

Technische Universität Graz

Institut für Chemische Technologie von Materialien



Untersuchungen an Zink / Luft Akkumulatoren

Masterarbeit

von

Tschische Julia, BSc

Vorgelegt zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplomingenieurin
der Studienrichtung Technische Chemie

Graz, im November 2012

Betreuerin der Masterarbeit: Ass. Prof. Dipl. - Ing. Dr. Waltraud Taucher - Mautner

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen / Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Vorwort und Danksagung

Diese Masterarbeit ist im Rahmen des Projektes „Neue Materialien für die aufladbare Zink - Luft - Batterie“ (A3plus, Projektnummer: 824196), gefördert vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) und der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), entstanden. Sie ist ein Teil des Gesamtprojekts zwischen dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (TU Graz), dem Institut für Chemische Technologie von Materialien und der Firma Panergy Biofuels GmbH (Neukirchen).

Ich möchte mich bei Frau Waltraud Taucher - Mautner bedanken, die mich stets gefordert und gefördert hat. Sie haben mir Raum gegeben, mich zu entwickeln und zu lernen. Danke für die schöne Zeit und für all das, was sie mir beigebracht haben.

Ich bedanke mich auch sehr bei Herrn Christian Zelger und Frau Luciana Vieira dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für meine Anliegen hatten und mich tatkräftig unterstützten. Beim Team der Varta Micro Innovation möchte ich mich für die gute Betreuung und Schulung am Rasterelektronenmikroskop bedanken. Ich möchte mich auch bei Frau Josefine Hobisch, Herrn Klaus Reichmann, Herrn Michael Naderer, Herrn Helmar Wiltsche und Herrn Frank Wiesbrock für ihre Hilfe bedanken! Ein Dank gilt auch Herrn Johann Schlegl, der mir immer mit einer großen Freundlichkeit begegnet ist und sehr oft das Unmögliche ermöglicht hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinem Freund Manfred. Ihr habt mich mein ganzes Studium begleitet und mir immer Kraft gegeben.

Zusammenfassung

Zink / Luft Akkumulatoren stellen eine vielversprechende alternative Energiequelle der Zukunft dar. Die Verfügbarkeit der Rohstoffe, die hohe theoretische Energiedichte, sowie die Sicherheit und die ökologische Unbedenklichkeit zählen zu den Vorteilen dieser Systeme. Bezüglich der Leistung der Zinkanode und der Sauerstoffkathode bedarf es noch an Forschung und Entwicklung.

Das Ziel dieser Masterarbeit ist die Optimierung von Zinkoxidkompositelektroden, welche in Zink / Luft Akkumulatoren eingesetzt werden. Wahlweise werden den Mischungen auch Kohlenstoff - Nanofasern zugegeben, welche die Leitfähigkeit der Elektrode verbessern und die Morphologieänderungen der Zinkelektrode verringern sollen. Es werden verschiedene Kohlenstoff - Nanofasern getestet. Die Komponenten der Zinkelektrode werden dispergiert, getrocknet und die pastöse Masse auf einen Kupfer - Stromableiter verpresst. Anschließend werden die Elektroden in einen Separator eingeschweißt. Es werden zwei verschiedene Separatoren eingesetzt: Celgard 3401 und Celgard 3407. Die fertigen Anoden werden in Testzellen eingesetzt und galvanostatischen Lade- und Entladeversuchen unterzogen. Die Veränderungen der Anodenoberflächen im Verlauf der Zyklisierung werden mit Hilfe der Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zusätzlich werden die Mischungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie elektrochemisch analysiert. Für diese Experimente werden kleinere Elektroden hergestellt. Die Eigenschaften der Separatoren werden zusätzlich mit Hilfe einer eigens dafür konstruierten Separator - Testzelle überprüft.

Die Leitfähigkeit und Stabilität der Zinkelektroden kann durch den Einsatz von Kohlenstoff - Nanofasern verbessert werden.

Abstract

Secondary zinc / air cells are a very promising power source of the future. Beside a lot of advantages, like availability of resources, high theoretical energy density and safety, there have to be improvements considering the performance of the zinc anode and the oxygen cathode.

The aim of this work is the improvement of zinc oxide composite electrodes, which are a component of secondary zinc air cells. In this regard, various carbon nanofibers are tested to improve conductivity and mechanical stability of the zinc electrode. Therefore, the components were dispersed, dried and pressed onto a copper grid. Then the electrodes were wrapped with the separator and heat - sealed. Two different separator materials, Celgard 3401 and Celgard 3407, were used. Finally, they are characterized in test cells through galvanostatic charge and discharge experiments. Changes of the morphology of the zinc surface were examined with light microscopy and scanning electron microscopy. Smaller electrodes were also prepared for investigations with cyclic voltammetry. In addition, a separator test cell is constructed in order to check the properties of the separators.

It was shown that carbon nanofibers improve conductivity and mechanical stability of the zinc electrode.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil.....	2
2.1 Zink / Luft Systeme	2
2.1.1 Geschichte	2
2.1.2 Zink / Luft Systeme.....	3
2.1.3 Vor- und Nachteile von Zink / Luft Akkumulatoren	7
2.1.4 Anoden- und Kathodenmaterialien	8
2.2 Methoden zur Charakterisierung von Zinkelektroden und den Komponenten.....	10
2.2.1 Galvanostatisches Laden und Entladen.....	10
2.2.1.1 Zyklisierung und Formierung.....	11
2.2.1.2 Belastungstest	12
2.2.2 Cyclovoltammetrie	14
2.2.2.1 Prinzip.....	14
2.2.2.2 Messaufbau	15
2.2.2.3 Vorgänge an der Arbeitselektrode.....	17
2.2.2.4 Faraday´sche und kapazitive Ströme	17
2.2.2.5 Reaktionsmechanismen.....	18
2.2.3 Mikroskopie	23
2.2.3.1 Lichtmikroskopie	23
2.2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	26
2.2.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv - gekoppeltem Plasma.....	29
2.2.5 Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie.....	31
2.2.6 Partikelgrößenbestimmung.....	33
3. Experimentelles.....	35
3.1 Testzelle	35
3.1.1 Anodenpräparation	35
3.1.2 Kathodenmaterial	37
3.1.3 Separatoren.....	37
3.1.3.1 Verschweißen der Separatoren.....	37
3.1.3.2 Separator - Testzelle	39
3.1.4 Dichtungen und Bauweise	40
3.2 Cyclovoltammetrie	42
3.2.1 Arbeitselektrode	42
3.2.2 Aufbau der Messapparatur	44

3.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	45
4. Ergebnisse und Diskussion	46
4.1 Zyklisierung.....	46
4.1.1 Zusatz von Kohlenstoff - Nanofasern.....	46
4.1.1.1 Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern.....	47
4.1.1.2 HHT - Kohlenstoff - Nanofasern	48
4.1.1.3 Standardmischung und Faserzusatz	50
4.1.1.4 Belastungstest bei Mischungen mit CNF.....	51
4.1.2 Veränderung des Zyklisierungsprogramms.....	52
4.1.2.1 Dauer- und Kurzzeitbetrieb	52
4.1.2.2 Verringerung des Ladestroms	54
4.1.2.3 Belastbarkeit der Standardmischung.....	55
4.1.3 Veränderung der Partikelgröße und der Zellkonstruktion.....	58
4.1.3.1 Materialvorbehandlung.....	58
4.1.3.2 Bauvarianten.....	60
4.1.4 Post - Mortem Analysen	62
4.1.4.1 Standardmischung	62
4.1.4.2 Zusatz von Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern	65
4.1.4.3 Zusatz von HHT - Kohlenstoff - Nanofasern.....	66
4.1.5 Separatoren.....	68
4.1.5.1 Separator - Testzelle.....	68
4.1.5.2 Verschweißen von Celgard 3407	69
4.1.5.3 Lichtmikroskopie	72
4.1.6 Schlussfolgerungen	75
4.2 Cyclovoltammetrie	76
4.2.1 Cyclovoltammogramm einer Zinkoxidkompositelektrode	76
4.2.2 Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit.....	79
4.2.3 Variation der Schichtdicke	81
4.2.4 Variation der Zusammensetzung.....	83
4.2.4.1 HHT - Kohlenstoff - Nanofasern	83
4.2.4.2 Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern.....	85
4.2.4.3 Standardmischung und Faserzusatz	87
4.2.4.4 Verhalten der Elektrode in höheren Zyklisierungsstadien.....	89
4.2.4.5 Standardmischung und Zusatz an PbO.....	92
4.2.4.6 Variation des Elektrolyten	94
4.2.5 Schlussfolgerungen	96

4.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	97
4.3.1 Komponenten der Zinkelektrode.....	97
4.3.2 Sauerstoffelektrode	98
4.3.3 Presslinge	99
4.3.4 Untersuchung der Zyklisierungsstadien	103
4.3.4.1 Formierung	103
4.3.4.2 Zyklisierung.....	105
4.3.5 Schlussfolgerungen	109
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	110
6. Anhang.....	112
6.1 Literaturverzeichnis.....	112
6.2 Geräteverzeichnis	115
6.3 Chemikalien- und Materialverzeichnis.....	117
6.4 Rohdaten	118
6.4.1 Zyklisierung	118
6.4.2 Cyclovoltammetrie	124
6.4.3 Rasterelektronenmikroskopie	135

1. Einleitung

Der Ruf nach Energien aus erneuerbaren Ressourcen wird immer lauter. Es wird sehr oft über Feinstaub, Treibhausgasemissionen und Verknappung der fossilen Rohstoffe diskutiert. Diese Schlagwörter prägen unseren Alltag. Die Welt ist im Wandel, und trotz neuer Technologien haben sich nur wenige bisher durchgesetzt. Ein großes Problem stellt beispielsweise der Automobilbereich dar. Hier kämpft man mit Emissionen und hohen Spritpreisen. Durch die Entwicklung und Kommerzialisierung von Hybridautos hat bereits ein Umdenken stattgefunden. Der Umstieg auf sogenannte Electric Vehicles (EV), also Autos die ausschließlich mit elektrischer Energie versorgt werden, ist anzustreben. Bereits in den 1830ern erscheinen die ersten leicht gewichtigen EV´s in den USA und den Niederlanden. Gaston Planté stellt im Jahre 1859 den ersten Blei Akku vor, welcher heute noch als Starterbatterie in Verbrennungsmotoren eingesetzt wird. In der Zeit zwischen 1880 und 1900 spricht man auch vom goldenen Zeitalter der EV - Entwicklung. In dieser Periode wird die EV - und Hybrid - Forschung weit vorangetrieben [1]. Im Jahre 1999 veröffentlicht das Unternehmen Electric Fuel Ltd. EFL ein elektrisches Batterie - Batterie Hybrid Antriebssystem für sogenannte Transit Buse. In diesem System ist eine Zink / Luft Batterie, welche über eine hohe Energiedichte verfügt, mit einer Hilfsbatterie hoher Leistung, zum Beispiel eine Nickel / Cadmium Batterie, gekoppelt. Dem Ziel der Kommerzialisierung der Zink / Luft Batterie, für den Einsatz in EV´s und anderen elektronischen Anwendungen, ist man dadurch etwas näher gekommen [2].

Das Zink / Luft System ist ein vielversprechendes Forschungsgebiet. Es punktet in Energiedichte, Verfügbarkeit der Ressourcen, Sicherheit und dem Preis. Um den Einsatz in Zukunft möglich zu machen, müssen auf diesem Gebiet noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden. Ein Ziel ist beispielsweise die Verbesserung der mechanischen Stabilität der Zinkelektrode Durch eine Verfestigung des Elektrolyten zu einem Gel und eine Stabilisierung der Morphologie der Zinkelektrode während des Lade- und Entladeschrittes, könnte der technische Einsatz realisiert werden [3, 4].

2. Theoretischer Teil

2.1 Zink / Luft Systeme

2.1.1 Geschichte

Die Zink / Luft Batterie zählt zu den Metall / Luft Systemen und ist durch ihr geringes Gewicht und dem niedrigen Kostenfaktor attraktiv für technische Anwendungen [5, 6]. Im Jahre 1868 entwickelt Leclanché die primäre Zink / Kohle Batterie [7]. Im Jahre 1878 wird die Mangandioxidelektrode durch eine poröse Kohlenstoff / Lufterlektrode ersetzt. Durch technologische Limitierungen ist jedoch die Kommerzialisierung bis 1930 nicht möglich. 1932 konstruieren Heise und Schumacher eine alkalische Zink / Luft Batterie, welche eine poröse Kohlenstoff / Luft Kathode besitzt, die mit Wachs imprägniert ist, um eine Überflutung des Zelleninneren zu verhindern. Zellen mit diesem Aufbau werden auch großtechnisch produziert und sind für ihre hohen Energiedichten bekannt. Sie werden in Eisenbahn - signalanlagen und Navigationshilfssystemen eingesetzt [8]. Die kommerzielle Herstellung der dünnen Sauerstoffkathode wird in den frühen 70 iger Jahren entwickelt [9 - 11]. Im Jahre 1997 bringt die Firma ChemTEK die sogenannte ZOXY - Batterie (Zinc / Oxygen) heraus. Die Zelle ist mit einem alkalischen Elektrolyten (KOH) gefüllt und um 80 % leichter als ein Blei - Akku. Gleichzeitig forscht Zenith Data Systems und AER Energy Resources an Zink / Luft Akkumulatoren für den Betrieb in Laptops. Im Jahre 2004 wird die ReVolt Technology AS gegründet, die sich in erster Linie mit der Wiederaufladbarkeit der Zink / Luft Batterie beschäftigt. Im gleichen Jahr präsentiert QuantumSphere Inc. ein neues Kathodenmaterial mit einer gesteigerten Effizienz von 320 % [12, 13].

Tabelle 1 liefert eine Übersicht der größten Errungenschaften in der Zink / Luft Technologie der 90 er und wird der Veröffentlichung „Battery Conference on Applications and Advances“ entnommen [12].

Gruppe	Grundlegende Technische Entwicklungen
AER Energy Resources, Inc.	Kontrollsystem für die Luftzirkulation
Alupower (Partner: EPRI)	Kontinuierlicher Herstellungsprozess für die Sauerstoffelektroden
Auburn University (Partner: EPRI)	Fibröse Elektroden
Fuel Cell Technologies, Canada	Neue Katalysatoren für Sauerstoffelektroden
Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)	Elektrolyt wird durch System gepumpt, Zink / Zinkat System
MATSI	Kontinuierlicher Herstellungsprozess für die Sauerstoffelektroden

Paul Scherrer Institute, Switzerland	Pastöse Zinkelektrode und weiterentwickelte Elektrolyte
Westinghouse Corp.	Hochleistungssysteme, EV (Electric Vehicle) - dimensionierte Sauerstoffelektroden
ChemTEK, Germany (Partners: Kummerow Corp., BAT International)	Externe elektrische Aufladung der Zinkplatten nach jedem Zyklus. Austausch der verbrauchten Zinkplatten und des Elektrolyten nach allen 10 bis 20 Zyklen.
Electric Fuel Ltd., Israel (EFL)	Austausch der verbrauchten Zinkplatten und des Elektrolyten nach jedem Zyklus. Externe Regenerierung und Aufladung der Zinkplatten
Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)	Elektrolyt wird gepumpt, Einsatz von Zinkpellets, nach jedem Zyklus werden der Elektrolyt und die Pellets erneuert und extern regeneriert
Metallic Power, Inc.	Externe Pellet Regenerierung mit schnellerem Nachfüllsystem
University of California, Berkeley (UCB)	Stationäres Zink - Bett mit externer Regenerierung, Zink / Zinkat System, Elektrolytzirkulation durch natürliche Konvektion

Tabelle 1: Zink / Luft Technologie der 90er.

2.1.2 Zink / Luft Systeme

Zink / Luft Batterien verwenden Zink und Luft um elektrochemische Energie zu produzieren. Der benötigte Sauerstoff diffundiert von außen durch eine Membran in das Zelleninnere. Die Kathode beinhaltet einen Katalysator der in der Gegenwart des wässrigen alkalischen Elektrolyten die Reduktion von Sauerstoff gewährleistet. Somit ist das Kathodenmaterial die Umgebungsluft, denn die Kathode wird während dem Entladevorgang nicht verbraucht oder verändert. Das bedeutet, dass nur ein Aktivmaterial, nämlich das Zink, in der Zelle verbaut werden muss. Zink / Luft Systeme erreichen dadurch hohe Energiedichten. Die wohl bekannteste Anwendung einer primären Zink / Luft Batterie ist die Zink / Luft Knopfzelle (Abbildung 1), die seit 1989 kommerziell erhältlich ist. Das Anodenmaterial liegt in einer losen, granularen Form vor und ist mit dem Elektrolyten getränkt. Die Form und Morphologie der Zinkkörner spielt eine große Rolle, um einen optimalen Kontakt zwischen den Partikeln und gleichzeitig einen geringen elektrischen Widerstand zu gewährleisten. Eine hohe Leistung wird durch die Vergrößerung der Oberfläche der Anode erzielt. Die Metallhalterung dient als Gehäuse und Stromableiter [8].

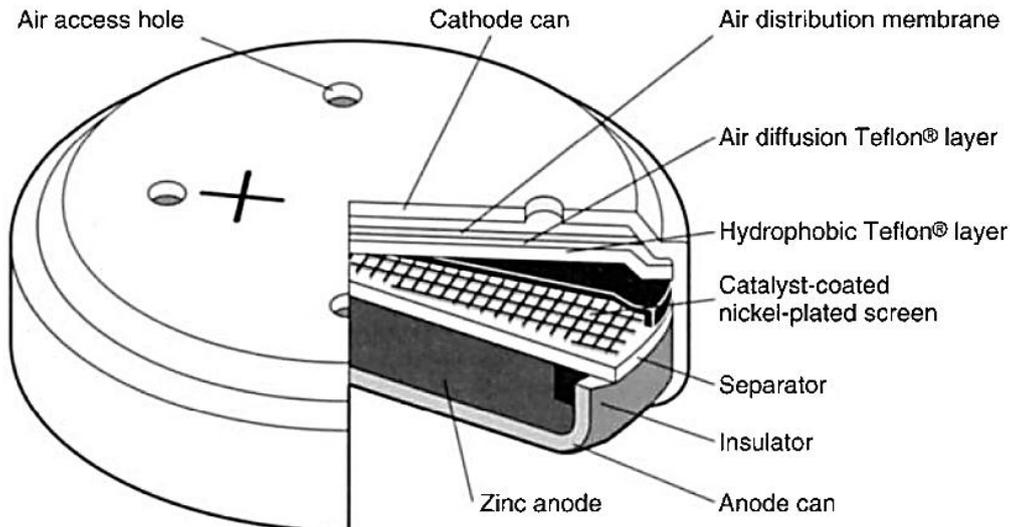


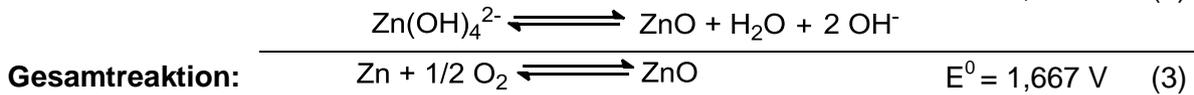
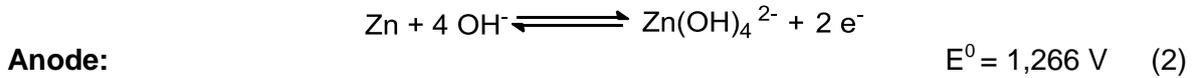
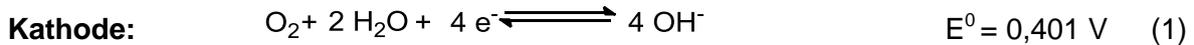
Abbildung 1: Zink / Luft Knopfzelle [8].

Zink / Luft Batterien werden für portable militärische Anwendungen entwickelt. Als kleinere Ausführung finden sie Verwendung in medizinischen und telekommunikativen Bereichen, wie beispielsweise in Herzüberwachungsmonitoren, Hörgeräten oder drahtlosen Headsets etc. [8]. Bisher konnte sich das Zink / Luft System aber weder für stationäre noch für mobile Anwendungen auf dem Markt durchsetzen. Gründe dafür sind vor allem die hohen technischen Anforderungen, die aus der Kombination der Metallelektrode mit der Gasdiffusionselektrode resultieren. Ein wichtiges Ziel ist die verbesserte Wiederaufladbarkeit der primären Zink / Luft Batterie, um eine zukünftige kommerzielle Anwendung in elektrischen Fahrzeugen oder anderen elektronischen Produkten zu ermöglichen [2]. Die Vorteile des Einsatzes der Zink / Luft Batterie ergeben sich durch die Verfügbarkeit der Rohstoffe, der hohen theoretischen Energiedichte, sowie der Sicherheit und der ökologischen Unbedenklichkeit [8].

Zink / Luft Akkumulatoren

Die folgenden Formeln zeigen die elektrochemischen Reaktionen eines Zink / Luft Akkumulators. Die Entladereaktion entspricht dem Vorgang in einer primären Zink / Luft Zelle. Die Wiederaufladbarkeit der Zink / Luft Zelle stellt eine zusätzliche Anforderung an die Sauerstoffelektrode, denn sie muss im Ladeschritt in der Lage sein die Hydroxid - Ionen wieder zu Sauerstoff zu oxidieren. In Zink / Luft Akkumulatoren werden somit bifunktionelle Sauerstoffelektroden eingesetzt. Das Kathodenmaterial wird im Kapitel 2.1.4 genauer beschrieben. Während dem Entladevorgang wird an der Kathode Sauerstoff unter Bildung

von Hydroxid - Ionen reduziert. An der Anode wird Zink unter Bildung von löslichem Zinkat oxidiert. Bei Übersättigung fällt unter Wasserabspaltung das schwer lösliche Zinkoxid aus [8].



Die Reduktion des Sauerstoffs verläuft über die Bildung eines Peroxids. Der Zerfall des Peroxids zu Hydroxid und Sauerstoff ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Entladevorgang des Zink / Luft Systems. Um diesen Schritt zu beschleunigen, werden dem Kathodenmaterial Katalysatoren hinzugegeben. Das können Metalle oder Metallkomplexe sein, die Seltenerdmetalle, Übergangsmetalle, Mangandioxide oder Perowskite enthalten [14, 15].



Zink geht während der Entladung als löslicher Zinkat - Komplex in Lösung. Bei einer Übersättigung der Lösung wird Zinkat als Zinkoxid abgeschieden. In beiden Fällen ist eine Umkehr des Entladevorgangs im Prinzip möglich. Beim Wiederaufladen wird das Zink wieder als Metall abgeschieden und im Zelleninneren wird Sauerstoff entwickelt. Die „open - circuit voltage“ (OCV) der Zink / Luft Batterie beträgt 1,4 V, während die „closed - circuit voltage“ (CCV) bei T = 20 °C zwischen 1,15 und 1,35 V variiert. Die typische Entladekurve einer Zink / Luft Zelle ist sehr flach, das bedeutet, das System liefert über einen weiten Spannungsbereich hinweg die gleiche Kapazität. Die typische Endspannung liegt bei 0,9 V [8].

Nebenreaktionen

Sehr viele Metalle sind in wässrigen Elektrolyten thermodynamisch instabil und reagieren mit diesem. Das Metall korrodiert, und es wird Wasserstoff generiert [8].



Diese Korrosionsreaktion wird auch als Selbstentladung bezeichnet und verschlechtert die Leistung der Zelle. Sie muss kontrolliert werden, um den unnötigen Verlust an Kapazität zu verringern. Andere Faktoren, welche die Leistung der Zink / Luft Batterie beeinflussen können sind die Polarisierung, die Karbonatisierung des Elektrolyten und der Wasserverlust [8].

Unter Polarisierung versteht man, dass die Spannung der Zink / Luft Batterie mit steigendem Strom stärker abfällt als in anderen Systemen. Da die Zelle der Umgebungsluft ausgesetzt ist, kann das System Kohlenstoffdioxid absorbieren. Dadurch kann es zur Kristallisation von Karbonat in der porösen Sauerstoffelektrode kommen, und der weitere Zugang von Sauerstoff wird verringert. Die Karbonatisierung des Elektrolyten führt somit zu einem mechanischen Schaden und einer verringerten Zelleistung. Ein weiterer Nachteil der sich aus der halboffenen Zellkonstruktion ergibt, ist das bei Druckdifferenz, zwischen der Umgebung und dem Elektrolyt, Wasser transferiert werden kann. Hoher Wasserverlust erhöht die Konzentration des Elektrolyten und führt zu einem Austrocknen der Zelle. Zusätzliches Wasser hingegen kann den Elektrolyt verdünnen, verursacht Überflutung im Zelleninneren und verstopft wiederum die Poren der Sauerstoffelektrode. Auch die Temperatur hat einen Einfluss auf die Entladeleistung des Zink / Luft Systems. Bei niedrigen Temperaturen und einem konstanten Strom sind die Spannungen und Energiedichten niedriger als bei Raumtemperatur. Der optimale Arbeitsbereich liegt zwischen 10 und 40 °C [8].

2.1.3 Vor- und Nachteile von Zink / Luft Akkumulatoren

Von den technisch nutzbaren galvanischen Elementen besitzt das Zink / Luft System mit einer spezifischen Energiedichte von 1084 Wh / kg [16] einen der höchsten Energieinhalte (Blei Akku 30 - 40 Wh / kg [17]). Dieser hohe Wert kommt daher, weil nur das Anodenmaterial in der Zelle verbaut ist und das Kathodenmaterial während dem Entladevorgang aus der Umgebungsluft bezogen wird [8]. Ein weiterer Vorteil ist die flache Entladecharakteristik, welche aus der hohen Polarisation von Sauerstoff resultiert [6]. Die ökologische Unbedenklichkeit von Zink / Luft Systemen und die hohe Verfügbarkeit der Aktivmaterialien Zink und Luft machen es für weitere Forschung und Entwicklung interessant. Im Vergleich zu anderen wiederaufladbaren Batteriesystemen, wie zum Beispiel dem Li - Ionen Akku, ist auch die Sicherheit ein großer Vorteil. Bei der technischen Realisierung von elektrisch wiederaufladbaren Zink / Luft Systemen treten jedoch etliche Probleme auf. Bedingt durch die gute Löslichkeit des Zinkats im alkalischen Elektrolyten treten beim wiederholten Laden und Entladen Struktur- und Formveränderungen der Zinkelektrode auf (Morphologieänderungen). Auch Dendriten - Wachstum ist ein Resultat dieser guten Löslichkeit. Die Anforderungen an das Separatormaterial sind sehr hoch, um einen eventuellen Kurzschluss zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch die halboffene Bauweise der Zelle, denn sie ist von der Qualität der Umgebungsluft stark abhängig. Durch Kohlendioxid aus der Luft kommt es zur Karbonatisierung des Elektrolyten, welche sich in einer verringerten Zelleistung, Lagerbarkeit und Zyklisierbarkeit des Systems äußert. Einen weiteren großen limitierenden Faktor stellt die Sauerstoffdiffusion und Oxidation im Ladeschritt dar. In Tabelle 2 sind die Vor- und Nachteile der Zink / Luft Akkumulatoren nochmal zusammengefasst.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Energiedichte • Verfügbarkeit der Ressourcen • Ökologisch unbedenklich • Sicherheit • Kosten • Harte Entladekennlinie 	<ul style="list-style-type: none"> • halboffene Bauweise • Leistung der O₂ - Elektrode • Morphologieänderungen (Shape change, Dendriten - Wachstum)

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Zink / Luft Akkumulatoren.

2.1.4 Anoden- und Kathodenmaterialien

Das Anodenmaterial kann nicht nur in metallischer Form verbaut werden. Bereits X. G. Zhang erkennt 2006, dass es durch den Einsatz von faserförmigen Zink zu einer verbesserten Stabilität, Porosität und höheren Entladekapazität kommt [18]. Der Einsatz von Zinkoxidkompositelektroden bietet den Vorteil, dass bereits dem Anodenmaterial Komponenten hinzugegeben werden können, welche die Leistung der Zelle verbessern. Auch O. Haas et al. berichten 2009 von der Herstellung pastöser Zinkoxidelektroden als Anodenmaterial [3]. Üblicherweise wird eine pastöse Masse hergestellt und verpresst. Diese Masse beinhaltet Zinkoxid (ZnO), einen Korrosionsschutz (z.B. Bleioxid PbO) und einen organischen Binder (z.B. Teflon PTFE). M. Hilder et al. berichten, dass durch den Einsatz von Natriumsilikat als anorganischer Binder in Dünnschichtanoden die Leitfähigkeit, die Reversibilität und die Leistung der Zelle im Vergleich zu herkömmlichen Polycarbonatbindern verbessert werden kann. Als Ursache nennt er die poröse Natur des anorganischen Silikat-Binders, welcher die Metallpartikel einerseits fixiert und andererseits dem Elektrolyten gutes Eindringen in das System gewährleistet. Neben den verbesserten Zelleigenschaften werden auch die Herstellungskosten gesenkt, da der Einsatz teurer organischer Lösungsmittel entfällt [19]. Die Untersuchung von verschiedenen Faserzusätzen, beispielsweise Kohlenstoff - Nanofasern oder Cellulosefasern, ist ein interessantes Forschungsgebiet. Der Zusatz von Kohlenstoff - Nanofasern verbessert die Leitfähigkeit der Anode und verringert Morphologieänderungen der Anode. Gleichzeitig wird aber auch die Hydrophobizität erhöht. Deshalb sollte der Kohlenstoff - Nanofasergehalt so gering wie möglich gehalten werden. S. Müller et al. berichten, dass durch den Einsatz von Cellulosefasern Morphologieänderungen an der Anode verringert werden können [20]. Weiters ist durch den Einsatz von Cellulosefasern eine verbesserte Elektrolytbenetzbarkeit gegeben. C. W. Lee et al. berichten, dass durch den Einsatz von Cellulosefasern auf den Zusatz des umweltschädlichen Korrosionsschutzes PbO verzichtet werden kann, da Cellulose auch die Korrosion inhibiert [21].

In Zink / Luft Akkumulatoren werden bifunktionelle Sauerstoffelektroden eingesetzt. Bifunktionell bedeutet, dass die Elektrode den Sauerstoff während des Entladens reduziert und während des Ladens die Hydroxid - Ionen wieder zu Sauerstoff oxidiert. Nach außen hin ist die Sauerstoffelektrode hydrophob, damit die Luftfeuchtigkeit nicht zu einer Überflutung der Zelle führt und der Wasserhaushalt der Zelle geregelt ist. Die Innenseite ist hydrophil und gewährleistet eine optimale Benetzung durch den Elektrolyten. Als Grundmaterial wird meistens Aktivkohle eingesetzt, um ein poröses Grundgerüst zu schaffen. Die Innenseite und die Außenseite unterscheiden sich durch den Bindergehalt (PTFE). Der erhöhte PTFE -

Gehalt macht die Außenseite hydrophob. An der Innenseite der Kathode ist der Katalysator eingearbeitet. Als Katalysator findet man zumeist Mischoxide und Perowskite. Sehr häufig verwendete Katalysatoren sind Calcium- und Strontium- substituiertes Seltenerdcoaltat - Pulver mit einer Perowskit - Struktur (ABO_3) ($La_{1-x}Ca_xCoO_3$) [22]. Sie können durch Mikroemulsionsprozesse, Komplexierung oder eine katalytische Hydrocarbon - Dissoziationsreaktion hergestellt werden [23]. Der Einsatz von PEDOT (Poly - 3, 4 - ethylendioxythiophen) in Kathodenmaterialien erniedrigt Kosten und verbessert die Leistung der Zelle. Ein neues Material für die Sauerstoffelektrode ist ein goldfunktionalisiertes Gore - TEXTM mit PEDOT als Sauerstoffreduktionskatalysator. Dieser Katalysator kann den Sauerstoff direkt aus der Luft umsetzen [24, 25]. Eine gute Leistung der Zelle kann nur mit einer optimal arbeitenden Sauerstoffelektrode erfolgen. Hierbei ist die Entwicklung von dünnen Sauerstoffelektroden, besseren Katalysatoren, langlebigen Strukturen und auch die Erniedrigung der Produktionskosten sehr wichtig [8].

2.2 Methoden zur Charakterisierung von Zinkelektroden und den Komponenten

2.2.1 Galvanostatisches Laden und Entladen

Die im Rahmen dieser Masterarbeit hergestellten Zinkelektroden werden in einen Separator verschweißt und in Testzellen eingebaut (Kapitel 3.1). Anschließend werden sie mit 3,2 M KOH befüllt und über Nacht stehen gelassen, damit die Elektroden ausreichend mit dem Elektrolyten benetzt sind. Die Testzellen werden an zwei Batterieprüfständen der Firma BaSyTec zyklisiert (Abbildung 2). Die hergestellten Zinkelektroden enthalten Zink in Form von Zinkoxid. Somit werden die galvanostatischen Lade- und Entladeversuche mit einem Ladeschritt begonnen.

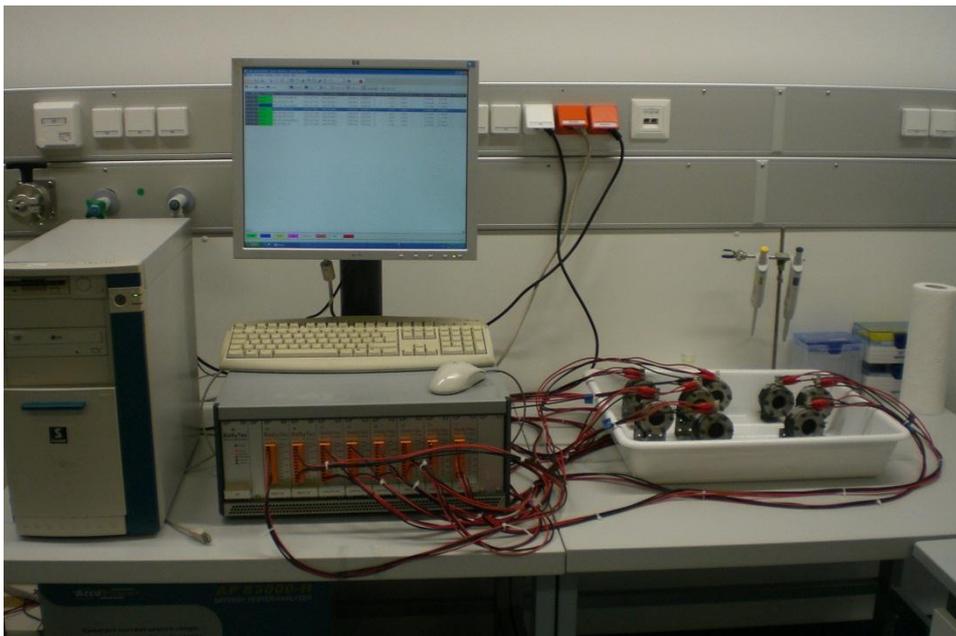


Abbildung 2: Batterieprüfstand der Firma BaSyTec.

2.2.1.1 Zyklisierung und Formierung

Vor der eigentlichen Zyklisierung wird die Testzelle formiert. Unter dem Begriff Formierung sind hier die ersten zwei Lade- und Entladeschritte zu verstehen. Sie wird durchgeführt, damit die Zinkelektrode eine optimale Oberfläche ausbildet.

