



Angelika Heinzl. Foto: Daniel Schumann

Die Antriebe für die Mobilität der Zukunft basieren auf Batterien und Brennstoffzellen, die die meisten Ansprüche an Reichweite und Nutzlast erfüllen können. Forschung und Entwicklung zur Verbesserung von Batterien adressieren zum Beispiel die Energiedichte und Umweltfreundlichkeit, auch Batterietypen der nächsten Generation und die Weiterentwicklung von Brennstoffzellen in Hinblick auf Produktionstechnik und Kostenreduktion sind zentrale Themen.

Umweltfreundlicher Mobilitätsantrieb?

Batterien und Brennstoffzellen als Energieversorgung
für die Elektromobilität

Von Angelika Heinzl, Jürgen Roes, Falko Mahlendorf,
Sebastian Wennig, Jörg Karstedt, Florian Nigbur,
Sebastian Hirt & Thomas Meyer

Die Einführung der Elektromobilität ist ein wichtiger Baustein der „Verkehrswende“. Dank der Investitionsförderung der Bundesregierung sind die Zulassungszahlen von Batteriefahrzeugen rasant angestiegen, für Batterieelektrische und Plug-in-Hybrid-Pkw zum Beispiel von 541 im Jahr 2010 auf 194.163 im Jahr 2020. Bei einem Bestand von über 47 Millionen Pkw in Deutschland ist damit allerdings erst eine Quote von 1,2 Prozent an Elektrofahrzeugen erreicht. Die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterien ist eine Erfolgsstory, steigende Energiedichte und sinkende Herstellungskosten haben diesen Markterfolg erst möglich gemacht. Die Brennstoffzellenantriebe mit Wasserstoff als Energieträger sind überwiegend in Asien verfolgt worden, und die Serienproduktion und die damit verbundene Kostenreduktion stehen derzeit erst an. Beide Technologien werden benötigt, um die Mobilitätsbedürfnisse erfüllen zu können. Für lange Reichweiten und hohe Energiebedarfe sind Brennstoffzellenantriebe derzeit eine der wenigen emissionsfreien Alternativen zum herkömmlichen Verbrennungsmotor.

Die Emissionen der verschiedenen Fahrzeuge sind ein umstrittenes Diskussionsthema, fest steht lediglich, dass sowohl Batteriefahrzeuge (BEV) als auch Brennstoffzellenfahrzeuge (FCEV) im Betrieb – gerechnet also vom Tank zum Rad – emissionsfrei sind. Der Strom zum Laden oder zum Erzeugen des Wasserstoffs muss allerdings aus regenerativen Quellen stammen, um wenigstens nur geringe CO₂-Emissionen mit sich zu bringen. Der Strommix in Deutschland hatte 2019 spezifische CO₂-Emissionen von 401 g CO₂ pro Kilowattstunde (kWh), für Strom aus Photovoltaik (PV), Wind- und Wasserkraft wird mit 60 bis 2,7 g CO₂/kWh gerechnet. Diese Emissionswerte stammen aus der Herstellung der Anlagen – Solarzellen, Windgeneratoren oder Wasserturbinen mit den zugehörigen Bauteilen. Die Herstellung der Fahrzeuge

verursacht jedoch auch Emissionen, all dies wird in einer Lebenszyklusanalyse erfasst. Von der Wiege – zum Beispiel dem Bergbau für die benötigten Mineralien – bis zur Entsorgung sollen alle Emissionen erfasst werden. Eine komplexe Rechnung mit vielen Randbedingungen, für die oft nur plausible Annahmen getroffen werden können. Fest steht, dass die Herstellung von Batterie- und Brennstoffzellenfahrzeugen nach dem heutigen Stand der Technik noch deutlich mehr Emissionen mit sich bringt als für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor und ein Vorteil erst nach einer gewissen Fahrleistung erzielt werden kann.

Daraus leitet sich die Forderung ab, so schnell wie möglich die Fahrzeug-Produktion ebenfalls mit Energie aus erneuerbaren Quellen zu versorgen.

Ein zweites generelles Thema ist die Verfügbarkeit der benötigten Rohstoffe und der Randbedingungen, unter denen sie gewonnen werden können. Dem Recycling der Wertstoffe kommt eine immer größere Bedeutung zu.

Die dritte Randbedingung für die Einführung der Elektromobilität ist die Lade- respektive Tankinfrastruktur. Die Anzahl der Ladepunkte für Batteriefahrzeuge ist parallel mit der steigenden Anzahl von Fahrzeugen aufzubauen. Neben dem Laden über Nacht am privaten Stromanschluss oder beim Arbeitgeber werden Lademöglichkeiten im öffentlichen Raum benötigt, die ein schnelles Laden ermöglichen. Nur mit Ladeleistungen von 50 Kilowatt (kW) und mehr sind akzeptable Ladezeiten erreichbar. Das Ladesäulenregister der Bundesnetzagentur zählt über 18.600 Ladesäulen teils mit mehreren Ladepunkten auf.

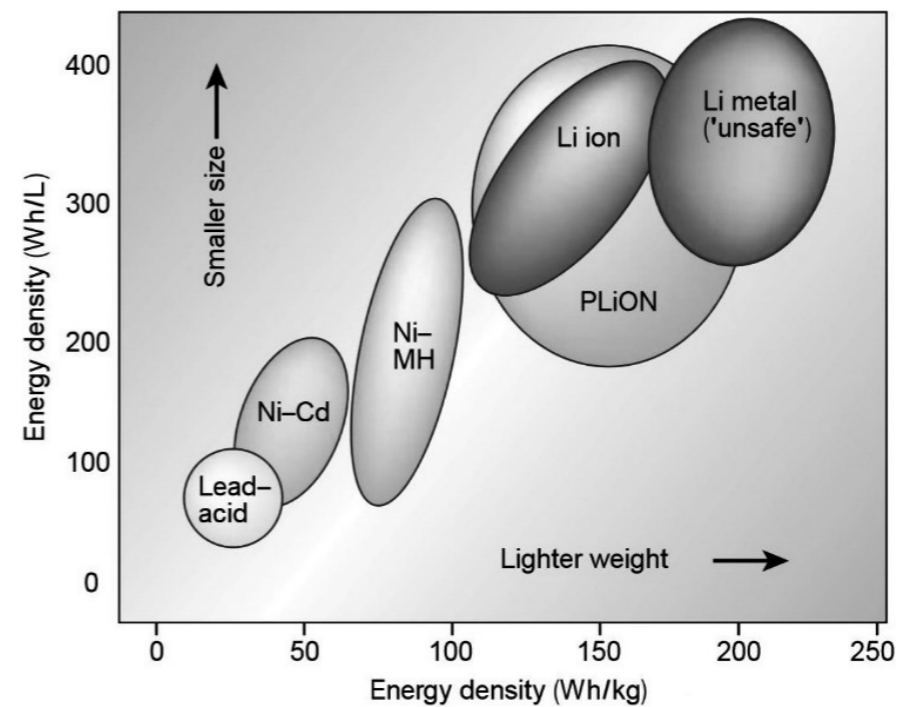
Wasserstoff zu tanken ist von der Handhabung zwar ähnlich wie beim Erdgas, aber die technischen Anforderungen an eine 700 bar Tankstelle – 700 bar ist heute der für Wasserstofftanks im Pkw gewählte Standard – sind erheblich. Kompressoren und Hochdruckspeicher sowie eine Küh-

lung für das zu komprimierende Gas, das bei diesem Prozess heiß wird, sind die Hauptkomponenten einer Wasserstofftankstelle. Über 90 Tankstellen sind bereits errichtet worden.

