davon aus, dass die Löslichkeit des Kohlendioxids ungefähr gleich bleibt, so bleibt auch die Karbonatproduktionsrate zeitlich konstant. Da Hydroxid konsumiert wird, wenn Karbonat entsteht, fällt die Hydroxidkonzentration linear in der Zeit ab. Weil das Überpotential der Anode logarithmisch von der Hydroxidkonzentration abhängt, steigt es zunächst scheinbar linear und dann immer stärker an, was zu einem entsprechenden Abfall der Zellspannung führt.

Da wir keine Information über die Größe der Phasengrenze Elektrolyt/Luft in der GDE, welche der spezifischen Oberfläche der Gasabsorptionsreaktionen entspricht, vorliegen haben, haben wir diesen Parameter aus dem Experiment abgelesen. Wir haben die Reaktionsoberfläche so angepasst, dass die Geschwindigkeit der Karbonatreaktion genauso hoch ist, dass der lineare Abfall der Zellspannung zu dem im Experiment Beobachteten passt.

7. Fazit und Ausblick

Wir haben gezeigt, wie ein eindimensionales, thermodynamisch konsistentes Modell für Batterien mit porösen Elektroden, insbesondere GDEs, und einem Elektrolyten, mit verschiedenen Salzen, hergeleitet werden kann. Weiterhin haben wir für bis zu zwei Dimensionen gezeigt, dass dieses Modell mit der Finite-Volumen-Methode auf Dreiecksgittern diskretisiert werden kann. Mit dieser Methode haben wir dann die Gleichungen in Matlab implementiert.

Um eine Zink-Luft-Knopfzelle mit Kalilauge als Elektrolyten zu simulieren, haben wir für die Modellparameter entsprechende Literaturwerte gesucht. Die geometrischen Abmessungen in der Simulation entsprechen denen der kommerziellen Varta PowerOne Hörgerätebatterie PR44 Typ p675, mit der wir auch die Experimente durchgeführt haben. Da wir für einige Parameter keine Literaturwerte gefunden haben, die den Gegebenheiten in dieser Zelle entsprechen, haben wir deren Größenordnung experimentell bestimmt. Wir haben die Simulation aber nicht an das Experiment gefittet.

Weiterhin haben wir ein Experiment durchgeführt, bei dem wir die Batterie mit verschiedenen, aber jeweils konstanten Stromstärken entladen haben. Dieses Experiment haben wir außerdem simuliert und die jeweiligen Resultate verglichen und analysiert. Dabei haben wir feststellen können, dass die Entladekurven von Experiment und Simulation dieselben, signifikanten Charakteristiken aufweisen. Außerdem konnten wir deren Ursachen mit Hilfe der Simulation untersuchen und so den Entladevorgang besser verstehen.

Insbesondere haben wir in der Entladekurve eine Stufe in der Zellspannung entdeckt, die wir zuvor nicht erwartet hatten. Die Simulationsergebnisse haben uns hier, mit dem nicht homogenen Zinkoxidausfall, einen guten Erklärungsansatz geliefert.

Um die Auswirkungen von Kohlendioxid in der Atmosphäre auf die Lebensdauer der Zink-Luft-Zelle zu untersuchen, haben wir ein weiteres Experiment durchgeführt und auch dieses simuliert. Beim Aufbau dieses Experiments haben wir bereits die Erkenntnisse aus dem Vorausgegangenen ausgenutzt. Auch hier konnten wir viele Gemeinsamkeiten in den Ergebnissen finden und eine qualitative Aussage über die Lebensdauer der Batterie treffen.

Um die Ähnlichkeit von Experiment und Simulation noch zu vergrößern, scheint es sinnvoll, das angewandte Kugeloberflächenmodell zu überarbeiten und der realen Zinkmorphologie anzupassen. Die REM Bilder vom DLR in Stuttgart zeigen stäbchenförmige Zinkpartikel, die besser durch einen Zylinder als durch Kugeln beschrieben werden könnten. Auch die Rauigkeit der Oberfläche könnte berücksichtigt werden.

Angesichts der Feststellung, dass die Distanz zur Kathode durchaus eine relevante Rolle in der Anodenreaktion spielt, scheint die Modellierung des Hohlraums zur Kompensierung der Volumenänderungen Potential zur Verbesserung zu bieten. Denn wenn dieser

tatsächlich als kompakt und nicht wie von uns als gleichmäßig verteilt aufgefasst wird, verkürzt sich der Bereich der Anode, der mit Aktivmaterial gefüllt ist, um 30%.

Außerdem wäre es sinnvoll die Experimente mit einer stabileren Frischluftversorgung zu wiederholen, denn da in dem von uns verwendeten Kühlinkubator nur ein begrenztes Gasvolumen zur Verfügung stand, ist unklar, ob die Partialdrücke von Sauerstoff und Kohlendioxid im Laufe des Experiments konstant geblieben sind. Optimal wäre hier eine kontrollierte Atmosphäre, bei der die Zusammensetzung bekannt ist.

Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass wir eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Experiment und Simulation beobachtet haben. Die Simulation eignet sich zunächst für qualitative Aussagen über das Verhalten der Zink-Luft-Zelle. Mit genaueren Werten für die thermodynamischen und geometrischen Parameter können auch noch bessere quantitative Aussagen getroffen werden.

Prinzipiell eignet sich unser Modell auch zur Beschreibung anderer Metall-Luft-Batterien und kann erweitert werden, um auch den Ladeprozess von Sekundärzellen zu beschreiben und so eine Analyse des Lebenszyklus der Zelle zu ermöglichen.

A. Anhang

A.1. Onsagersche Reziprozitätsbeziehungen

Nach Latz et al. [28] müssen die thermodynamischen Flüsse \vec{N}_i und \vec{j} die onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen erfüllen. Das heißt, sie müssen so gewählt werden, dass \mathcal{R} eine positiv definite oder semidefinite Form ist. Wir wählen die Parameter so, dass wir in Matrix Form die Gleichung

$$\begin{pmatrix} -\vec{N}_1 \\ -\vec{N}_2 \\ -\vec{N}_3 \\ -\vec{j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & -\frac{\kappa t_1}{F z_1} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & -\frac{\kappa t_2}{F z_2} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} & -\frac{\kappa t_3}{F z_3} \\ -\frac{\kappa t_1}{F z_1} & -\frac{\kappa t_2}{F z_2} & -\frac{\kappa t_3}{F z_3} & \kappa \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \mu_1 \\ \vec{\nabla} \mu_2 \\ \vec{\nabla} \mu_3 \\ \vec{\nabla} \Phi \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

erhalten. Um die α_{ij} zu wählen, schreiben wir zunächst die obige Matrixgleichung für die einzelnen Flüsse aus. Danach zeigen wir die positive Definitheit der Matrix für unsere Parameter Wahl. Die physikalischen Bedeutungen der Parameter werden im Hauptteil der Arbeit deutlich.