Die Formierung erfolgt bei niedrigen Strömen (10 mA) und hohen Kapazitäten (200 mAh oder 600 mAh) (Abbildung 3). Als Abbruchkriterium gilt für den Ladevorgang eine Kapazität von 200 mAh oder eine Spannung über 2500 mV und beim

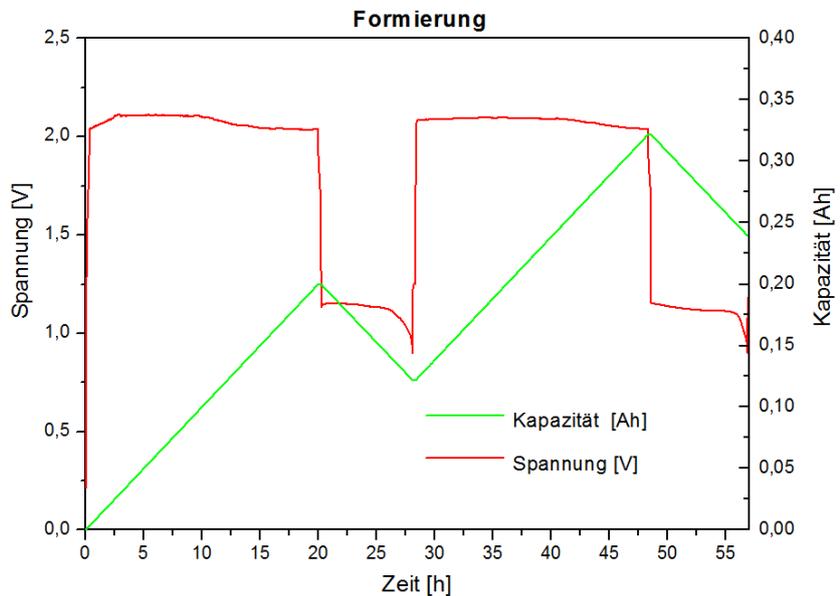


Abbildung 3: Formierung der Zink / Luft - Testzelle.

Entladevorgang eine Spannung unter 900 mV. Zwischen den Lade- und Entladeschritten ruht das System 15 Minuten lang.

Die Zyklisierung erfolgt in der Regel mit höheren Strömen (40 mA) und niedrigeren Kapazitäten (120 mAh). Als eine Variante wird auch mit 10 mA Ladestrom und 40 mA Entladestrom bei gleicher Kapazität gearbeitet. Als Abbruchkriterium gilt für den Ladevorgang eine Kapazität von 120 mAh oder eine Spannung über 2500 mV und beim Entladevorgang eine Spannung unter 900 mV. Auch hier wird zwischen den Lade- und Entladeschritten eine 15 Minuten lange Pause eingelegt (Abbildung 4). Als Varianten werden der Dauerbetrieb, der zehn Zyklenbetrieb und der fünf Zyklenbetrieb eingesetzt. Dauerbetrieb bedeutet, dass permanent gezykelt wird. Bei den anderen Varianten wird nach 10 beziehungsweise nach 5 Zyklen die Messung gestoppt.

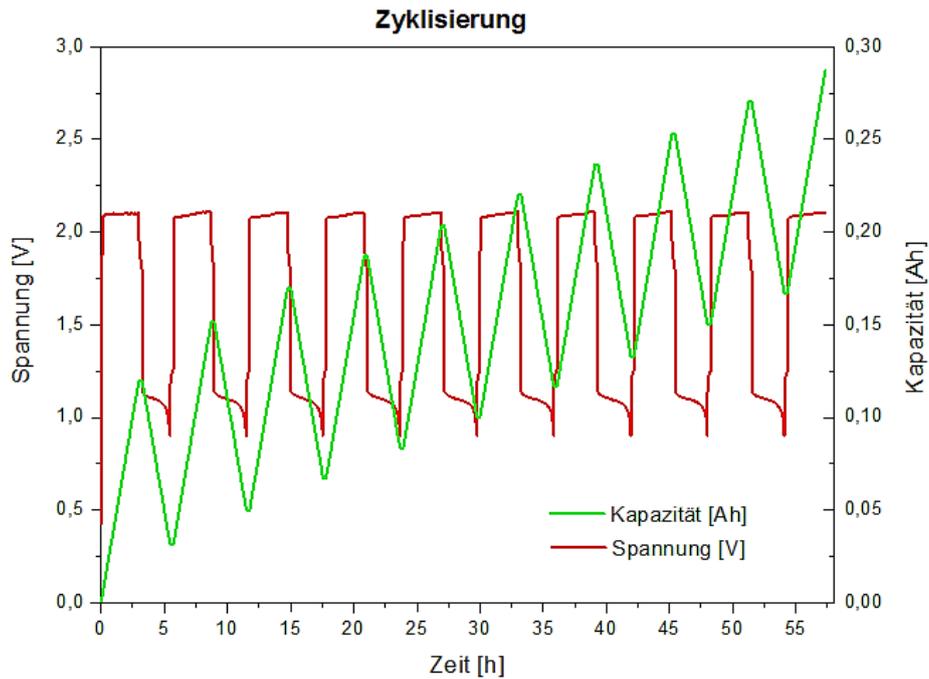


Abbildung 4: Zyklisierung der Zink / Luft - Testzelle.

Detaillierte Informationen zu den angewendeten Zyklisierungsprogrammen und deren Abläufe sind im Anhang (Kapitel 6.4.1) zu finden. Die erhaltenen Entladekapazitäten der jeweiligen Anodenmischungen werden gegen die Zyklenzahl aufgetragen, und man erhält Informationen bezüglich der Reversibilität und der Zyklisierbarkeit der Zelle.

2.2.1.2 Belastungstest

Die Belastbarkeit der verschiedenen Anodenmischungen wird mit Hilfe eines dafür entworfenen Belastungstests untersucht. Vor dem Belastungstest wird die Zelle auf 120 mAh oder 200 mAh geladen und anschließend kurzzeitig mit zunehmendem Strom belastet. Detaillierte Informationen zum Belastungsprogramm sind in Tabelle 3 ersichtlich. Nach dem Test wird die Zelle mit 40 mA vollständig entladen und mit einem regulären Zyklisierungsprogramm weiter getestet.

Messung	I [mA]	i [mA/cm ²]	Messung	I [mA]	i [mA/cm ²]
1	35	5	13	495	65
2	71	10	14	530	70
3	106	15	15	566	75
4	141	20	16	601	80
5	177	25	17	636	85
6	212	30	18	672	90
7	248	35	19	707	95
8	318	40	20	778	100
9	354	45	21	707	105
10	388	50	22	778	110
11	424	55	23	848	115
12	460	60	24	919	120

Messzeit:

20 Sekunden

Messintervall:

2 Sekunden

Abbruchkriterium:

$U < 500 \text{ mV}$

Pause:

5 Minuten

Tabelle 3: Belastungsprogramm einer Zink / Luft - Testzelle.

Die Auswertung des Belastungstests erfolgt gemäß der Formeln (7) und (8).

$$i = I / A \quad (7)$$

$$P = U \cdot i \quad (8)$$

i... Stromdichte [mA / cm²]

I... Strom [mA]

A... Fläche der Elektrode (d = 3 cm) [cm²]

P... Leistungsdichte [mW / cm²]

U... Spannung [V]

2.2.2 Cyclovoltammetrie

2.2.2.1 Prinzip

Die Cyclovoltammetrie ist eine häufig angewandte Methode, um qualitative oder quantitative Informationen über elektrochemische Reaktionen zu erhalten. Sie wird den voltammetrischen Methoden zugeordnet [26, 27]. Im Gegensatz zu stromlosen Messmethoden, wie beispielsweise der Potentiometrie, sind stromdurchflossene Messzellen charakteristisch für voltammetrische Methoden [28]. Im Prinzip wird bei voltammetrischen Methoden an die Messzelle, die einen elektrochemisch aktiven Analyt enthält, ein Potential angelegt und der daraus resultierende Strom aufgezeichnet. Ein bekanntes voltammetrisches Verfahren ist die Polarographie, die auf Arbeiten von J. Heyrovsky an der tropfenden Quecksilberelektrode zurückgeht. In der Cyclovoltammetrie wird der Arbeitselektrode von außen ein zyklischer Potentialverlauf aufgezwungen. Durch Änderungen des Potentials können aufgrund des Stromflusses anodische und kathodische Vorgänge untersucht werden. Aufgrund des dreieckförmigen Spannungsverlaufes mit der Zeit wird die Cyclovoltammetrie auch Dreieckspannungsmethode genannt (Abbildung 5) [28 -31].

Der Potentialbereich wird durch ein Startpotential E_{initial} und ein Umkehrpotential E_{final} eingegrenzt. Verwendet man einen wässrigen Elektrolyten, so befinden sich die Potentialgrenzen der Messung zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Sauerstoffentwicklung. Die angelegte Spannung startet bei E_{initial} und ändert sich mit der Zeit linear bis zu E_{final} . Ist das Umkehrpotential erreicht, so nimmt auch der Potentialverlauf den umgekehrten Weg in Richtung Startpotential E_{initial} auf.

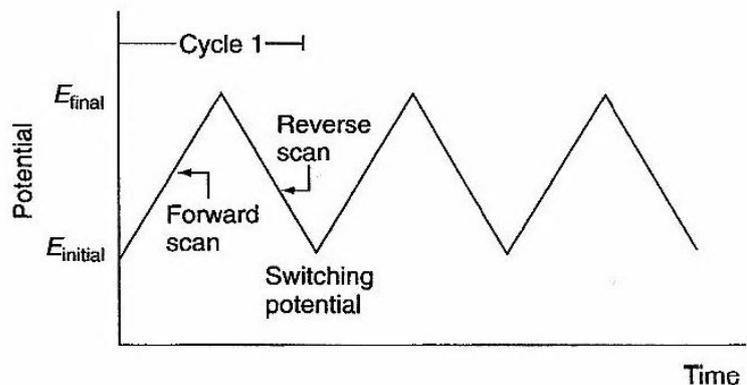


Abbildung 5: Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit [26].

Abhängig von der gewünschten Information können einzelne oder mehrfache Zyklen aufgenommen werden. Das resultierende Strom - Spannungs - Diagramm nennt man Cyclovoltammogramm (Abbildung 6). Es handelt sich dabei um eine zeitabhängige Funktion, welche von chemischen und physikalischen Parametern beeinflusst wird. Die Stärken der Cyclovoltammetrie liegen in der Möglichkeit, sehr schnell Informationen über die Thermodynamik und Kinetik des Elektronentransfers und eventuell vorkommenden chemischen Reaktionen, die durch diesen ausgelöst werden, zu erhalten. Somit ist es möglich, mit Hilfe der Cyclovoltammetrie elektrochemische Reaktionsmechanismen zu untersuchen [26 - 28, 30, 31].

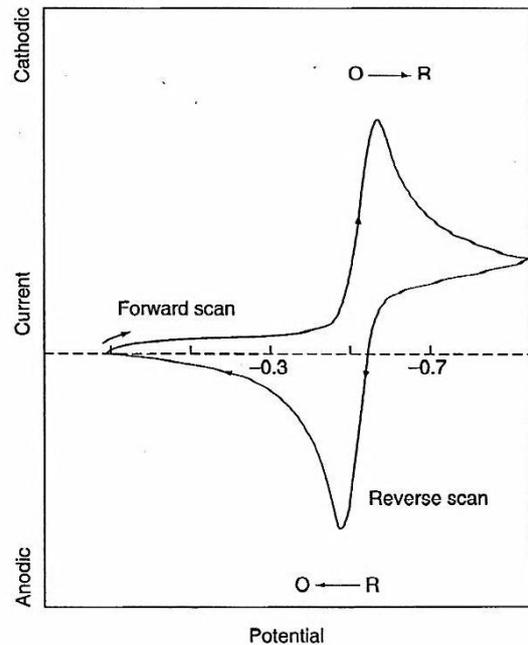


Abbildung 6: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redoxsystems [26].

2.2.2.2 Messaufbau

Heutzutage wird für die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen fast ausschließlich die Dreielektrodenanordnung verwendet. Die Messzelle enthält eine Arbeitselektrode AE, eine Referenzelektrode RE und eine Gegenelektrode GE, die nahe aneinander positioniert sind und in eine ungerührte Lösung tauchen. Die Referenzelektrode wird zusätzlich in einer Haber - Luggin Kapillare eingesetzt, um die Referenzlösung von der Messlösung zu trennen. Ein Potentiostat kontrolliert die Parameter der Messung, zwingt der Arbeitselektrode den zyklischen Potentialverlauf auf und zeichnet die daraus resultierende Strom - Spannungskurve auf. Folgende Messparameter müssen vor dem Experiment angegeben werden: das Startpotential E_{initial} [V], das Umkehrpotential E_{final} [V] und die Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V / s]. Vor der Aufnahme von Cyclovoltammogrammen ist es notwendig, den gelösten Sauerstoff im Elektrolyten zu entfernen. Das erfolgt durch spülen mit einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff oder Argon. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus liefert Abbildung 7 [27, 28, 31].

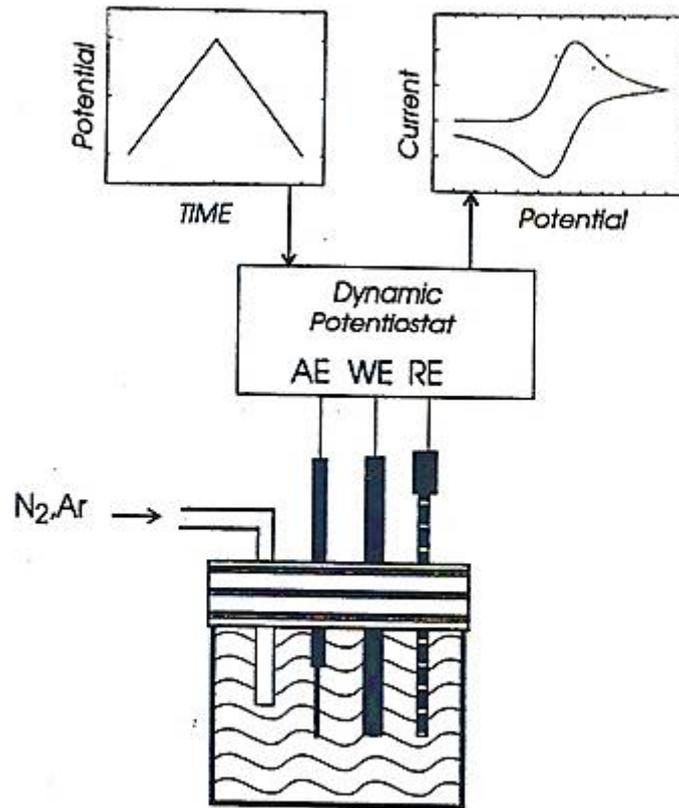


Abbildung 7: Schematische Messanordnung der Cyclovoltammetrie [27].

Folgende Einflussfaktoren müssen bei der Wahl des Elektrolyten berücksichtigt werden: Leitfähigkeit, Löslichkeit der elektroaktiven Substanz und Reaktivität mit den elektrolytischen Produkten. Die zu untersuchende elektrochemische Reaktion spielt sich an der Arbeitselektrode ab. Den elektrischen Strom, der durch das Redoxpaar verursacht wird nennt man auch Faraday'schen Strom. Die Form des Cyclovoltammogrammes lässt Rückschlüsse auf die Reversibilität des Systems und auf eventuell ablaufende chemische Reaktionsmechanismen zu [27]. Als Referenz- und Gegenelektroden eignen sich unpolarisierbare Elektroden, da sich ihr Potential bei Stromfluss nicht oder nur gering ändert [30]. Für die reproduzierbare Aufnahme von Cyclovoltammogrammen hat die Dreielektrodenanordnung die ursprünglich verwendete Zweielektrodenanordnung abgelöst. In der Dreielektrodenanordnung wird zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode eine Spannung angelegt. Die Referenzelektrode muss sehr nahe an der Arbeitselektrode positioniert werden, um den Spannungsabfall, der nicht kompensiert werden kann, zwischen den beiden Elektroden gering zu halten [30].

2.2.2.3 Vorgänge an der Arbeitselektrode

Elektroanalytische Verfahren hängen vorrangig vom Stofftransport der Analyte zur Elektrode ab. Die elektrochemische Umsetzung des Analyten an der Elektrodenoberfläche erfolgt in drei Schritten: Transport des Analyten aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche, Durchtrittsreaktion und Abtransport der Produkte von der Elektrodenoberfläche. An der Arbeitselektrode bildet sich eine Diffusionsschicht aus. Die resultierenden Peaks entstehen bei Stromfluss und spiegeln die kontinuierliche Veränderung des Konzentrationsgradienten wieder. Denn nach dem Erreichen des Reaktionspotentials und weiterem Potentialanstieg fällt die Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies ab und die Stromdichte durchläuft ein Maximum [31]. Im Laufe der Oxidation und Reduktion tritt somit eine Verarmung der Konzentration des Analyten in der Diffusionsschicht der Elektrode auf. Der Strom steigt bis zu einem Maximalwert an und sinkt danach wieder ab. Als charakteristische Größen werden das Peakpotential E_p und der Peakstrom I_p am Maximum des Peaks ausgewertet. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit wirkt sich unmittelbar auf den Peakstrom aus. Für analytische Zwecke verwendet man niedrige Geschwindigkeiten, um dadurch auch nicht reversible Systeme untersuchen zu können, denn bei diesen können die Peaks mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit immer flacher werden beziehungsweise auch ganz verschwinden [26, 28, 30].

2.2.2.4 Faraday'sche und kapazitive Ströme

Stammt das Messsignal von der elektrochemischen Umsetzung des Analyten an der Elektrodenoberfläche, so bezeichnet man diese Ströme als Faraday'sche Ströme. Zu diesem Strom kommt noch ein nicht Faraday'scher Anteil hinzu, welcher mit dem Aufbau der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten verbunden ist. Diese Grenzfläche bezeichnet man als elektrochemische Doppelschicht, und man kann diese mit einem Kondensator vergleichen [30]. Für die Ladung Q gilt:

$$Q = C * A * (E - E_0) \quad (9)$$

- C... Doppelschichtkapazität pro Flächeneinheit [F / cm²]
- A... Fläche der Elektrode [cm²]
- E₀... Bei diesem Potential trägt die Elektrode keine Ladung [V]
- E... Potential der Elektrode [V]

Ändert sich also die Ladung der Elektrode mit der Zeit, so fließt ein kapazitiver Strom I_c . Die Änderung der Ladung kann durch eine Änderung der Oberfläche A oder durch eine Änderung des Potentials hervorgerufen werden. Kapazitive Ströme limitieren die Empfindlichkeit voltammetrischer Verfahren. Moderne Messtechniken versuchen die Faraday'schen Ströme zu maximieren [30].

2.2.2.5 Reaktionsmechanismen

Aus der Form der Kurven können Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gemacht werden. Eine Charakterisierung der Reaktionsmechanismen ist auf Grund der Zusammenhänge zwischen den anodischen und kathodischen Peakpotentialen, den Peakstromdichten, den Halbstufenpotentialen und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit möglich [30]. Die anodischen und kathodischen Peakpotentiale werden dem Cyclovoltammogramm direkt entnommen. Zur Bestimmung des Verhältnisses der Peakstromdichten ist eine Strombasislinie zu generieren. Diese wird ausgehend vom Umkehrpunkt der Rücklaufkurve konstruiert (Abbildung 8) [31].

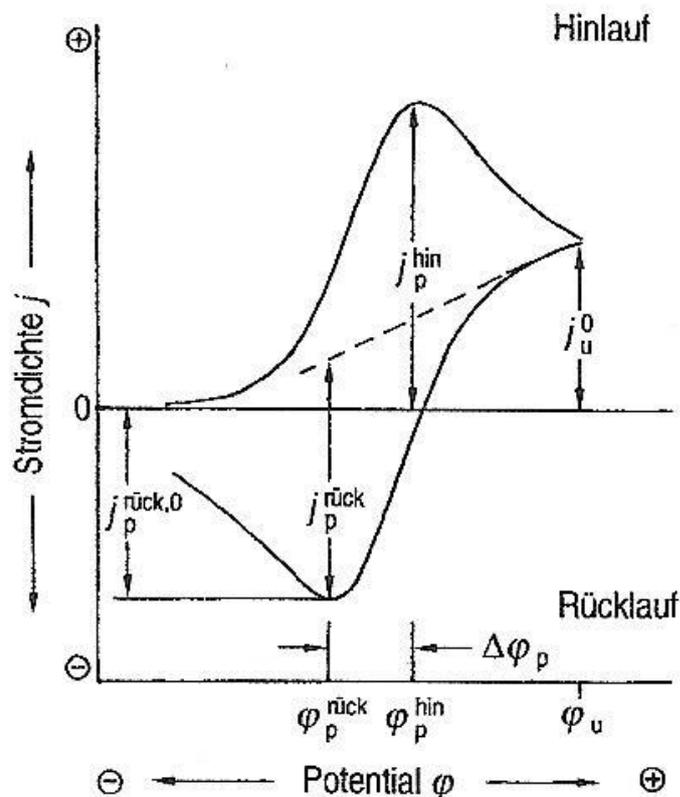


Abbildung 8: Auswertung eines Cyclovoltammogramms [31].

Reversible Systeme

Die Peakstromhöhe eines reversiblen Redoxpaares bei 25 °C ist durch die Randles - Sevcik Gleichung gegeben.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \sqrt{n^3} A c \sqrt{D} \sqrt{v} \quad (10)$$

- I_p ... Peakstromhöhe [A]
- n ... Anzahl der Elektronen
- A ... Elektrodenoberfläche [cm²]
- c ... Konzentration der reduzierten oder oxidierten Spezies [mol / cm³]
- D ... Diffusionskoeffizient der reduzierten oder oxidierten Spezies [cm² / s]
- v ... Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V / s]

Der Strom ist direkt proportional zur Konzentration und wird mit der Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit größer. Das Verhältnis der Peakstromdichten ist eins. Die Position der Peaks auf der Potentialskala hängt mit dem Potential des Redoxprozesses zusammen. Die Peakpotentialdifferenz ist unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit [31]. Das Potential für ein reversibles Redoxpaar liegt zwischen dem anodischen und kathodischen Peakpotential [26]. Die Peaktrennung für ein reversibles Redoxpaar ist gegeben durch:

$$\Delta E = E_A - E_K = \frac{59}{n} \text{ [mV]} \quad (11)$$

Für den Fall des ungehemmten reversiblen Redoxsystems ist das Halbstufenpotential dem Standardpotential gleichzusetzen [31].

Irreversible Systeme

Bei sogenannten irreversiblen Systemen herrscht ein gehemmter Ladungsdurchtritt. Das bedeutet, dass das Aussehen der Strom - Spannungskurven irreversibler Systeme zusätzlich vom Durchtrittsfaktor α abhängt. Die erhaltenen Stromspitzen sind von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit abhängig (Formel (12)).

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n \sqrt{\alpha n} A c \sqrt{D} \sqrt{v} \quad (12)$$

- I_p ... Peakstrom [A]
- n ... Anzahl der Elektronen

- A... Elektrodenoberfläche [cm²]
- c... Konzentration der reduzierten oder oxidierten Spezies [mol / cm³]
- D... Diffusionskoeffizient der reduzierten oder oxidierten Spezies [cm² / s]
- v... Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V / s]
- α... Durchtrittsfaktor

Durch den gehemmten Ladungsdurchtritt kommt es zu einer Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz bei irreversiblen Systemen. Die Verschiebung des Peakpotentials bei Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit eignet sich auch als Unterscheidungskriterium des reversiblen und irreversiblen Systems. [26, 30, 31].

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,78 - \ln \frac{k_0}{D^{1/2}} + \ln \sqrt{\left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)} \right] \quad (13)$$

- E_p... Peakpotential [V]
- E⁰... Redoxpotential [V]
- R... Gaskonstante [J*K⁻¹*mol⁻¹]
- T... Temperatur [K]
- α... Durchtrittsfaktor
- n... Anzahl der Elektronen
- F... Faradaykonstante [C / mol]
- k₀... Geschwindigkeitskonstante
- D... Diffusionskoeffizient [cm² / s]
- v... Spannungsvorschubgeschwindigkeit [V / s]

Elektrochemischer Transfer gekoppelt mit chemischen Reaktionen

Dem elektrochemischen Prozess können chemische Reaktionen vor- oder nachgelagert sein. Man spricht vom kinetischen Strom, wenn der Analyt in einer chemischen Reaktion langsam zur eigentlichen elektrochemisch aktiven Spezies reagiert [30]. Wenn das Produkt der elektrochemischen Reaktion in einer chemischen Reaktion zu einem weiteren Produkt reagiert, so hängt das Aussehen des Cyclovoltammogramms von der Kinetik des Durchtrittsfaktors α und der Kinetik der chemischen Reaktion ab. Wenn also die chemische Reaktion sehr langsam und die elektrochemische Reaktion sehr schnell ist, beobachtet man ein Cyclovoltammogramm wie für einen reversiblen elektrochemischen Prozess. Bei steigender Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist der Peak im Rücklauf nicht mehr zu beobachten (Abbildungen 9 und 10).

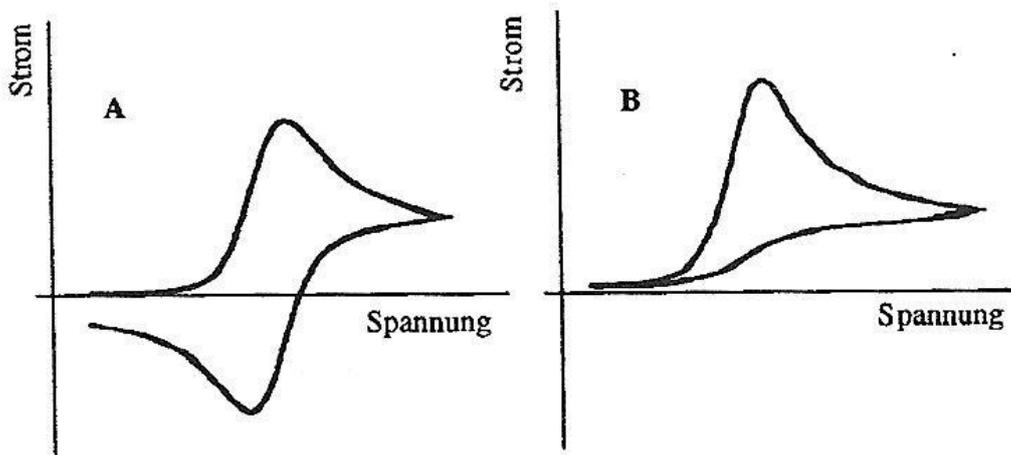


Abbildung 9: Reversible Redoxsysteme mit nachgelagerter chemischer Reaktion
 A) mit langsamer Kinetik und B) schneller Kinetik [30].

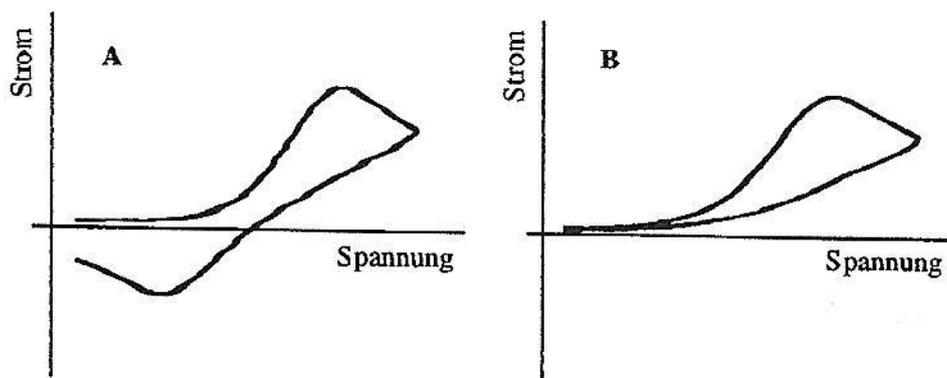


Abbildung 10: Gehemmter Ladungsdurchtritt mit nachgelagerter chemischer Reaktion mit A) langsamer Kinetik und B) schneller Kinetik [30].

Grundsätzlich muss man unterscheiden, ob die chemische Reaktion dem elektrochemischen Prozess vor- oder nachgelagert ist. Dann ist zu berücksichtigen, dass die Kinetik einer elektrochemischen und, wenn vorhanden, auch einer chemischen Reaktion in Relation zur Spannungsvorschubgeschwindigkeit zu setzen ist. Die Unterscheidung von Elektrodenprozessen mit oder ohne vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen ist dadurch möglich, wenn das Verhältnis des Peakstromes zur Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit als Funktion der Spannungsvorschubgeschwindigkeit aufgetragen wird. Handelt es sich um reine elektrochemische Vorgänge, so ist dieses Verhältnis eine Konstante. Bei gekoppelten elektrochemischen Reaktionen ist eine Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit gegeben [30].

Elektrochemische Reaktionen von adsorbierten Substanzen

Hat man ein reversibles elektrochemisches System, bei dem der reduzierte Analyt und sein Reaktionsprodukt an der Elektrode gleich stark adsorbieren, erhält man eine peakförmige symmetrische Strom - Spannungskurve. Das Peakpotential ist für Reduktions- und Oxidationsvorgänge gleich (Abbildung 11) [30].

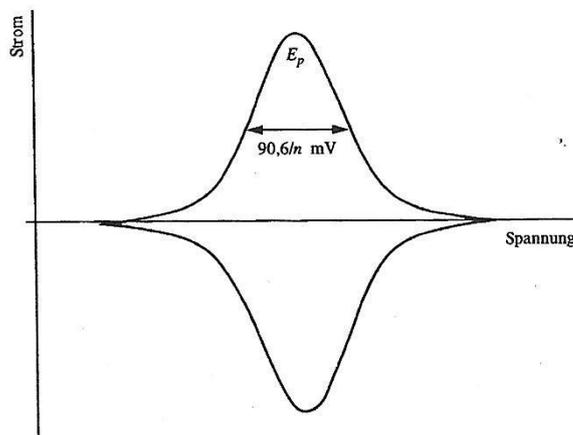


Abbildung 11: Cyclovoltammogramm eines adsorptiv gebundenen Analyten [30].

2.2.3 Mikroskopie

2.2.3.1 Lichtmikroskopie

Prinzip

Die Lichtmikroskopie nutzt sichtbares Licht zur Bilderzeugung und wird für die Untersuchung von Oberflächen herangezogen. Die Hauptaufgabe eines Mikroskops ist die Vergrößerung von Details [32].

Die Lichtquelle befindet sich in einem Lampenhaus oder am Fuß des Mikroskops [33]. Als Lichtquellen können Halogenlampen oder LED - Lampen dienen. Das Licht gelangt zu einer Sammellinse (Kollektorlinse), die das Licht bündelt. Dann gelangt der gebündelte Strahl zur Leuchtfeldblende, welche den Präparatbereich bestimmt der durchleuchtet wird. Nach einem Umlenkspiegel trifft der Lichtstrahl auf den Kondensator, welcher die Lichtstrahlen in die Präparatebene fokussiert. Der Kondensator beinhaltet eine Aperturblende über welche der auflösungsbegrenzende

Beleuchtungswinkel eingestellt wird [32]. Die Probe liegt über dem Kondensator auf einem Objektisch. Das Scharfstellen des Objektes erfolgt durch Heben und Senken des Objektisches [33]. Nach dem Objektisch und der Probe folgen die Objektivrevolver, in dem die Objektive eingebaut sind. Das Objektiv erzeugt ein reelles Zwischenbild der Probe. An den Objektivrevolver schließt der Beobachtungstubus an. An seinem oberen Ende befinden sich die Okulare, welche das reelle Zwischenbild des Objektivs vergrößern. Zusätzliche Dokumentationsausgänge, beispielsweise für Kameraadapter, können hier angebracht sein. Diese Bauteile beschreiben das Prinzip aber nicht den Typ des verwendeten Mikroskops, welche sich in der Anordnung der Hauptkomponenten unterscheiden.

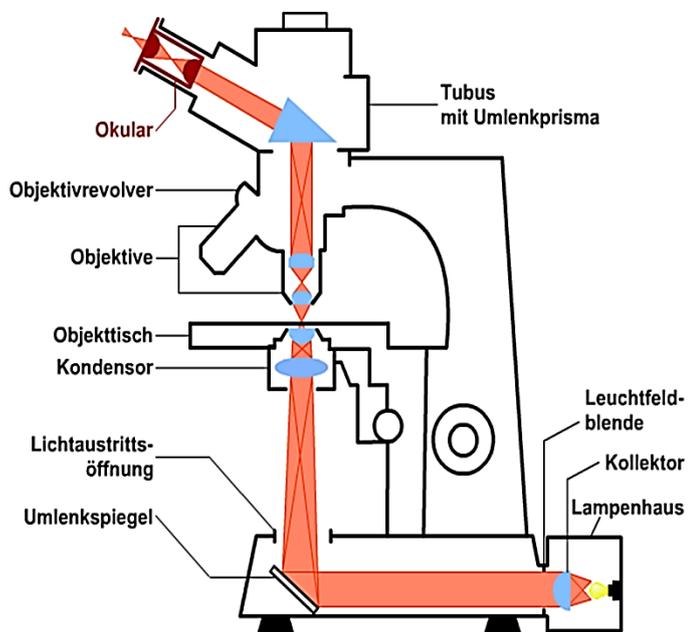


Abbildung 12: Aufbau eines Lichtmikroskops [33].

Die Vergrößerung des Mikroskops ist das Produkt aus Objektivvergrößerung und Okularvergrößerung. Die Objektive sind in der Regel wechselbar. Die Fokussierung erfolgt durch Höhenverstellung des Tubus oder des Objektstischs. Dieser ist häufig auch mit einem verschiebbaren Objekthalter ausgestattet, um das beobachtete Objekt vor dem Objektiv zu positionieren. Heut zu Tage versteht man unter dem Begriff Lichtmikroskopie auch Mikroskope die mit nicht sichtbarer elektromagnetischer Strahlung arbeiten, zum Beispiel mit Infrarotlicht oder Röntgenstrahlung. Lichtmikroskope werden nach ihrer Bauweise und Anwendung unterschieden. Man unterscheidet beispielsweise die Durchlichtmikroskopie, bei der die Probe sehr dünn ist und von der vom Objektiv abgewandten Seite beleuchtet wird, und die Auflichtmikroskopie, bei welcher die Probe von der vom Objektiv zugewandten Seite beleuchtet wird [32, 34].

Auflösung

Die Auflösung ist die Fähigkeit, zwischen zwei nebeneinander liegenden Details noch unterscheiden zu können. Das Auflösungsvermögen wird neben der numerischen Apertur vom Objektiv und vom Kondensator als auch von der Wellenlänge des Lichtes beeinflusst. Das Auflösungsvermögen A lässt sich mit folgender vereinfachten Formel berechnen [32].

$$A = (0,61 \cdot \lambda) / (NA_{\text{Objektiv}} + NA_{\text{Kondensator}}) \quad (14)$$

A... Auflösung

λ ... Wellenlänge des Lichts [nm]

NA... numerische Apertur von Objektiv und Kondensator

0,61... Korrekturfaktor

Als Faustregel gilt, je kürzer die Wellenlänge ist, desto höher ist das Auflösungsvermögen.

Die numerische Apertur NA ist eine Zahl, die auf allen Objektiven angegeben ist und beschreibt die Lichtaufnahmekapazität eines Objektivs. Je höher dieser Wert ist, umso höher ist die Auflösung, umso geringer ist die Tiefenschärfe und umso teurer sind die Objektive. Sie ist gegeben durch den Lichtbrechungskoeffizienten n des Mediums zwischen der Frontlinse und dem Präparat und dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Objektivs zur optischen Achse μ [32].

$$NA = n \cdot (\sin \mu) \quad (15)$$

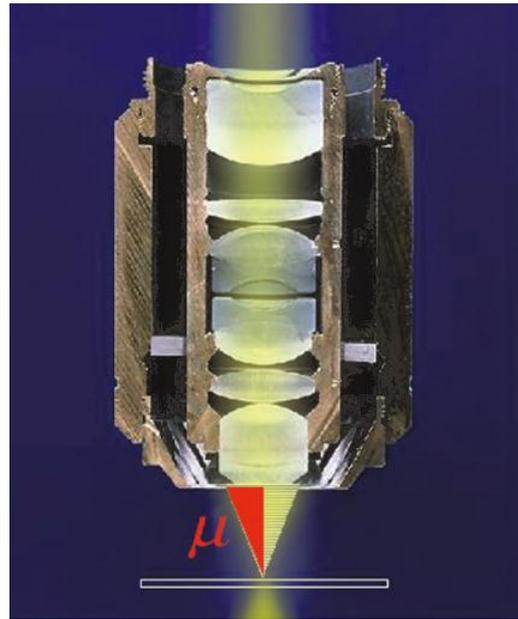


Abbildung 13: Darstellung des Öffnungswinkels eines Objektivs [32].