Lithium-Ionen-Batterien

So einfach wie die zu Grunde liegende elektrochemische Redoxreaktion des Lithiums ($\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) auf den ersten Blick scheint, so komplex ist die Materialzusammensetzung heutiger Batterien im Detail. Da metallisches Lithium sehr reaktionsfreudig ist und somit Batterien in Verbindung mit einem flüssigen Elektrolyten thermisch durchgehen können, werden Batterien mit Lithium-Metall-Elektroden in Fahrzeugen aktuell nicht eingesetzt. Zur Erhöhung der Sicherheit verwendet man stattdessen an der Anode Materialien wie Graphit oder Silizium-Komposite, wobei das Lithium entweder in die Graphitstruktur eingelagert wird oder mit Silizium eine Legierung bildet. Gleichzeitig steigt natürlich das Gewicht der Batterie. Auf der Kathode werden die Lithium-Ionen (Li^+) in ein Wirtsgitter eingelagert, hier kommen beispielsweise verschiedene Metalloxide oder -phosphate in Frage, die Eisen, Mangan, Nickel oder Kobalt enthalten. Die Potentialunterschiede zwischen der Anode und der Kathode können je nach Materialauswahl bis zu 4,5 Volt betragen, daher ist die chemische Stabilität des Elektrolyten wichtig, nur organische oder Festelektrolyte kommen in Frage.

Energiedichten von 400 Wh l⁻¹ Volumen und 180 Wh kg⁻¹ Gewicht sind mit den Zellen realisierbar, für eine Traktionsbatterie kommt jedoch das Gewicht für Zellverbinder für die Serienschaltung zu Batterien mit einer Spannung von 400 V, die Kühlung des Batteriestapels, ein Gehäuse und die Ladeelektronik hinzu. Eine Traktionsbatterie für ein BEV kommt daher auf ein Gewicht von 500 kg für eine Reichweite von 300 bis 500 km.



(1) Volumetrische und gravimetrische Energiedichte von Batterien.

Quelle: Energy Science & Engineering, Volume: 3, Issue: 5, p. 385–418, First published: 23 September 2015, DOI: (10.1002/ese3.95)

Brennstoffzellen

Für die Traktion werden Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMBZ) eingesetzt. In dieser Brennstoffzelle kommt eine Polymerfolie als Elektrolyt zum Einsatz, die durch Sulfonsäure-Gruppen leitfähig für Protonen ist, und die Wasserstoff- und die Luftseite voneinander trennt. Die elektrochemischen Reaktionen (Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion) werden durch platinhaltige Katalysatoren beschleunigt, so dass hohe Stromdichten und damit auch Leistungsdichten erreicht werden können. Brennstoffzellensysteme haben mittlerweile einen hohen technischen Entwicklungsstand erreicht, sie finden im Motorraum eines FCEV Platz, sind alltagstauglich und ermöglichen über den elektrischen Antriebsstrang eine gute Fahrdynamik. Da die Brennstoffzellenstapel aus vielen gleich aufgebauten Zellen bestehen, ist das Kostenreduktionspotential bei Fertigung in großen Stückzahlen hoch. Dies ist aber bislang noch nicht realisiert – aktu-

ell stellen Hersteller wie Toyota etwa 10.000 Fahrzeuge pro Jahr her, Hyundai errichtet jedoch Produktionskapazitäten für 130.000 FCEV in 2025 und 700.000 Brennstoffzellensysteme in 2030.

Die Leistungsdichte einer PEMBZ hat den Wert von 1,3 W cm⁻² Elektrodenoberfläche überschritten, die einzelnen Zellen sind nur noch etwa 0,8 bis 1,6 mm dick, so dass die Leistungsdichte 5 kW l⁻¹ übersteigt. Ein Stapel mit 80 oder 100 kW elektrischer Leistung findet daher mit den Nebenaggregaten im Motorraum eines Pkw Platz. Etwas voluminöser als der Benzintank ist der Wasserstofftank, der Wasserstoff bei einem Druck von bis zu 700 bar aufnimmt. Für eine Reichweite von 600 bis 700 km wird ein Tank mit einem Volumen von 150 l und einem Speichervermögen von 6 kg (entsprechend 180 kWh) Wasserstoff benötigt. Für größere Energiemengen, etwa für Lkw, kann Wasserstoff verflüssigt werden und hat bei 20 K in einem Tank mit Superisolation die höchste Energiedichte unter allen Wasserstoffspeicheroptionen.

Fazit

Beide Antriebsarten sind in ihrer Nutzung emissionsfrei und daher Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren vorzuziehen, auch wenn der Kraftstoff für den Motor möglicherweise biologisch oder CO₂-neutral hergestellt werden kann. Vorteilhaft ist zudem die geringere Geräuschbelastung.

Ein qualitativer Vergleich der Antriebsarten nach dem derzeitigen Stand der Technik ist in der auf Seite 90 folgenden Tabelle gegeben. Zu berücksichtigen sind dabei die deutlich unterschiedlichen Zeiten und Aufwendungen für die drei Antriebsarten. Besonders strittig sind die Emissionen, die von der Materialgewinnung über die Fahrzeugherstellung, die Nutzungsphase und das Recycling durch die verschiedenen Technologien entstehen. Die Annahmen für die Quelle für die Materialien (z.B. Platin aus der Mine versus Platin aus Recycling) oder die Emissionen der zur Herstellung benötigten elektrischen Energie oder die Lebensdauer von Batterie und Brennstoffzelle machen große Unterschiede aus. Eine weitere, signifikante Reduzierung des CO₂-Footprints bei der Batterieherstellung kann durch innovative Prozesstechnik erreicht werden. Gelingt es beispielsweise eine Batterieelektrode ohne die Verwendung von Lösungsmitteln zu produzieren, z.B. durch Schmelzextrusion, kann die Energie, die zur Entfernung des Lösungsmittels benötigt wird, eingespart werden.