Wegen Gleichung (A.1) gilt also für die Stromdichte

$$-\vec{j} = -\frac{\kappa}{F} \sum_{j=1}^3 \frac{t_j}{z_j} \vec{\nabla} \mu_j + \kappa \vec{\nabla} \Phi \quad (\text{A.2})$$

$$\Leftrightarrow \kappa \vec{\nabla} \Phi = +\frac{\kappa}{F} \sum_{j=1}^3 \frac{t_j}{z_j} \vec{\nabla} \mu_j - \vec{j} \quad (\text{A.3})$$

und für die Teilchendichte

$$\begin{aligned} -\vec{N}_i &= \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} \vec{\nabla} \mu_j - \frac{\kappa t_i}{F z_i} \vec{\nabla} \Phi \\ &\stackrel{(\text{A.3})}{=} \left(\alpha_{ii} - \frac{\kappa t_i^2}{F^2 z_i^2} \right) \vec{\nabla} \mu_i + \sum_{j \neq i} \left(\alpha_{ij} - \frac{\kappa t_i t_j}{F^2 z_i z_j} \right) \vec{\nabla} \mu_j + \frac{t_i}{F z_i} \vec{j}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Wir nehmen an, dass die Diffusion nur von dem chemischen Potential der jeweiligen Spezies selbst abhängt. Deshalb wählen wir $\alpha_{ij} := \frac{\kappa t_i t_j}{F z_i z_j}$ für $i \neq j$ und es folgt

$$-\vec{N}_i = \tilde{D}_i \vec{\nabla} \mu_i + \frac{t_i}{F z_i} \vec{j}, \quad (\text{A.5})$$

mit $\tilde{D}_i = (\alpha_{ii} - \frac{\kappa t_i^2}{F^2 z_i^2})$.

Es bleibt also die positive Definitheit für diese Parameterwahl zu zeigen. Setzen wir die entsprechenden α_{ij} in Gleichung (A.1) ein erhalten wir

$$\begin{pmatrix} -\vec{N}_1 \\ -\vec{N}_2 \\ -\vec{N}_3 \\ -\vec{j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{D}_1 + \frac{\kappa t_1^2}{F^2 z_1^2} & \frac{\kappa t_1 t_2}{F^2 z_1 z_2} & \frac{\kappa t_1 t_3}{F^2 z_1 z_3} & -\frac{\kappa t_1}{F z_1} \\ \frac{\kappa t_1 t_2}{F^2 z_1 z_2} & \tilde{D}_2 + \frac{\kappa t_2^2}{F^2 z_2^2} & \frac{\kappa t_2 t_3}{F^2 z_2 z_3} & -\frac{\kappa t_2}{F z_2} \\ \frac{\kappa t_1 t_3}{F^2 z_1 z_3} & \frac{\kappa t_2 t_3}{F^2 z_2 z_3} & \tilde{D}_3 + \frac{\kappa t_3^2}{F^2 z_3^2} & -\frac{\kappa t_3}{F z_3} \\ -\frac{\kappa t_1}{F z_1} & -\frac{\kappa t_2}{F z_2} & -\frac{\kappa t_3}{F z_3} & \kappa \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \mu_1 \\ \vec{\nabla} \mu_2 \\ \vec{\nabla} \mu_3 \\ \vec{\nabla} \Phi \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Um die Koeffizienten in der Matrix vergleichen zu können, müssen wir dafür sorgen, dass alle Einträge dieselbe Dimension haben. Wir betrachten deshalb jetzt

$$\vec{v} := \frac{\vec{j}}{F} \quad \frac{\text{mol}}{\text{s m}^3} \quad \text{und} \quad \phi := \Phi F \quad \frac{\text{J}}{\text{mol}},$$

sodass die Einheiten den Teilchenflüssen beziehungsweise dem chemischen Potential entsprechen. Wir können dann Gleichung (A.6) mit $\tau_i := t_i z_i^{-1}$ und $\tilde{\kappa} := \kappa F^{-2}$ kompakt als

$$\begin{pmatrix} -\vec{N}_1 \\ -\vec{N}_2 \\ -\vec{N}_3 \\ -\vec{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{D}_1 + \tilde{\kappa} \tau_1^2 & \tilde{\kappa} \tau_1 \tau_2 & \tilde{\kappa} \tau_1 \tau_3 & -\tilde{\kappa} \tau_1 \\ \tilde{\kappa} \tau_1 \tau_2 & \tilde{D}_2 + \tilde{\kappa} \tau_2^2 & \tilde{\kappa} \tau_2 \tau_3 & -\tilde{\kappa} \tau_2 \\ \tilde{\kappa} \tau_1 \tau_3 & \tilde{\kappa} \tau_2 \tau_3 & \tilde{D}_3 + \tilde{\kappa} \tau_3^2 & -\tilde{\kappa} \tau_3 \\ -\tilde{\kappa} \tau_1 & -\tilde{\kappa} \tau_2 & -\tilde{\kappa} \tau_3 & \tilde{\kappa} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \mu_1 \\ \vec{\nabla} \mu_2 \\ \vec{\nabla} \mu_3 \\ \vec{\nabla} \phi \end{pmatrix}$$

schreiben. Eine Matrix $\mathcal{M} \in \mathbb{R}^{n+1 \times n+1}$, mit der Struktur der Matrix aus der obigen Gleichung, können wir als

$$\mathcal{M} = \mathcal{D} + \tilde{\kappa} \vec{\tau} \otimes \vec{\tau}$$

schreiben, mit $\vec{\tau} = (-\tau_1, \dots, -\tau_n, 1)^T \in \mathbb{R}^{n+1}$ und $\mathcal{D} = \text{diag}(\tilde{D}_1, \dots, \tilde{D}_n, 0)$. Für ein beliebiges $x \in \mathbb{R}^{n+1}$ gilt dann

$$\begin{aligned} \vec{x}^T \mathcal{M} \vec{x} &= \vec{x}^T \mathcal{D} \vec{x} + \tilde{\kappa} \vec{x}^T \vec{\tau} \otimes \vec{\tau} \vec{x} \\ &= \vec{x}^T \mathcal{D} \vec{x} + \tilde{\kappa} \langle \vec{x}, \vec{\tau} \rangle \langle \vec{\tau}, \vec{x} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \tilde{D}_i x_i^2 + \tilde{\kappa} \langle \vec{x}, \vec{\tau} \rangle^2. \end{aligned}$$

Für $\tilde{D}_i \geq 0$ und $\tilde{\kappa} \geq 0$ folgt daraus, dass \mathcal{M} positiv semidefinit ist. Wenn mindestens ein

$\tilde{D}_i > 0$ oder $\tilde{\kappa} > 0$ ist, was in unserem Fall gegeben ist, folgt sogar positive Definitheit.