Die folgende Tabelle vergleicht die Lichtmikroskopie mit der im nächsten Unterkapitel erklärten Rasterelektronenmikroskopie [34].

Parameter	Lichtmikroskop	Rasterelektronenmikroskop
Auflösungslimit	400 - 800 nm	1 - 2,5 nm
Vergrößerung	1000 - 2000 x	~ 100 000x
Tiefenschärfe	< 0,5 μm	5 - 500 μm

Tabelle 4: Vergleich der Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie [32].

2.2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Prinzip

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM oder auch SEM: Scanning Electron Microscopy) werden mit Hilfe von einem Elektronenstrahl Informationen über die Probe erhalten. Die eingesetzten Proben müssen leitfähig und trocken sein. Sind die Proben nicht leitfähig, dann wird eine dünne Metallschicht aufgebracht, um eine Aufladung durch den Elektronenstrahl zu verhindern. Der Aufbau entspricht prinzipiell dem eines Lichtmikroskops. Die Elektronenquelle befindet sich im Strahlkopf und ist eine Kathode (Wolfram oder LaB₆), die durch Aufheizen Elektronen emittiert. Die thermisch emittierten Elektronen werden durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung (200 V - 50 kV) hin zur Anode beschleunigt. An der Anode wird eine Spannung von meist 40 - 100 kV angelegt. Elektromagnetische Linsen bündeln und fokussieren den Elektronenstrahl auf einen Durchmesser zwischen 1 - 10 nm. Durch Änderung der Spannung kann die Intensität des Strahls eingestellt werden. Im Tubus liegt ein Hochvakuum (10⁻⁸ Torr) an. Um den Elektronenstrahl über die Probenoberfläche hin und her zu bewegen sind sogenannte Ablenkspulen angebracht, welche ein Magnetfeld erzeugen. Nach dem Objekt verstärken elektromagnetische Linsensysteme das Signal und die gestreuten Elektronen werden zusätzlich mit Blenden gefiltert um somit den Kontrast zu erhöhen. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit der Probe geben [32, 35].

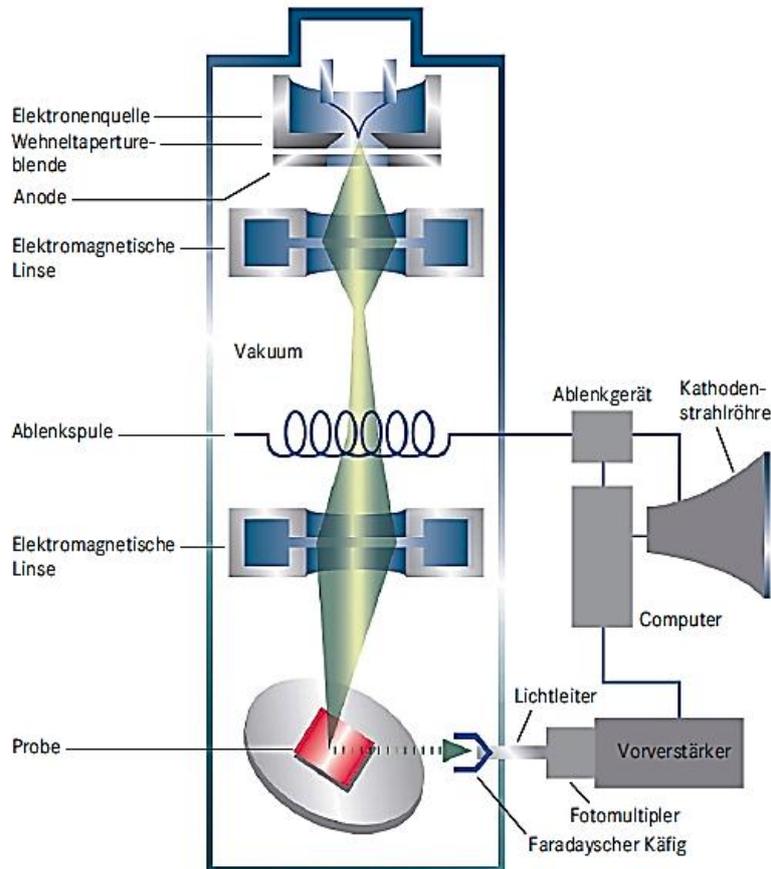


Abbildung 14: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [32].

Signale

Das REM wird meistens zur Abbildung von Oberflächentopographien eingesetzt. Je nach Wahl des Sekundärsignals können jedoch auch Elementanalysen durchgeführt oder Materialkontrastbilder aufgenommen werden. Sekundärelektronen sind eine sehr häufig genutzte Informationsquelle, und dienen zur Abbildung der Topographie der Probe. Sie haben niedrige Energien im Bereich einiger eV und stammen aus den obersten Nanometern der Probe. Bei rückgestreuten Elektronen handelt es sich um Primärelektronen die Energien im keV Bereich haben. Sie werden zur Abbildung von Materialkontrastbildern herangezogen. Die Intensität des Signals ist in erster Linie von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung und erscheinen als heller Bereich, leichte Elemente erscheinen als dunkler Bereich. Es können auch Röntgenstrahlen zur analytischen Untersuchung der Probe herangezogen werden. Schlägt das auf die Probe auftreffende Elektron ein kernnahes Elektron heraus, so wird die dabei entstehende Lücke

von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das entsprechende Element. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) oder der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy, WDX) ausgewertet werden. Die EDX zieht die Energie und die WDX die Wellenlänge dieser charakteristischen Röntgenstrahlung zur Auswertung heran. Beide Methoden sind wichtige Instrumente in der qualitativen und quantitativen Elementanalyse von Materialien. Wird die Energie des dabei entstehenden Photoelektrons ausgewertet, dann spricht man von der XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), mit der die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung möglich ist. Zusätzlich können auch Informationen über die Bindungsverhältnisse erhalten werden [32].

Die Detektierung von Augerelektronen macht die Analyse von leichten Elementen möglich, denn leichte Elemente emittieren häufiger Augerelektronen. Beim Augereffekt wird wie beim Photoeffekt ein kernnahes Elektron herausgeschlagen und die Lücke mit energetisch höher gelegenen Elektronen aufgefüllt. Der Unterschied hier ist, dass die dabei frei werdende Energie nicht wie beim Photoeffekt als Röntgenstrahlung frei wird, sondern sie wird auf ein anderes Elektron übertragen und strahlungslos in Form dieses Augerelektrons emittiert [36].

Auflösung

Die grundlegenden Prinzipien der Optik gelten auch für die Bildentstehung im REM. Die Wellenlänge eines Elektrons berechnet sich folgendermaßen [32].

$$\lambda = h / (m \cdot v) \quad (16)$$

λ ... Wellenlänge [nm]

h ... Planck'sche Wirkungsquantum [J s]

v ... Geschwindigkeit des Elektrons [m s^{-1}]

m ... Masse des Elektrons ($9,11 \cdot 10^{-31}$) [kg]

Aus der Gleichung 16 ergibt sich durch die kleinere Wellenlänge ein höheres Auflösungsvermögen als in der Lichtmikroskopie [32].

$$A = 0,61 \cdot \lambda / (n \cdot \sin \alpha) \quad (17)$$

A...	Auflösung
λ ...	Wellenlänge der Strahlung [nm]
$n \cdot \sin\alpha$...	numerische Apertur
0,61...	Korrekturfaktor

2.2.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv - gekoppeltem Plasma

Prinzip

Die optische Emissionsspektroskopie OES basiert auf dem Prinzip, Atome anzuregen und die von ihnen ausgesendete charakteristische elektromagnetische Strahlung auszuwerten. Die Anregung erfolgt im Falle der ICP - OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) durch ein induktiv - gekoppeltes Plasma [37].

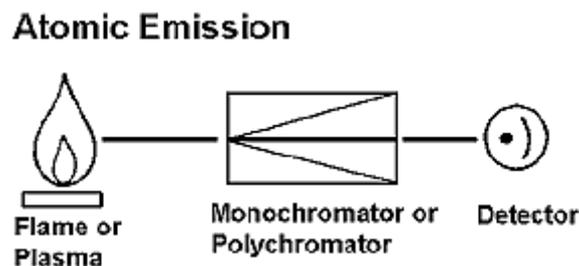


Abbildung 15: Schematische Darstellung der optischen Emission [37].

Die ICP - OES dient zur quantitativen und qualitativen Analyse von organischen und anorganischen Proben. Das breite Einsatzgebiet, der große dynamische Messbereich und die Möglichkeit in sehr kurzer Zeit Informationen über die Komponenten der Probe zu erhalten, macht die ICP - OES zu einer beliebten analytischen Methode. Durch die hohe Temperatur des Plasmas (~ 6000 K) werden von den Elementen verschiedene angeregte Energiezustände eingenommen. Dadurch ist man in der Auswahl der Emissionswellenlängen flexibler und kann spektralen Überlagerungen ausweichen. Die Hauptkomponenten eines ICP - OES sind ein Hochfrequenzgenerator, eine Plasmafackel, ein Probenzerstäuber und

das Spektrometer. Im ICP - OES wird die Probe als Aerosol eingetragen und im Plasma angeregt. Die emittierte Strahlung wird dann mit Hilfe eines Monochromators oder Polychromators isoliert. Anschließend wird die Strahlung detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt (Abbildung 16) [37].

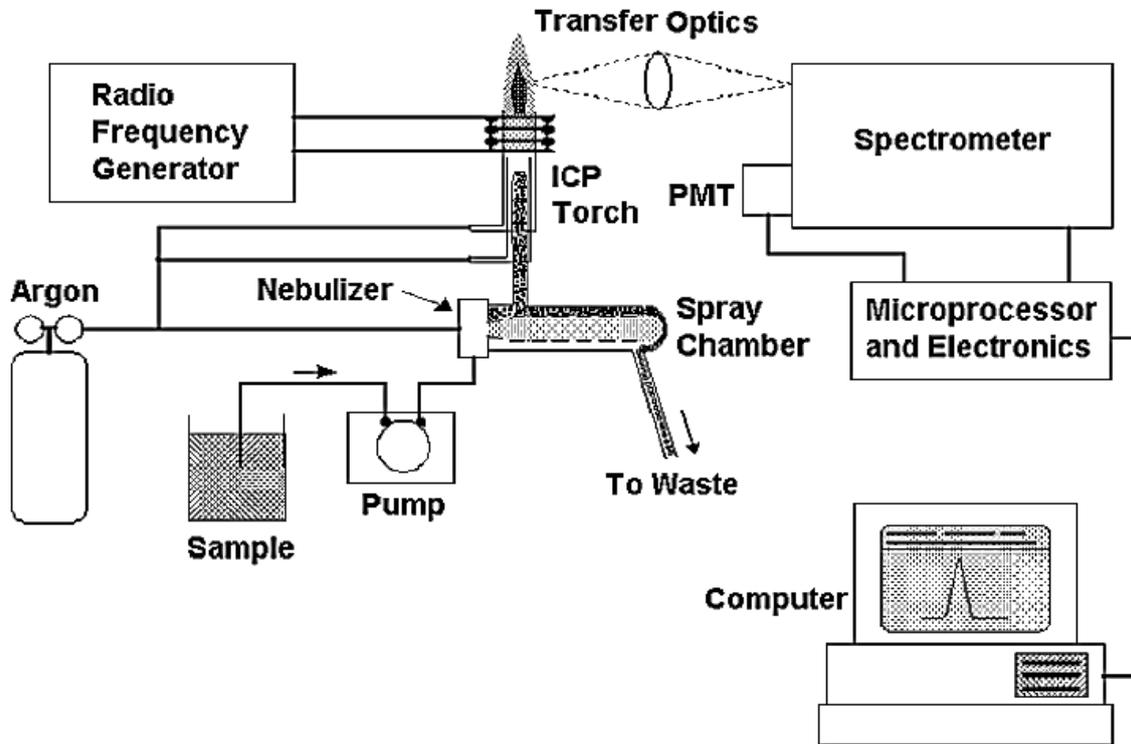


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines ICP - OES [37].

2.2.5 Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Thermogravimetrie TG und die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry) DSC zählt man zu den Thermoanalysen. Hier werden die Proben einem Temperaturprogramm unterworfen, um ihre physikalischen Eigenschaften bestimmen zu können. Es besteht die Möglichkeit sowohl Reinsubstanzen als auch Substanzgemische zu untersuchen [38].

In der Thermogravimetrie wird die Probe im Ofen einem definierten Temperaturprogramm unterworfen und dabei die Änderung der Masse mitverfolgt. In Abbildung 17 ist eine einstufige Massenabnahme dargestellt. Die Massenabnahme M_L in Prozent ergibt sich aus der Ausgangsmasse m_s und der Endmasse m_f [38, 39].

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} * 100 \text{ [%]} \quad (18)$$

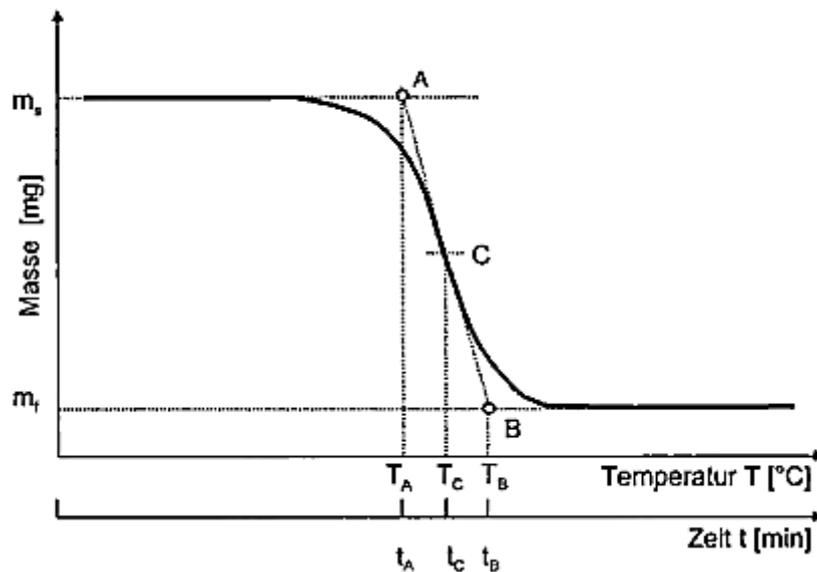


Abbildung 17: Einstufige Massenabnahme [39].

A...	Anfangspunkt	T_B / t_B ...	Endpunkttemperatur/-zeit
B...	Endpunkt	T_C / t_C ...	Mittelpunkttemperatur/-zeit
C...	Mittelpunkt	T_A / t_A ...	Anfangspunkttemperatur/-zeit

Es kann im Verlauf des Temperaturprogramms nicht nur zur Abnahme der Masse, sondern auch durch eventuelle Oxidationsreaktionen zur Massenzunahme kommen. Die Probe kann während der Messung unter Schutzgasatmosphäre als auch einer reaktiven Atmosphäre

ausgesetzt werden, je nachdem, ob man Zerfalls- und Oxidationsreaktionen oder physikalische Prozesse wie Verdampfung, Sublimation oder Desorption beobachten beziehungsweise identifizieren möchte [38].

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist eine kalorimetrische Methode. Es werden Energiedifferenzen beziehungsweise Umwandlungswärmen ausgewertet. Die Probe und eine Referenzsubstanz werden einem kontrolliertem Temperaturprogramm unterworfen. Die dynamische Differenzkalorimetrie arbeitet isotherm, die Probe und die Referenz haben somit immer die gleiche Temperatur. Erreicht die Messprobe bestimmte Umwandlungspunkte (Glasübergangsbereich, Schmelztemperatur), so muss ihr eine andere Wärmemenge ΔQ pro Zeiteinheit dt zugeführt werden als der Referenzsubstanz. Exotherme Prozesse äußern sich in einem Peak nach oben, da hier Energie aus dem System kommt, und endotherme Prozesse in einem Peak nach unten, da hier dem System Energie zugeführt werden muss. In Abbildung 18 sind typische Phasenübergänge, wie ein Festkörper - Festkörper Übergang T_{FF} , die Glasübergangstemperatur T_G , die Kristallisationstemperatur T_K und die Schmelztemperatur T_S eines beliebigen Polymers im DSC dargestellt [38, 40].

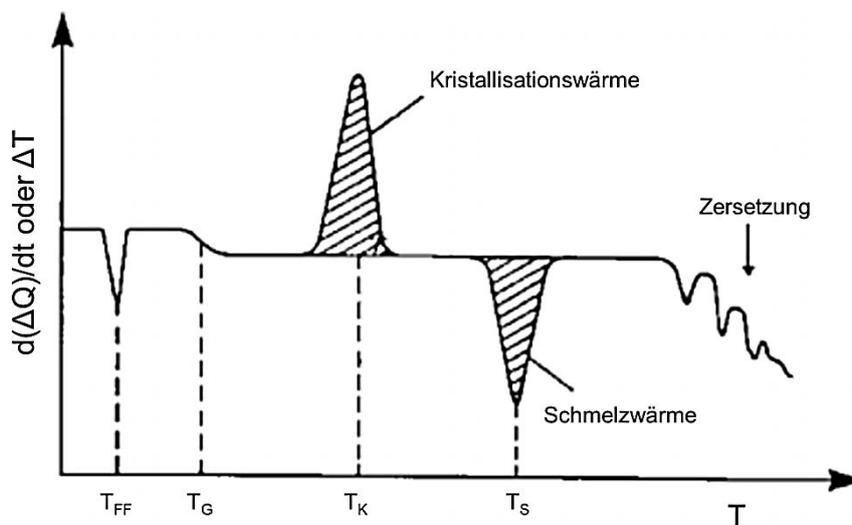


Abbildung 18: DSC - Kurve eines beliebigen Polymers [40].

Mit Hilfe der DSC lassen sich Elementzusammensetzungen exakter als mit der TG bestimmen, somit ist ihr Einsatzgebiet sehr viel breiter als das der TG. Häufig wird die TG und die DSC simultan durchgeführt und dargestellt [38].

2.2.6 Partikelgrößenbestimmung

Laserbeugung

Mit Hilfe der Laserbeugung ist es möglich, Partikelgrößen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird auf die Messzelle ein Laserstrahl gerichtet. Die zu untersuchenden Partikel beugen den monochromatischen Strahl. Partikel mit großem Durchmesser beugen den Laserstrahl in einem kleinen Winkel und kleinere Partikel beugen den Strahl stärker [41].

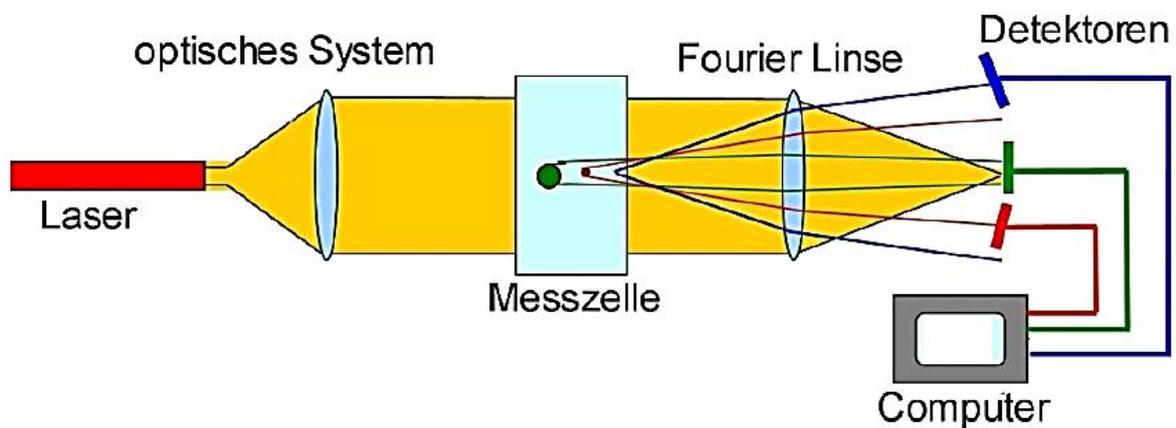


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Partikelgrößenbestimmung [41].

Ein Detektor nimmt das Beugungsmuster auf. Die Daten werden dann von einer entsprechenden Softwareeinheit ausgewertet und als Verteilungskurve ausgegeben (Abbildung 20) [41].

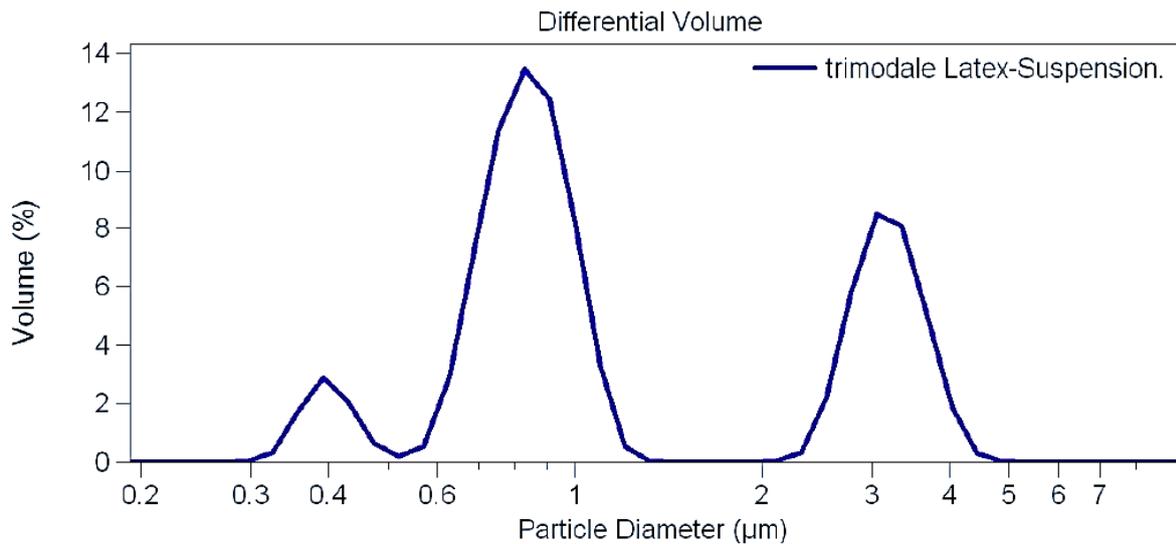


Abbildung 20: Darstellung der Ergebnisse als Verteilungskurve [41].

Probenvorbereitung

Die Partikelgrößenanalyse ist prinzipiell im nassen als auch im trockenen Zustand möglich. Die Nassdispergierung bietet die Möglichkeit auch schwer dispergierbare Proben von beispielsweise stark verklumpten feuchten Proben zu bestimmen. Bei der Nassdispergierung befindet sich die Probe mit der Messlösung in der Messzelle. Die Probe sollte in dem Medium nicht löslich sein. Bei in Wasser unlöslichen Proben verwendet man destilliertes oder auch Leitungswasser als Medium. Bei löslichen Proben können organische, gesättigte Lösungen oder auch Trockendispergiereinheiten angewendet werden. Bei der Partikelgrößenbestimmung eines Agglomerates wird die Messung ohne Ultraschall durchgeführt. Bei der Größenbestimmung von Einzelpartikel wird die Probe unterschiedlich vorbehandelt. Wenn die Probe agglomeriert vorliegt, dann wird vor der Messung die Probe extern mit Ultraschall behandelt und ein Dispergierhilfsmittel hinzugegeben [42].

3. Experimentelles

3.1 Testzelle

3.1.1 Anodenpräparation

In dieser Masterarbeit werden Zinkoxidkompositelektroden hergestellt und in den Testzellen elektrochemisch charakterisiert. Die Herstellung erfolgt analog zu der Anleitung von Frau Susanne Schutting in der Masterarbeit „Entwicklung von Zink - Elektroden für aufladbare Zink / Luft - Batterien“ [43]. Die Reihenfolge der Arbeitsschritte und die dazugehörigen Zeitangaben sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Die Komponenten werden in den Schritten 1 bis 3 mit Hilfe eines Dispergators bei 8000 rpm homogenisiert. Als Dispergierhilfe wird Aceton hinzugegeben. Dann wird die Suspension getrocknet, manuell homogenisiert und auf vier Portionen aufgeteilt. Die Elektrodenmasse wird zu einem Pressling gepresst und dieser in weiterer Folge auf einen Kupfer - Stromableiter. Die Pressschritte erfolgen mit Hilfe eines angefertigten Pressstempels und einer hydraulischen Presse. Die fertigen Zinkelektroden haben einen Durchmesser von 3 cm. Sie werden 12 Stunden lang im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Arbeitsschritte	Dauer
1. $\text{ZnO}^1 + 0,18 \text{ g PbO} + 170 \text{ mL dest. H}_2\text{O}$	3 Minuten
2. 2 mL PTFE - Suspension	5 Minuten
3. 20 mL Aceton p. A. und Kohlenstoff - Nanofasern ¹	10 Minuten
4. Eindampfen [110 °C]	7 Stunden
5. Manuelles Homogenisieren mit Spatel	
6. Trocknung [110 °C]	5 Minuten
7. Portionierung: ~ 2,2 g	
8. Verpressen: 1 x 1 t und 1 x 3 t - Pressling 1 x 2 t - Pressling auf Stromableiter	jeweils 1 Minute
9. Trocknen [110 °C]	12 Stunden

Tabelle 5: Herstellung der Zinkanode.

In Tabelle 6 sind die ungefähren prozentualen Anteile der Komponenten, Zinkoxid (ZnO), Bleioxid (PbO), Teflon (PTFE) und Kohlenstoff - Nanofasern (CNF), an der Gesamtmischung

¹ Die Mengen an ZnO und Kohlenstoff - Nanofasern variieren in den verschiedenen Mischungen und sind dem Anhang (Kapitel 6.4.1) zu entnehmen.

angegeben. Die Einwaagen der getesteten Mischungen sind dem Anhang (Kapitel 6.4.1) zu entnehmen.

ZnO [wt%]	PTFE [wt%]	CNF [wt%]	PbO [wt%]
79	19	-	2
77	19	2*	2
78	19	1*	2
78,5	19	0,5*	2

*Tabelle 6. Prozentuale Zusammensetzung der Anoden mit * Aldrich - CNF oder
* HTF150FF HHT - CNF*

In den Abbildungen 21 und 22 sieht man die Vorder- und Rückseite einer fertigen Anode. Die Stärke der Anoden liegt nach dem Pressschritt zwischen 1,55 mm für Standardmischungen und 1,60 mm für Mischungen mit Kohlenstoff - Nanofasern. Die Vorderseite ist in der verbauten Zelle der Sauerstoffelektrode zugekehrt.



*Abbildung 21: Vorderseite
der Anode.*



*Abbildung 22: Rückseite der
Anode.*

Vermahlen von ZnO und PbO

Eine weitere Variante der Herstellung ist das vorangehende Vermahlen von ZnO und PbO mit Hilfe einer Kugelmühle. Ansatz 11 (Kapitel 6.4.1 - Einwaagen) wird 10 Stunden bei 3000 rpm und mit 35 g Zirkoniumoxidkugeln (Durchmesser: 5 mm) gemahlen. Von den Ausgangssubstanzen und vom vermahlenden Pulver wird eine Partikelgrößenbestimmung durchgeführt. Zu diesem Zweck werden die Proben mit einem Überschuss an Kaliumpyrophosphat versetzt, mit destilliertem Wasser auf 50 mL aufgefüllt und mit einem

Ultraschallfänger eine Minute lang dispergiert. Anschließend wird die Partikelgröße mit Hilfe eines Partikelgrößenmessgerätes bestimmt.

3.1.2 Kathodenmaterial

Als Kathodenmaterial wird eine bifunktionelle Sauerstoffelektrode verwendet. Dieses Kathodenmaterial wird in Plattenform von unserem Projektpartner der Firma Panergy Biofuels GmbH zur Verfügung gestellt. Aus diesen Platten werden Kathoden mit einem Durchmesser von 3,66 cm ausgestanzt (Abbildung 23). Das Aktivmaterial wird an der Kontaktstelle entfernt und ein Nickelblech (3,4 x 0,9 cm) mit dem Gitter mittels Punktschweißgerät verschweißt.

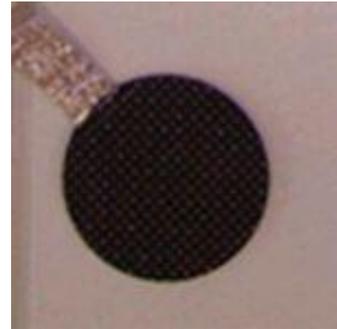


Abbildung 23: Bifunktionelle Sauerstoffelektrode.

3.1.3 Separatoren

3.1.3.1 Verschweißen der Separatoren

Die hergestellten Anoden werden vor dem Einbau in die Testzelle in einen Separator eingeschweißt. Zu diesem Zweck wird die Zinkelektrode in eine Separatorfolie eingelegt und mit Hilfe eines heißen Metallringes eingeschweißt [43]. In dieser Masterarbeit werden zwei verschiedene Separatoren eingesetzt: Celgard 3401 und Celgard 3407 (Tabelle 7). Hauptsächlich verwendet wird das Separatormaterial Celgard 3401.

Eigenschaften	Celgard 3401	Celgard 3407
Dicke [μm]	25	27
Gurley (JIS) [s]	620	620
Porosität [%]	41	41
PP Porengröße (mittlerer Durchmesser) [μm]	0,043	0,043
TD Schrumpfung @ 90 °C / 1 Hour [%]	0	0
MD Schrumpfung @ 90 ° C / 1 Hour [%]	5	5
Durchschlagfestigkeit [Grams]	450	450
Zugfestigkeit, MD [kg/cm^2]	1420	1420
Zugfestigkeit, TD [kg/cm^2]	140	140

Tabelle 7: Eigenschaften der Separatoren Celgard 3401 und 3407.

Konventionelles Verschweißen

Das Verschweißen von Celgard 3401 erfolgt doppellagig und bei einer Temperatur von 257 °C. Das Verschweißen von Celgard 3407 erfolgt einlagig, da beim zweilagigen Verschweißen die Lagen nicht aneinander haften. Zu diesem Zweck wird ein Stahlring auf 300 °C aufgeheizt und mehrmals auf die Folie gedrückt. Zum Schutz der Anode wird ein Teflonstempel eingesetzt. Es werden zwei unterschiedliche Ringdimensionen (3,15 cm und 3,35 cm Durchmesser) zum Verschweißen eingesetzt (Abbildung 24). Die Anodenmischungen mit dem Zusatz an Kohlenstoff - Nanofasern werden hauptsächlich mit dem größeren Ring verschweißt.



Abbildung 24: Werkzeug zum Verschweißen des Separators (rechts: größerer Ring, links: kleinerer Ring).

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen den verschweißten Separator. Die klare Schweißnaht ist ein Indiz für eine stabile Schweißnaht und ist auf den Abbildungen gut zu erkennen.



Abbildung 25: Verschweißter Separator nicht zugeschnitten.



Abbildung 26: Verschweißter Separator zugeschnitten.

Verschweißen mit einem Presstempel

Als Alternative zum konventionellen Verschweißen wird ein Presstempel konstruiert, der in einer beheizbaren Presse eingesetzt werden kann (Abbildung 27 bis 29).



Abbildung 27: Presstempel für die beheizbare Presse.



Abbildung 28: Vorderansicht des Presstempels.



Abbildung 29: Untere Komponente des Presstempels von oben.

Für das Verschweißen von Celgard 3407 mit dem neuen Presstempel und der beheizbaren Presse wird ein Temperaturbereich zwischen 300 °C und 135 °C und ein Druckbereich zwischen 10 und 7 bar untersucht. Die Haltezeiten werden mit sinkender Temperatur erhöht. Celgard 3407 kann jedoch nicht verschweißt werden. Celgard 3401 kann doppellagig bei 115 °C, 11 bar und 25 Minuten verschweißt werden.

3.1.3.2 Separator - Testzelle

Die eingesetzten mikroporösen Separatoren bestehen beide aus Polypropylen und haben eine Porenweite von 0,043 µm (Tabelle 7). Celgard 3407 hat im Unterschied zu Celgard 3401 eine zusätzliche Beschichtung mit Cellulose - Acetat.

Für die Untersuchung der Durchlässigkeit des Separators für Zinkationen, wird eine Testzelle aus PVC konstruiert, welche zwei Füllräume enthält, die durch eine Separator -

Zwischenwand getrennt sind. Ein Raum ist mit 14 mL ZnO gesättigter 3,2 M KOH befüllt. Der zweite Raum ist mit 14 mL 3,2 M KOH gefüllt. Die Ausnehmungen im Separator für das Verschrauben werden mit einem Stanzeisen (Durchmesser = 6 mm) gemacht (Abbildung 30). Es werden beide Separatoren (Celgard 3401 und Celgard 3407) getestet. Zu diesem Zweck wird die mit Elektrolyt befüllte Testzelle 48 Stunden lang stehen gelassen. Dann werden die 14 mL des Probenraumes der reinen 3,2 M KOH entnommen und einer Analyse am Optischen Emissionsspektrometer mit induktiv - gekoppelten Plasma (ICP - OES) unterzogen.



Abbildung 30: Separator - Testzelle.

Für die Untersuchung am ICP - OES werden die Proben im Verhältnis 1:1000 mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Analyt - Quantifizierung erfolgt durch Kalibration von 0 bis 20 mg / L Roth 28 - Elemente - Standard und mit Scandium als internen Standard.

3.1.4 Dichtungen und Bauweise

Die Abbildung 31 zeigt die eingesetzten Bauteile einer Testzelle in der entsprechenden Reihenfolge. Sie besteht aus zwei Stahlringen an der Front- und Rückseite, einer Rückplatte mit Elektrolyteinlass, einer Anodenhalterung und einer Kathodenhalterung. Dazwischen werden Teflondichtungen eingelegt, um eine optimale Dichtung zu gewährleisten.

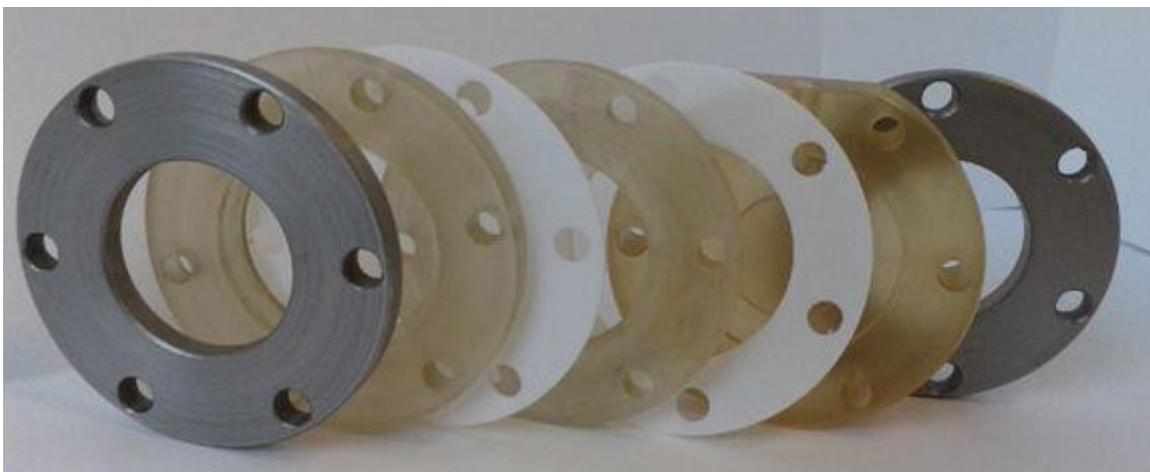


Abbildung 31: Bauteile der Testzelle.

3. Experimentelles

Der Bausatz I besteht aus einer Rückplatte und einer Anodenhalterung, die beide mit einer O - Ringdichtung versehen sind. Die Stärke der Anodenhalterung beträgt 0,52 cm. Der Bausatz II besteht aus einer Rückplatte und einer Anodenhalterung jeweils ohne O - Ringdichtung. Die Anodenhalterung hat eine Stärke von 0,42 cm. Bei beiden Bausätzen wird die Sauerstoffelektrode mit Silikon eingeklebt.



Abbildung 32: Bausatz I - Anodenhalterung ohne Dichtung abgebildet.