Ein weiterer Unterschied ist die zeitliche Nachfrage nach Energie. Da chemische Energieträger über lange Zeit und in großen Mengen speicherbar sind, kann der Energiebedarf und die Wasserstoffherzeugung zeitlich entkoppelt werden, während der Ladestrom für Batteriefahrzeuge zum Zeitpunkt des Ladens auch erzeugt werden muss (oder mit weiteren Investitionen und Wirkungsgradverlusten ein Stromspeicher genutzt werden

	Verbrennungs-Fahrzeug	BEV	FCEV
Stand der Technik	1	2	3
Kosten	1	2	3
Wirkungsgrad	3	1	2
Kritische Materialien	Platin, PGM für Katalysatoren	Kobalt, Nickel, Kupfer	Platin, C-Faser
Reichweite	1	3	2
Lebensdauer	1	2	3
Emissionen über die Lebensdauer	3	2	1

(T 1) Batterie- und Brennstoffzellenfahrzeuge (BEV und FCEV) im Vergleich
Quelle: ZBT

muss). Damit sinkt der Wirkungsgradvorteil für die Batteriefahrzeuge weiter. Für die Mobilitätswende erscheint es daher günstig, auf einen Mix der Antriebsformen zu setzen.

Während für das Tanken von Wasserstoff hohe Leistungen wie beim Tanken von Kraftstoff abgegeben werden können, werden die Optionen für das Schnellladen von Batterien noch untersucht. Hohe elektrische Leistungen bedeuten einen hohen elektrotechnischen Aufwand und eine beschleunigte Alterung der Batterie.

Forschungsthemen Batterie

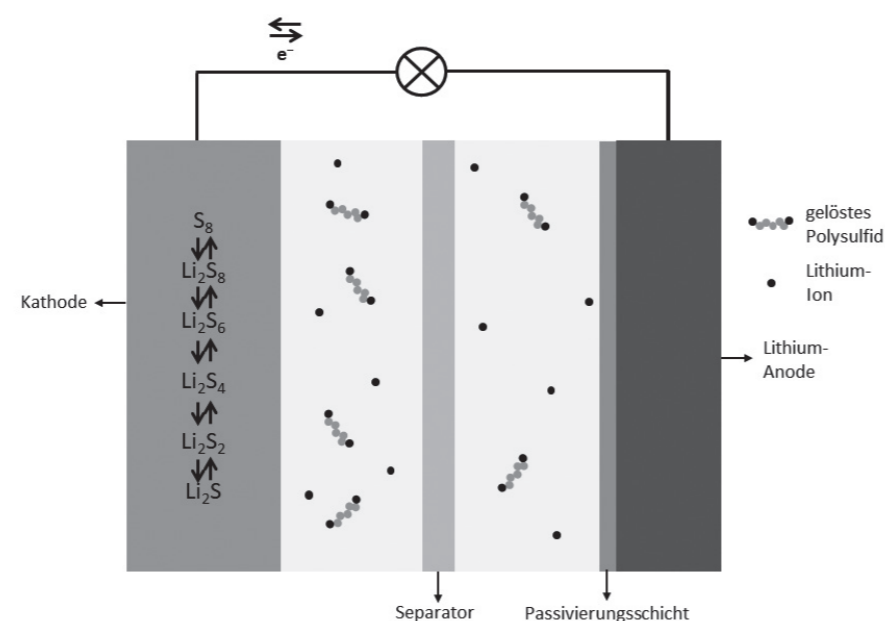
Lithium-Ionen-Batterien (LIB) gelten aktuell als die beste, wenn auch nicht optimale Batterietechnologie für die Elektromobilität, die den Markt wiederaufladbarer Hochenergiebatterien zumindest mittelfristig dominieren werden. Erreichbare Energie- und Leistungsdichten, Ladezeiten, Kosten, verwendete Materialien und deren Recycling sind einige Aspekte, die Wissenschaft und Industrie dazu veranlassen, neue und bessere Technologien für Batterien zu erforschen. Am Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) und am Lehrstuhl Energietechnik werden F&E-Themen zu LIB und zu verschiedenen alternativen Batterietechnologien bearbeitet.

Für die kommerziell verfügbare LIB werden weitere Verbesserungen von Energiedichte und Lebensdauer

angestrebt. Die Kapazität einer herkömmlichen Graphitanode kann beispielsweise durch die Beimengung von Silizium-Nanopartikeln verbessert werden (Kooperation mit dem IVG, Prof. Christof Schulz) und eine umweltverträgliche Herstellung der Elektroden kann mit wässrigen Slurries erfolgen. Ahier stimmt etwas nicht, besser vielleicht: Um die Energiedichte zu erhöhen wird an verschiedenen Übergangsmetalloxiden und der Interkalation von Li-Ionen in die Oxidstrukturen geforscht, um die Energiedichte zu erhöhen. Ferner ist man bestrebt, den Kobalt-Anteil zu reduzieren, um sowohl Kosten zu

reduzieren als auch die Umweltverträglichkeit zu erhöhen.

Eine mögliche Alternative zu LIB stellen Lithium-Schwefel-Batterien (LSB) dar. Als Kathode werden im Vergleich zu LIB statt Lithiummetalloxiden oder -phosphaten schwefelhaltige Materialien (Schwefel (S₈) oder Lithiumsulfid (Li₂S)) verwendet. Als Anode können je nach Zellkonfiguration Lithiummetall, Graphit oder Siliziumhaltige Anoden genutzt werden. Kathoden für LSB weisen eine hohe theoretische Kapazität (S₈: 1672 mAh g⁻¹, Li₂S: 1166 mAh g⁻¹) und eine im Vergleich zu LIB viermal höhere theoretische



(2) Generelle Funktionsweise einer Lithium-Schwefel-Batterie (LSB).
Quelle: ZBT

gravimetrische Energiedichte auf. Das macht sie sowohl für BEV als auch für andere, portable Anwendungen (z.B. Drohnen) interessant. Um die Stärken und Schwächen dieses Batterietyps besser verstehen zu können, wird nachfolgend die grundlegende Funktionsweise einer LSB am Beispiel des Entladevorgangs erklärt. In Abbildung (2) ist der Aufbau einer LSB dargestellt. Analog zu einer LIB besteht eine Lithium-Schwefel-Zelle grundlegend aus einer Kathode, einer Anode, und einem Separator. Der Separator dient der elektrischen Trennung der Elektroden und ist mit einem Li⁺-leitenden Elektrolyten getränkt, um den Ionentransport zu gewährleisten. Der Reaktionsmechanismus ähnelt dem der LIB insofern, dass Li⁺ bei der Zellreaktion ausgetauscht werden. Der Unterschied beider Zellchemien besteht darin, dass bei LSB die Li⁺ kathodenseitig nicht in eine oxidische oder phosphathaltige Matrix eingelagert werden, sondern S₈ beim Entladen über mehrere Zwischenprodukte zu Li₂S umgewandelt wird. Die formalen Reaktionsgleichungen der Entladereaktion sind im Folgenden dargestellt.

An der Anode wird Lithium zu Li₊ oxidiert:

$$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$$
 Die Li⁺ wandern nun zur Kathode und werden dort elektrochemisch mit S₈ zu Li₂S umgesetzt:

$$\text{S}_8 + 16 \text{Li}^+ + 16 \text{e}^- \rightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$$
 Diese Reaktionsgleichung ist eine starke Vereinfachung der ablaufenden Reaktionen. In der Realität entstehen hierbei mehrere Lithiumpolysulfide Li₂S_n (2 ≤ n ≤ 8) als Intermediate (siehe Abbildung 2), wobei die Li₂S_n (3 ≤ n ≤ 8) flüssig und im Elektrolyten löslich sind. Der geschwindigkeitslimitierende Schritt stellt die Umsetzung von Li₂S₂ zu Li₂S dar, wodurch die theoretische Kapazität oftmals nicht erreicht wird.