Anmerkung: Berücksichtigt man den Sauerstoff bei der Modellierung, können auf Grund der elektrischen Neutralität in der entsprechenden Zeile beziehungsweise Spalte der Onsager Matrix alle Koeffizienten bis auf das Diagonalelement gleich Null gewählt werden.

A.2. Butler-Volmer-Gleichung

Bei der Herleitung für die Butler-Volmer-Gleichung richten wir uns nach Latz et al. [28]. Für eine allgemeine elektrochemische Reaktion der Form



betrachten wir zunächst nur die Hinrichtung. Wir nehmen an, dass das Oxidationsmittel O die Elektrode bildet, und das Reduktionsmittel R im Elektrolyt gelöst ist. Damit die Reaktion abläuft, muss das Oxidationsmittel O die Energiebarriere E_f^0 überwinden. Die Teilchen mit Scheitelpunktenergie bezeichnen wir als Teilchen im angeregten Zustand A. Deren Anzahl können wir mit der Boltzmann Verteilung

$$c_A = c_O \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) \quad (\text{A.7})$$

berechnen, wobei R die universelle Gaskonstante bezeichnet und T die Temperatur. Wenn alle Teilchen aus dem angeregten Zustand in den Reduzierten übergehen, können wir die Reaktionsrate als

$$j_f = k_f \frac{c_A}{c_{\text{std}}} \quad (\text{A.8})$$

beschreiben, wobei k_f als kinetische Konstante bezeichnet wird. Ändern wir die Potentialdifferenz $\Delta\phi = \phi_{\text{eltd}} - \phi_{\text{ely}}$, so ändert sich das Potential des oxidierten Zustandes um $-zf\Delta\phi$, sowie das Potential des angeregten Zustandes um den Anteil $-(1-\alpha)zf\Delta\phi$. Für die neue Aktivierungsenergie ergibt sich damit

$$E_f = E_f^0 - \alpha z F (\Delta\phi - \Delta\phi_0). \quad (\text{A.9})$$

Mit den Gleichungen (A.7) und (A.8), erhalten wir

$$j_f = k_f \exp\left(\frac{-E_f^0}{RT}\right) \frac{c_O}{c_{\text{std}}} \exp\left(\frac{\alpha z F (\Delta\phi - \Delta\phi_0)}{RT}\right) \quad (\text{A.10})$$

für die Reaktionsrate in Hinrichtung. Analog finden wir für die Rückrichtung die Aktivierungsenergie

$$E_r = E_r^0 - (1-\alpha) z F (\Delta\phi - \Delta\phi_0) \quad (\text{A.11})$$

und damit für die Reaktionsrate

$$j_r = k_r \exp\left(\frac{-E_r^0}{RT}\right) \frac{c_R}{c_{\text{std}}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF(\Delta\phi - \Delta\phi_0)}{RT}\right). \quad (\text{A.12})$$

Die effektive Reaktionsrate für die Gesamtreaktion ergibt sich jetzt aus der Differenz der beiden Teilreaktionsraten, das heißt

$$j = k_f \exp\left(\frac{-E_f^0}{RT}\right) \frac{c_O}{c_{\text{std}}} \exp\left(\frac{\alpha zF(\Delta\phi^0 - \Delta\phi)}{RT}\right) - k_r \exp\left(\frac{-E_r^0}{RT}\right) \frac{c_R}{c_{\text{std}}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF(\Delta\phi^0 - \Delta\phi)}{RT}\right). \quad (\text{A.13})$$

Ist die Batterie nicht angeschlossen, befindet sich die Reaktion im Gleichgewichtszustand, das heißt es gilt $j = 0$. Für die Leerlaufspannung wissen wir außerdem $\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O}{c_R}$, also gilt

$$k_f \exp\left(\frac{-E_f^0}{RT}\right) = k_r \exp\left(\frac{-E_r^0}{RT}\right) := k$$

und wir erhalten mit $\tilde{\eta} := \Delta\phi^0 - \Delta\phi$ die Butler-Volmer-Gleichung in Standardform

$$\begin{aligned} j &= k \left(\frac{c_O}{c_{\text{std}}}\right)^{(1-\alpha)} \left(\frac{c_R}{c_{\text{std}}}\right)^\alpha \\ &\quad \left\{ \left(\frac{c_O}{c_R}\right)^\alpha \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} \tilde{\eta}\right] - \left(\frac{c_O}{c_R}\right)^{(1-\alpha)} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} \tilde{\eta}\right] \right\} \\ &= k j_0 \left\{ \exp\left[\alpha \frac{zF}{RT} \left(\tilde{\eta} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_O}{c_R}\right)\right)\right] \right. \\ &\quad \left. - \exp\left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \left(\tilde{\eta} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_O}{c_R}\right)\right)\right] \right\} \\ &= j_0 \left\{ \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Dabei ist die Austauschstromdichte definiert als

$$j_0 := k \left(\frac{c_O}{c_{\text{std}}}\right)^{(1-\alpha)} \left(\frac{c_R}{c_{\text{std}}}\right)^\alpha \quad (\text{A.15})$$

und das Aktivierungsüberpotential als

$$\eta = \tilde{\eta} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_O}{c_R}\right). \quad (\text{A.16})$$

Für $\alpha = 0.5$ können wir die Standardform der Butler-Volmer-Gleichung A.14 wie folgt

noch etwas kompakter schreiben

$$j = 2j_0 \sinh\left(\frac{zF}{2RT}\eta\right). \quad (\text{A.17})$$

A.3. Spezifische Oberfläche Zinkoxid

Die Bezeichnungen für die Radien sind wie in Abbildung 3.1. Wir nehmen an, dass der Zinkoxidfilm die konstante Porosität

$$\epsilon_f := \frac{V_e}{V_e + V_{\text{ZnO}}} \quad \Leftrightarrow \quad V_e = \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f} V_{\text{ZnO}}$$

hat und für das Volumen gilt

$$V_f = V_e + V_{\text{ZnO}} = \left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) V_{\text{ZnO}}.$$