Abbildung 33: Bausatz II.



Abbildung 34: Bausatz III.

Bei der dritten Bausatzvariante wird die Sauerstoffelektrode mit einem Teflonband umwickelt. Die Anodenhalterung hat eine Stärke von 0,50 cm. Es wird eine Anodenhalterung und eine Rückplatte jeweils ohne O - Ringdichtung eingebaut und Teflondichtungen verwendet.

Die Zellkonstruktionen werden mit einem Drehmomentschlüssel mit 6 Nm festgezogen [43]. Der Außendurchmesser der Testzellen beziehungsweise aller Bauteile beträgt 6,1 cm. Abbildung 35 beinhaltet die relevanten Abmessungen der eingesetzten Rückplatten. Um unnötigen Elektrolytverlust zu verhindern, werden einige Zellen von außen mit Silikon (IWETEC) verklebt. Dieses Silikon ist stabil gegenüber leicht basischen Systemen.

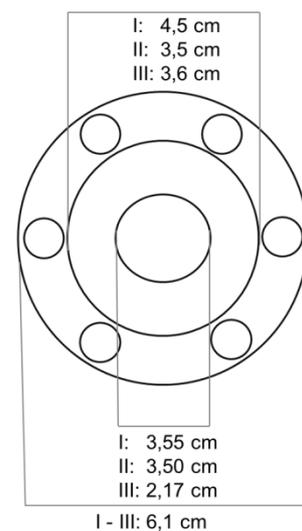


Abbildung 35: Skizze einer Rückplatte

3.2 Cyclovoltammetrie

3.2.1 Arbeitselektrode

Die unterschiedlichen Mischungen der Zinkoxidkompositelektrode werden elektrochemisch mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Die hergestellten Elektroden haben einen Durchmesser von ungefähr 8 mm. Die Herstellung der Arbeitselektroden erfolgt analog der Anleitung von Frau Susanne Schutting in der Masterarbeit „Entwicklung von Zink - Elektroden für aufladbare Zink - Luft - Batterien“ [43]. Die entsprechenden Arbeitsschritte und Zeitangaben sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Die Komponenten werden in den Schritten 1 bis 3 mit Hilfe eines Dispergators bei 8000 rpm homogenisiert. Dann wird die Suspension getrocknet, manuell homogenisiert und ungefähr 90 mg der Mischung portioniert. Mit einem Ansatz erhält man 1 g der jeweiligen Mischung. Die Pressvorgänge erfolgen mit einem dafür angefertigten Pressstempel und einer hydraulischen Presse. Der Elektrodenteig wird zuerst zu einem Pressling gepresst und dieser in weiterer Folge auf einen Kupfer - Stromableiter.

Arbeitsschritte	Dauer
1. ZnO ² + 150 mL dest. H ₂ O	3 Minuten
2. PTFE - Suspension ²	5 Minuten
3. 2,234 mL Aceton p. A. und Kohlenstoff - Nanofasern ²	10 Minuten
4. Eindampfen [110 °C]	5 Stunden
5. Manuelles Homogenisieren mit Spatel	-
6. Portionierung: ~ 0,09 g	-
7. Verpressen: 2 x 0,5 t - Pressling 1 x 0,5 t - Pressling auf Stromableiter	jeweils 1 Minute
8. Trocknen [110 °C]	5 Stunden

Tabelle 8: Arbeitsschritte der Elektrodenherstellung für die CV - Messung.

Die hergestellten Arbeitselektroden werden fünf Stunden lang im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In der Tabelle 9 sind die hergestellten Mischungen gemäß ihrer ungefähren prozentualen Zusammensetzung zu entnehmen. Die genauen Einwaagen der hergestellten Elektrodenteige sind im Anhang unter Cyclovoltammetrie (Kapitel 6.4.2) zu finden.

² Die Mengen an ZnO, PTFE und Kohlenstoff - Nanofasern variiert in den verschiedenen Mischungen und ist dem Anhang (Kapitel 6.4.2) zu entnehmen.

Mischung	ZnO [wt%]	PTFE [wt%]	CNF [wt%]	PbO [wt%]
A	51	49	-	-
B	86	14	-	-
C	76	24	-	-
D	74	24	-	2
E	74	24	2*	-
F	75	24	1*	-
G	75,5	24	0,5*	-
H	74	24	2**	-
I	75	24	1**	-
J	75,5	24	0,5**	-

Tabelle 9: Prozentuale Zusammensetzung der hergestellten Mischungen mit * Aldrich - CNF und ** HTF150FF HHT - CNF.

Berechnung der theoretischen Kapazität

Die Berechnung der theoretischen Kapazität der Zinkelektrode erfolgt mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes:

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (19)$$

Wobei z die Anzahl der transferierten Ladungen ist (in diesem Fall zwei Elektronen) und F die Faradaykonstante mit $96\,485\text{ C/mol}$. Die theoretische Kapazität von 1 g Zink beträgt $819,5\text{ mAh}$. Bei der Herstellung der Arbeitselektroden werden wie schon erwähnt ungefähr 90 mg portioniert. Die verpresste Menge an Aktivmaterial und die dazugehörigen theoretischen Kapazitäten werden in Tabelle 10 angegeben.

Elektrode	Mischung	Elektrodenmasse [g]	Zn [mg]	Kapazität _{theoretisch} [mAh]
CV 0.1	A	0,1006	41,22	33,78
CV 12.1	C	0,0755	44,64	36,59
CV 12.3	C	0,0762	45,06	36,92
CV 12.5	C	0,0540	31,93	26,17
CV 12.10	C	0,0604	35,71	29,27
CV 13.5	E	0,0716	42,46	34,80
CV 16.2	D	0,0732	43,35	35,52
CV 22.3	F	0,0630	38,11	31,24
CV 26.3	G	0,0584	35,00	28,60
CV 28.2	H	0,0742	44,05	36,10
CV 29.2	I	0,0759	45,70	37,45
CV 30.2	J	0,0693	42,03	34,45

Tabelle 10: Theoretische Kapazität der Arbeitselektroden.

Zum Teil wird die Oberfläche der getesteten Elektroden mit einem Galvanikband verkleinert. Die Ausnehmung an der Vorderseite erfolgt mit einem Stanzeisen der entsprechenden Größe. Die Abbildungen 36 und 37 zeigen Arbeitselektroden mit einem 2 wt.% Anteil an Aldrich - CNF.



Abbildung 36: Unverklebte Arbeitselektrode.

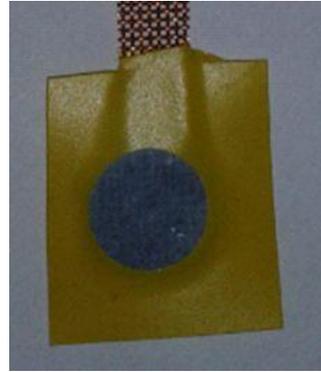


Abbildung 37: Verklebte Arbeitselektrode.

3.2.2 Aufbau der Messapparatur

Die Elektrodenmischungen werden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie elektrochemisch untersucht. Für die Aufnahme der Strom - Spannungskurven wird eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Als Gegenelektrode wird ein Platingitter verwendet. Da es sich um ein basisches System handelt, wird eine Hg / HgO / KOH (1 M) - Elektrode (0,140 V vs. SHE, T=25 °C) als Referenzelektrode verwendet, welche sich in einer Haber - Luggin Kapillare befindet. Die Position von Inertgaszuleitung, Überglucker, Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode sind den Abbildungen 38 und 39 zu entnehmen. Als Elektrolyt werden 18 mL 3,2 M KOH verwendet. Vor jeder Messung wird die Messzelle 20 Minuten mit Stickstoff gespült und das Ruhepotential bestimmt. Danach wird weitere 2 Minuten mit Stickstoff gespült. Während der Messung wird der Stickstoffgasstrom über den Elektrolyten geleitet. Die Cyclovoltammogramme werden am Radiometer Copenhagen, Modell P6Z301 mit dem Programm VoltaMaster 4 aufgenommen. Alle Cyclovoltammogramme werden ausgehend vom Ruhepotential (OCV) in die negative Richtung gestartet (reduktiv).



*Abbildung 38: CV -
Messzelle.*



*Abbildung 39: Vergrößerter
Ausschnitt der CV - Messzelle.*

Kommt es im Verlauf der Messung zu Zinkabscheidungen an der Gegenelektrode, so werden diese nach der beendeten Messung mit 65 % HNO_3 entfernt und die Elektrode ausreichend mit destilliertem Wasser abgespült.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Bevor die fertig getesteten Zinkanoden im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden, werden sie ausgebaut, mit destilliertem Wasser abgespült, der Separator entfernt und getrocknet. Dann werden mit Hilfe eines Stanzeisens (Durchmesser 10 mm) Proben ausgestanzt und diese mit einer dünnen Goldschicht überzogen, um ihre Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Komponenten ZnO und PbO werden ebenfalls mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Das Kathodenmaterial und die Kohlenstoff - Nanofasertypen werden vor der Messung nicht vorbehandelt. Für das Erstellen von Elementverteilungsbildern werden alle Proben nativ belassen. Die Proben müssen trocken sein, um sie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersuchen zu können. Bei allen Proben wird mit einem Emissionsstrom von $100 \mu\text{A}$ gearbeitet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Zyklisierung

Die elektrochemische Untersuchung der in Kapitel 3.1.1 hergestellten Zinkoxidkompositelektroden erfolgt mit Hilfe galvanostatischer Lade- und Entladeversuche an den Batterieprüfständen der Firma BaSyTec. Zu diesem Zweck werden die Elektroden in einen Separator eingeschweißt und in Testzellen verbaut. Um Rückschlüsse auf die Reversibilität des Systems zu bekommen, werden in einem Diagramm die Entladekapazitäten gegen die jeweiligen Zyklenzahlen aufgetragen. Die im folgenden Kapitel dargestellten Entladekurven werden mit Origin 8.5 [Analysis → Signal Processing → Smooth → Adjacent - Averaging] geglättet. Unter dem Begriff Standardmischung werden in diesem Kapitel Mischungen mit den Komponenten ZnO, PTFE und PbO verstanden.

4.1.1 Zusatz von Kohlenstoff - Nanofasern

Der Zusatz von Kohlenstoff - Nanofasern (CNF) soll die Leitfähigkeit der Anode verbessern und Morphologieänderungen, welche sich aus der guten Löslichkeit von Zinkat in KOH ergeben [8], entgegenwirken. Es werden zwei Varianten von Kohlenstoff - Nanofasern mit ähnlichen Eigenschaften eingesetzt (Tabelle 11).

Firma	C-Polymers	Aldrich
Produktnummer	HTF150FF HHT	719781
Dichte (inkl. Poren) [g/cm ³]	> 1.95	1,4 - 1,6
mittlerer Katalysatorgehalt [ppm]	< 100	< 100 (Fe)
mittlerer äußerer Durchmesser [nm]	100 - 200	125 - 150
mittlere spezifische Oberfläche [m ² /g]	17 - 23	20 - 30
Länge [µm]	> 20	50 - 100
Temperaturbehandlung [°C]	3000	2900

Tabelle 11: Eigenschaften der eingesetzten Kohlenstoff - Nanofasern.

Unterschiede zwischen den eingesetzten Fasertypen werden nicht nur in der Zyklisierung der Mischungen, sondern auch in der Verarbeitung deutlich. Aldrich - CNF erscheinen voluminöser und lassen sich im Herstellungsprozess leichter dispergieren. Dadurch

erscheinen die Presslinge einheitlich grau (Abbildung 40). Die HHT - CNF verteilen sich im Herstellungsprozess nicht gleichmäßig, und die erhaltenen Elektroden sind grau - marmoriert (Abbildung 41).

Elektrode mit Aldrich - CNF



*Abbildung 40: Z 19.1 mit 1 wt.%
Aldrich - CNF.*

Elektrode mit HHT - CNF



*Abbildung 41: Z 20.2 mit 1 wt.%
HHT - CNF.*

4.1.1.1 Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern

Vergleicht man die verschiedenen Konzentrationen an Aldrich - CNF Zusätzen (0,5 - 2 wt.%), so ist kein deutlicher Unterschied zwischen den Mischungen ersichtlich (Abbildung 42). Alle Mischungen zeigen hervorragende Entladekapazitäten in den ersten Zyklen. Bei ungefähr 80 Zyklen brechen sie jedoch in ihren Entladekapazitäten ein. Beim Nachfüllen des Elektrolyten müssen die Testzellen durch leichtes Klopfen vom Sauerstoff befreit werden, welcher sich im Ladeschritt im Zelleninneren sammelt. Morphologieänderungen wird durch den Zusatz an Aldrich - CNF entgegengewirkt, jedoch nimmt das Volumen der Anode insgesamt stark zu (Kapitel 4.1.4). Um ein ungewolltes Aufplatzen des Separators während des Zyklisierens zu vermeiden, werden einige Elektroden mit einem größeren Ring in den Separator eingeschweißt (Kapitel 6.4.1).

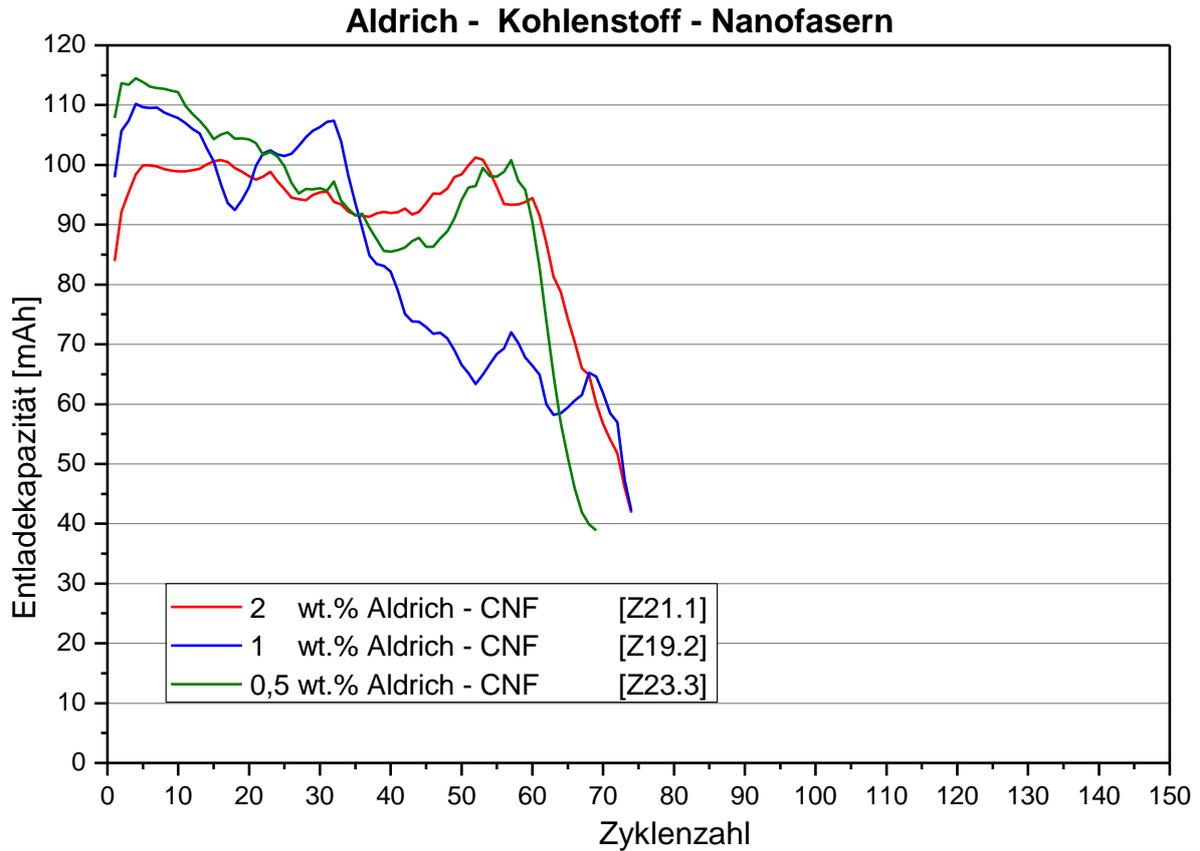


Abbildung 42: Vergleich der verschiedenen Konzentrationen an Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern.

4.1.1.2 HHT - Kohlenstoff - Nanofasern

Beim Einsatz von HHT - CNF als Zusatzstoff können höhere Zyklenzahlen als mit Aldrich - CNF erzielt werden. Die höchsten Zyklenzahlen bei gleichzeitig optimalen Entladekapazitäten zeigt die Elektrode Z 27.2 mit 0,5 wt.% HHT - CNF Zusatz (Abbildung 43).

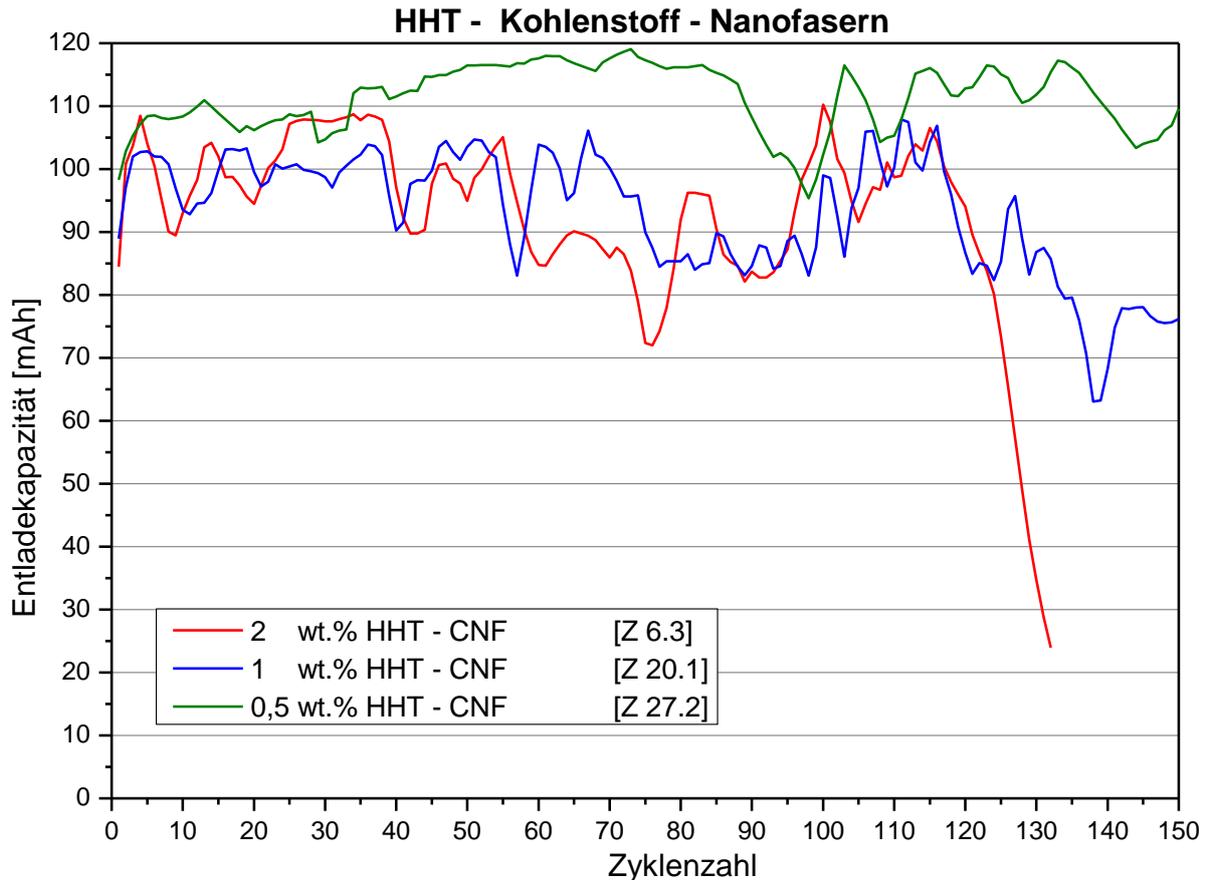


Abbildung 43: Vergleich der verschiedenen Konzentrationen an HHT - Kohlenstoff - Nanofasern.

Durch den Zusatz von HHT - CNF können die an der Zinkelektrode auftretenden Morphologieänderungen verringert werden. Das Volumen nimmt im Verlauf der Zyklisierung jedoch nicht zu, wie es durch den Zusatz von Aldrich - CNF der Fall ist. Bei der Elektrode Z 20.1 kann festgestellt werden, dass ein 5 Zyklenbetrieb vorteilhaft für die Zyklisierbarkeit der Testzelle ist. Durch das häufigere Nachfüllen des Elektrolyten wird die Bildung der ZnO - Schicht limitiert, und der im Ladeschritt gebildete Sauerstoff im Zelleninneren kann durch leichtes Klopfen entfernt werden. Abbildung 44 zeigt die Entladekurven zweier 1 wt.% HHT - Mischungen. Die Elektrode Z 20.1 kann durch den Einsatz von einem 5 Zyklenprogramm sehr hohe Zyklenzahlen erreichen, obwohl diese Zelle sehr starken Elektrolytverlust zeigt. Sie läuft über 150 Zyklen und ist beim Verfassen der Masterarbeit noch im Betrieb. Die Entladekapazitäten der Elektrode Z 20.2 brechen hingegen beim Einsatz des 10 Zyklenprogramms früher ein.

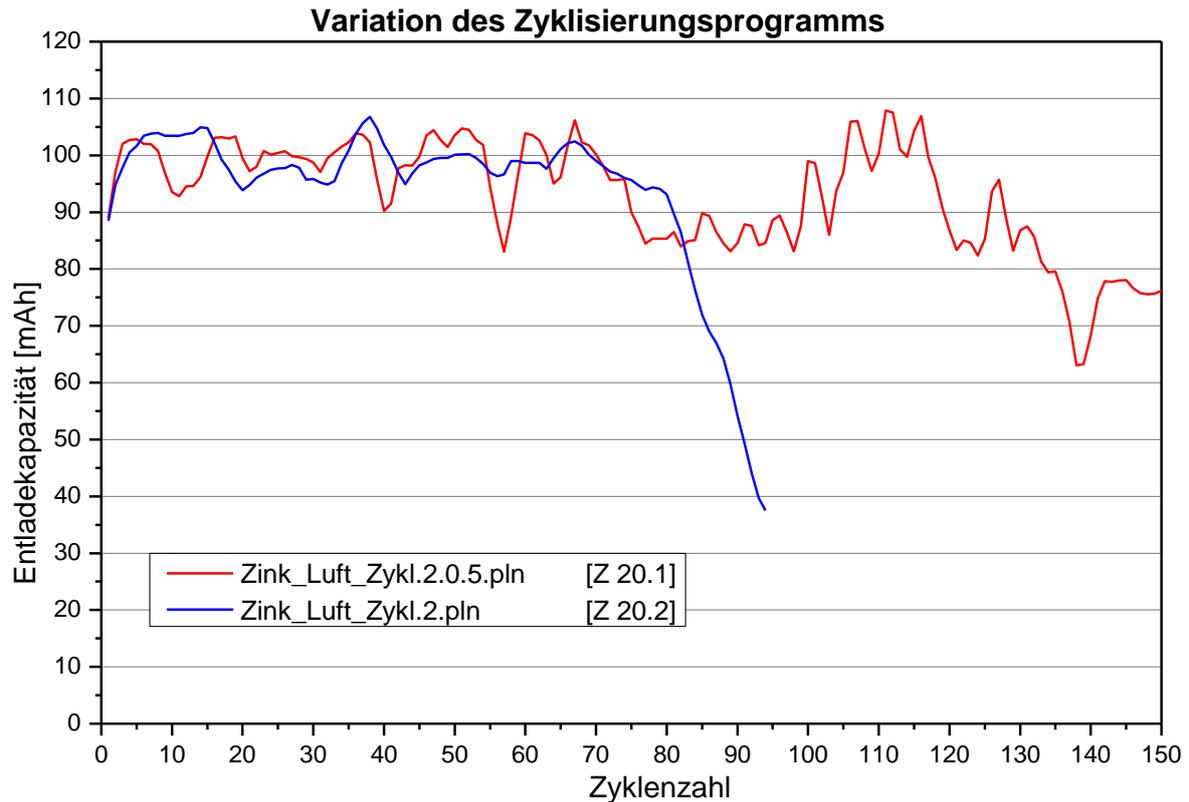


Abbildung 44: Variation des Zyklisierungsprogramms bei Mischungen
mit 1 wt.% HHT - Kohlenstoff - Nanofasern.

4.1.1.3 Standardmischung und Faserzusatz

Die Abbildung 45 stellt den Vergleich zwischen der Standardmischung und dem Zusatz an 0,5 wt.% Kohlenstoff - Nanofasern her. Durch den Zusatz von Aldrich - CNF werden die Entladekapazitäten in den ersten Zyklen erhöht, die Zyklisierbarkeit verringert sich jedoch deutlich. Durch den Zusatz von 0,5 wt.% HHT - CNF wird die Zyklisierbarkeit der Testzellen wesentlich verbessert. Die Elektrode Z 27.2 läuft beim Verfassen der Masterarbeit noch.

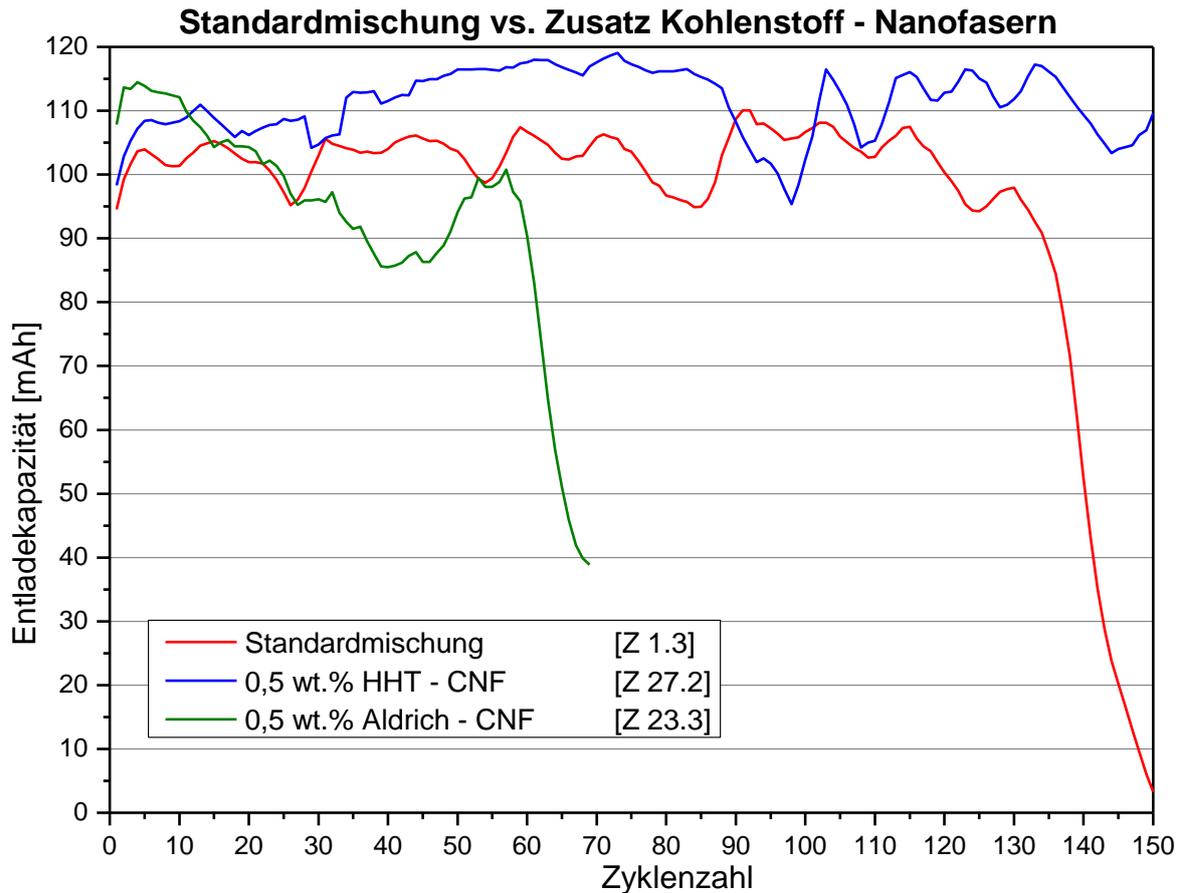


Abbildung 45: Vergleich der Standardmischung und dem Zusatz an Kohlenstoff - Nanofasern.

Die Post - Mortem Untersuchungen zeigen, dass durch den Zusatz beider Kohlenstoff - Nanofasertypen die Morphologieänderungen der Zinkelektrode verringert werden können (Kapitel 4.1.4). Der Einfluss auf die Zyklierbarkeit ist jedoch sehr unterschiedlich.

4.1.1.4 Belastungstest bei Mischungen mit CNF

Eine 2 wt.% Aldrich - CNF Mischung wird einem Belastungstest unterzogen und mit der Standardmischung verglichen. Der Belastungstest wird nach 10 Zyklen und einem Ladeschritt mit 120 mAh (40 mA) gestartet. Erwartungsgemäß kann durch den Zusatz von Kohlenstoff - Nanofasern eine höhere Leistungsdichte erreicht werden. Der Unterschied der Leistungsdichte zwischen der Standardmischung und dem Zusatz an 2 wt.% Aldrich - CNF liegt bei einer Stromdichte von 45 mA / cm² bei ungefähr 36 % (Abbildung 46).

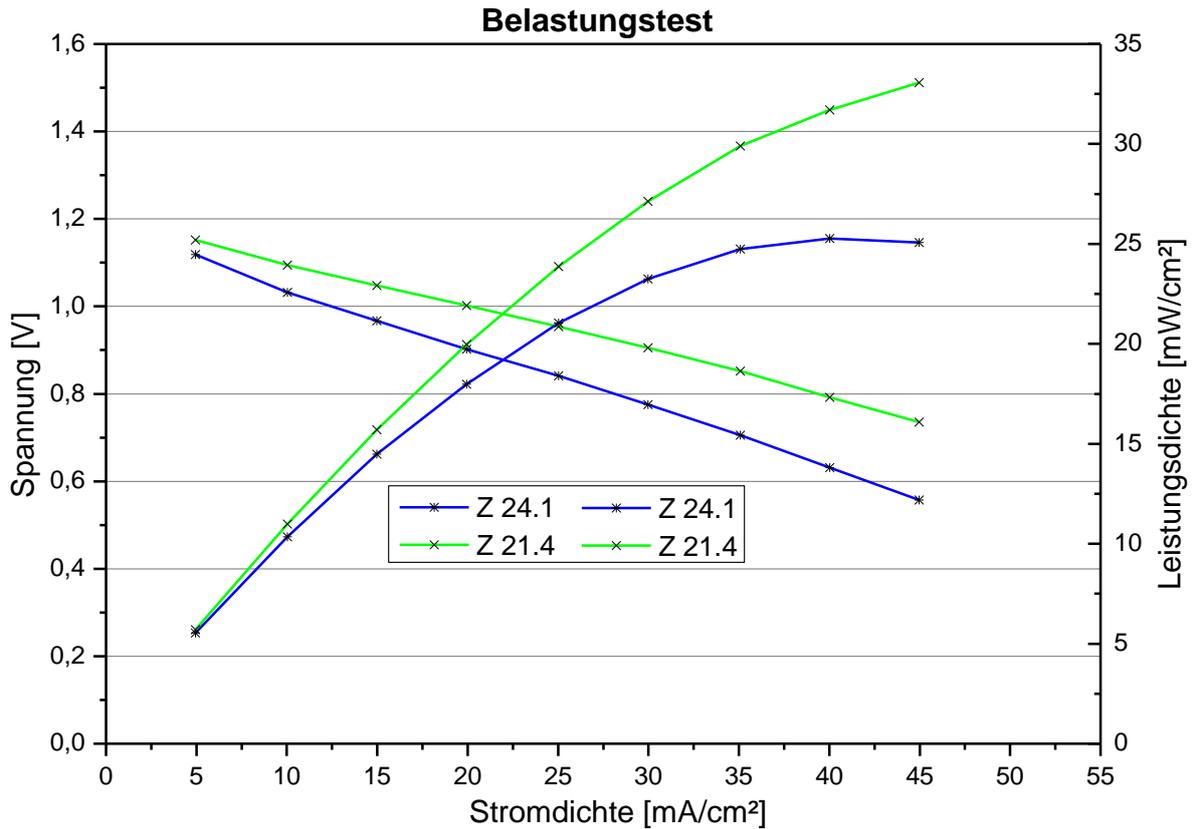


Abbildung 46: Belastungstest einer Standardmischung (Z 24.1) und einer Mischung mit 2 wt.% Aldrich - CNF (Z 21.4).

4.1.2 Veränderung des Zyklisierungsprogramms

Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe der Entladecharakteristik der verschiedenen Mischungen der Einfluss des Zyklisierungsprogramms auf die Reversibilität des Systems diskutiert.

4.1.2.1 Dauer- und Kurzzeitbetrieb

Der Einfluss einer kontinuierlichen Zyklisierung der Testzelle auf die Reversibilität des Systems wird untersucht. Zu diesem Zwecke wird eine Standardmischung im 10 Zyklenbetrieb (Kurzzeitbetrieb) und im Dauerbetrieb getestet. Im 10 Zyklenbetrieb wird die Messung nach 10 Zyklen gestoppt und Elektrolyt nachgefüllt. Im Dauerbetrieb hingegen muss man in den 15 Minuten Pausen zwischen den Lade- und Entladeschritten den Elektrolyten nachfüllen. In Abbildung 47 ist der Vergleich zwischen dem Dauerbetrieb und dem sogenannten Kurzzeitbetrieb dargestellt.

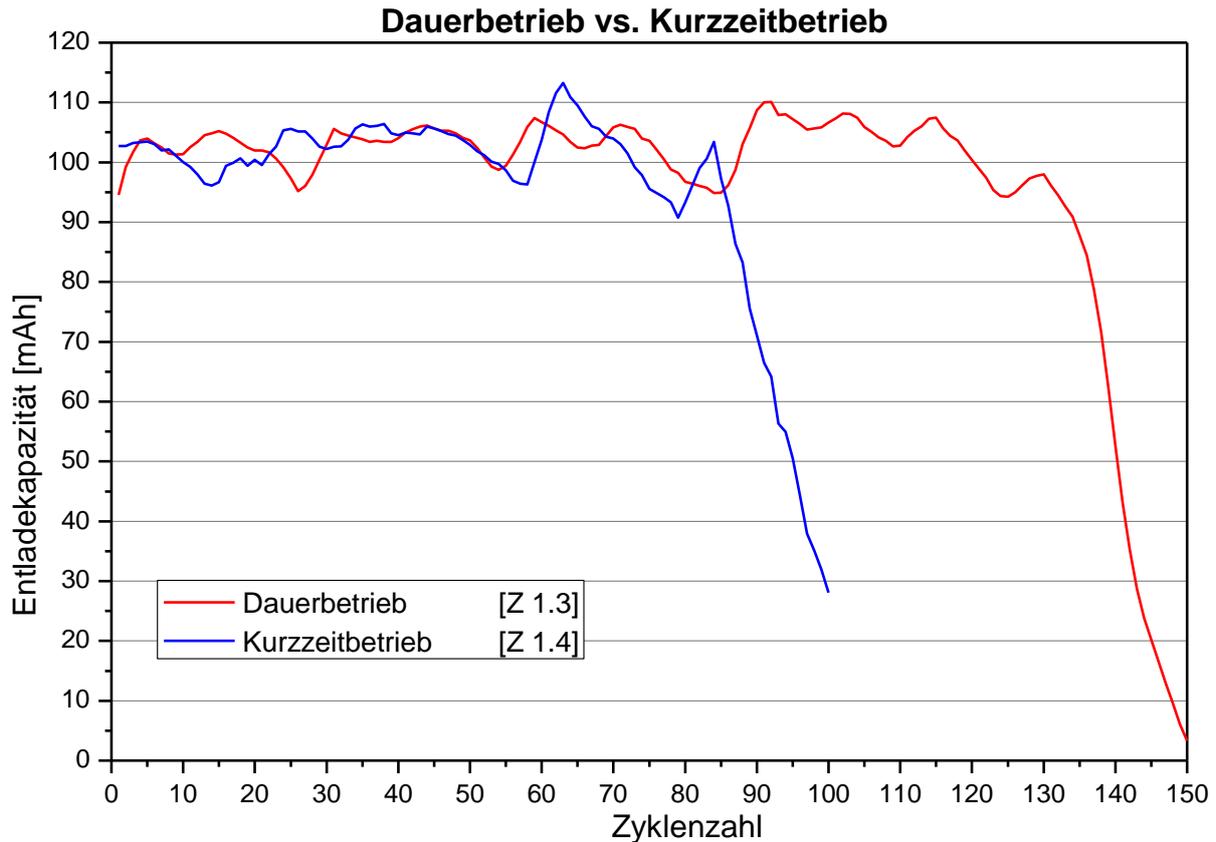


Abbildung 47: Vergleich des Dauer- und Kurzzeitbetriebes der Standardmischung.