Eine weitere Herausforderung stellt der im Vergleich zu LIB geringere Kapazitätserhalt dar. Eine Ursache hierfür ist der so genannte Polysulfid-Shuttle-Mechanismus

[1]. Während der elektrochemischen Umwandlung werden an der Kathode flüssige, im Elektrolyten lösliche Polysulfide (Li₂S₃, Li₂S₄, Li₂S₆ und Li₂S₈) gebildet, die durch den Separator zur Anode wandern und einen Aktivmaterialverlust an der Kathode verursachen. Die Polysulfide werden an der Oberfläche der Anode reduziert und es entsteht eine Passivschicht aus Li₂S und Li₂S₂. Diese ist eine Diffusionsbarriere für Li⁺, die den Durchtrittswiderstand erhöht. Andererseits schützt die Passivierungsschicht die Anode vor weiteren Zersetzungsreaktionen. Infolge der Ausbildung der Passivschicht werden langkettige Polysulfide in kurzkettige Polysulfide umgewandelt, exemplarisch gezeigt in beiden folgenden Gleichungen:

$$\text{Li}_2\text{S}_4 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_3 + \text{Li}_2\text{S}$$

$$\text{Li}_2\text{S}_6 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4 + \text{Li}_2\text{S}_2$$
 Die an der Anode gebildeten, kurzkettigen Polysulfide diffundieren nun zurück zur Kathode, wo sie erneut oxidiert werden können. Diese zyklischen Reaktionen verursachen einen permanenten Aktivmaterialverlust und eine Reduzierung des Coulomb-Wirkungsgrades (Quotient aus Lade- und Entladekapazität).

Die andere Ursache für den im Vergleich zu LIB geringeren Kapazitätserhalt liegt in der Volumenänderung des Kathodenaktivmaterials von bis zu 80 Prozent während des Zellbetriebs [2]. Diese wird durch die unterschiedlichen Dichten von Li₂S und S₈ verursacht. Die damit verbundene mechanische Belastung kann zur Strukturzerstörung der Elektrode, zur elektrischen Isolation von Teilen der Elektrode und zur Ablösung der Beschichtung vom Stromabnehmer führen, resultierend in einer Kapazitätsabnahme bis hin zum Ausfall der Batteriezelle.

Außerdem ist die Hochstromfähigkeit von LSB geringer als bei LIB. Insbesondere beim Beschleunigen eines BEV kann das zum Nachteil werden. Die Ursache hierfür liegt in der weitaus geringeren elektrischen Leitfähigkeit von S₈ oder Li₂S im

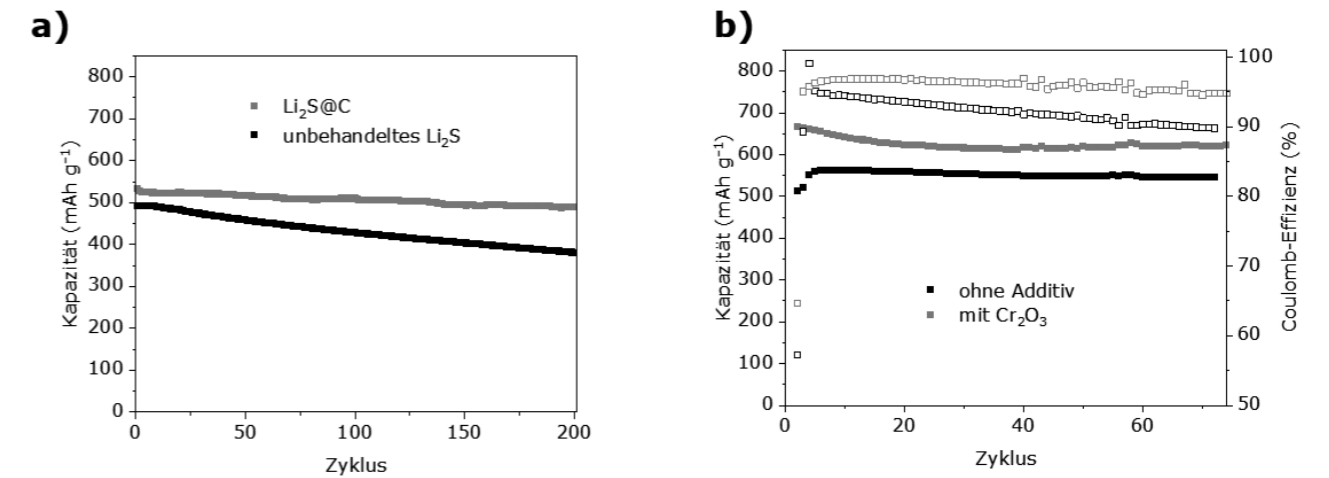
Vergleich zu Lithiummetalloxiden oder -phosphaten [3]. Um die Anforderungen für die Elektromobilität zu erfüllen, müssen bessere Konzepte für die LSB entwickelt werden.

Das ZBT beschäftigt sich seit 2017 zusammen mit unterschiedlichen Projektpartnern mit der Erarbeitung neuer Konzepte für LSB. Der Fokus der Arbeiten liegt hierbei auf der Entwicklung von innovativen Li₂S-Kathoden. Das bietet im Vergleich zu der Verwendung von S₈ den Vorteil, dass bereits Lithium in der Zelle vorhanden ist. Somit kann auf der Anode ein von Lithiummetall verschiedenes Aktivmaterial (z.B. Graphit, Kohlenstoff-Silizium-Komposite) eingesetzt werden. Lithium weist eine geringe Schmelztemperatur auf, neigt bei der Metallabscheidung zur Ausbildung sogenannter Dendriten, die durch den Separator zur Kathode wachsen und somit einen Kurzschluss verursachen können. Das kann im schlimmsten Fall zum thermischen Durchgehen bis hin zur Explosion der Zelle führen. Somit kann durch die Verwendung von Li₂S als Kathodenaktivmaterial in Kombination mit einer lithiummetallfreien Anode insgesamt das Gefahrenpotential deutlich reduziert werden.