Damit erhalten wir für den Radius r_{ZnO} den Zusammenhang

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) \frac{\epsilon_{\text{ZnO}}}{\epsilon_{\text{Zn}}} &= \frac{V_f}{V_{\text{Zn}}} = \frac{\frac{4\pi}{3}N(r_{\text{ZnO}}^3 - r_{\text{Zn}}^3)}{\frac{4\pi}{3}Nr_{\text{Zn}}^3} \\ \Leftrightarrow \left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) \frac{\epsilon_{\text{ZnO}}}{\epsilon_{\text{Zn}}} &= \frac{r_{\text{ZnO}}^3}{r_{\text{Zn}}^3} - 1 \\ \Leftrightarrow r_{\text{ZnO}} &= r_{\text{Zn}} \sqrt[3]{\left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) \frac{\epsilon_{\text{ZnO}}}{\epsilon_{\text{Zn}}} + 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Die Volumenanteile ϵ_{Zn} und ϵ_{ZnO} beziehen sich auf das gesamte Volumen und sind definiert wie in Abschnitt 3.3. Die spezifische Oberfläche des Zinkoxidfilms beträgt dann

$$A_f = 4\pi Nr_{\text{ZnO}}^2 = 4\pi Nr_{\text{Zn}}^2 \sqrt[3]{\left(\left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) \frac{\epsilon_{\text{ZnO}}}{\epsilon_{\text{Zn}}} + 1\right)^2} \quad (\text{A.19})$$

und die Dicke δ des Films beträgt

$$\delta = r_{\text{ZnO}} - r_{\text{Zn}} = r_{\text{Zn}} \left(\sqrt[3]{\left(1 + \frac{\epsilon_f}{1 - \epsilon_f}\right) \frac{\epsilon_{\text{ZnO}}}{\epsilon_{\text{Zn}}} + 1} - 1 \right). \quad (\text{A.20})$$

A.4. Partielle molare Volumen

Im Allgemeinen können wir den Elektrolyten als eine Lösung aus k verschiedenen Salzen in einem Lösungsmittel auffassen. Dieses erhält den Index 0. Für eine Salz

$j \in \{1, \dots, k\}$ bezeichnet m_j die Masse, n_j die Stoffmenge, M_j die molare Masse und

$$b_j := \frac{n_j}{m_0} \quad (\text{A.21})$$

die Molalität. Für die gesamt Masse m gilt dann

$$m = \sum_{i=0}^k m_i = \sum_{i=0}^n M_i n_i, \quad (\text{A.22})$$

Für ein Salz j erhalten wir mit der Gleichung (3.45) aus dem Hauptteil der Arbeit und der Kettenregel also

$$\begin{aligned} \bar{V}_j &= \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{m}{\rho} \right) \\ &\stackrel{(\text{A.22})}{=} -m \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \frac{1}{\rho} \right) + \frac{1}{\rho} \sum_{i=0}^k M_i \frac{\partial}{\partial n_j} n_i \\ &= -\frac{m}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial n_j} \right) + \frac{1}{\rho} M_j \\ &= -\frac{m}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial b_j} \right) \left(\frac{\partial b_j}{\partial n_j} \right) + \frac{1}{\rho} M_j \\ &\stackrel{(\text{A.21})}{=} -\frac{m}{m_0 \rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial b_j} \right) + \frac{1}{\rho} M_j \\ &\stackrel{(\text{A.22})}{=} -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial b_j} \right) \left(1 + \sum_{i=1}^k b_i M_i \right) + \frac{1}{\rho} M_j. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Wegen $V_e = \sum_{i=0}^k \bar{V}_i n_i$ ergibt sich für das Lösemittel

$$\begin{aligned} \bar{V}_0 &= \frac{1}{n_0} \left(V_e - \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i \right) \\ &= \frac{m}{n_0 \rho} - \sum_{i=1}^k \bar{V}_i \frac{n_i M_0}{n_0 M_0} \\ &\stackrel{(\text{A.21})}{=} \frac{M_0}{\rho} + \sum_{i=1}^k b_i M_i M_0 - \bar{V}_i b_i M_0 \\ &\stackrel{(\text{A.22})}{=} \frac{M_0}{\rho} + \sum_{i=1}^k b_i (M_i - \bar{V}_i) M_0. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Um die partiellen molaren Volumen in der Simulation zu bestimmen, müssen wir die Dichte ρ kennen. Wir haben keine experimentellen Daten für ein Elektrolyt gefunden, das alle Stoffe beinhaltet, die in dem Elektrolyt der Zink-Luft-Batterie vorkommen.

Deshalb benutzen wir näherungsweise den Zusammenhang

$$\rho = 1011.37 + 846.6 w_{\text{KOH}} + 307.1 w_{\text{KOH}}^2 + 1039 w_{\text{ZnO}} - 0.5106 T, \quad (\text{A.25})$$

den Siu et al. [52] experimentell für Kalilauge, in der Zinkoxid gelöst ist, gefunden haben. Hier bezeichnet $w_i := \frac{m_i}{m}$ die Stoffmenge des jeweiligen Salzes in Gewichtsprozent. Dabei bezieht sich $w_{\text{KOH}} := w_1$ auf das System $\text{H}_2\text{O-KOH}$, während sich $w_{\text{ZnO}} := w_2$ auf die Lösung $\text{H}_2\text{O-KOH-ZnO}$ bezieht.

Kaliumkarbonat und Sauerstoff werden also hier nicht berücksichtigt. Da Sauerstoff nur in sehr geringen Mengen gelöst ist, kann dessen Einfluss auf das Volumen vernachlässigt werden. Um das Kaliumkarbonat zu berücksichtigen, nehmen wir an, dass ein Teilchen davon die Dichte genauso beeinflusst, wie zwei Kaliumhydroxidteilchen. Mit derselben Begründung rechnen wir dann am Ende das partielle molare Volumen des Kaliumkarbonats aus dem des Kaliumhydroxids wie folgt aus

$$V_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{KOH}}} V_{\text{KOH}}$$

Allgemein gilt folgender Zusammenhang zwischen Gewichtsprozent und Molalität

$$\begin{aligned} b_i &\stackrel{(\text{A.21})}{:=} \frac{n_i}{m_0} = \frac{m_i}{m_0 M_i} = \frac{\frac{m_i}{m}}{\frac{m_0}{m} M_i} = \frac{w_i}{w_0 M_i} \\ \Leftrightarrow w_i &= w_0 b_i M_i. \end{aligned}$$

Mit $\sum_{j=0}^k w_j = 1$ folgt weiter

$$\begin{aligned} w_i &= \left(1 - \sum_{j=1}^k w_j\right) b_i M_i \\ \Leftrightarrow w_i &= \frac{\left(1 - \sum_{j \neq i}^k w_j\right) b_i M_i}{1 + b_i M_i}. \end{aligned}$$

Wir erhalten also ein lineares Gleichungssystem mit k Gleichungen für k Unbekannte. Beachten wir, dass sich in Gleichung (A.25) die Gewichtsprozentangaben auf unterschiedliche Systeme beziehen, so gilt $k = 1$ und $k = 2$ für w_1 und w_2 respektive. Nach kurzer Rechnung ergibt sich dann

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{b_1 M_1}{1 + b_1 M_1} & w_2 &= \frac{b_2 M_2}{1 + b_1 M_1 + b_2 M_2} \\ \partial_{b_1} w_1 &= \frac{M_1}{(1 + b_1 M_1)^2} & \partial_{b_1} w_2 &= \frac{-b_2 M_1 M_2}{(1 + b_1 M_1 + b_2 M_2)^2} \\ \partial_{b_2} w_1 &= 0 & \partial_{b_2} w_2 &= \frac{M_2 (1 + b_1 M_1)}{(1 + b_1 M_1 + b_2 M_2)^2} \end{aligned}$$

und damit

$$\partial_{b_1}\rho = \beta \frac{M_1}{(1 + b_1 M_1)^2} + 2\gamma \frac{b_1 M_1^2}{(1 + b_1 M_1)^3} - \delta \frac{b_2 M_1 M_2}{(1 + b_1 M_1 + b_2 M_2)^2} \quad (\text{A.26})$$

$$\partial_{b_2}\rho = \delta \frac{M_2(1 + b_1 M_1)}{(1 + b_1 M_1 + b_2 M_2)^2}. \quad (\text{A.27})$$

Nun können wir die Gleichungen (A.25), (A.26) und (A.27) in die Gleichungen (A.23) und (A.24) für die partiellen molaren Volumen einsetzen.