Durch den Einsatz der Standardmischung im Dauerbetrieb kann die Reversibilität des Systems erhöht werden. Die Ursache für die Kapazitätsschwankungen während der Messung ist unter anderem der unregelmäßige Elektrolythaushalt. Analog zu einer vorangegangenen Arbeit kann bei beiden Zyklisierungsarten beobachtet werden, dass sich die Entladekapazitäten nach dem Nachfüllen des Elektrolyten erhöhen und nach einiger Zeit wieder kontinuierlich abnehmen [43]. Diese Kapazitätsabnahme hängt unter anderem mit dem durch die Zellkonstruktion verursachten Elektrolytverlust zusammen. Durch diesen Elektrolytverlust ändern sich die Konzentrationsverhältnisse im Zelleninneren, und es bildet sich ein Überschuss an Zinkat, welcher in einer Passivierung der Elektrodenoberfläche durch ausgefallenes Zinkoxid resultiert [8, 44]. Für den Dauerbetrieb wäre der Einsatz eines Elektrolytreservoirs von Vorteil, um somit dem Elektrolytverlust entgegenzuwirken und auch die unregelmäßigen Elektrolytnachfüllungen auszuschließen. Es besteht kein Unterschied zwischen dem Dauerbetrieb und dem Kurzzeitbetrieb einer Mischung mit Kohlenstoff - Nanofasern (Abbildung 48). Aber auch hier ist der Elektrolythaushalt im Dauerbetrieb mangelhaft und verursacht Einbrüche in den Entladekapazitäten.

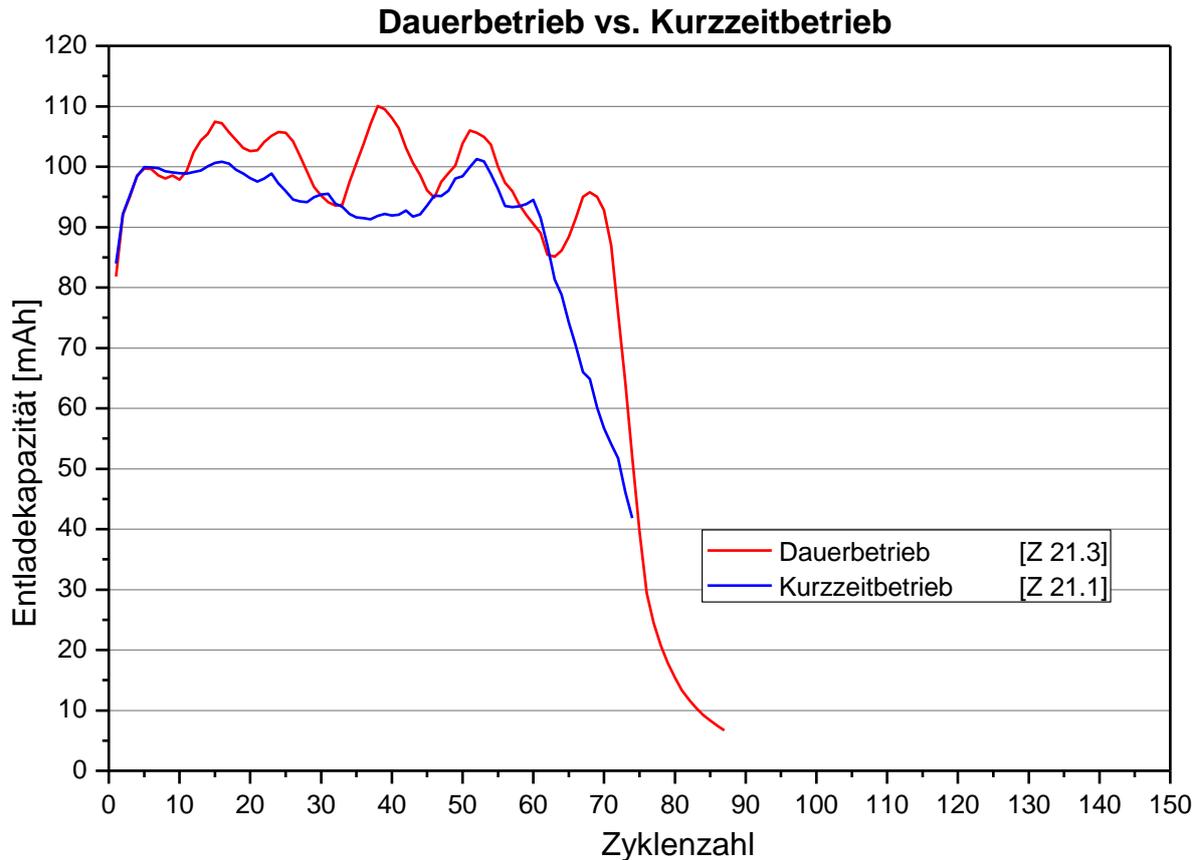
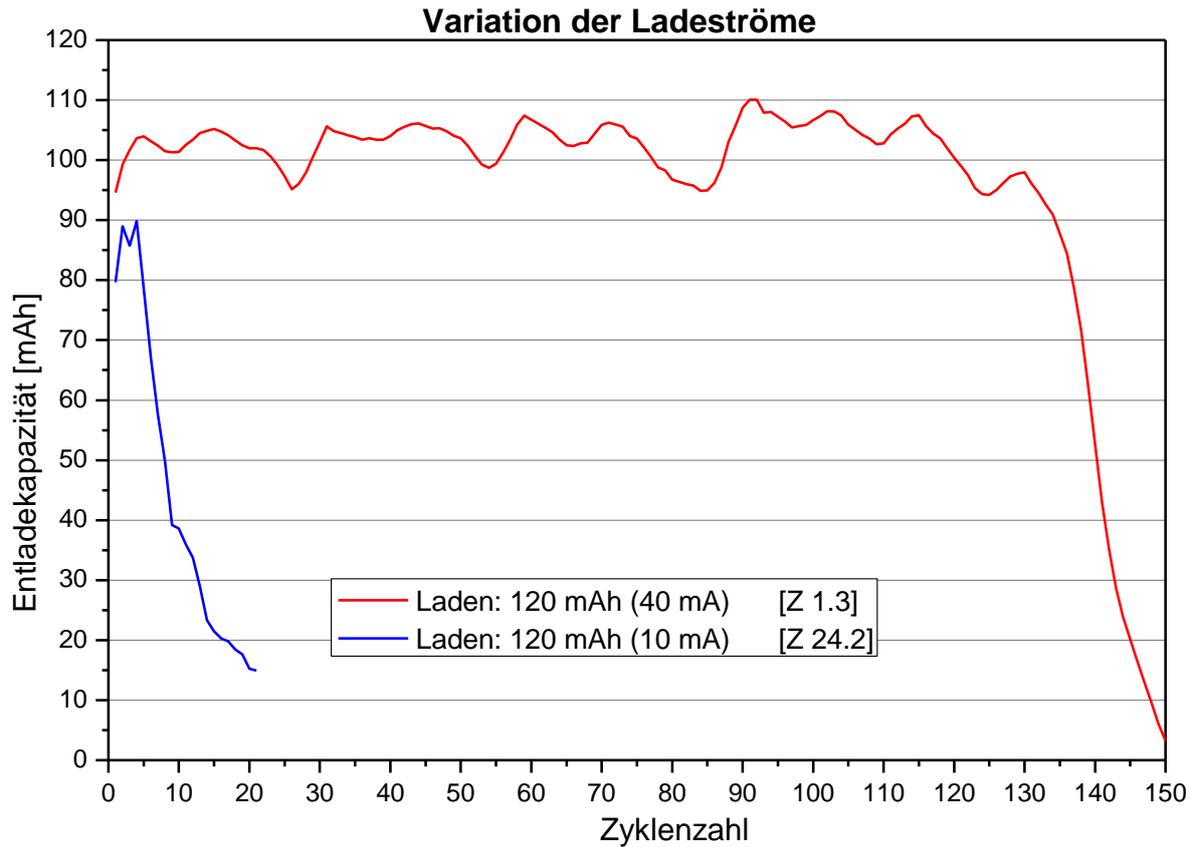


Abbildung 48: Vergleich des Dauer- und Kurzzeitbetriebes bei Faserzusatz.

4.1.2.2 Verringerung des Ladestroms

Da es während des Ladevorganges zur Entwicklung von Sauerstoff kommt und die Sauerstoffdiffusion aus dem Zelleninneren eine gewisse Zeit benötigt, wird der Ladestrom versuchsweise von 40 mA auf 10 mA erniedrigt. Dadurch soll während des Ladevorganges die Sauerstoffdiffusion nach außen erleichtert werden. Die Messungen zeigen wider den Erwartungen, dass die Entladekapazitäten von Zellen mit verlangsamtem Ladeschritt vorzeitig einbrechen (Abbildung 49). Nach dem Zerlegen der Zellen zeigt sich, dass der Stromableiter im Vergleich zu den anderen Mischungen stärker abgehoben ist (Kapitel 4.1.4). Die Ursache für die schlechten Entladekapazitäten liegt somit in den Morphologieänderungen der Elektrode und dem eingeschränkten Kontakt zum Kupfer - Stromableiter.



4.1.2.3 Belastbarkeit der Standardmischung

Es wird die Belastbarkeit der Zinkelektroden einer Standardmischung nach 10 Zyklen und 24 Zyklen untersucht. Die Zellen werden vor dem Belastungstest mit 120 mAh (40 mA) geladen. Das angewendete Belastungsprogramm ist in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben. Die Elektrode Z 24.1 weist nach 24 Zyklen bei einer Stromdichte von 40 mA / cm² eine um ungefähr 40 % geringere Leistungsdichte als nach 11 Zyklen auf (Abbildung 50).

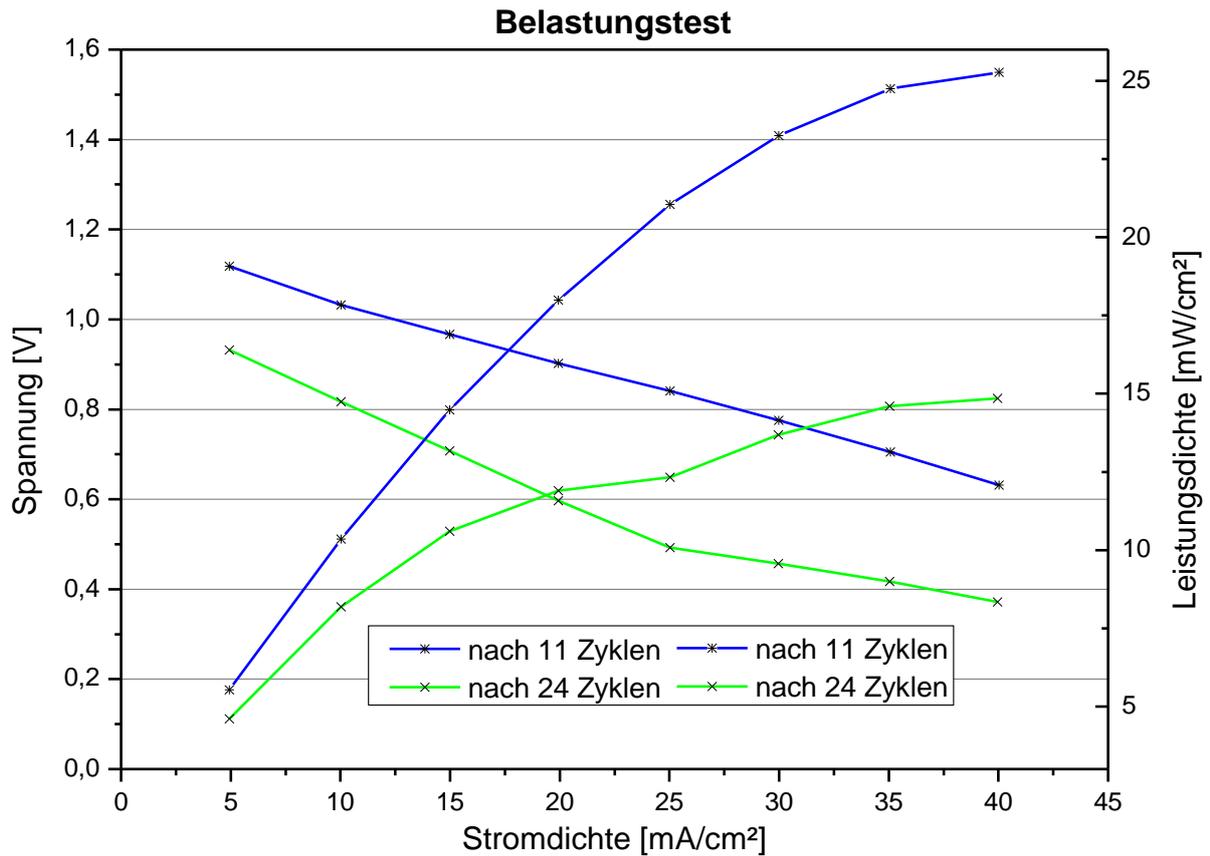


Abbildung 50: Belastungstest von Z 24.1 nach 11 Zyklen und 24 Zyklen.

Ein weiterer Belastungstest wird an einer mit 600 mAh (10 mA) formierten und mit 300 mAh (40 mA) zyklisierten Standardmischung durchgeführt (Abbildung 51). Bei der Elektrode Z 24.3 wird nach 16 Zyklen ein Belastungstest durchgeführt. Vor dem Belastungstest wird die Elektrode Z 24.3 mit 40 mA auf 200 mAh geladen.

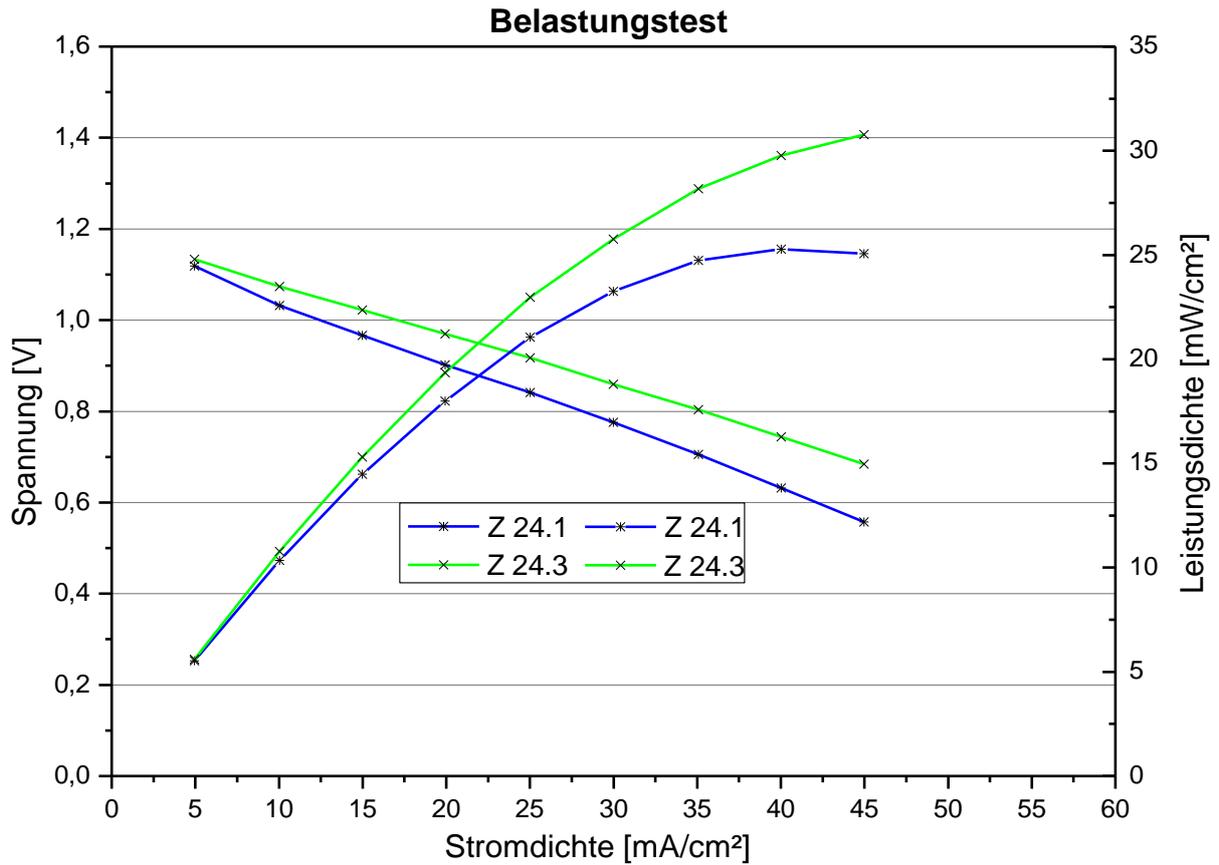


Abbildung 51: Belastungstest von Z 24.1 und Z 24.3.

Die Leistungsdichte liegt für Z 24.3 um 24 % höher als für Z 24.1. Das ist darauf zurückzuführen, dass die im System gespeicherte Kapazität (200 mAh) höher ist als in der Elektrode Z 24.1 (120 mAh).

4.1.3 Veränderung der Partikelgröße und der Zellkonstruktion

4.1.3.1 Materialvorbehandlung

Beim Herstellungsprozess fällt auf, dass sich das PbO nicht homogen in der Mischung verteilt. Deshalb werden die Partikelgrößen von ZnO und PbO bestimmt (Laserbeugung). Der Partikeldurchmesser von PbO liegt zwischen 40 und 50 μm . Der Peak bei 500 μm stammt von Sauerstoff, der aus dem Dispergiervorgang der Probe herrührt (Kapitel 2.2.6). Der Partikeldurchmesser von ZnO liegt bei 1 μm . Das PbO ist somit um ein Vielfaches größer als das ZnO (Abbildungen 52 und 53). Diese Resultate decken sich mit den Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (Kapitel 4.3).

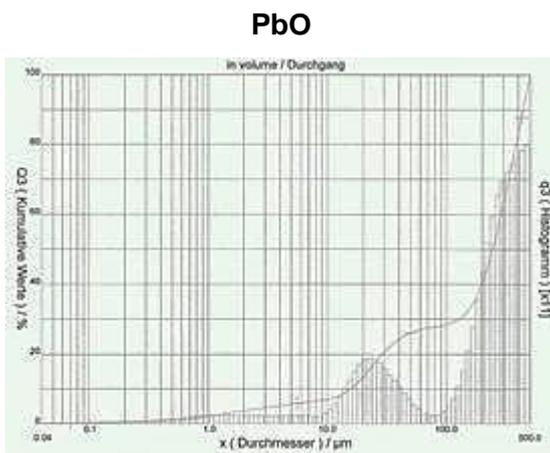


Abbildung 52: Partikelgrößenbestimmung von PbO.

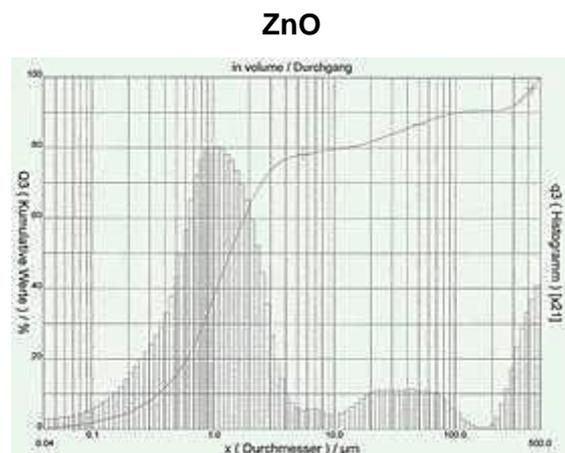


Abbildung 53: Partikelgrößenbestimmung von ZnO.

Nach dem Mahlvorgang von ZnO und PbO liegen die Partikelgrößen beider Ausgangsubstanzen bei ungefähr 1 μm (Abbildung 54). Vor allem die Partikelgröße des PbO hat sich deutlich verkleinert, denn der Ausgangspeak ist nicht mehr zu erkennen. Auch das ZnO hat sich in seiner Größe leicht verringert.

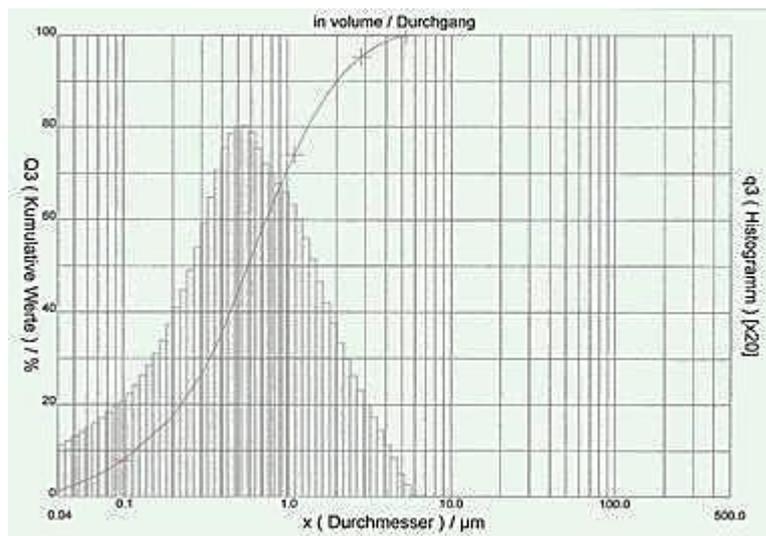
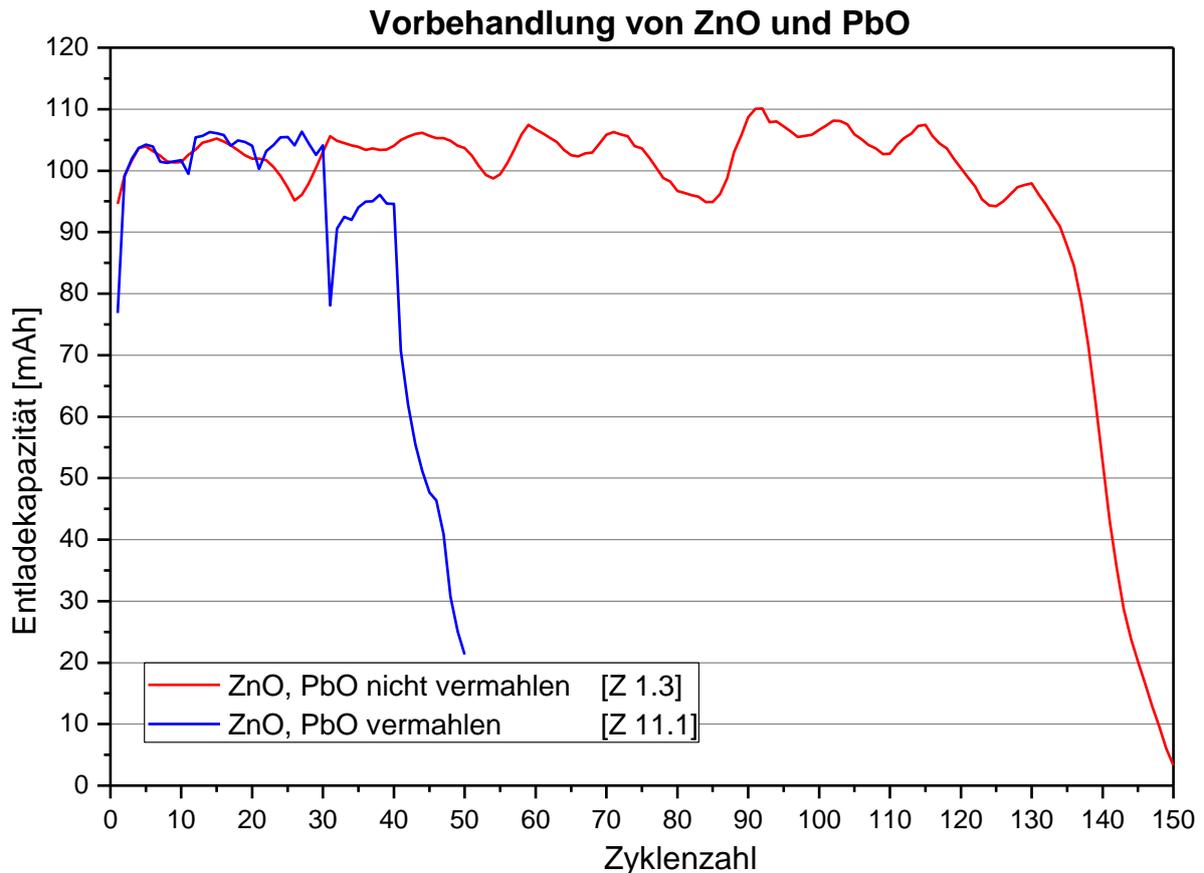
PbO - ZnO vermahlen

Abbildung 54: Partikelgrößenbestimmung von der vermahlene PbO / ZnO - Mischung.

Im Zyklisierungstest kann keine verbesserte Entladecharakteristik erzielt werden. Die Zellen mit dem fein vermahlene PbO und ZnO zeigen sogar eine verringerte Zyklisierbarkeit (Abbildung 55). Beim Zerlegen der getesteten Zellen fallen keine Unterschiede zu einer getesteten Standardmischung auf. Die Ursache der verringerten Entladekapazitäten und Zyklenzahlen liegt vermutlich in der Verringerung der Partikelgröße des ZnO. Es wäre eventuell von Vorteil, den Vermahlprozess zu verkürzen oder nur das PbO zu vermahlen, damit es zu keiner Änderung der Partikelgröße des ZnO kommt. Denn eine gleichmäßigere Verteilung des Korrosionsschutzes PbO sollte sich positiv auf die Zyklisierbarkeit und die Reversibilität der Zinkelektrode auswirken [8].



*Abbildung 55: Vergleich von vermahlenem und nicht vermahlenem
ZnO und PbO.*

4.1.3.2 Bauvarianten

Es wird beobachtet, dass die Testzellen während der Zyklisierungstests Elektrolyt verlieren. Durch unterschiedliches Design der Elektrodenhalterungen und dem Einsatz von Teflondichtungen wird versucht, die Zellen abzudichten. Als weitere Dichtungsmethode bietet sich chemisch modifiziertes Silikon als Dichtungsmasse an, welches in verdünnten Laugen beständig ist. Die Abbildung 56 zeigt die Entladecharakteristik zweier sehr unterschiedlicher Abdichtungsmethoden. Die Zinkelektrode Z 1.3 ist in einer unverklebten Testzelle verbaut, in der Teflondichtungen zum Einsatz kommen, und die Kathode mit einem Teflonband umwickelt ist. Die Zinkelektrode Z 2.3 wird in einer Testzelle eingebaut, welche von der Werkstatt total verklebt ist. Das bedeutet, dass alle Kontaktflächen zwischen den Elektrodenhalterungen und der Rückplatte verklebt sind, und auch die Kathode mit Silikon in die Elektrodenhalterung eingeklebt ist. Die total verklebte Variante verliert keinen

Elektrolyten während des Zyklisierens, die nicht verklebte Variante verliert sehr viel Elektrolyt. Trotzdem führt das totale Verkleben der Testzelle zuerst zu einer Verringerung der Entladekapazität und dann zu einem Kapazitätseinbruch bei 40 Zyklen.

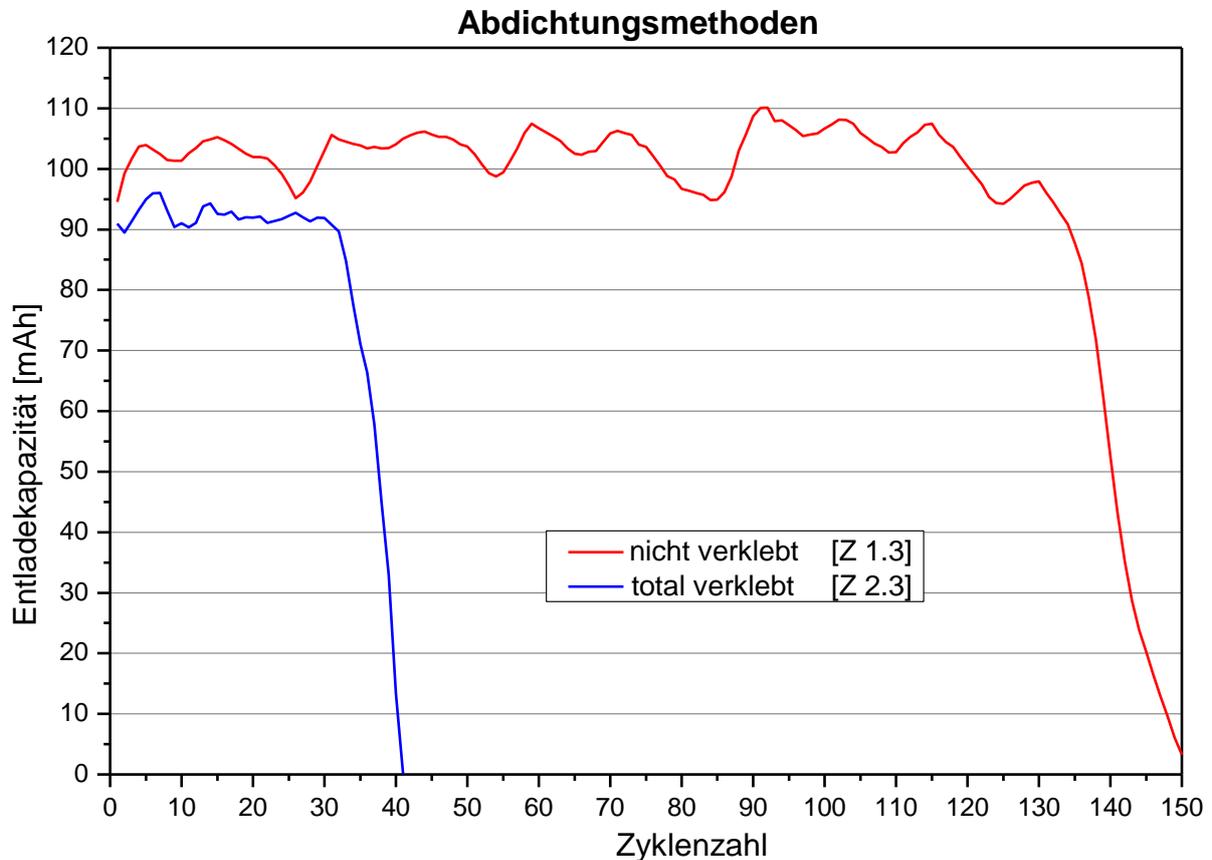


Abbildung 56: Variation der Abdichtungsmethode.

Durch Post - Mortem Untersuchungen (Kapitel 4.1.4) wird deutlich, dass in der total verklebten Testzelle das Silikon in den Innenraum der Zelle ragt und diesen verengt. Dadurch ist es für den im Ladeschritt gebildeten Sauerstoff schwieriger zu entweichen, und für den Elektrolyten ist es schwieriger in den Raum zwischen Kathode und Anode zu gelangen. In der nicht verklebten Variante hingegen gelangt der Elektrolyt mühelos in das Zelleninnere und der beim Laden gebildete Sauerstoff, der nicht nach außen diffundiert, wird zum Teil vom austretenden Elektrolyten ausgetragen. Diese Testzellen sind jedoch sehr undicht. Somit stellt sich heraus, dass der Elektrolythaushalt ein zentraler Punkt ist, um hohe Entladekapazitäten und Zyklenzahlen zu erreichen. Um einen Mittelweg zwischen den Dichtungsmethoden der Zellen zu finden, werden Testzellen gebaut, bei denen die Kathode mit Silikon eingeklebt ist und die Zelle erst im verbauten Zustand von außen mit Silikon verklebt wird.

4.1.4 Post - Mortem Analysen

Im folgenden Kapitel werden Fotos und Lichtmikroskopaufnahmen der getesteten Zellen dargestellt, beschrieben und diskutiert.

4.1.4.1 Standardmischung

Durch Zyklisierung der Standardmischung im Dauer- und Kurzzeitbetrieb, kommt es zu Morphologieänderungen und leichten Abscheidungen des Aktivmaterials an der Rückseite der Elektrode. Der Stromableiter ist bei allen punktuell abgehoben (Abbildungen 57 bis 60).

Dauerbetrieb

Kurzzeitbetrieb



*Abbildung 57: Z 1.3
Vorderseite nach 150
Zyklen.*

*Abbildung 58: Z 1.3
Rückseite nach 150
Zyklen.*

*Abbildung 59: Z 1.4
Vorderseite nach 100
Zyklen.*

*Abbildung 60: Z 1.4
Rückseite nach 100
Zyklen.*

Durch Reduzierung des Ladestroms von 40 mA auf 10 mA (Kapitel 4.1.2.2) können Morphologieänderungen der Zinkanode festgestellt werden und es kommt zu leichten Abscheidungen an der Rückseite der Elektrode. Im Vergleich zum herkömmlichen Zyklisierungsprogramm hebt sich bei Elektroden, die mit niedrigem Ladestrom getestet werden, der Stromableiter großflächig ab (Abbildung 61 und 62).

Niedriger Ladestrom



Abbildung 61: Z 24.2 Vorderseite nach 21 Zyklen.

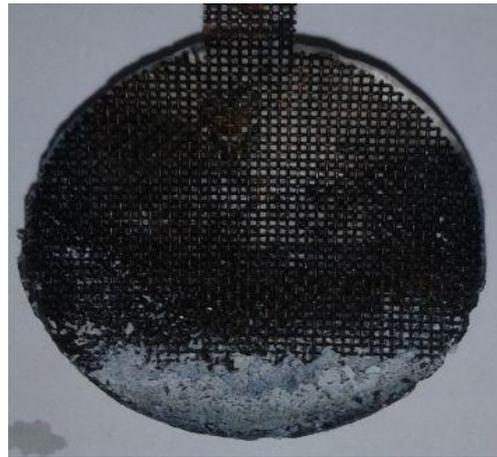


Abbildung 62: Z 24.2 Rückseite nach 21 Zyklen.

Vergleicht man die vermahlene Elektrodenmasse von ZnO und PbO mit der Standardmischung, so werden keine deutlichen Unterschiede nach dem Zyklisieren erkennbar. Auch bei der vermahlene Variante kommt es zu Abscheidungen an der Rückseite der Elektrode und zu Morphologieänderungen (Abbildung 63 und 64).

Vermahlene ZnO / PbO - Gemisch



Abbildung 63: Z 11.1 Vorderseite nach 50 Zyklen.



Abbildung 64: Z 11.1 Rückseite nach 50 Zyklen.

Stichprobenartig werden einige Elektroden nach dem Zyklisieren auch mit Hilfe des Lichtmikroskops untersucht. Exemplarisch soll hier die Zinkelektrode Z 5.2 (Standardmischung) gezeigt werden. Die Abbildungen 65 bis 68 verdeutlichen, dass es

bereits nach 20 Zyklen zu Morphologieänderungen und einer inhomogenen Verteilung der Komponenten kommt.