Um nun die Herausforderungen der LSB zu bewältigen, wird am ZBT an der Weiterentwicklung der Kathode gearbeitet. Ein Forschungsansatz ist hier die Herstellung von Elektroden mit polymerummantelten Li₂S-Kohlenstoff-Kompositen. Die Polymerummantelung soll die Volumenausdehnung abfangen und so den Kapazitätserhalt erhöhen [4]. Zusätzlich dient der Kohlenstoff im Komposit-Material zur besseren elektrischen Anbindung des Li₂S. Auf diese Weise kann einerseits eine bessere Aktivmaterialausnutzung und somit höhere Kapazität erreicht werden und andererseits die Hochstromfähigkeit verbessert werden. Abbildung (3a) zeigt den Kapazitätserhalt eines polymerum-



Jürgen Roes (oben), Sebastian Hirt (unten). Foto: Daniel Schumann



(3) a) Vergleich des Kapazitätserhalts von unbehandeltem Li_2S und modifiziertem Li_2S , b) Kapazitätserhalt in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung, in beiden Experimenten wurde kommerziell verfügbares Li_2S eingesetzt
Quelle: Ergebnisse ZBT

mantelten Li_2S -Kohlenstoff-Komposits ($\text{Li}_2\text{S}@C$) im Vergleich zu einem kommerziell verfügbaren Li_2S . Die jeweiligen Zellen wurden mit einem Strom von 1 C geladen, wobei die C-Rate der Quotienten von Strom und Nennkapazität ist. Somit dauert das vollständige Laden beziehungsweise Entladen bei 1 C eine Stunde. Das modifizierte Aktivmaterial erreicht eine höhere Kapazität und weist darüber hinaus einen Kapazitätserhalt von 92 Prozent auf, während das unbehandelte Li_2S nur einen Kapazitätserhalt von 78 Prozent erreicht.

Um dem Polysulfid-Shuttle entgegenzuwirken, können der Kathode Übergangsmetalloxide (ÜMO) hinzugefügt werden. Es ist literaturbekannt, dass Polysulfide an der Oberfläche einiger ÜMO adsorbiert werden können [5]. Durch Einbringung von ÜMO in die Elektrode, können Ankerplätze geschaffen werden, an denen gebildete Polysulfide andocken können. Somit werden weniger Polysulfide aus der Elektrode ausgeschwemmt und der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus reduziert. Dadurch finden weniger Nebenreaktionen statt, sodass der Coulomb-Wirkungsgrad deutlich verbessert wird. Exemplarisch zeigt Abbildung (3b) den Einfluss von Chrom(III)-oxid auf den

Kapazitätserhalt sowie auf den Coulomb-Wirkungsgrad. Ein Anteil von zwei Prozent Chrom(III)-oxid in der Elektrode führt zu einem deutlich stabileren und höheren Coulomb-Wirkungsgrad. Zudem wird eine um 14 Prozent höhere Kapazität erreicht.

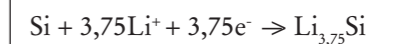
Auf Basis dieser Erkenntnisse soll in Zukunft eine Kombination beider Ansätze erfolgen, um die Zyklenfestigkeit und Kapazität noch weiter zu verbessern.

Währenddessen sich das ZBT auf die Verbesserung der Kathode spezialisiert hat, arbeitet der Lehrstuhl für Energietechnik an Konzepten für die Anode. An dieser Stelle ergänzen sich die Forschungsbereiche des ZBT und des Lehrstuhls Energietechnik. Am Lehrstuhl wird seit mehreren Jahren an Silizium-Graphit-Anoden geforscht. Silizium ist ein vielversprechendes Anodenmaterial, da es eine sehr hohe theoretische Kapazität von 3579 mAh g^{-1} aufweist.

Als konventionelles Anodenmaterial wird in heutigen Lithium-Ionen-Batterien Graphit eingesetzt. Allerdings sind die technologischen Grenzen dieses Materials fast vollständig ausgeschöpft worden. Daher müssen zur Leistungssteigerung auf der Anodenseite neue Materialien zum Einsatz kommen. Ein vielversprechendes Material ist Silizium,

das eine zehnfach höhere Kapazität gegenüber Graphit aufweist.

Wird anstelle von Schwefel Lithiumsulfid in einer LSB verwendet, kann wie eingangs erwähnt auf das metallische Lithium auf der Anodenseite verzichtet werden und stattdessen Silizium eingesetzt werden. Silizium bildet mit Lithium nach folgender Reaktionsgleichung elektrochemisch eine Legierung.



Es wird eine ähnliche Kapazität wie bei Lithium erreicht, wobei eine weitaus höhere Sicherheit im Vergleich zur Nutzung metallischen Lithiums gewährleistet werden kann.

Die Legierungsbildung ist mit einer Volumenausdehnung von bis zu 280 Prozent verbunden. Die Volumenexpansion und Volumenkontraktion führt zu einer mechanischen Belastung des Materials und führt zur Zerstörung des Leitfähigkeitsnetzwerkes und zur Delamination der Beschichtung vom Stromabnehmer, resultierend in einem signifikanten Kapazitätsverlust. Außerdem wird aufgrund des geringen Arbeitspotenzials des Siliziums der Elektrolyt reaktiv zersetzt. Allerdings bildet sich eine Passivschicht (Solid Electrolyte Interface,

SEI) auf den Siliziumpartikeln aus, die eine weitere Elektrolytzersetzung verhindert. Durch die permanente Volumenänderung des Siliziums während der Zyklisierung wird jedoch die SEI partiell zerstört. Das führt zu einem Kapazitätsverlust pro Zyklus. Um dem entgegenzuwirken, können die Siliziumpartikel in eine flexible, elektrisch leitfähige Kohlenstoffmatrix eingebettet werden.

Allerdings wird auch mit derartigen Si/C-Kompositmaterialien immer noch ein Kapazitätsabfall beobachtet, der mit einem irreversiblen Lithiumverlust, beispielsweise bedingt durch die SEI-Bildung, erklärt wird. Vor allem beim initialen Zyklus liegt die Effizienz der Silizium-Anoden bei lediglich ungefähr 75 Prozent, da während dieses Zyklus die komplette SEI um die Siliziumpartikel aufgebaut wird. Dieser Vorgang verbraucht schon einen erheblichen Teil des von der Kathode bereitgestellten Lithiums, das für die weiteren Zyklen nicht mehr zur Verfügung steht. Um diesen Lithiumverlust zu kompensieren, wurde vom Lehrstuhl Energietechnik stabilisiertes Lithiumpulver (SLMP) als zusätzliche Lithiumquelle in die Anode implementiert. Das SLMP besteht aus Lithiummetallpartikeln, die mit Li_2CO_3 ummantelt sind.

Der Einsatz von SLMP ist mit einem weiteren Prozessschritt verbunden, an den gewisse Anforderungen gestellt werden. Können herkömmliche Si/C-Komposit Anoden unter normalen Umgebungsbedingungen hergestellt werden, muss der Prozessschritt der SLMP-Applizierung unter Reinraumbedingungen erfolgen. Die einfachste Methode der Vorlithierung mit SLMP besteht darin, dieses auf die fertigen Elektroden im Nachhinein aufzubringen. Dazu wird ein Lösungsmittel verwendet, in dem die SLMP Partikel zunächst dispergiert werden und im Anschluss auf die Silizium Anoden aufgetragen werden. Nach der Trocknung muss das SLMP noch aktiviert werden, das heißt die

Li_2CO_3 Ummantelung muss aufgebrochen werden, damit das Lithium auch während der Zyklisierung verwendet werden kann. Durch die auf diese Weise vorlithierten Silizium Anoden können die Lithiumverluste während der Zyklisierung über mindestens 200 Zyklen kompensiert werden und somit die Lebensdauer erhöht werden.