Anmerkung: Wir berechnen hier die partiellen molaren Volumen der Salze KOH und ZnO in Abhängigkeit der Molalitäten. In unserem Modell arbeiten wir jedoch mit KOH, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ und K_2CO_3 . Außerdem beziehen sich die Transportgleichungen immer auf die Konzentrationen der einzelnen Ionenspezies. Es ist also erforderlich die Konzentrationen beziehungsweise die partiellen molaren Volumen entsprechend umzurechnen.

A.5. Zusammenfassung des Modells der Zink-Luft-Knopfzelle

Das Modell für die Zink-Luft-Knopfzelle ist ein System aus mehreren partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen sowie einigen algebraischen Gleichungen. Wir fassen hier das gesamte Modell mit Randbedingungen und Anfangswerten kompakt zusammen.

Sei das Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ der Bereich der von der Batterie belegt ist und $\partial\Omega$ der Rand von Ω , sowie $\overset{\circ}{\Omega} := \Omega \setminus \partial\Omega$ dessen Inneres. Die Teilgebiete $\Omega_a \subset \Omega$ und $\Omega_c \subset \Omega$ bezeichnen respektive die Bereiche, die von der Anode und der Kathode eingenommen werden. Sei weiterhin t_0 der Zeitpunkt, zu dem der Entladevorgang beginnt, und t_{end} der Zeitpunkt, zu dem die Zellspannung unter 0.9 V abfällt. Außerdem bezeichnen wir mit $\mathcal{I} = \{\text{H}_2\text{O}, \text{K}^+, \text{O}_2, \text{OH}^-, \text{Zn}(\text{OH})_4^-, \text{CO}_3^-\}$ die Menge aller gelösten Spezies und mit $\mathcal{L} = \{\text{O}_2, \text{OH}^-, \text{Zn}(\text{OH})_4^-, \text{CO}_3^-\}$ die Menge der unabhängigen, gelösten Spezies.

Unabhängige Variablen

In dem Modell berücksichtigen wir als unabhängige Variablen die drei Volumenanteile von Zink $\epsilon_{\text{Zn}}(\vec{x}, t)$, Zinkoxid $\epsilon_{\text{ZnO}}(\vec{x}, t)$ und Elektrolyt $\epsilon_e(\vec{x}, t)$, die Dichte $\rho_e(\vec{x}, t)$ des Elektrolyten, die vier Stoffmengenkonzentrationen $c_l(\vec{x}, t)$, mit $l \in \mathcal{L}$, der unabhängigen, gelösten Spezies, die Stoffmengenkonzentration von Hydroxid an der Zinkoberfläche $c_{s,\text{OH}^-}(\vec{x}, t)$, das Potential $\phi_e(\vec{x}, t)$ des Elektrolyten und das Potential der Kathode $\phi_c(t)$.

Modellgleichungen

Für die 11 unabhängigen Variablen, haben wir in Kapitel 3 ebenso viele, unabhängige Gleichungen gefunden:

Volumenbilanz (3.43) und (3.44)

$$\begin{aligned} \partial_t \epsilon_{\text{Zn}} &= \bar{V}_{\text{Zn}} S_{\text{Zn}} & \forall (\vec{x}, t) \in \Omega_a \times (t_0, t_{\text{end}}] \\ \partial_t \epsilon_{\text{ZnO}} &= \bar{V}_{\text{ZnO}} S_{\text{ZnO}} & \forall (\vec{x}, t) \in \Omega \times (t_0, t_{\text{end}}] \\ 1 &= \sum_{i \in \mathcal{I}} c_i \bar{V}_i & \forall (\vec{x}, t) \in \Omega \times (t_0, t_{\text{end}}] \end{aligned}$$

Transportgleichungen (3.50) und (3.51)

$$\begin{aligned} \partial_t(\epsilon_e \rho) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta \rho \frac{B_e}{\eta_e} \vec{\nabla} p \right) + \sum_{i \in \mathcal{I}} M_i S_i & \forall (\vec{x}, t) \in \mathring{\Omega} \times (t_0, t_{\text{end}}] \\ \partial_t(\epsilon_e c_l) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta D_l \vec{\nabla} c_l \right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta D_l^{\text{mig}} \vec{j} \right) \\ &\quad + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_e^\beta D_l^{\text{konv}} \vec{\nabla} p \right) + S_l & \forall (\vec{x}, t) \in \mathring{\Omega} \times (t_0, t_{\text{end}}], \forall l \in \mathcal{L} \end{aligned}$$

Transportgleichung in Zinkoxidfilm (3.29)

$$4s_{\text{I}} = \epsilon_f^\beta D_{\text{OH}^-} \frac{c_{\text{b,OH}^-} - c_{\text{s,OH}^-}}{\delta} + 2t_{\text{OH}^-} s_{\text{I}} \quad \forall (\vec{x}, t) \in \Omega_{\text{a}} \times (t_0, t_{\text{end}}]$$

Stromdichtegleichung (3.20)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \sum_{i \in \mathcal{I}} z_i F S_i \quad \forall (\vec{x}, t) \in \mathring{\Omega} \times (t_0, t_{\text{end}}]$$

Galvanostatische Bedingung (3.53)

$$i_{\text{cell}} = \int_{\Omega_c} z_{\text{V}} F s_{\text{V}} dV. \quad \forall t \in (t_0, t_{\text{end}}]$$

Randbedingungen auf dem Gebiet Ω

Die Volumenbilanzgleichungen, die Transportgleichung im Zinkoxidfilm und die galvanostatische Bedingung sind algebraische Gleichungen oder gewöhnliche Differentialgleichungen in der Zeit, sodass keine Randbedingungen auf Ω erforderlich sind.