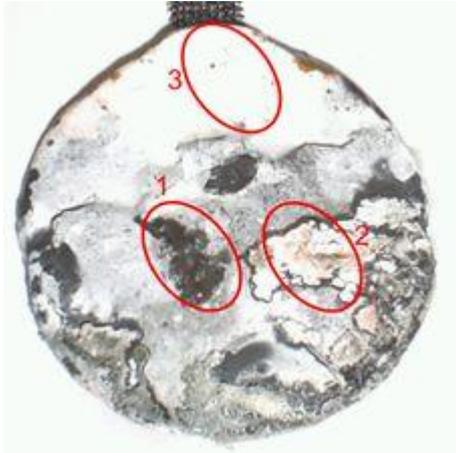


Abbildung 65: Z 5.2 nach dem 20. Zyklus.

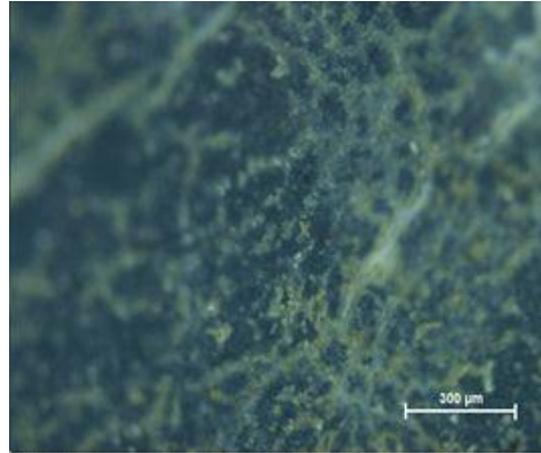


Abbildung 66: Z5.2 Bereich 1 - 100 fache Vergrößerung.

Im Bereich eins erkennt man schwarze Abscheidungen, die von gelben Stellen durchzogen sind. Bei den schwarzen Bereichen handelt es sich vermutlich um metallisches Zink, bei den gelblichen Stellen um PbO. In den Bereichen zwei und drei handelt es sich vermutlich um ZnO (weiß) welches von PbO (gelb - orange) durchzogen ist.

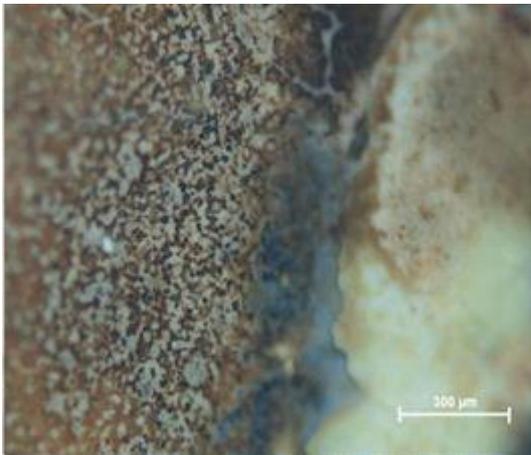


Abbildung 67: Z 5.2 Bereich 2 - 100 fache Vergrößerung.

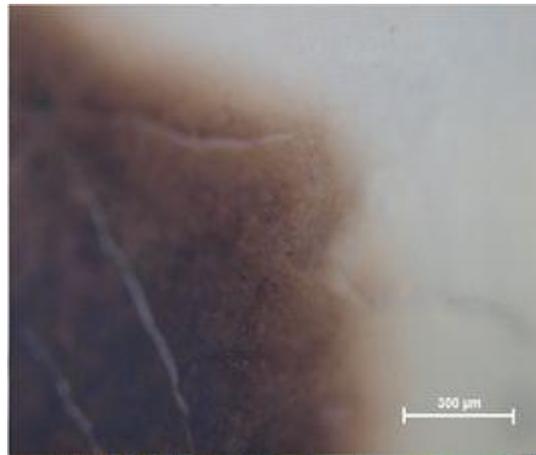


Abbildung 68: Z 5.2 Bereich 3 - 100 fache Vergrößerung.

4.1.4.2 Zusatz von Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern

Zwischen den prozentualen Abstufungen der Aldrich - CNF Zusätze sind nach dem Zerlegen der Testzellen keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Der Unterschied zur Standardmischung besteht im Wesentlichen darin, dass sich nach der Zyklisierung der Zinkelektroden der Stromableiter bei allen Mischungen mit Aldrich - CNF großflächig abhebt. Die Morphologieänderungen sind im Vergleich zur Standardmischung geringer, jedoch nimmt das Volumen der Elektrode sehr stark zu, und an der Rückseite befinden sich starke Abscheidungen an Aktivmaterial (Abbildungen 69 bis 74).

2 wt.% Aldrich - CNF



Abbildung 69: Z 8.1

Vorderseite nach 70 Zyklen.

1 wt.% Aldrich - CNF



Abbildung 70: Z 19.2

Vorderseite nach 74 Zyklen.

0,5 wt.% Aldrich - CNF



Abbildung 71: Z 23.3

Vorderseite nach 69 Zyklen.



Abbildung 72: Z 8.1

Rückseite nach 70 Zyklen.



Abbildung 73: Z 19.2

Rückseite nach 74 Zyklen.



Abbildung 74: Z 23.3

Rückseite nach 69 Zyklen.

4.1.4.3 Zusatz von HHT - Kohlenstoff - Nanofasern

Durch den Zusatz an HHT - CNF können die Morphologieänderungen der Zinkelektrode verringert werden, und es kommt auch zu keiner Zunahme des Volumens wie durch den Zusatz an Aldrich - CNF. Der Stromableiter ist wie bei der Standardmischung punktuell abgehoben. Ein großflächiges Abheben des Stromableiters bleibt jedoch aus. Die Abscheidungen an der Rückseite der Elektrode sind im Vergleich zur Standardmischung erhöht, aber niedriger als im Falle der Mischungen mit Aldrich - CNF (Abbildung 75 bis 80). Die Entladekapazitäten der Elektrode Z 6.4 sind bis Zyklus 83 über 80 mAh. Dann brechen sie abrupt ein.

2 wt.% HHT - CNF



Abbildung 75: Z 6.4

Vorderseite nach 150 Zyklen.

1 wt.% HHT - CNF



Abbildung 76: Z 20.2

Vorderseite nach 94 Zyklen.

0,5 wt.% HHT - CNF



Abbildung 77: Z 27.1

Vorderseite nach 60 Zyklen.



Abbildung 78: Z 6.4

Rückseite nach 150 Zyklen

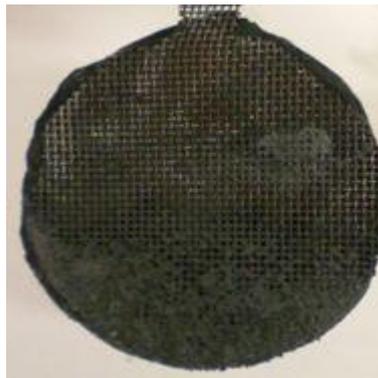


Abbildung 79: Z 20.2

Rückseite nach 94 Zyklen.



Abbildung 80: Z 27.1

Rückseite nach 60 Zyklen

In den Abbildungen 81 bis 84 ist eine 1 wt.% HHT - CNF - Mischung zu sehen. Auch hier kommt es bereits nach 30 Zyklen zu einer inhomogenen Verteilung der Komponenten.

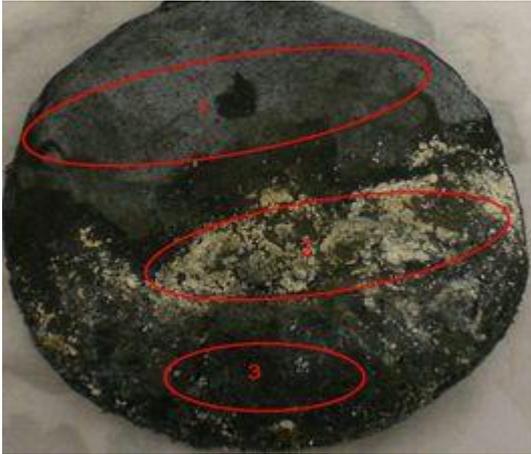


Abbildung 81: Z 6.1 nach 30 Zyklen.

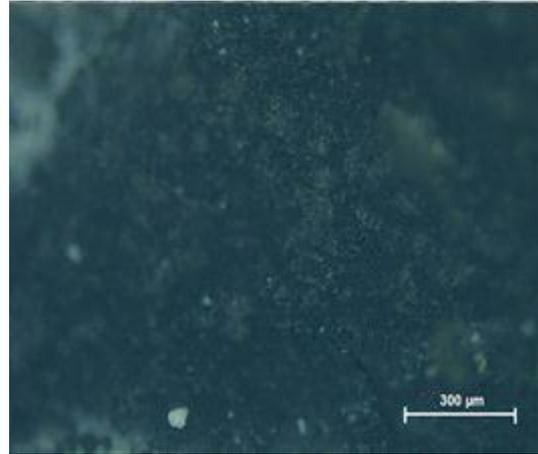


Abbildung 82: Z 6.1 Bereich 1 - 100 fache Vergrößerung.

Auch hier stellen die schwarzen Bereiche metallisches Zink, die weißen Bereiche ZnO und die gelben Bereiche PbO dar.

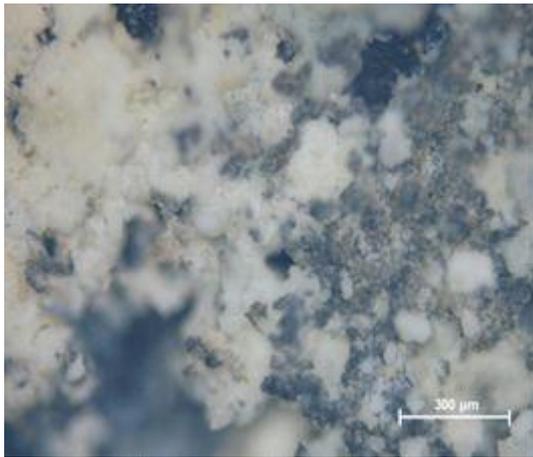


Abbildung 83: Z 6.1 Bereich 2 - 100 fache Vergrößerung.

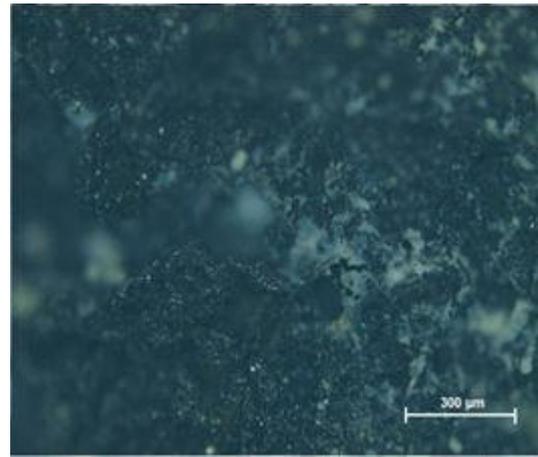


Abbildung 84: Z 6.1 Bereich 3 - 100 fache Vergrößerung.

4.1.5 Separatoren

Generell soll der eingesetzte Separator stabil gegenüber dem Elektrolyten und dem Elektrodenpotential sein. Er soll gute Elektrolytbenetzbarkeit, eine homogene Porenstruktur und hohe mechanische Festigkeit aufweisen [8]. In dieser Masterarbeit wird als Separatormaterial Celgard 3401 und 3407 eingesetzt (Kapitel 3.1.3, Tabelle 7). Für die Zyklisierungstests der Zinkelektroden wird hauptsächlich Celgard 3401 eingesetzt, da dieser Separator doppellagig verschweißt werden kann. Die Durchlässigkeit beider Separatoren für Zinkationen wird mit Hilfe einer Separator - Testzelle untersucht (Kapitel 3.1.3.2).

4.1.5.1 Separator - Testzelle

Die Durchlässigkeit beider Separatormaterialien, Celgard 3401 und 3407, für Zinkationen, wird anhand der Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie (ICP - OES) deutlich. Der Hersteller gibt im Fall von Celgard 3407 an, dass durch die zusätzlich aufgebrachte Cellulose - Acetat Schicht die Diffusion von Zinkationen unterdrückt wird. Durch Analyse der Proben am ICP - OES zeigt sich, dass im Falle des Einsatzes von Celgard 3407 die Zinkattdiffusion um ungefähr 15 % reduziert werden kann (Tabelle 12). Aufgrund der hohen Probenverdünnung ist die Messunsicherheit mit 7 % sehr hoch.

Probe	Ergebnis
1,5 g ZnO/100mL 3,2 M KOH	13380 ± 940 mg/L Zn
gesättigt ZnO / 100mL 3,2 M KOH	12840 ± 900 mg/L Zn
3,2 M KOH	< 5 mg/L Zn
Celgard 3407 48h 3,2M KOH	5570 ± 390 mg/L Zn
Celgard 3401 48h 3,2M KOH	6550 ± 460 mg/L Zn

Tabelle 12: Ergebnisse der ICP - OES.

Die Ergebnisse der ICP - OES lassen auf eine beträchtliche Zinkattdiffusion während der Zyklisierung schließen, welche die Zyklisierbarkeit der Testzellen limitiert.

4.1.5.2 Verschweißen von Celgard 3407

Laut Herstellerangaben liegt der Schmelzpunkt von Celgard 3407 um 100 °C höher als der von Celgard 3401. Das Verschweißen des Separators muss somit erst ab einer Temperatur von 300 °C möglich sein. Da die erreichbare Temperatur einer Heizplatte mit 300 °C limitiert ist, wird ein Pressstempel konstruiert, der in einer beheizbaren Presse eingesetzt werden kann.

Durch Versuche wird deutlich, dass das Verschweißen von Celgard 3407 nicht primär mit der Temperatur zusammenhängt, denn ab einer Temperatur über 300 °C verkohlt Celgard 3407 und knapp unter 300 °C haften die einzelnen Separatorlagen nicht aneinander. Das Problem des Verschweißens von Celgard 3407 entsteht vermutlich durch die zusätzlich aufgebrauchte Cellulose - Acetat Schicht, von der wir weder den Herstellungsprozess noch den Vernetzungsgrad genau kennen. Vollständig vernetztes Cellulose - Acetat, sogenanntes Triacetat, hat einen Schmelzpunkt von 300 °C [45] und der Schmelzpunkt von isotaktischem Polypropylen liegt zwischen 162 - 176 °C [46]. Die unterschiedlichen Schmelzbereiche der Komponenten erschweren das Verschweißen des Separators. Eine Erklärung weshalb Celgard 3407 einlagig mit Hilfe der Heizplatte und der konventionellen Methode verschweißbar ist, liegt in der Überlegung das die Polypropylen Schicht als innerste Lage aufgeweicht wird und die unschmelzbaren Cellulose - Acetat Lagen in diese mit Krafteinwirkung hineingedrückt werden können. Um den Schmelzbereich der Komponenten von Celgard 3401 und 3407 zu ermitteln, wird jeweils eine Thermoanalyse beider Separatormaterialien durchgeführt (Abbildung 85).

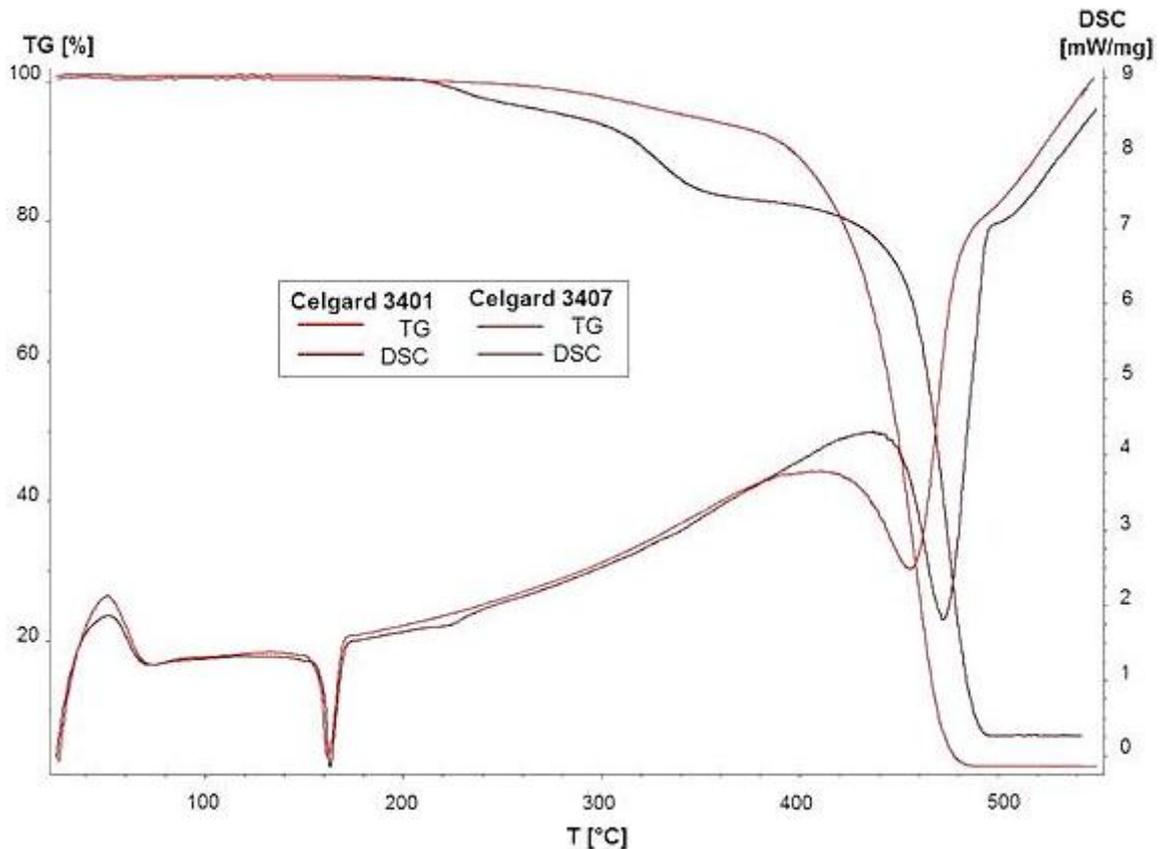


Abbildung 85: TG und DSC - Kurven von Celgard 3401 und 3407.

Celgard 3401 schmilzt bei ungefähr 160 °C. Auch bei Celgard 3407 schmilzt eine Komponente bei 160 °C. Es handelt sich dabei vermutlich um Polypropylen. Der erwartete Schmelzbereich von Cellulose - Acetat bleibt jedoch aus. Durch die Thermoanalyse bestätigt sich die Problematik des Verschweißens von Celgard 3407.

Es wird eine weitere Möglichkeit herangezogen, um Celgard 3407 doppelagig zu testen. Dabei wird Celgard 3407 nicht verschweißt, sondern doppelagig in die Zellkonstruktion eingespannt. Zu diesem Zwecke werden vier kreisrunde Flächen mit dem Durchmesser von 6,1 cm ausgeschnitten und als zusätzliche Lagen vor und nach der Zinkelektrode eingelegt. Die Ausnehmungen für die Schrauben werden mit einem Stanzeisen gemacht. Die Entladekurve von der Elektrode Z 4.4 zeigt, dass dieser Einsatz prinzipiell möglich ist, denn die Testzelle lässt sich reibungslos formieren und in den ersten Zyklen liegen die Entladekapazitäten in einem akzeptablen Bereich (Abbildung 86). Im Verlauf der Zyklisierung kommt es jedoch zu einem erschwerten Nachfüllen des Elektrolyten und vermutlich zu einer Ansammlung des gebildeten Sauerstoffs im Zelleninneren.

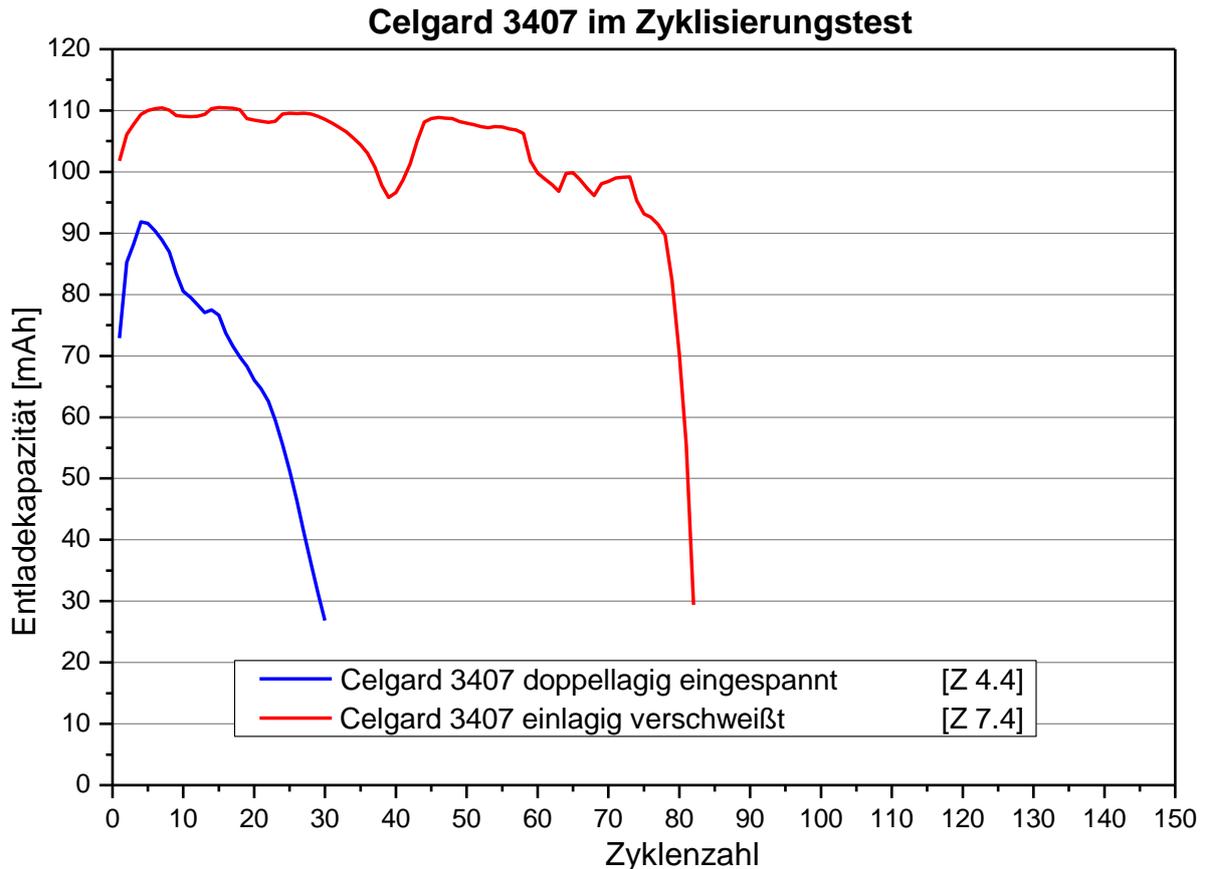


Abbildung 86: Vergleich des Einbaus von Celgard 3407 in die Testzelle.

Vergleicht man den Einsatz von Celgard 3407 in der doppellagig eingespannten Form (Z 4.4) mit der einlagig verschweißten Form (Z 7.4), so erkennt man, dass durch das Verschweißen höhere Zyklenzahlen (~ 80 Zyklen) erreicht werden können. Auch die Entladekapazitäten liegen für die Elektrode Z 7.4 höher als für Z 4.4.

Möchte man den Separator nicht verschweißen, so wäre es ratsam, die Elektrolyt - Einfüllöffnung zwischen Anode und Kathode zu positionieren, da der Elektrolyt sonst zu lange braucht, um von der Rückseite der Anode durch den Separator in den Zwischenraum zu diffundieren. Diese erschwerte Diffusion des Elektrolyten stellt einen limitierenden Faktor dar, und verursacht die geringen Zyklenzahlen und niedrigen Entladekapazitäten. Prinzipiell können sich aus dem nicht verschweißten Einsatz der Separatormaterialien einige Vorteile ergeben, denn man schließt von vornherein das Aufplatzen der Schweißnaht im Laufe der Zyklisierung aus, und es könnten auch drei Lagen des Separators eingesetzt werden. Außerdem spart man Zeit, da das Aufheizen des Pressringes entfällt.

4.1.5.3 Lichtmikroskopie

Beim Zerlegen der getesteten Zellen fällt manchmal auf, dass sich Aktivmaterial außerhalb des Separators befindet, die Schweißnaht aber dicht ist. Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wird der Separator entfernt, getrocknet und im Lichtmikroskop untersucht. Man erkennt, dass sich kleine Löcher an der Oberfläche des Separators befinden. Diese Beobachtung deutet auf ein Dendriten - Wachstum hin. Diese Löcher treten beim doppelagig verschweißten Separator Celgard 3401 und beim einlagig verschweißten Separator Celgard 3407 auf. Die Abbildungen 87 und 88 zeigen Mikroskopaufnahmen von Celgard 3407. Es ist zu erkennen, dass die Schweißnaht dicht ist (Abbildung 87) und sich an der Oberfläche des Separators kleine Löcher gebildet haben (Abbildung 88).

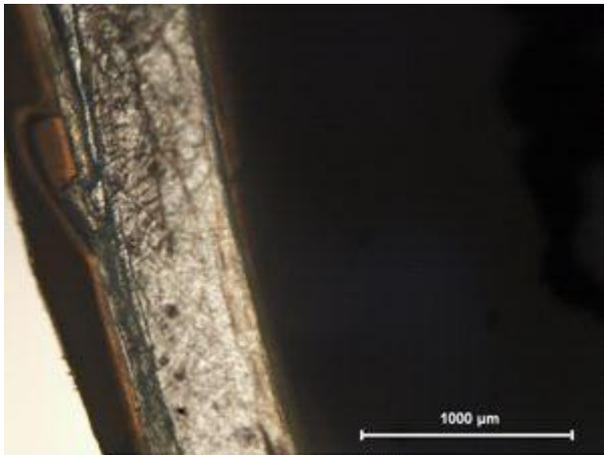


Abbildung 87: Elektrode Z 8.4 in Celgard 3407 einlagig verschweißt.

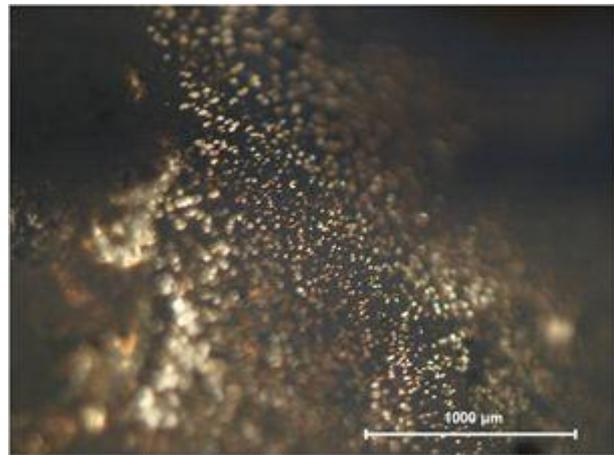
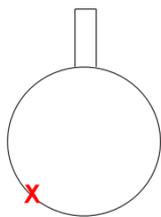


Abbildung 88: Elektrode Z 8.4 in Celgard 3407 einlagig verschweißt.



Die Abbildung 89 zeigt eine Aufnahme von einem anderen Bereich von Celgard 3407. Hier sind die Löcher nicht in diesem Ausmaß zu erkennen.

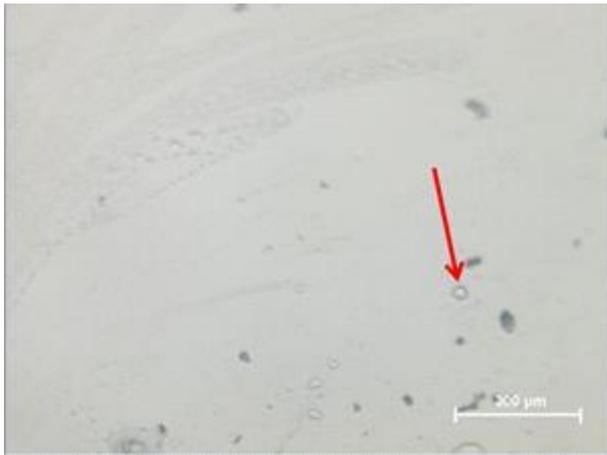


Abbildung 89: Elektrode Z 8.4 in Celgard 3407 verschweißt.

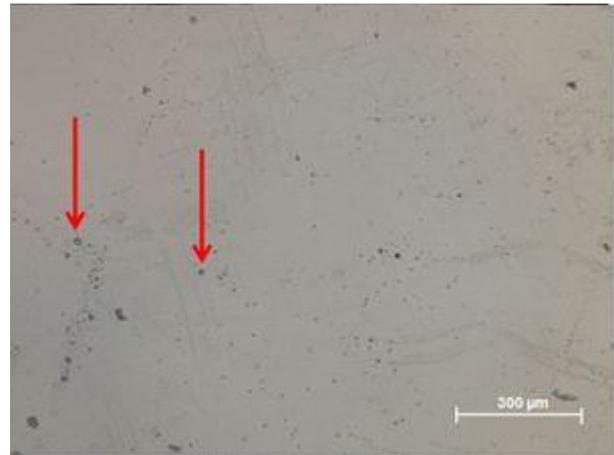
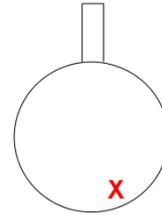
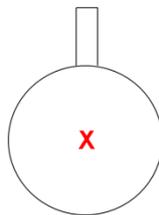


Abbildung 90: Elektrode Celgard 3407 in Testzelle Z 4.4 doppellagig eingelegt.



Die Abbildung 90 zeigt eine Aufnahme vom Separator Celgard 3407, welcher doppellagig in die Zellkonstruktion eingespannt war. Einige Löcher sind auch hier zu erkennen. In den Abbildungen 91 und 92 sehen wir, dass auch beim Einsatz des Separators Celgard 3401 nach dem Zyklisieren Löcher an der Oberfläche zu erkennen sind.

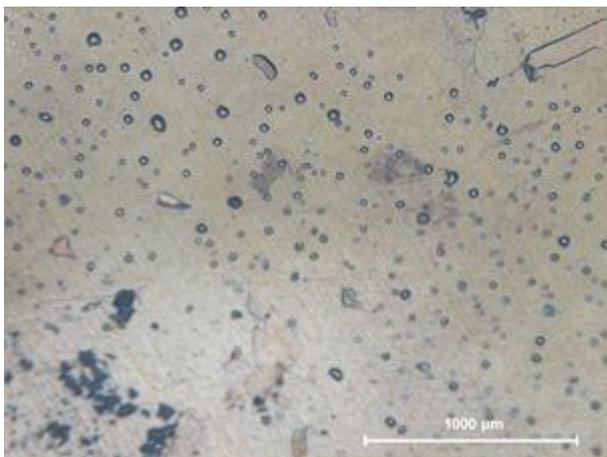


Abbildung 91: Elektrode Z 15.3 in Celgard 3401 verschweißt.

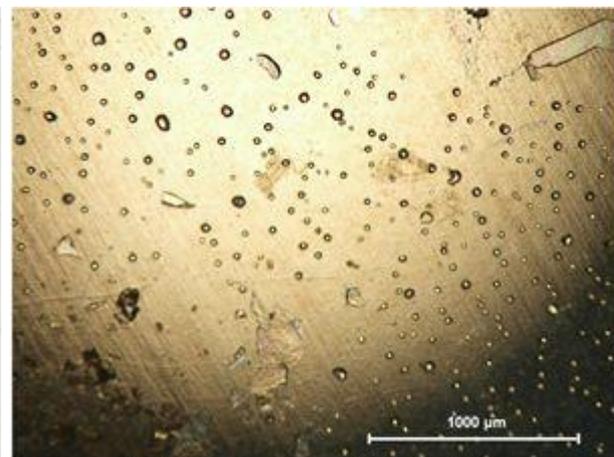
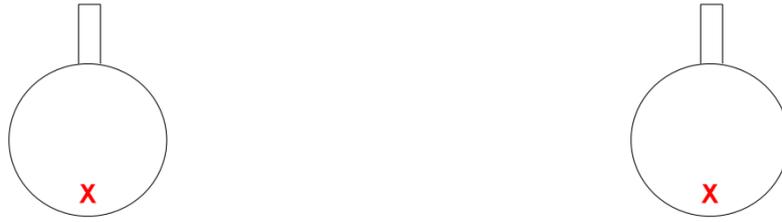


Abbildung 92: Elektrode Z 15.3 in Celgard 3401 verschweißt.



Um sicher zu sein, ob die Löcher auf Grund von Dendriten - Wachstum entstehen, oder ob sie durch den verwendeten Elektrolyten verursacht werden, werden die Separatoren in 3,2 M KOH eingelegt und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und im Lichtmikroskop untersucht. Die Abbildungen 93 und 94 zeigen die Separatoren vor dem Einlegen in 3,2 M KOH. Das Separatormaterial Celgard 3407 erscheint im Lichtmikroskop feiner strukturiert. Die Abbildungen 95 und 96 zeigen beide Separatoren nach 72 Stunden in 3,2 M KOH. Man kann keine strukturellen Veränderungen erkennen. Somit entstehen die Löcher während der Zyklierung vermutlich durch Dendriten - Wachstum.

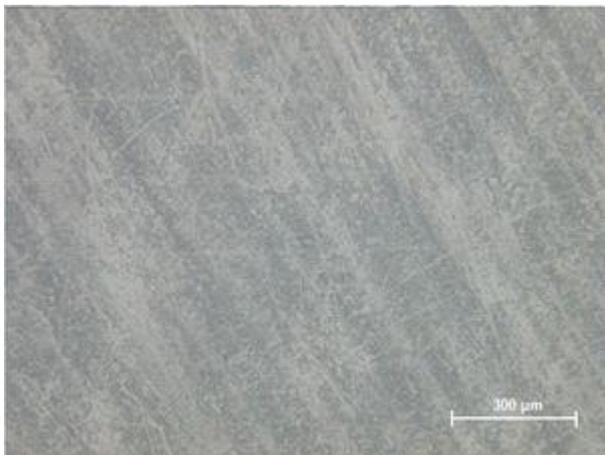


Abbildung 93: Celgard 3401 - 100 fache Vergrößerung.

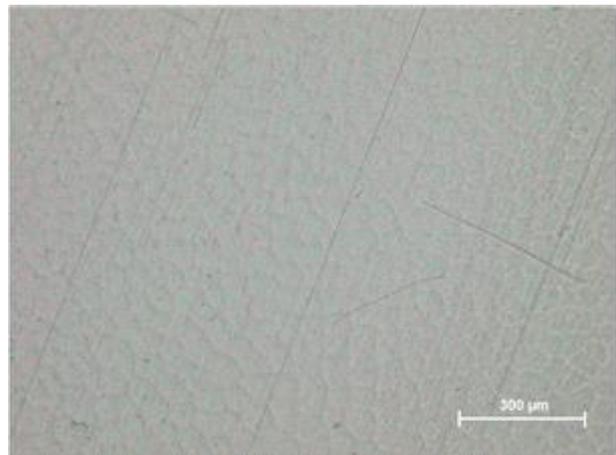


Abbildung 94: Celgard 3407 - 100 fache Vergrößerung.

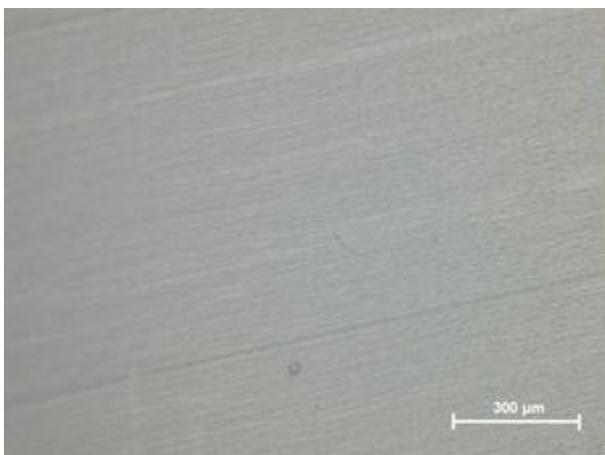


Abbildung 95: Celgard 3401 nach 72 h in 3,2 M KOH.