Aufgrund der bisher am LET erzielten Ergebnisse bezüglich des Einsatzes von SLMP bei Silizium-Anoden wird dieser Ansatz weiterverfolgt. Eine Herausforderung stellt vor allem noch die Applizierung des SLMP auf die Elektrodenoberfläche dar, besonders im Hinblick auf ein mögliches Hochskalieren auf größere Elektrodenoberflächen. Ein zweiter Batterietyp mit hohem Potential, aber auch noch signifikanten wissenschaftlich technischen Herausforderungen ist die Zink-Luft-Batterie. Zink als gut verfügbares und ungiftiges Metall wird seit langem in Primärbatterien verwendet. Der Fokus liegt hier auf pumpbaren Zink-Slurry-Elektroden, da ein Tanken dieses Slurries

denkbar wäre. Das entladene Slurry mit hohem Zinkoxidanteil könnte extern regeneriert werden. Einer theoretisch hohen Energiedichte von $760 \text{ mWh/g}_{\text{ZnO}}$ (Zn-Slurry mit 70 Gew.-% Zn) steht eine begrenzte Entladetiefe und bislang eine geringe Anzahl an Lade- und Entladezyklen gegenüber [6]. Die Gründe für diese Limitierungen wissenschaftlich herauszuarbeiten und immer weiter zu verbessern, ist Gegenstand von laufenden Forschungsprojekten.

Forschungsthemen Brennstoffzelle

Die Forschungsthemen im Bereich der Brennstoffzellenantriebe sind deutlich umfangreicher, da am ZBT mehrere Arbeitsgruppen an der Weiterentwicklung von Komponenten, Zellen, Brennstoffzellenstapel und Systemen arbeiten.

Die Kernkomponente der Brennstoffzelle ist die sogenannte MEE (Membran-Elektrode-Einheit), bestehend aus der ionenleitenden Membran, die auf beiden Seiten mit einem Katalysator beschichtet ist. Dieser Katalysator besteht aus Platin-Nanopartikeln auf einem

Kohlenstoffträgermaterial. Platin ist zwar eines der chemisch stabilsten Materialien, aber insbesondere bei Stopp- und Startprozessen des Brennstoffzellensystems können Wasserstoff-Luft-Fronten durch die Zelle geleitet werden. Wenn dies bei hoher Temperatur (80°C) geschieht, altert der Katalysator signifikant. Aber auch das Trägermaterial kann durch langsame Oxidation im Luftstrom bei Betriebstemperatur oxidieren, so dass die Langzeitstabilität von Katalysatorsystemen nach wie vor der Verbesserung bedarf. Zudem soll die Platinmenge aus Kostengründen auf $0,15 \text{ mg cm}^{-2}$ Elektrodenoberfläche begrenzt werden, so dass in einem 80 kW Antrieb noch 12 g Platin benötigt werden würde. Dies entspricht in etwa dem Edelmetallgehalt eines Diesellabgaskatalysators.

Die zweite Wiederholkomponente ist der Zellrahmen einer Brennstoffzelle mit integrierten Gas- und Kühlkanälen. Hier kommen graphitgefüllte, hochleitfähige Compounds mit spritzgießbaren Kunststoffen als Binder (z.B. Polypropylen) oder aber korrosionsfest beschichtete Metallfolien in Frage. Geringes Gewicht und geringes Bauvolumen sind gefordert. Während die Compoundentwicklung und der Spritzgießprozess von A bis Z am ZBT umgesetzt werden kann, werden metallische Bipolarplatten und deren Beschichtung mit Partnern entwickelt und am ZBT auf Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit getestet. Die Ausgestaltung der Gaskanalstruktur wird modelliert und an die Eigenschaften der Membran-Elektroden Einheit angepasst. Eine zuverlässige flächige Versorgung der Elektroden mit Wasserstoff auf der einen und Luftsauerstoff auf der anderen Seite sowie ein korrektes Wassermanagement (kein Austrocknen der Membran, keine Ansammlung von Tropfen in den Gaskanälen) ist in jedem Betriebspunkt zu gewährleisten – eine anspruchsvolle Aufgabe auch für die Simulation.

Neben den technischen Anforderungen kommt den Produktionstechnologien für die Wiederholkomponenten MEE und Bipolarplatte eine entscheidende Bedeutung zu. Um Brennstoffzellen in automobiler Großserie zu produzieren, werden Taktzeiten von $0,1$ Sekunden angestrebt. Hierzu müssen neue Produktionsverfahren erforscht und die aktuellen Komponentendesigns weiterentwickelt werden.

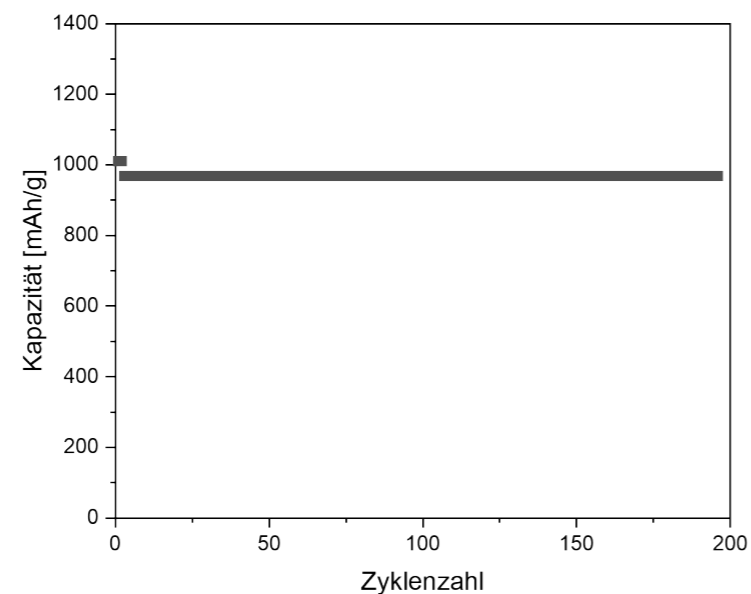
Da der Brennstoffzellenantrieb mit Umgebungsluft versorgt wird, sind Schadstoffe in der Luft ein Problem für den Kathodenkatalysator. Luftmessungen des Forschungszentrums Jülich ergaben hohe Schadstoffkonzentrationen in vielbefahrenen Tunnels. Neben SO_2 , das durch einen Filter entfernt werden kann und muss, finden sich Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak (NH_3). Der Test potentiell geeigneter Filter und die Auswirkungen der Schadstoffe auf die Leistung der Brennstoffzelle, Strategien zur Regeneration und Betriebsstrategien für das FCEV wurden in Kooperation mit der Automobilindustrie entwickelt. Da mit einer sinkenden Anzahl an Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren zu rechnen ist, wird sich die Situation der Luftverschmutzung in den Ballungsräumen langfristig positiv entwickeln.