Als Randbedingungen für die Transportgleichungen und die Stromdichtegleichung fordern wir, dass aus der Knopfzelle kein Elektrolyt austritt und auch kein Strom, außer des Zellstroms, abfließt. Deswegen setzen wir alle Flüsse über den Rand $\partial\Omega$ der Batterie gleich Null. Es gilt also

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} p &= 0 & \forall (\vec{x}, t) \in \partial\Omega \times (t_0, t_{\text{end}}] \\ \vec{\nabla} c_l &= 0 & \forall (\vec{x}, t) \in \partial\Omega \times (t_0, t_{\text{end}}], \forall l \in \mathcal{L} \\ \vec{j} &= 0 & \forall (\vec{x}, t) \in \partial\Omega \times (t_0, t_{\text{end}}]. \end{aligned}$$

Da die elektrischen Ladungen in den Feststoffen in Form Elektronen transportiert werden und diese viel schneller fließen, als die Ionen, die die Ladungen im Elektrolyt transportieren, gehen wir davon aus, dass alle Ladungen, die bei den Reaktionen in die Feststoffe übertragen werden, instantan als Entladestrom abfließen. Diese Vorstellung wird im Modell durch die galvanostatische Bedingung berücksichtigt. Da die Elektrodenübergänge nicht nur am Rand der Zelle, sondern überall in den porösen Elektroden,

geschehen, fassen wir die Bedingung als Modellgleichung auf.

Anfangsbedingungen

Wir setzen voraus, dass die Anfangswerte aller unabhängigen Variablen bekannt sind, es gilt also

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\text{Zn}}(\vec{x}, 0) &= \epsilon_{\text{Zn}}^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
\epsilon_{\text{ZnO}}(\vec{x}, 0) &= \epsilon_{\text{ZnO}}^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
\epsilon_e(\vec{x}, 0) &= \epsilon_e^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
\rho_e(\vec{x}, 0) &= \rho_e^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
c_l(\vec{x}, 0) &= c_l^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega, \forall l \in \mathcal{L} \\
c_{\text{s,OH}^-}(\vec{x}, 0) &= c_{\text{s,OH}^-}^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
\phi_e(\vec{x}, 0) &= \phi_e^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega \\
\phi_c(\vec{x}, 0) &= \phi_c^0(\vec{x}) & \forall \vec{x} \in \Omega.
\end{aligned}$$

Die entsprechenden Werte, die wir in der Simulation für die Anfangswerte gewählt haben, können in der Tabelle 5.8 nachgelesen werden.

A.6. Kompakte Schreibweise der Transportgleichungen

In Kapitel 3 haben wir die Teilchenbilanzgleichungen (3.51)

$$\partial_t(\epsilon_e c_i) = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i \vec{\nabla} c_i) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i^{\text{mig}} \vec{j}) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_e^\beta D_i^{\text{konv}} \vec{\nabla} p_e) + S_i,$$

und die Stromdichtegleichung (3.13)

$$\vec{j} = -\kappa \nabla \Phi + \frac{\kappa}{F} \sum_{l=1}^3 \frac{t_l}{z_l} \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial c_l} \right) \vec{\nabla} c_l$$

gefunden. Diese bilden offensichtlich ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen. Setzen wir die beiden Gleichungen ineinander ein, können wir für eine beliebige Teilchensorte i

$$\epsilon_e \partial_t c_i - S_i = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} c_i) + \vec{\nabla} \cdot (g \vec{j}_i) + \vec{\nabla} \cdot (v c_i) - c_i \partial_t \epsilon_e$$

schreiben, wobei k , g , und v als kompakte Schreibweise für die Vorfaktoren dienen. Hier ist \vec{j}_i als Stromdichtegleichung ohne den $\vec{\nabla} c_i$ Term zu verstehen. Dieser ist im $k \vec{\nabla} c_i$ Term mit enthalten.

Für einen beliebigen, aber festen Zeitpunkt t können wir die Zeitableitungen als orts-

abhängige Konstanten auffassen und erhalten

$$f(x) = \vec{\nabla} \cdot \left(k(x) \vec{\nabla} c_i(x) \right) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}(x) c_i(x)) + b(x) c_i(x) \quad (\text{A.28})$$

$f(x) := \epsilon_e \partial_t c_i - S_i - \vec{\nabla} \cdot (g \vec{j}_i)$ und $b(x) = -\partial_t \epsilon_e$. Hier ist zu bemerken, dass die linke Seite, wenn wir das Potential und die Konzentrationen der anderen Spezies kennen, nur noch von x abhängt.

A.7. Modellparameter

Ionische Leitfähigkeit

Wir wollen in diesem Abschnitt der Übersichtlichkeit halber die Ionenspezies durchnummerieren und setzen die Indizes $\text{K}^+ = 1$, $\text{OH}^- = 2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} = 3$ und $\text{CO}_3^{2-} = 4$. Für λ_4 haben wir keinen Wert aus der Literatur gefunden. Aber für das ternäre System, bestehend aus den Spezies 1-3, haben Sunu et al. [55] die Überföhrungszahl $t_3 = 0.05$ angegeben. Die Stoffmengen sind dabei so, dass $X_2 = 0.8584$. Daraus kann λ_4 wie folgt berechnet werden. Nach den Gleichungen (5.4) gilt für $k = 3$

$$t_3 = \frac{X_3 \lambda_3}{\Lambda_{123}} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_3 = \frac{t_3 \Lambda_{123}}{X_3}.$$

Mit der Mischregel (5.1) und der Definition der Äquivalentleitfähigkeit erhalten wir

$$\lambda_3 = \frac{t_3 (X_2 \Lambda_{12} + X_3 \Lambda_{13})}{X_3} = t_3 \left(\frac{X_2}{X_3} (\lambda_1 + \lambda_2) + (\lambda_1 + \lambda_3) \right).$$

Nach Gleichung (5.3) gilt $X_3 = 1 - X_2$. Setzen wir dies ein und lösen nach λ_3 auf ergibt sich

$$\lambda_3 = \frac{t_3}{1 - t_3} \frac{\lambda_1 + X_2 \lambda_2}{1 - X_2}. \quad (\text{A.29})$$

Mit den oben genannten Daten finden wir $\lambda_3 = 90.3511 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Abkürzungsverzeichnis

A_i	volumenbezogene spezifische Oberfläche
α	Symmetriefaktor
B	magnetische Flussdichte
B_e	Permeabilität
c_i	Konzentration
\vec{D}	elektrische Flussdichte
D_i	Diffusionskoeffizient
δ	Dicke des Zinkoxidfilms
e	Energiedichte
\vec{E}	elektrische Feldstärke
ϵ_i	Volumenanteil
η	Aktivierungsüberpotential
η_e	dynamische Viskosität
F	Faraday-Konstante
\vec{H}	magnetische Feldstärke
$H^{c,p}$	Henry-Konstante
j	oberflächenbezogene Reaktionsrate
j_0	Austauschstromdichte
\vec{j}	elektrische Stromdichte
k_i	kinetischer Koeffizient
κ	elektrische Leitfähigkeit