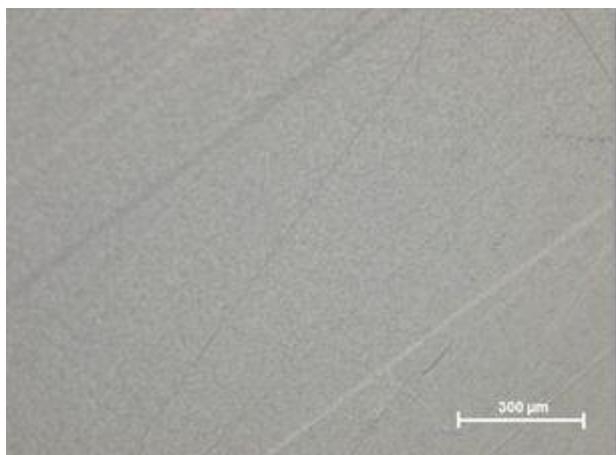


Abbildung 96: Celgard 3407 nach 72 h in 3,2 M KOH.

Die Strukturen der Separatoren Celgard 3401 und 3407 können im Rasterelektronenmikroskop nicht aufgenommen werden, da durch die notwendige Verringerung des Emissionsstroms auf 30 μA keine scharfe Darstellung möglich ist.

4.1.6 Schlussfolgerungen

Durch den Einsatz der Standardmischung im Dauerbetrieb kann die Reversibilität des Systems erhöht werden. Es ist jedoch ein regelmäßiger Elektrolythaushalt zu gewährleisten. Durch die Wahl eines geringeren Ladestroms kann keine verbesserte Zyklisierbarkeit erreicht werden. Die Testzellen brechen schon vorzeitig in ihren Entladekapazitäten ein. Der Partikeldurchmesser von PbO sollte im Herstellungsprozess verringert werden, damit er in der Mischung homogen verteilt vorliegt. Die Belastbarkeit der Testzelle wird für eine Standardmischung im Verlauf der Zyklisierung schlechter. Die größte Limitierung für die Zyklisierbarkeit aller Testzellen stellt der Elektrolythaushalt dar.

Durch den Einsatz von Kohlenstoff - Nanofasern können die Morphologieänderungen der Anode verringert werden. Der Zusatz an Aldrich - CNF führt zu einem vorzeitigen Einbruch der Entladekapazitäten bei ungefähr 80 Zyklen, wobei zwischen den prozentualen Abstufungen kein deutlicher Unterschied zu erkennen ist. Durch den Einsatz von 0,5 wt.% (Z 27.2) HHT - CNF - Mischungen kann die Zyklisierbarkeit erhöht werden. Die Leistungsdichten liegen für Mischungen mit CNF höher als für Standardmischungen.

Es sollten weitere Separatoren für den Einsatz in Zink / Luft Systemen in Betracht gezogen werden, da die Zinkatdiffusion durch Celgard 3401 und 3407 erheblich ist. Prinzipiell kann der Separator auch im nicht verschweißten Zustand eingesetzt werden. Die Zellkonstruktion muss jedoch an diesen Einsatz angepasst werden.

4.2 Cyclovoltammetrie

Zusätzlich zu den Zyklisierungstests an den Batterieprüfständen der Firma BaSyTec (Kapitel 4.1), werden die hergestellten Mischungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie elektrochemisch charakterisiert. Detaillierte Informationen zu den CV - Messungen sind dem Anhang Cyclovoltammetrie (Kapitel 6.4.2) zu entnehmen. Aufgrund von Vorversuchen wird ein mittlerer Teflongehalt von 24 wt.% gewählt. Ein geringerer Teflongehalt führt bereits nach dem ersten Zyklus zu Ablösungen des Aktivmaterials. In diesem Kapitel werden Mischungen mit den Komponenten ZnO und PTFE als Standardmischung bezeichnet.

4.2.1 Cyclovoltammogramm einer Zinkoxidkompositelektrode

Die Abbildung 97 zeigt ein charakteristisches Cyclovoltammogramm einer Zinkoxidkompositelektrode, das mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV / s aufgenommen wurde. Es ist der zweite Zyklus abgebildet, da der erste Zyklus als Formierungszyklus angesehen wird. Das Auftreten der anodischen Peaks A_1 und A_2 und des kathodischen Peaks K wird durch das Redoxpaar Zn / Zn^{2+} verursacht. In der Abbildung 97 tritt K tritt bei -1,60 V, A_1 bei -1,28 V und A_2 bei -1,15 V auf. Da ein wässriger Elektrolyt verwendet wird und der Potentialbereich sehr weit in den negativen Spannungsbereich hineinreicht, kommt es im Anschluss an die kathodische Reduktion zur Wasserstoffentwicklung.

Shivkumar et al. arbeiten mit metallischem Zink als Arbeitselektrode und beschreiben das Auftreten eines kathodischen Peaks zwischen -1,46 und -1,52 V und das Auftreten eines anodischen Peaks A_1 zwischen -1,06 und -1,18 V. Sie definieren auch den zweiten anodischen Peak A_2 beim negativen Potentialverlauf, dessen Potential bei langsameren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten leicht positiv und bei höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten negativ zu A_1 verschoben ist [47].

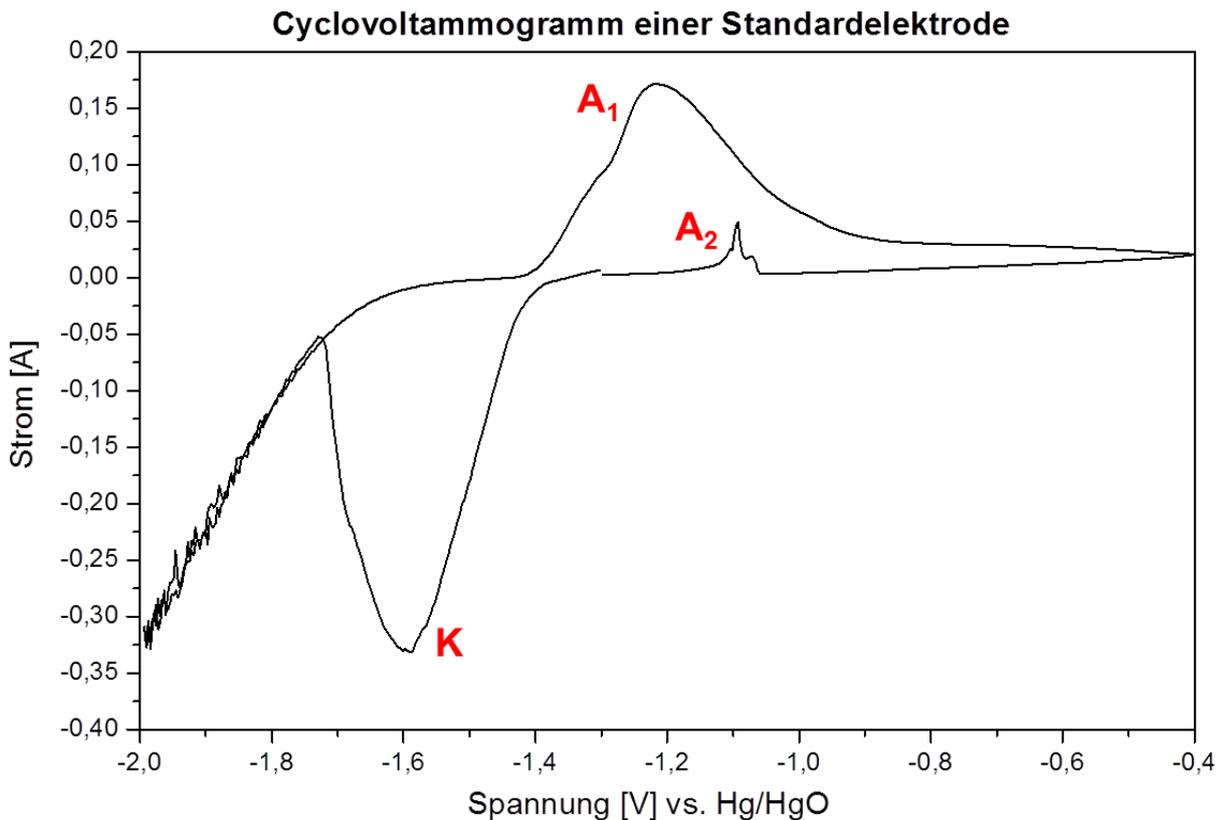


Abbildung 97: Charakteristisches Cyclovoltammogramm einer Zinkoxidkompositelektrode.

Die Ursache dieses zweiten anodischen Peaks A_2 liegt schon in der Bildung des ersten anodischen Peaks A_1 . Der Entladeschritt beginnt mit der Auflösung von Zink. Dieses bildet eine vorübergehend lösliche Zn^{2+} - Spezies. Dieser Vorgang kann durch die Bildung eines $Zn(OH)_2 / ZnO$ - Films gehindert werden. Die Formation dieses Films ist abhängig von der Löslichkeit des $Zn(OH)_2$ in KOH und der Bildung von Zinkat. Im negativen Potentialverlauf wird die Oxidation von metallischem Zink wieder aufgenommen und es erscheint A_2 . Der zweite anodische Peak ist somit auf einen Auflösungs - / Passivierungsmechanismus zurückzuführen. Shivkumar et al. beschreiben den Zusammenhang zwischen den Peakpotentiallagen und der KOH - Konzentration. Eine niedrige KOH - Konzentration verschiebt die Potentiale des anodischen Peaks und des kathodischen Peaks in die positive Richtung. Eine höhere KOH - Konzentration verschiebt das anodische Peakpotential in die positive Richtung und das kathodische Peakpotential in die negative Richtung. Das System wird also bei erhöhter KOH - Konzentration irreversibler [47].

Das Aktivmaterial der Zinkoxidkompositelektrode ist auf einen Kupfer - Stromableiter verpresst. Zunächst wird eine Grundstrommessung (Stromableiter ohne Aktivmaterial) in 3,2 M KOH durchgeführt (Abbildung 98). Dieser Elektrolyt wird auch für die Aufnahmen der weiteren Cyclovoltammogramme verwendet.

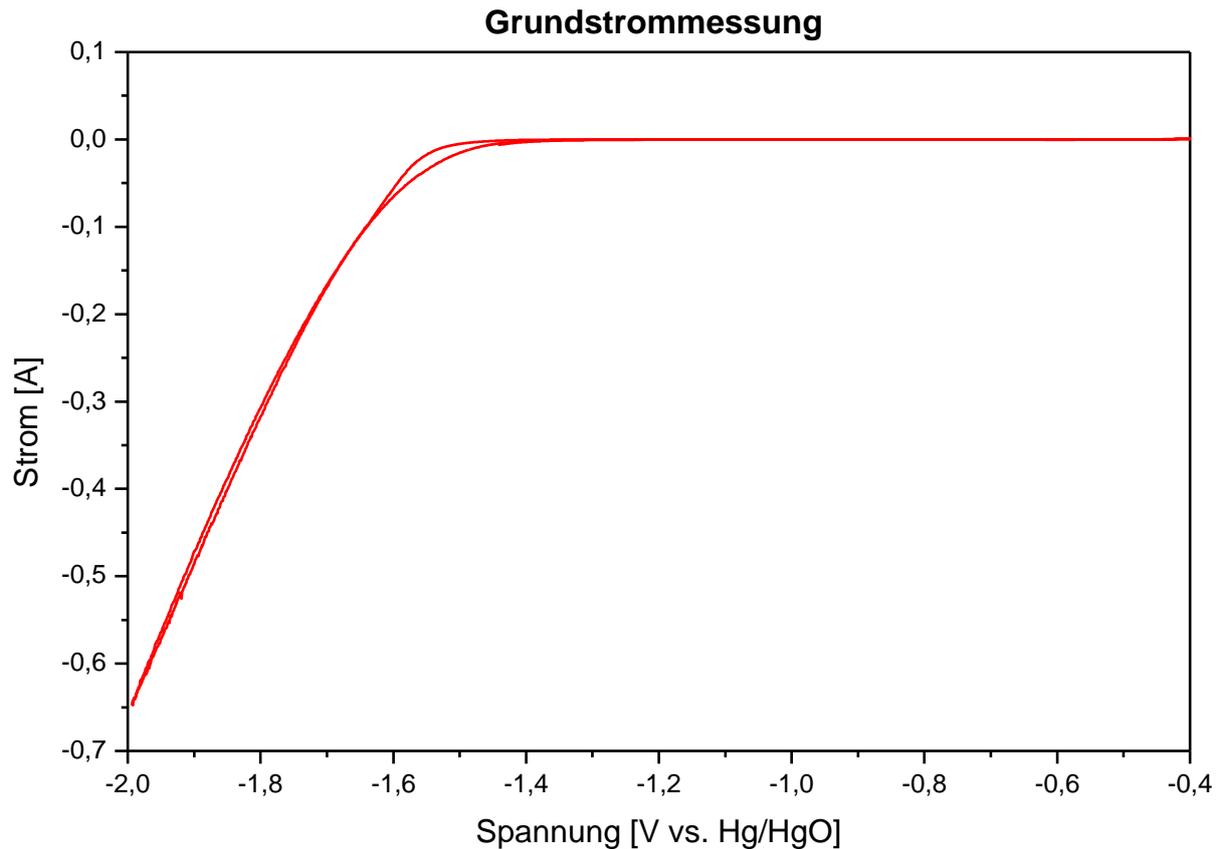


Abbildung 98: Grundstrommessung in 3,2 M KOH.

Die Berechnung der Stromausbeute (current efficiency, CE) für die Cyclovoltammogramme erfolgt mit folgendem Zusammenhang:

$$CE [\%] = \frac{Q_A}{Q_K} \quad (20)$$

wobei Q_A die anodische Entladekapazität und Q_K die kathodische Ladekapazität ist. Diese werden durch Integration der jeweiligen Flächen erhalten, die Basislinie wird mit Hilfe von Origin 8.5 korrigiert. Die Differenz der anodischen und kathodischen Peakpotentiale $\Delta E_{A, K}$ dient als Maß für die Reversibilität.

$$\Delta E_{A, K} = E_A - E_K \quad (21)$$

Je größer der Wert von $\Delta E_{A, K}$, desto irreversibler ist das System. Je kleiner der Wert von $\Delta E_{A, K}$, desto reversibler ist die Elektrodenreaktion.

4.2.2 Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit

Die Abbildung 99 zeigt die Auswirkung der gewählten Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf das erhaltene Cyclovoltammogramm. Es ist jeweils der zweite Zyklus dargestellt.

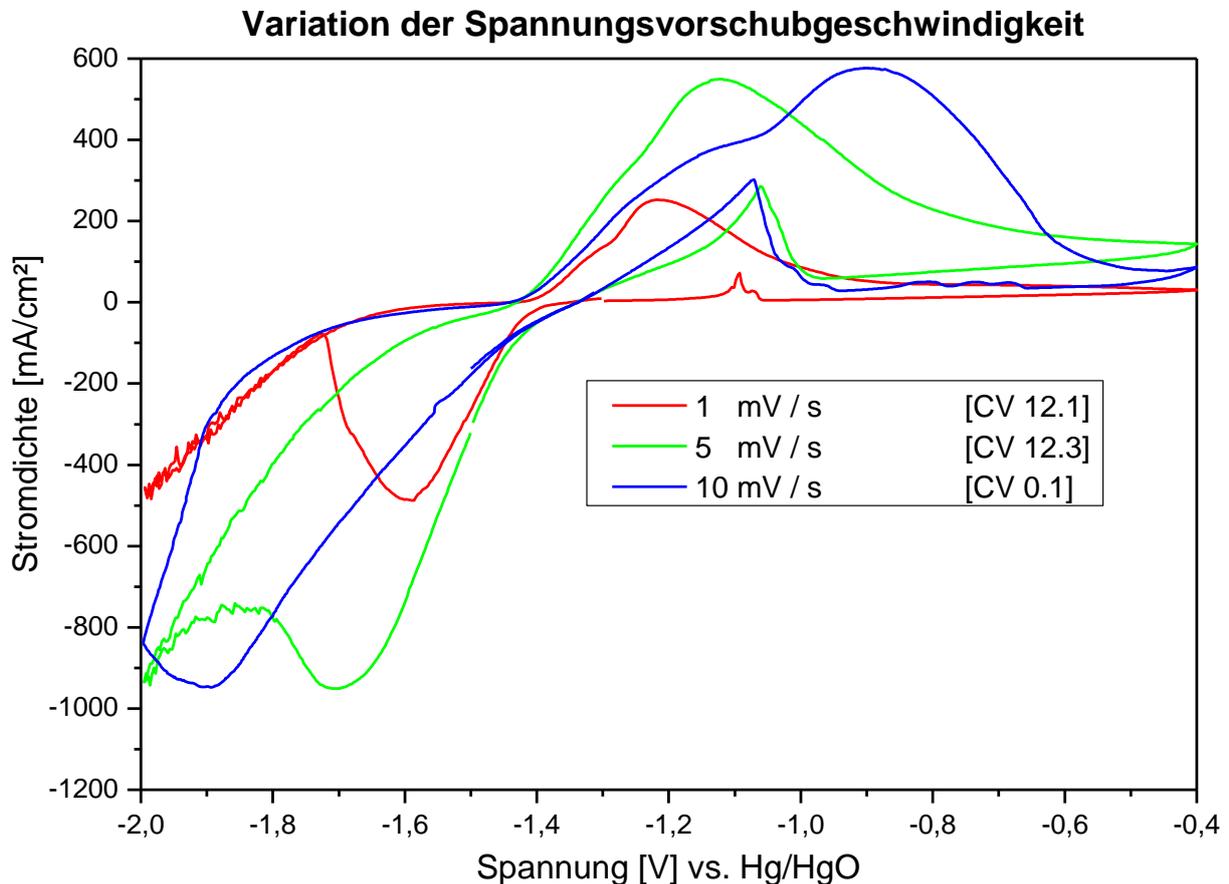


Abbildung 99: CV einer Standardmischung bei unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in 3,2 M KOH.

Das Cyclovoltammogramm zeigt die Abhängigkeit der Peakstromdichten und der $\Delta E_{A, K}$ von der gewählten Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Die Reversibilität nimmt mit sinkender Spannungsvorschubgeschwindigkeit zu (Tabelle 13). Es handelt sich um ein diffusionskontrolliertes System.

Elektrode	CV 12.1	CV 12.3	CV 0.1
v [mV / s]	1	5	10
$\Delta E_{A, K}$ [V]	0,31	0,57	1,01

Tabelle 13: Vergleich der $\Delta E_{A, K}$.

Trägt man die anodischen Peakstromdichten gegen die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf, so steigen sie mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit an. Im Gegensatz zu Shivkumar et. al., welcher jedoch mit metallischem Zink arbeitet, variiert die anodische Peakstromdichte nicht linear mit der Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit, sondern weicht vom linearen Verhalten ab (Abbildung 100) [47]. Das deutet auf ein bedingt reversibles System hin. Die Zink - Oxidation enthält somit einen vorwiegend diffusionskontrollierten Prozess. Das Verhalten der anodischen Peakstromdichten sollte bei weiteren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten untersucht werden. Zusätzlich sollten die Messungen auch mehrfach wiederholt werden, denn möglicherweise ist diese geringe Abweichung vom linearen Verhalten auf messtechnische Ursachen zurückzuführen.

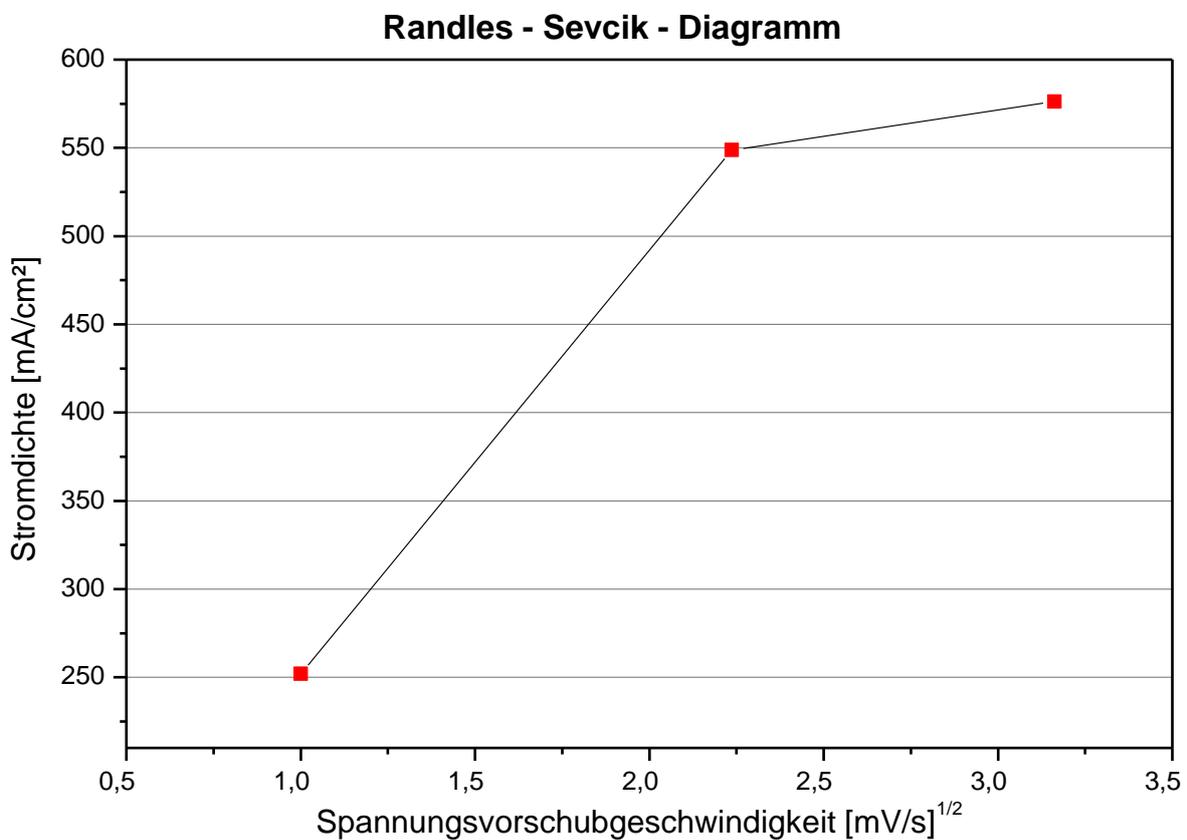


Abbildung 100: Randles - Sevcik - Diagramm.

Da mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV / s der kathodische Peak ausreichend charakterisiert werden kann, wird in den folgenden Experimenten mit dieser weitergearbeitet.

4.2.3 Variation der Schichtdicke

Die Abbildung 101 zeigt den dritten Zyklus zweier Standardmischungen, welche sich in ihren Schichtdicken unterscheiden. Die extrem dünne Schichtdicke wird dadurch erreicht, dass die Rückseite der Arbeitselektrode genutzt wird, welche nach dem ersten Entlade- und Ladeschritt von einer dünnen Zinkoxid- beziehungsweise Zinkschicht überzogen ist.

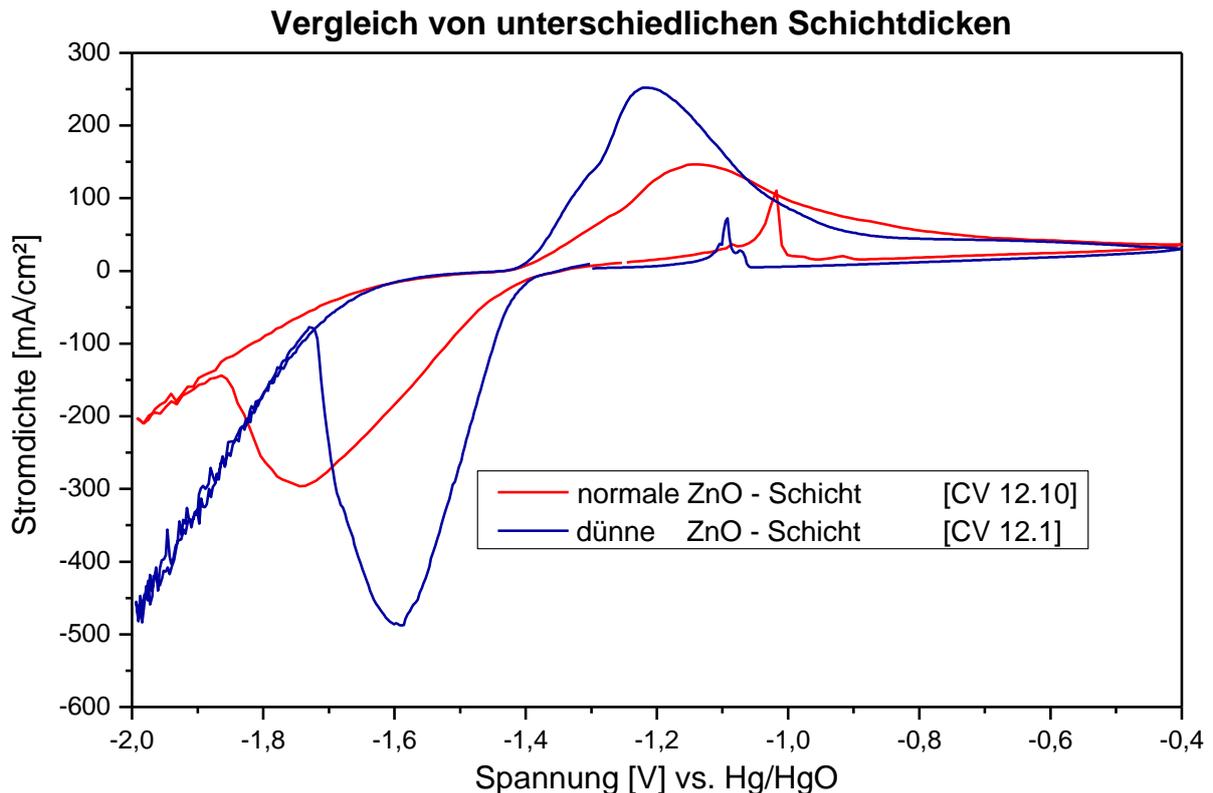


Abbildung 101: CV einer Standardmischung mit unterschiedlichen Schichtdicken in 3,2 M KOH.

Vergleicht man die Werte $\Delta E_{A,K}$ für beide Messungen, so ist im Falle einer dünnen Schicht die Reversibilität höher, da es zu keinen Verlusten durch Diffusionseffekte kommt. In beiden Fällen ist mit zunehmender Zyklisierung eine minimale Abnahme der Reversibilität zu erkennen (Tabelle 14).

Elektrode	CV 12.1 (dünn)	CV 12.10 (normal)
Zyklus	$\Delta E_{A, K}$ [V]	$\Delta E_{A, K}$ [V]
2	0,31	0,55
3	0,39	0,60
4	0,40	0,63
5	0,39	0,64
6	0,38	0,65
7	0,36	0,63

Tabelle 14: Vergleich der $\Delta E_{A, K}$ -Werte.

Vergleicht man die Schichtdicken bezüglich ihrer Stromausbeuten, so sind diese nicht sehr unterschiedlich (Tabelle 15).

Elektrode	CV 12.1	CV 12.10
Zyklus	CE [%]	CE [%]
2	92,03	82,02
3	87,32	94,86
4	87,00	97,52
5	89,62	78,80

Tabelle 15: Vergleich der Stromausbeuten.

Durch die dünne Schicht (CV 12.1) kann im dritten Zyklus 38 % der theoretischen Entladekapazität erreicht werden (Tabelle 16). Die Elektrode CV 12.10 erreicht im dritten Zyklus 24 % der theoretischen Entladekapazität. In beiden Fällen wird die theoretische Entladekapazität nicht erreicht.

Elektrode	CV 12.10	CV 12.1
$C_{\text{theoretisch}}$ [mAh]	29,27	36,59
$C_{\text{tatsächlich}}$ [mAh]	6,87	14,04

Tabelle 16: Vergleich der Entladekapazitäten.

4.2.4 Variation der Zusammensetzung

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von CNF - Zusätzen auf das Verhalten der Standardmischung diskutiert.

4.2.4.1 HHT - Kohlenstoff - Nanofasern

Die Abbildung 102 vergleicht jeweils den dritten Zyklus von CV - Elektroden verschiedener Konzentrationen an HHT - CNF Zusätzen.

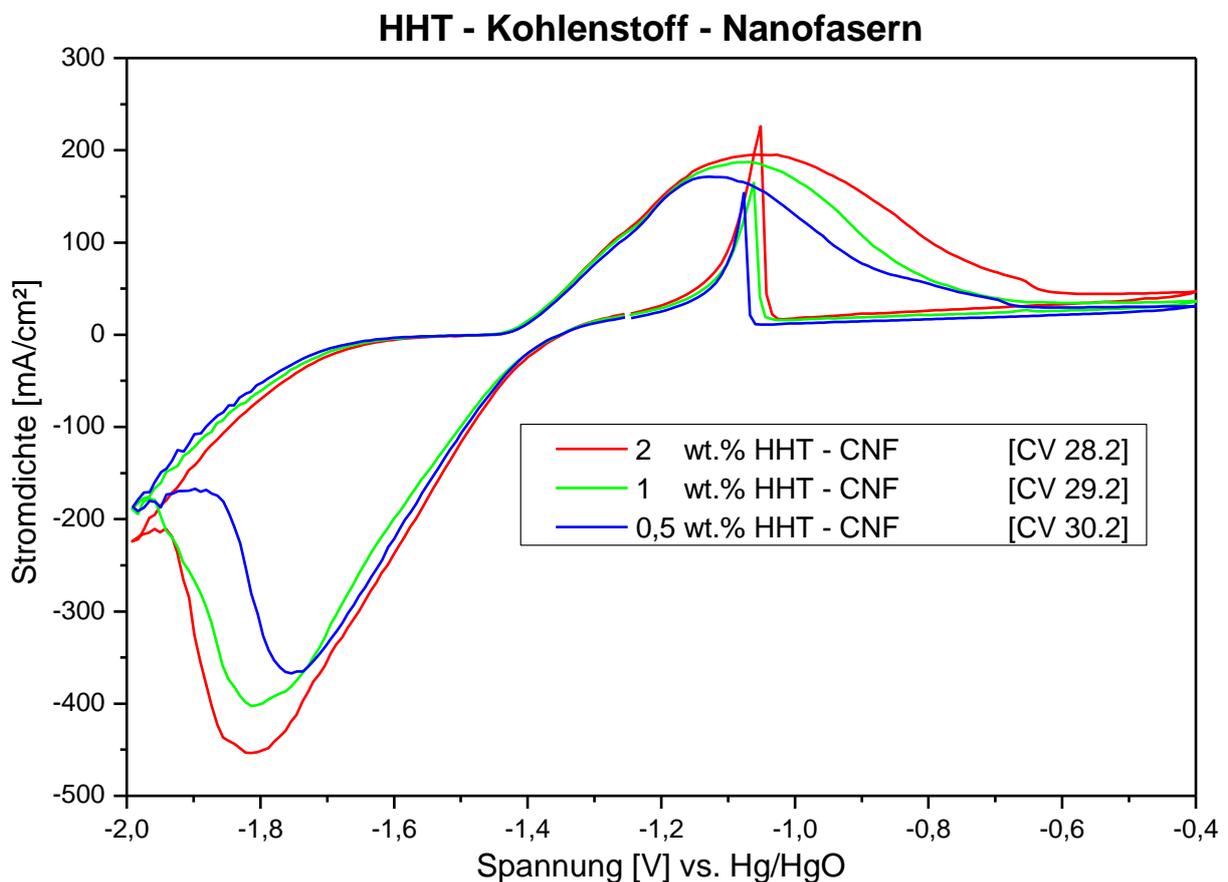


Abbildung 102: CV von ZnO - Elektroden mit verschiedenen Konzentrationen an HHT - CNF in 3,2 M KOH.

Vergleicht man die $\Delta E_{A,K}$ - Werte der verschiedenen Mischungen, so nehmen diese bei allen Mischungen im Verlauf der Zyklisierung ab, und liegen für CV 30.2 am niedrigsten (Tabelle 17). Somit erhöht sich die Reversibilität der Elektroden mit sinkender HHT - CNF - Konzentration.

Elektrode	CV 28.2	CV 29.2	CV 30.2
Zyklus	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]
2	0,68	0,69	0,62
3	0,75	0,74	0,63
4	0,77	0,74	0,63
18	0,59	0,66	0,51
19	0,57	0,67	0,53
20	0,57	0,68	0,51

Tabelle 17: Vergleich der $\Delta E_{A,K}$ - Werte.

Die Stromausbeuten liegen bei allen Mischungen in einem ähnlichen Bereich. Für CV 30.2 sind sie am gleichmäßigsten und meistens am höchsten (Tabelle 18). Zum Vergleich werden die Stromausbeuten der ersten fünf Zyklen herangezogen, da es danach zu einer vermehrten Wasserstoffentwicklung kommt, und somit die Stromausbeuten nicht eindeutig bestimmbar sind.

Elektrode	CV 28.2	CV 29.2	CV 30.2
Zyklus	CE [%]	CE [%]	CE [%]
2	99,49	97,28	85,24
3	84,94	78,95	98,08
4	76,28	85,22	93,61
5	82,87	97,34	93,75

Tabelle 18: Vergleich der Stromausbeuten.

In der Tabelle 19 werden die theoretischen Entladekapazitäten der Mischungen mit den tatsächlichen Entladekapazitäten des dritten Zyklus verglichen. Die höchste Entladekapazität erreicht man mit einer 2 wt.% HHT - CNF Mischung (CV 28.2). Sie erreicht 28 % der theoretischen Entladekapazität. Die 1 wt.% und 0,5 wt.% Mischungen erreichen 24 % der theoretischen Entladekapazität.

Elektrode	CV 28.2	CV 29.2	CV 30.2
$C_{\text{theoretisch}}$ [mAh]	36,10	37,45	34,45
$C_{\text{tatsächlich}}$ [mAh]	10,06	8,88	8,23

Tabelle 19: Vergleich der Entladekapazitäten.

4.2.4.2 Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern

Die Abbildung 103 zeigt den dritten Zyklus von CV - Elektroden mit verschiedenen Konzentrationen an Aldrich - CNF - Zusätzen.

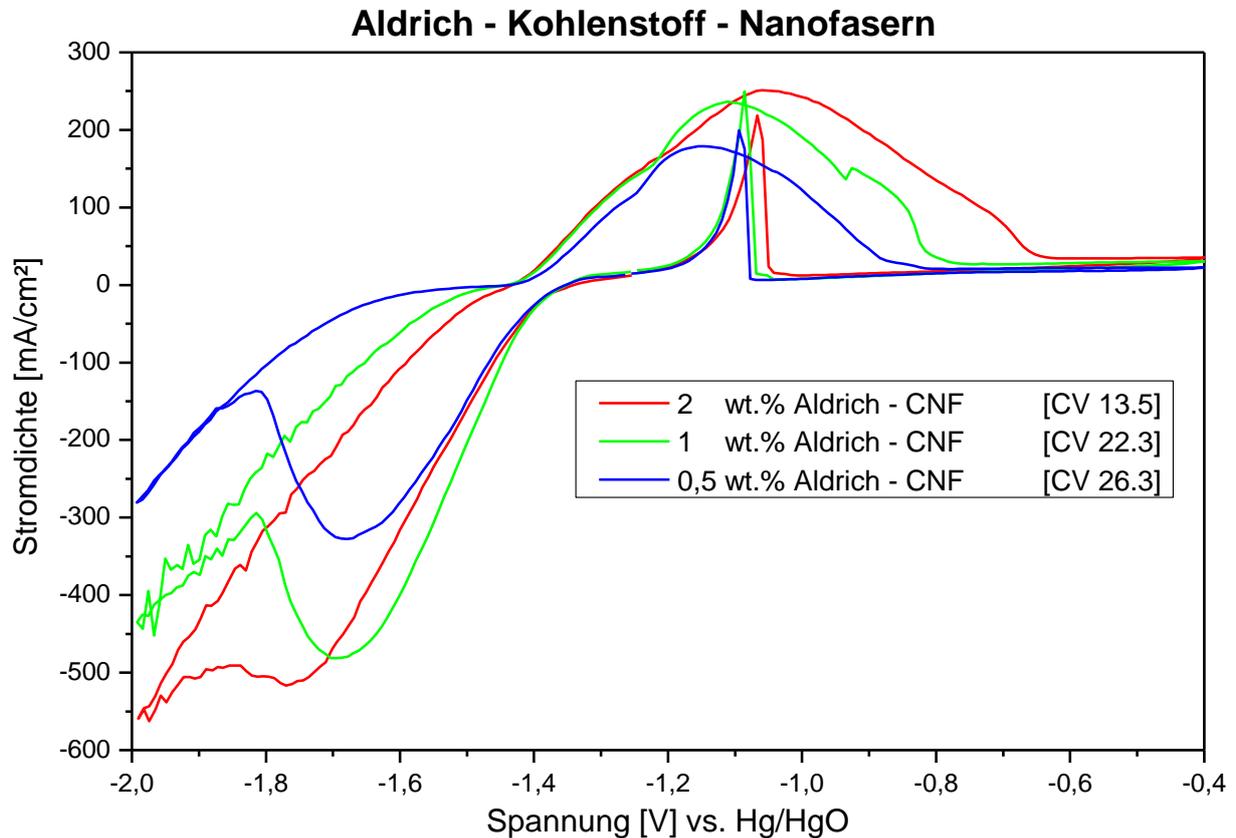


Abbildung 103: CV von ZnO - Elektroden mit verschiedenen Konzentrationen an Aldrich - CNF in 3,2 M KOH.