Forschungsthemen Wasserstoff/Kraftstoffe

Eine interessante Fragestellung ist die Tanktechnologie für FCEV. Die Kompression für den Transport und die Tankstelle und schließlich das Befüllen des Fahrzeugtanks sollen mit dem kleinstmöglichen Energieaufwand auskommen. Um hier technisches Know-how zu erlangen, wurde am ZBT ein Testfeld aufgebaut mit Hochdrucktanks bis 800 bar sowie einer Test-Befüllanlage. Je schneller der Fahrzeugtank befüllt werden soll, desto höher ist der Wärmestrom und desto mehr muss demzufolge der Wasserstoff vor dem Fahrzeugtank gekühlt werden. Zu

diesen Aspekten sind umfangreiche Forschungsarbeiten in Planung. So werden aktuell vom ZBT und vom Lehrstuhl Energietechnik in einem gemeinsamen Forschungsprojekt mit experimentellen Untersuchungen an Tankstellenkomponenten und umfangreichen Simulationsrechnungen energieoptimale Tankstellendesigns in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz beziehungsweise der Frequentierung der Tankstelle identifiziert. Wegen der hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasserstoff ist die erforderliche Kompressionsarbeit auf die hohen Fahrzeugtankdrücke erheblich, deshalb ist die Ausführung der Kompressoren sowie die Wahl von Anzahl, Drücken und Kapazitäten der Speicherbehälter, also die Auslegung der Tankstelle, von großer Bedeutung für die Energieeffizienz der Wasserstoffbetankung.

In einer Kooperation zwischen ZBT und Lehrstuhl Energietechnik wurde eine neue Option untersucht: Ammoniak als wasserstoffhaltige Verbindung ($17,8 \text{ Gew.-% H}_2$), die in einem Crack-Prozess in ein Gasgemisch bestehend aus 75 Prozent Wasserstoff, 25 Prozent Stickstoff und Spuren von Restammoniak gespalten werden kann. Ammoniak offeriert dabei eine Reihe von Vorteilen: Die volumetrische Energiedichte ist mit $3,30 \text{ kWh l}^{-1}$ deutlich höher als die von kryogenem, verflüssigtem Wasserstoff ($2,37 \text{ kWh l}^{-1}$, -253°C) oder Druckwasserstoff ($1,74 \text{ kWh l}^{-1}$, 1000 bar). Das führt dazu, dass Ammoniak tanks entsprechend kleiner gebaut werden können als Wasserstofftanks beziehungsweise der Energiegehalt bei gleichem Tankvolumen deutlich größer ist. Ammoniak verfügt über eine ähnliche Dampfdruckkurve wie Liquefied Petroleum Gas (LPG) oder Propan und liegt damit bei 20°C bereits bei $8,6 \text{ bar}$ flüssig vor. Hierdurch können durch den geringen Druck und die nicht unbedingt notwendige Kühlung vergleichsweise kleine Ammoniak tanks verwendet werden. Das Treibhaus-



(4) Zyklisierung einer mit SLMP vorlithierten Silizium Anode in einer Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegen- und Referenzelektrode. Die C-Rate beträgt C/2 (Laden/Entladen). Elektrodenzusammensetzung: 75 Gew.-% Si/C (25 Gew.-% Si; XG Science), 16 Gew.-% Polyacrylsäure (Alfa Aesar), 4 Gew.-% Laponite (BYK); Aktivmassenbeladung: $0,6 \text{ mg/cm}^2$; SLMP-Beladung: $0,28 \text{ mg}$; Elektrolytzusammensetzung: 1 M LiTFSI , $0,2 \text{ M LiNO}_3$ in einer 1:1 Mischung aus DOL und DME
Quelle: Ergebnisse des Lehrstuhls Energietechnik

gas- (GWP) sowie das Ozonabbau-potential (ODP) sind null. Ammoniak kann ähnlich wie Wasserstoff „grün“ produziert werden. Hierfür sind neben der Wasserelektrolyse eine Luftzerlegungsanlage und ein Haber-Bosch-Reaktor nötig. Der im Vergleich zur elektrolytischen Wasserstoffherstellung erforderliche energetische Mehrbedarf durch Luftzerlegung und Haber-Bosch-Reaktor wird in etwa dadurch kompensiert, dass das Ammoniak bereits flüssig vorliegt, wohingegen der Wasserstoff anschließend noch komprimiert oder sogar verflüssigt werden muss. Kritisch wird bei der geplanten Verwendung von Ammoniak als Energieträger hin und wieder die Giftigkeit gesehen. Der Umgang mit Ammoniak ist aber Stand der Technik, da Ammoniak bereits seit Jahrzehnten zu den am meisten produzierten (180 Mio. t pro Jahr) und transportierten Chemikalien der Welt gehört. Der Transport kann mit See- und Binnenschiffen, Pipelines, Lkw und Zügen erfolgen.

Bei längeren Transportdistanzen kann Ammoniak Effizienzvorteile gegenüber der Verwendung von Wasserstoff bieten. Daher stellt Ammoniak eine interessante Option auch als Kraftstoff dar. Ammoniak wird nicht Wasserstoff ersetzen, sondern kann vielmehr als eine Unterstützung für eine Wasserstoffwirtschaft in bestimmten Bereichen betrachtet werden. Welche Einsatzgebiete (z.B. Schifffahrt) zukünftig entstehen, ist derzeit Thema internationaler Diskussionen.

Summary

Both battery electric vehicles (BEV) and fuel cell electric vehicles (FCEV) contribute to zero-emission driving. Both technologies have distinct advantages, meaning that they are used with different applications. Highly efficient BEV have already been introduced into the market in significant numbers, while fuel cell

drives are mainly produced in Asian countries. For heavy duty applications, fuel cells and hydrogen – or even more energy dense hydrogen carriers like ammonia – are considered as options. Research and development into improving Li-ion batteries is of utmost importance, but the development of second-generation batteries like Li-sulfur or zinc-based systems is also carried out. The results of these long-term programmes will show the potential of these technologies for possible applications, electric traction or stationary energy storage. Fuel cells have not yet achieved a comparable state of development. Series production has been realised, but mass production and broad market introduction will take some more years of development. High performance membrane-electrode assemblies are the core of fuel cells, but research and development are also required for production technologies, lifetime and cost reduction. Both BEV and FCEV technologies require their own refuelling infrastructure. Electric charging either takes time or needs high power, for example 50 kW or higher to charge a passenger car within one to two hours. Hydrogen is stored under a pressure of 700 bars in pressure vessels in order to achieve a high energy density and a high driving range. Refuelling technology is thus consuming energy depending on the refuelling time and the refuelling station design. Applied research for technological improvement is therefore important. Both infrastructures are also massively subsidized to make electric driving attractive for consumers. For ocean shipping or aviation, hydrogen might not have the sufficient energy density, not even in liquefied form. In this case, ammonia might be an option as a hydrogen-carrying material. The release of hydrogen by cracking, the development of compact ammonia crackers and innovative routes for ammonia synthesis are interesting research fields.