λ_i	ionische Leitfähigkeit
$\Lambda_{1, \dots, k}$	Äquivalentleitfähigkeit
m	Masse
M_i	molare Masse
μ_i	chemisches Potential
N_i	Teilchenflussdichte
n_i	Stoffmenge
ν_{ij}	stöchiometrische Zahl
N_{Zn}	Zinkpartikeldichte
p_i	Partialdruck
Φ	elektrisches Potential
ϕ_{SHE}	Potential der Standardwasserstoffelektrode
\vec{q}	Wärmestromdichte
Q	Kapazität
\mathcal{R}	Entropieproduktionsrate
R	universelle Gaskonstante
ρ	Dichte des Elektrolyten
ρ_{el}	elektrische Ladungsdichte
r_i	Radius eines Partikel
r_{ZnO}	Radius Zinkoxidpartikel
\tilde{s}	Sättigung
s	Entropiedichte
S_i	speziesbezogene Reaktionsrate
s_i	Reaktionsrate
σ	Oberflächenspannung

T	Temperatur
t	Zeit
t_i	Überführungszahl
V	Volumen
\bar{V}_i	partiell molares Volumen
\vec{v}_e	Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten
x	Ort
X_i	Äquivalentbrüche
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen
z_i	Ladungszahl

Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau einer Zink-Luft-Batterie	5
2.2. Reaktionsschema	7
3.1. Zinkpartikel mit Zinkoxidfilm	16
3.2. Hydroxidkonzentrationsprofil	16
3.3. CO ₂ Konzentrationsprofil	19
4.1. Veranschaulichung der Bezeichnungen aus Lemma 2	30
4.2. Winkel im Element eines zulässigen Dreieckgitters	30
4.3. Experimentelle Konvergenzordnung des Solver <code>ode15i</code> für die Wärmeleitungs- gleichung	37
4.4. Approximationsfehler in Bezug auf die Feinheit des Gitters	38
4.5. Approximationsfehler in Bezug auf die Anzahl der Gitterpunkte	38
5.1. Lösung: 8 M K ⁺ , 0.5 M CO ₃ ⁼	44
5.2. Partielles molares Volumen H ₂ O	47
5.3. Partielles molares Volumen K ₂ CO ₃	47
5.4. Partielles molares Volumen K ₂ ZnOH ₃	47
5.5. Partielles molares Volumen KOH	47
5.6. Kapillardruck für $\epsilon_s = 0.25$, $B = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ und $\sigma^2 = 0.0934 \text{ kg s}^{-2}$	48
6.1. Zellspannung beim Entladevorgang (Experiment)	54
6.2. Spezifische Zinkoxidoberfläche im Bereich der kritischen Übersättigung bei 100 A m ⁻²	55
6.3. Ausfallrate Zinkoxid bei 100 A m ⁻²	57
6.4. Zinkatproduktionsrate bei 100 A m ⁻²	59
6.5. Hydroxidkonzentration bei 100 A m ⁻²	60
6.6. Zellspannung beim Entladevorgang (Simulation)	62
6.7. Zinkatkonzentration bei 100 A m ⁻²	62
6.8. Karbonatkonzentration bei 100 A m ⁻²	63
6.9. Volumenanteil Zinkoxid bei 100 A m ⁻²	63
6.10. Volumenanteil Zinkoxid bei 50 A m ⁻²	64
6.11. Reaktionsrate s_I der Zinkoxidation bei 100 A m ⁻²	64
6.12. Volumenanteil Zink bei 100 A m ⁻²	65
6.13. Dicke der Zinkoxidschicht in der Anode bei 100 A m ⁻²	65
6.14. Hydroxidkonzentration an der Zinkoberfläche bei 100 A m ⁻²	66
6.15. Vergleich: Zellspannung in Kurz- und Langzeitexperiment	67
6.16. Vergleich: Zellspannung in Simulation und Langzeitexperiment	68

Tabellenverzeichnis

5.1. Reale Abmessungen der Anode nach Angaben von VARTA in privater Kommunikation	40
5.2. Batterieabmessungen	41
5.3. Materialparameter und Naturkonstanten	42
5.4. Standardbedingungen	42
5.5. Ionische Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung	45
5.6. Überführungszahlen bei Anfangskonzentrationen	45
5.7. Äquivalentleitfähigkeiten	45
5.8. Anfangsbedingungen	49
5.9. Spezifische Oberflächen und kinetische Reaktionskonstanten	51
5.10. Löslichkeitsparameter	51

Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, and R. V. Kumar. *High energy density lithium batteries: materials, engineering, applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [2] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000. 14
- [3] R. N. Bhatia, K. E. Gubbins, and R. D. Walker. Mutual diffusion in concentrated aqueous potassium hydroxide solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 64:2091–2099, 1968. 43
- [4] J O'M. Bockris, Z. Nagy, and A. Damjanovic. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(3):285–295, 1972. 6
- [5] A. Cangiani, R. L. Davidchack, E. H. Georgoulis, A. Gorban, J. Levesley, and M. V. Tretyakov. *Numerical Mathematics and Advanced Applications 2011*. SpringerLink : Bücher. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. 37
- [6] Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai, and L. F. Xiao. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557:127–134, 2003. 16
- [7] A. Cents. *Mass transfer and hydrodynamics in stirred gas-liquid-liquid contactors*. PhD thesis, Universiteit Twente, 2003. 19, 43
- [8] Y.-C. Chang and G. Prentice. A Model for the Anodic Dissolution of Zinc in Alkaline Electrolyte Kinetics of Initial Dissolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(7):1463–1468, 1984. 6
- [9] P. V. Danckwerts. Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 46:300–304, 1950. 19
- [10] P. V. Danckwerts and M. M. Sharma. *The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulphide and carbonyl sulphide)*. Institution of Chemical Engineers, 1966. 20, 50
- [11] T. Danner. *Modeling and experimental investigation of transport processes in the porous cathode of aqueous Li-air batteries*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2015. 41, 47
- [12] T. Danner, B. Horstmann, D. Wittmaier, N. Wagner, and W. G. Bessler. Reaction and transport in Ag/Ag₂O gas diffusion electrodes of aqueous Li-O₂ batteries: Experiments and modeling. *Journal of Power Sources*, 264:320–332, 2014. 22, 24

- [13] R. E. Davis, G. L. Horvath, and C. W. Tobias. The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions. *Electrochimica Acta*, 12(3):287–297, 1967. 43
- [14] J.A. Dean and N.A. Lange. *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill, 1999. 42, 45
- [15] E. Deiss, F. Holzer, and O. Haas. Modeling of an electrically rechargeable alkaline zn-air battery. *Electrochimica Acta*, 47(25):3995–4010, 2002. 3, 51
- [16] J.-F. Drillet, F. Endres, and H.-U. Reichardt. Das Batteriesystem Zink / Luft. 2013. 2, 4
- [17] P. M. Dunlap and S. R. Faris. Surface tension of aqueous solutions of potassium hydroxide. *Nature*, 196:1312–1313, 1962. 46
- [18] I. W. Eames, N. J. Marr, and H. Sabir. The evaporation coefficient of water: a review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(12):2963–2973, 1997. 18
- [19] D. Eberle and B. Horstmann. Oxygen Reduction on Pt(111) in Aqueous Electrolyte: Elementary Kinetic Modeling. *Electrochimica Acta*, 137:714–720, 2014. 7
- [20] P. G. Farr and Hampson N. A. Evaluation of the characteristics of exchange reactions 1. Exchange reaction at a solid zinc electrode in alkali. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1967. 15
- [21] BINDER GmbH. <http://www.binder-world.com/de/Produkte/Kuehlinkubatoren/Serie-KB/KB-115#1>. Online; accessed 07-December-2015. 53
- [22] O. Haas, S. Müller, and K. Wiesener. Wiederaufladbare Zink/Luftsauerstoff-Batterien. *Chemie Ingenieur Technik*, (68), 1996. 1
- [23] R. Herbin. An error estimate for a finite volume scheme for a diffusion convection problem on a triangular mesh. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 173(1):165–173, 1995. 26, 27
- [24] B. Horstmann, T. Danner, and W. G. Bessler. Precipitation in aqueous lithium oxygen batteries: a model-based analysis. *Energy & Environmental Science*, 6(4):1299, 2013. 14, 17, 18, 22, 24, 50
- [25] B. Horstmann, B. Gallant, R. Mitchell, W. G. Bessler, Y. Shao-Horn, and M. Z. Bazant. Rate-Dependent Morphology of Li_2O_2 Growth in Li-O_2 Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(24):4217–4222, 2013. 15
- [26] A. A. W. Khammas. Buch der Synergie. http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_10_03_batterien_u.htm, 2015. Online; accessed 12-December-2015. 2
- [27] H. Ko and H. Juang. Absorption of CO_2 by alkaline electrolyte and its effect on electrical discharge. *Journal of applied electrochemistry*, 13(6):725–730, 1983. 7, 8

- [28] A. Latz and J. Zausch. Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(6):3296–3302, 2011. 10, 14, 72, 74
- [29] A. Latz and J. Zausch. Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:987–1007, 2015. 14
- [30] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, and J. Cho. Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Advanced Energy Materials*, 1(1):34–50, 2011. 2, 4
- [31] Q. Li and N. J. Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review. *Journal of Power Sources*, 110(1):1–10, 2002. 1
- [32] D. Linden and T.B. Reddy. *Handbook of batteries*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, 2002. 6, 7
- [33] M.-B. Liu. Conductivity of KOH Electrolyte Supersaturated with Zincate. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(10):2049, 1981. 44, 45
- [34] M.-B. Liu. Passivation of Zinc Anodes in KOH Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(8):1663, 1981. 6, 16, 17, 50, 56
- [35] Z. Mao and R. E. White. Mathematical modeling of a primary zinc/air battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(4):1105–1114, 1992. 3
- [36] C. E. May and H. C. Kautz. Determination of the zincate diffusion coefficient and its application to alkaline battery problems. *Nasa Technical Memorandum*, 1978. 43
- [37] F. R. McLarnon and E. J. Cairns. The Secondary Alkaline Zinc Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(2):645, 1991. 3
- [38] S. Müller, F. Holzer, and O. Haas. Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-air battery. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(9):895–898, 1998.
- [39] D. Möller. *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. Walter de Gruyter, 2003. 41
- [40] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, and W. Qu. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(5):1271–1291, 2010. 6
- [41] J. P. Neidhardt, D. N. Fronczek, T. Jahnke, T. Danner, B. Horstmann, and W. G. Bessler. A Flexible Framework for Modeling Multiple Solid, Liquid and Gaseous Phases in Batteries and Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(9):A1528–A1542, 2012. 7, 18
- [42] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2012. 13, 45
- [43] J. S. Newman and C. W. Tobias. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 109(12):1183, 1962. 3

-
- [44] E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazor, M. Goor, and S. Avshalomov. Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery. *Journal of Power Sources*, 196(16):6835–6840, 2011. 1
- [45] E. J. Pessine, S. M. L. Agostinho, and H. C. Chagas. Evaluation of the diffusion coefficient of the zincate ion using a rotating disk electrode. *Canadian Journal of Chemistry*, 64(3):523–527, 1986. 6
- [46] K. S. Pitzer. *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC press, 1991. 21
- [47] R. Pohorecki and W. Moniuk. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 43(7):1677–1684, 1988. 50
- [48] P. Popov, Y. Vutov, S. Margenov, and O. Iliev. *Finite volume discretization of equations describing nonlinear diffusion in Li-Ion batteries*. Number 191. Springer, 2011. 34
- [49] G. Prentice. A Model for the Passivation of the Zinc Electrode in Alkaline Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(4):890, 1991. 6
- [50] R. Sander. Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15:4399 – 4981, 2015. 42
- [51] D. Schröder and U. Krewer. Model based quantification of air-composition impact on secondary zinc air batteries. *Electrochimica Acta*, 117:541–553, 2014. 3
- [52] S. Siu. Density and Viscosity Measurements of Zincate/KOH Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4):1278, 1997. 22, 46, 78
- [53] V. R. Subramanian, V. Boovaragavan, V. Ramadesigan, and M. Arabandi. Mathematical Model Reformulation for Lithium-Ion Battery Simulations: Galvanostatic Boundary Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(4):A260–A271, 2009. 24
- [54] W. G. Sunu. *Transient and Failure Analyses of Porous Zinc Electrodes*. PhD thesis, University of California, 1978. 3, 17, 52
- [55] W. G. Sunu and D. N. Bennion. Transient and Failure Analyses of the Porous Zinc Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(9):2017, 1980. 6, 83
- [56] X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, and S. A. Gamboa. Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc-air battery electrode. *Journal of Power Sources*, 124(1):278–284, 2003. 6
- [57] S. Weisenberger and A. Schumpe. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE Journal*, 42(1):298–300, 1996. 18, 51
- [58] M. Xu, D. G. Ivey, Z. Xie, and W. Qu. Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. *Journal of Power Sources*, 283:358–371, 2015. 3

- [59] S. Yang and H. Knickle. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 112:162–173, 2002. 2
- [60] E. Yeager. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*, 29(11):1527–1537, 1984. 7
- [61] N. Zamel, X. Li, J. Becker, and A. Wiegmann. Effect of liquid water on transport properties of the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9):5466–5478, 2011. 13, 41
- [62] R. E. Zeebe. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₂, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and their dependence on isotopic mass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9):2483–2498, 2011. 43