Anmerkungen/Literatur

- 1) Derek Moy et al 2015 J. Electrochem. Soc. 162 A1.
- 2) Zhi Wie Seh et al. (2013), Nature Communications volume 4, Article number: 1331
- 3) Lin Chen, Leon L. Shae (2014), Journal of Power Sources Volume 267 770–783.
- 4) Weiyang Li et al. PNAS April 30, 2013 110 (18) 7148–7153.
- 5) David Sichen Wu et al. Energy Storage Materials, Volume 13, July 2018, 241–246.
- 6) F. Mahlendorf, C. Müller, D. Fuchs, A. Heinzl, Secondary zinc air batteries – mechanically rechargeable in Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications; Metal-Air Batteries: Present and Perspectives, Editors: H. Arai, J. Garche, L. Colmenares, Elsevier, 2021, 99–123.
- 7) Thommessen, C.; Otto, M.; Nigbur, F.; Roes, J.; Heinzl, A.: Techno-economic system analysis of an off-shore energy hub with an outlook on electrofuel applications, Smart Energy, 3, 1–12, 2021.
- 8) Nigbur, F.; Heinzl, A.; Roes, J.; Steffen, M.; Kvasnicka, A.: Ammonia cracking for hydrogen production for fuel cells, Tagungsband, 5th mobilEM Colloquium, RWTH Aachen, 56–62, 2018.

Die Autor*innen

Angelika Heinzl studierte Chemie an den Universitäten Münster und Kiel. 1986 promovierte sie an der Universität Oldenburg bei Prof. Carl-Heinz Hamann mit einer physikalisch-chemischen Arbeit zum Thema der Elektrooxidation von Alkoholen, speziell der Detektion radikalischer Intermediate. Anschließend arbeitete Angelika Heinzl am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg, ab 1997 als Abteilungsleiterin der Abteilung Energietechnik mit dem Schwerpunkt Forschung und Entwicklung Wasserstofftechnologie, Brennstoffzellen- und Batterieentwicklung. Seit 2001 ist sie Inhaberin des Lehrstuhls für Energietechnik der Universität Duisburg-Essen. Dort gründete sie 2001 das Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) und ist seitdem wissenschaftliche Leiterin des Instituts. Mit etwa 100 Mitarbeiter*innen verfolgt das ZBT das Ziel, die Markteinführung neuer Energiewandler durch Forschung und Entwicklung zu flankieren. Schwerpunktthemen des ZBT sind die Wasserstofftechnik, die Brennstoffzelle, die Li-Ionen-Batterien und die Elektrolyse von Wasser. Frau Heinzl ist seit März 2021 im wohlverdienten Ruhestand.

Jürgen Roes studierte von 1989 bis 1993 Maschinenbau an der Universität Duisburg. Er war wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Energietechnik an der Universität Duisburg und von 1993 bis 1995 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik im Forschungszentrum Jülich. 1994 promovierte Roes an der Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen mit dem Thema „Experimentelle Untersuchungen zur Graphitkorrosion

und Aerosolentstehung beim Luftenbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors“. Seit 1995 ist er an der Universität Duisburg, später Duisburg-Essen und seit 2001 Akademischer Oberrat am Lehrstuhl für Energietechnik. Zusätzlich ist er als Projekt Ingenieur am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) beratend tätig.

Falko Mahlendorf studierte Chemie an den Universitäten Braunschweig und Freiburg und promovierte 1995 an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg bei Prof. Jürgen Heinze zum Thema der elektrodenkinetischen Untersuchungen an Reversiblen Membran Brennstoffzellen. Seit 1989 hat er Berufserfahrung auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologie und Brennstoffzellen-Entwicklung beim Fraunhofer-Institut Solare Energiesysteme in Freiburg und bei der Motoren- und Turbinen-Union in München gesammelt. Seit 1996 ist er an der Universität Duisburg im Fachgebiet Energietechnik zuerst als wissenschaftlicher Assistent und dann als Akademischer Oberrat tätig und leitet eine Reihe von Forschungsprojekten im Bereich der Brennstoffzellen- und Batterieentwicklung.

Sebastian Wennig studierte von 2002 bis 2008 Chemie an der Technischen Universität „Bergakademie“ Freiberg und an der Universität Ulm. Von 2008 bis 2018 war Sebastian Wennig als wissenschaftlicher Mitarbeiter am ZBT

angestellt. Seit 2018 ist er Gruppenleiter für Batterien in der Abteilung „Elektrolyse und Batterien“ am ZBT. 2015 schloss Sebastian Wennig berufsbegleitend seine Promotion an der Universität Duisburg-Essen ab. Der Titel der Dissertation lautet: „Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien in Abhängigkeit des Stromabnehmers, des Binders und der Verdichtung sowie die Bewertung einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt“.

Jörg Karstedt ist Leiter der Abteilung Brennstoffzellen und Stapel am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT GmbH) und koordiniert seit 2012 die Entwicklung von mobilen Brennstoffzellensystemen am ZBT. Er hat Maschinenbau mit der Vertiefungsrichtung Energietechnik an der RWTH Aachen und der UC Davis in Kalifornien studiert und hat am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der RWTH Aachen promoviert. Vor seiner Tätigkeit bei der ZBT GmbH war er Teamleiter Elektrik und Elektronik bei der FEV GmbH, einem international tätigen Entwicklungsdienstleister für Antriebsstrangtechnologien.

Florian Nigbur hat an der Universität Duisburg-Essen Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Energie- und Verfahrenstechnik studiert. Er ist seit 2014 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Energietechnik, an dem er mehrere Jahre in der Lehre für die Ver-

anstaltungen Energietechnik und moderne Energiesysteme tätig war. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf erneuerbaren Energieträgern wie Ammoniak und Wasserstoff sowie auf den entsprechenden Technologien. Derzeit arbeitet er im Projekt „NH₃toH₂“ gemeinsam mit dem ZBT an der Weiterentwicklung eines innovativen Ammoniakcrackers zur effizienten Erzeugung von Wasserstoff aus Ammoniak. Nigbur ist Kollegiat im DFG-Graduiertenkolleg „Integrierte Energieservicemodule für straßengebundene Elektromobilität“, und er ist Mitgründer und Geschäftsführer der Lagom.Energy GmbH, die seit 2019 Beratungsdienstleistungen im Bereich erneuerbarer Energieträger, Energiesystemanalysen sowie Erzeugungsanlagen- und Wärmenetzsimulationen anbietet.

Sebastian Hirt studierte von 2011 bis 2017 Chemie an der Universität zu Köln. Seit 2017 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Batterien & Elektrolyse am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT). Parallel dazu promoviert er am Lehrstuhl für Energietechnik der Universität Duisburg-Essen.

Thomas Meyer studierte von 2010 bis 2017 Werkstoffingenieurwesen an der RWTH Aachen. Seit 2017 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Lehrstuhl für Energietechnik der Universität Duisburg-Essen.



Florian Nigbur. Foto: Daniel Schumann

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online



Offen im Denken



Dieser Text wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.17185/duepublico/78097

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230331-140800-6

Erschienen in: UNIKATE 59 (2023), S. 86-97

Alle Rechte vorbehalten.