Die $\Delta E_{A,K}$ - Werte nehmen bei der Elektrode CV 26.3 im Laufe der Zyklisierung ab. Die Elektrode CV 22.3 bleibt bezüglich ihrer Reversibilität stabil. Die Elektrode CV 13.5 wird im Laufe der Zyklisierung irreversibler (Tabelle 20).

Elektrode	CV 13.5	CV 22.3	CV 26.3
Zyklus	ΔE [V]	ΔE [V]	ΔE [V]
2	0,65	0,54	0,70
3	0,71	0,58	0,54
4	0,74	0,57	0,52
18	0,96	0,59	0,49
19	0,96	0,57	0,40
20	0,94	0,63	0,50

Tabelle 20: Vergleich der $\Delta E_{A,K}$ - Werte.

Die Mischungen der CV - Elektroden können untereinander bezüglich ihrer Stromausbeute nicht verglichen werden, denn bei CV 13.5 und CV 22.3 ist eine erhöhte Wasserstoffentwicklung zu beobachten, und somit können die kathodischen Peaks nicht ausgewertet werden. Die Stromausbeute von der Elektrode CV 26.3 wird in Tabelle 21 angegeben und wird für den späteren Vergleich mit der Standardmischung und den HHT - CNF herangezogen.

Elektrode	CV 26.3
Zyklus	CE [%]
2	96,14
3	93,85
4	92,08
5	96,81

Tabelle 21: Stromausbeute von CV 26.3.

Die 0,5 wt.% Mischung (CV 26.3) erreicht im dritten Zyklus 7,84 mAh, das entspricht 27 % der theoretischen Entladekapazität. Problematisch ist bei allen drei Mischungen die Stabilität der Arbeitselektrode. Im Verlauf der Zyklisierung kommt es bei allen Elektroden zu Ablösungen des Aktivmaterials und Abscheidungen am Platingitter. Diese Effekte werden mit zunehmender Konzentration an Aldrich - CNF deutlicher.

4.2.4.3 Standardmischung und Faserzusatz

Die Standardmischung wird mit den 0,5 wt.% CNF - Mischungen der beiden Fasertypen verglichen, da diese jeweils die höchste Reversibilität zeigen (Abbildung 104). Es ist jeweils der dritte Zyklus abgebildet.

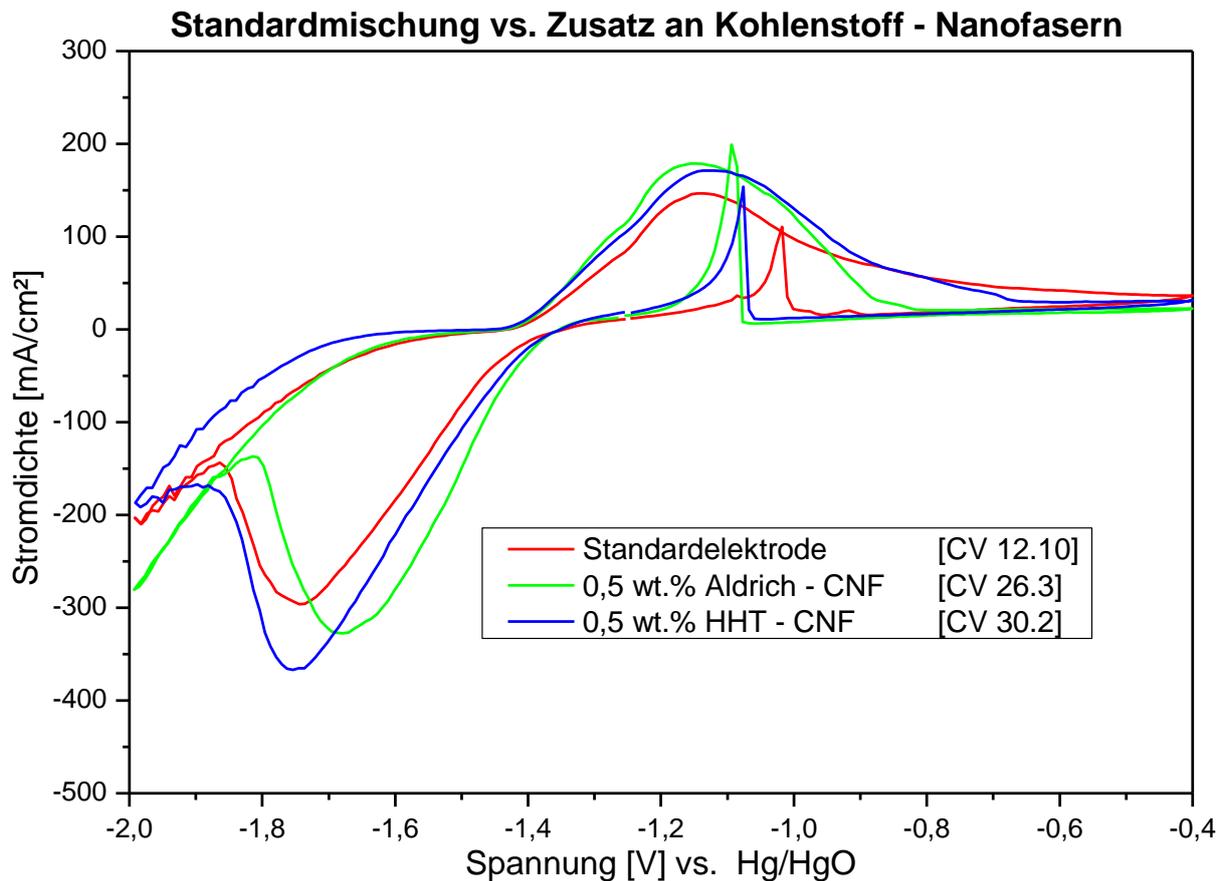


Abbildung 104: CV einer Standardmischung und dem Zusatz von 0,5 wt.% Kohlenstoff - Nanofasern in 3,2 M KOH.

Die Reversibilität wird durch die Kohlenstoff - Nanofasern verbessert. Am höchsten ist die Reversibilität für den Zusatz von 0,5 wt.% Aldrich - CNF, da die Elektrode CV 26.3 die niedrigsten $\Delta E_{A,K}$ - Werte aufweist (Tabelle 22).

Elektrode	CV 12.10	CV 26.3	CV 30.2
Zyklus	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]
2	0,55	0,70	0,62
3	0,60	0,54	0,63
4	0,63	0,52	0,63
18	0,64	0,49	0,51
19	0,65	0,40	0,53
20	0,63	0,50	0,51

Tabelle 22: Vergleich der $\Delta E_{A,K}$ - Werte.

Vergleicht man die Mischungen bezüglich ihrer Stromausbeuten, so fallen diese für alle Mischungen ähnlich aus (Tabelle 23).

Elektrode	CV 12.10	CV 26.3	CV 30.2
Zyklus	CE [%]	CE [%]	CE [%]
2	82,02	96,14	85,24
3	94,86	93,85	98,08
4	97,52	92,08	93,61
5	78,80	96,81	93,75

Tabelle 23: Vergleich der Stromausbeuten.

Die Entladekapazität des dritten Zyklus ist für die 0,5 wt.% Aldrich - CNF - Mischung (CV 26.3) mit 27 % der theoretischen Entladekapazität am höchsten (Tabelle 24).

Elektrode	CV 12.10	CV 26.3	CV 30.2
$C_{\text{theoretisch}}$ [mAh]	29,27	28,60	34,45
$C_{\text{tatsächlich}}$ [mAh]	6,87	7,84	8,23

Tabelle 24: Vergleich der Entladekapazitäten.

4.2.4.4 Verhalten der Elektrode in höheren Zyklierungsstadien

Die Abbildung 105 zeigt den Verlauf der Lade- und Entladekapazitäten einer Standardmischung (CV 12.10) innerhalb von 20 Zyklen bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV / s. Die Lade- und Entladekapazitäten nehmen ab dem 4. Zyklus kontinuierlich ab. Es kommt zu keiner Stabilisierung innerhalb dieser 20 Zyklen.

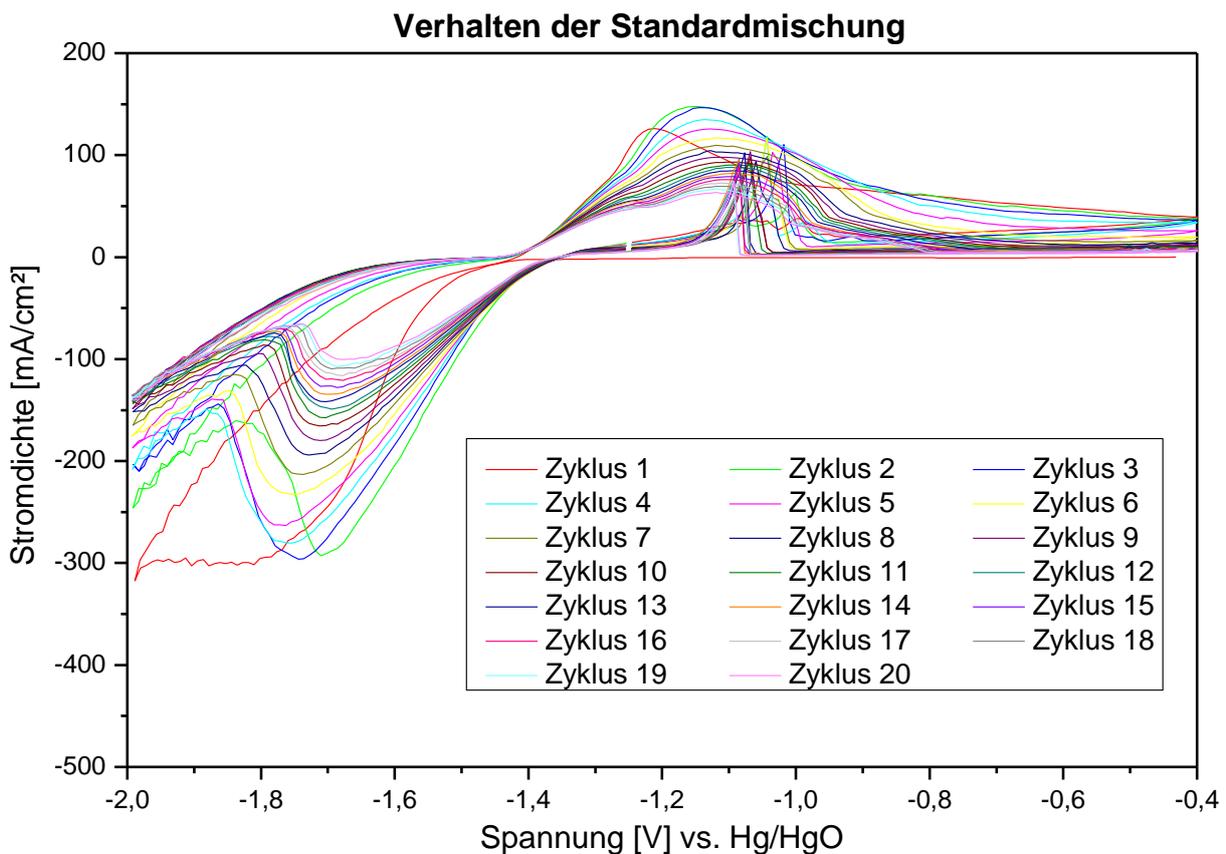


Abbildung 105: CV von der Elektrode CV 12.10 in 3,2 M KOH.

Beim Einsatz der 0,5 wt.% HHT - CNF Mischungen stellt sich erwartungsgemäß früher, ab dem 16. Zyklus, ein Gleichgewicht ein (Abbildung 106). Wie auch schon Susanne Schutting bemerkte, deutet das auf eine verbesserte Leitfähigkeit des Systems durch den Zusatz von CNF hin [43].

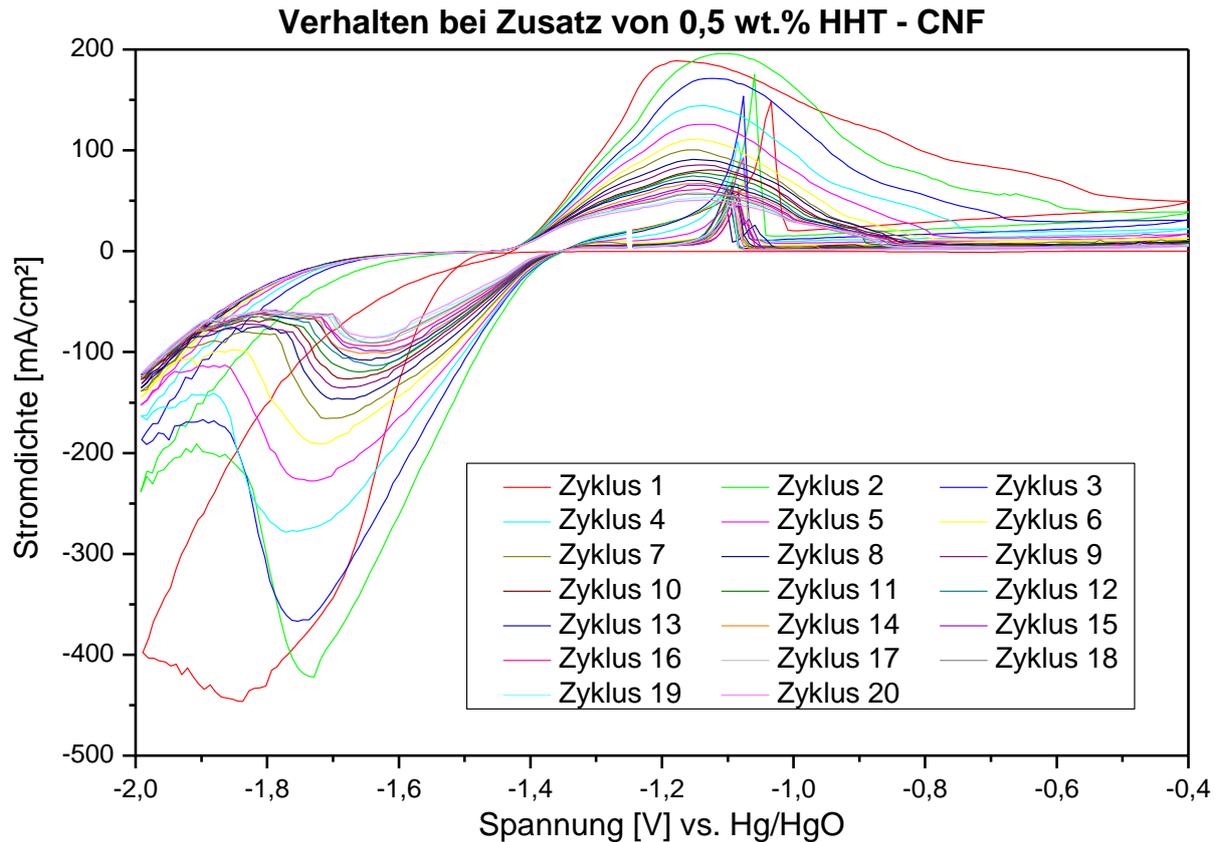


Abbildung 106: CV von der Elektrode CV 30.2 in 3,2 M KOH.

Beim Zusatz von 0,5 wt.% Aldrich - CNF stellt sich wider Erwarten kein Gleichgewicht innerhalb von 20 Zyklen ein (Abbildung 107). Die Lade- und Entladekapazitäten nehmen kontinuierlich ab. Dieses Resultat deckt sich auch mit den Ergebnissen der Zyklisierungstests (Kapitel 4.1.1), denn die Elektroden mit Aldrich - CNF - Zusatz erreichen niedrigere Zyklenzahlen im Vergleich zur Standardmischung. Bei den Zyklisierungstests als auch bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme zeigen sich Probleme bezüglich der Stabilität der Elektrode.

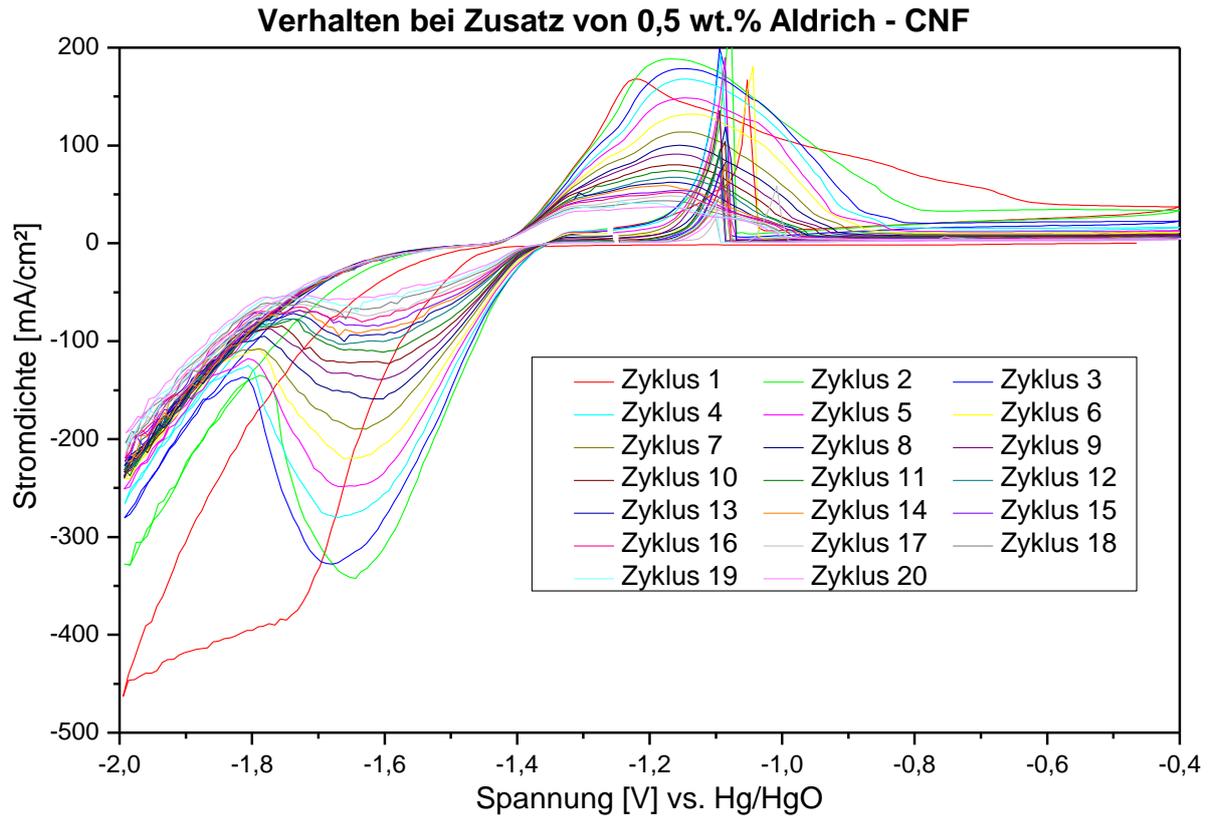


Abbildung 107: CV von der Elektrode CV 26.3 in 3,2 M KOH.

4.2.4.5 Standardmischung und Zusatz an PbO

In der Abbildung 108 ist jeweils der dritte Zyklus einer Standardmischung und einer Mischung mit dem Zusatz von 2 wt.% PbO dargestellt.

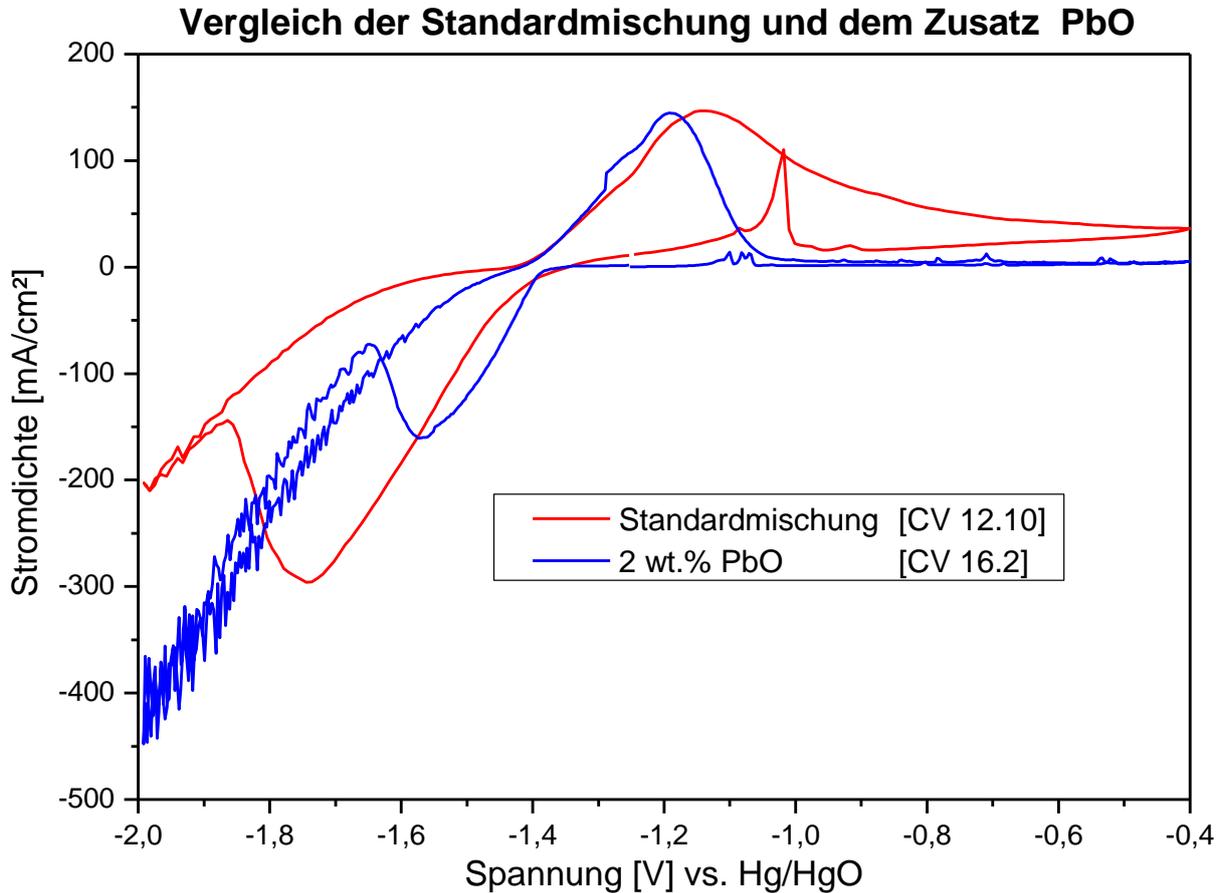


Abbildung 108: CV einer Standardmischung und dem Zusatz PbO

in 3,2 M KOH.

Man erkennt, dass die $\Delta E_{A,K}$ - Werte durch den Zusatz von PbO erniedrigt werden und dadurch die Reversibilität verbessert wird (Tabelle 25). Das entspricht auch den Erwartungen, denn PbO schützt die Elektrode vor Selbstkorrosion.

Elektrode	CV 12.10	CV 16.2
Zyklus	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]
2	0,55	0,41
3	0,60	0,39
4	0,63	0,31

Tabelle 25: Vergleich der $\Delta E_{A,K}$ - Werte.

Die Standardmischung (CV 12.10) erreicht 24 % der theoretischen Entladekapazität. Durch den Zusatz von PbO können im dritten Zyklus wider Erwarten nur 14 % der theoretischen Entladekapazität erreicht werden (Tabelle 26).

Elektrode	CV 12.10	CV 16.2
$C_{\text{theoretisch}}$ [mAh]	29,27	35,52
$C_{\text{tatsächlich}}$ [mAh]	6,87	5,16

Tabelle 26: Vergleich der Entladekapazitäten.

4.2.4.6 Variation des Elektrolyten

Das Ziel ist es, durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten die Lade- und Entladekapazitäten zu stabilisieren. Zu diesem Zweck werden zwei Standardelektroden mit einer dünnen Aktivmaterialschicht getestet (Kapitel 4.2.3). Einmal wird reine 3,2 M KOH in die Messzelle gefüllt (CV 12.1) und das andere Mal 1,5 g ZnO in 100 mL KOH gelöst, als Elektrolyt verwendet. Die Abbildung 109 zeigt jeweils den 2., 3., 4. und 5. Zyklus der beiden Messungen.

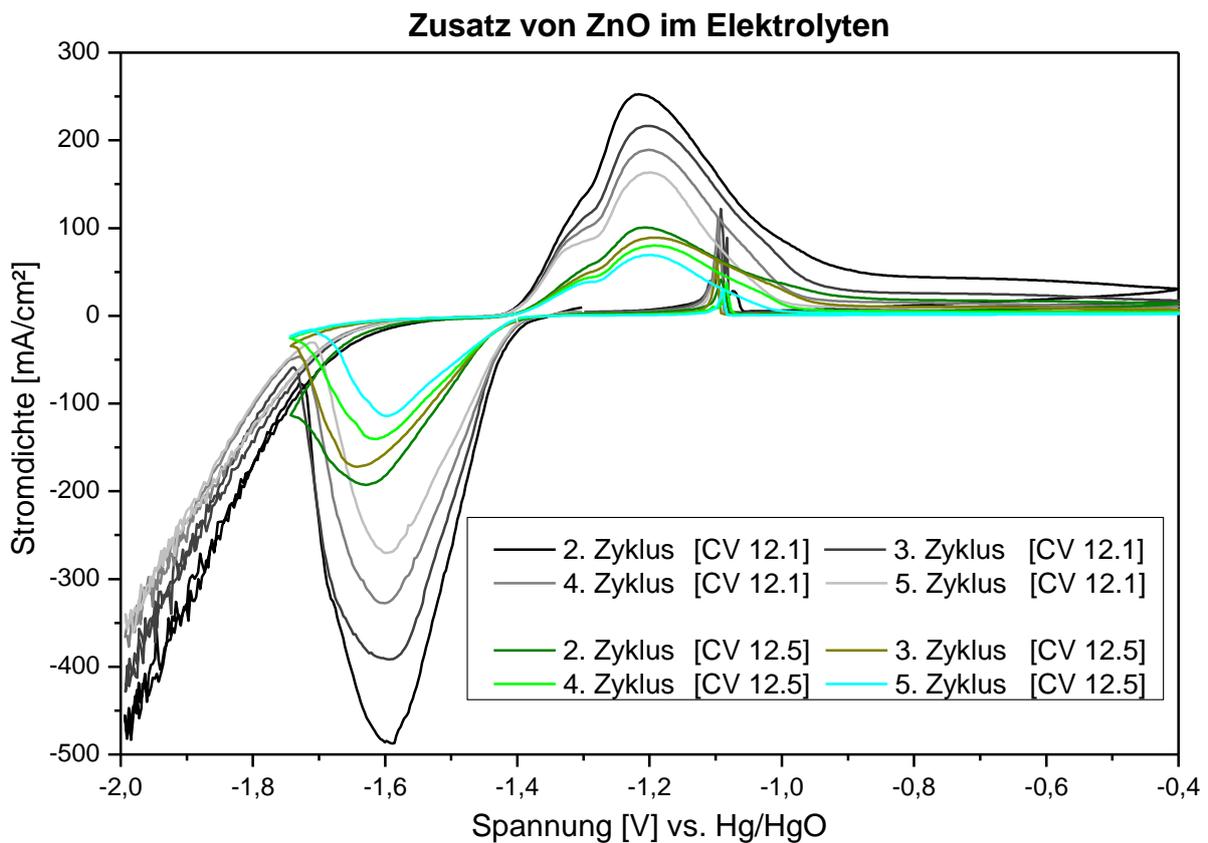


Abbildung 109: CV einer Standardmischung (dünne ZnO - Schicht) mit unterschiedlichem Elektrolyten.

Die Reversibilität wird durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten kaum verändert (Tabelle 27). Die Stromausbeute wird durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten erniedrigt (Tabelle 28).

Elektrode	CV 12.1	CV 12.5
Zyklus	$\Delta E_{A,K}$ [V]	$\Delta E_{A,K}$ [V]
2	0,31	0,42
3	0,39	0,45
4	0,40	0,42
5	0,39	0,41

Tabelle 27: Vergleich der $\Delta E_{A,K}$ -Werte.

Elektrode	CV 12.1	CV 12.5
Zyklus	CE [%]	CE [%]
2	92,03	84,94
3	87,32	81,45
4	87,00	68,50
5	89,62	71,11

Tabelle 28: Vergleich der Stromausbeute.

Mit dem Standardelektrolyten erreicht man 38 % der theoretischen Entladekapazität im dritten Zyklus (Tabelle 29). Durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten (CV 12.5) werden 39 % der theoretischen Entladekapazität im dritten Zyklus erreicht. Der Unterschied der erhaltenen Entladekapazitäten ist sehr gering. Durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten kann jedoch einerseits die Löslichkeit der Zn^{2+} -Spezies im Entladeschritt limitiert werden und andererseits kommt es im Ladeschritt zu zusätzlichen Zn^0 -Abscheidungen aus dem Elektrolyten.

Elektrode	CV 12.1	CV 12.5
$C_{\text{theoretisch}}$ [mAh]	36,59	26,17
$C_{\text{tatsächlich}}$ [mAh]	14,04	10,12

Tabelle 29: Vergleich der Entladekapazitäten.

Beim Versuch eine mit ZnO gesättigte 3,2 M KOH als Elektrolyten einzusetzen, kommt es trotz Verkleinerung der Oberfläche (4 mm Durchmesser) mit Hilfe eines Galvanikbandes zur Überbelastung des Potentiostaten. Daher kann dieser Versuch leider nicht durchgeführt werden.

4.2.5 Schlussfolgerungen

Mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV / s und einem Potentialbereich von -2000 mV bis -400 mV werden bei allen Mischungen der kathodische Peak und die zwei anodischen Peaks charakterisiert. Die anodischen Peakstromdichten liegen, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Frau Schutting, für höhere Spannungsvorschubgeschwindigkeiten höher [43]. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten von Shivkumar et. al., welche bestätigen, dass es sich bei der Zink - Oxidation um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt [47]. Durch den Einsatz dünner Schichten an Aktivmaterial wird die Entladekapazität um 14 % erhöht.

Durch den Zusatz von 0,5 wt.% HHT - CNF wird die Reversibilität verbessert und eine Stabilisierung der Peakstromdichten tritt im 16. Zyklus ein. Eine Stabilisierung innerhalb der ersten 20 Zyklen tritt nur beim Zusatz von HHT - CNF auf. Durch den Zusatz von 0,5 wt.% Aldrich - CNF werden im dritten Zyklus 27 %, durch den Zusatz von 0,5 wt.% HHT - CNF 24 % und auch mit der Standardmischung werden 24 % der theoretischen Entladekapazität erreicht. Beim Einsatz von Aldrich - CNF kommt es während der Zyklisierung zu einer starken Wasserstoffentwicklung, was eine quantitative Auswertung der Ergebnisse erschwert.

Bei allen Mischungen nehmen die Lade- und Entladekapazitäten im Laufe der Zyklisierung ab. Durch den Zusatz von 2 wt.% PbO als Korrosionsschutz kann die Reversibilität des Systems verbessert werden. Der kathodische Peak ist im Vergleich zur Standardmischung deutlich weiter vom Bereich der Wasserstoffentwicklung entfernt. Durch den Zusatz von ZnO im Elektrolyten kann die Entladekapazität nicht deutlich verbessert werden.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie

4.3.1 Komponenten der Zinkelektrode

Im folgenden Abschnitt werden Veränderungen der Anodenoberfläche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zunächst werden REM - Aufnahmen der Anodenkomponenten ZnO, PbO, HHT - und Aldrich - CNF gemacht, um ihre Struktur zu untersuchen und diese in den Post - Mortem Aufnahmen wiederzuerkennen. Die Abbildungen 110 bis 112 zeigen die Struktur von ZnO - Pulver bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Man erkennt sehr gut die Struktur des Pulvers. Die Probe ist mit einer dünnen Goldschicht überzogen, damit eine scharfe Aufnahme möglich ist.

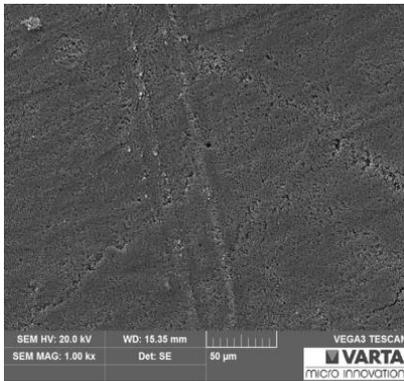


Abbildung 110: ZnO - 1000
fache Vergrößerung.

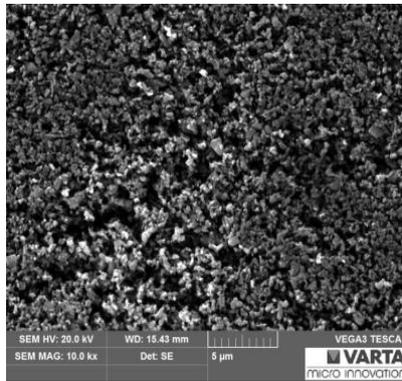


Abbildung 111: ZnO - 10.000
fache Vergrößerung.

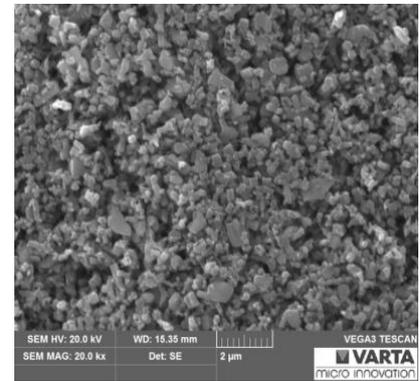


Abbildung 112: ZnO - 20.000
fache Vergrößerung.

Es ist ersichtlich, dass PbO wesentlich größer als das ZnO - Pulver ist (Abbildungen 113 und 114, Kapitel 4.1.3.1). Auch diese Probe wird vorher mit einer dünnen Goldschicht überzogen.

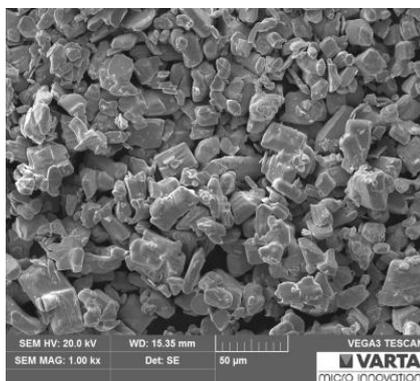


Abbildung 113: PbO - 1000 fache
Vergrößerung.

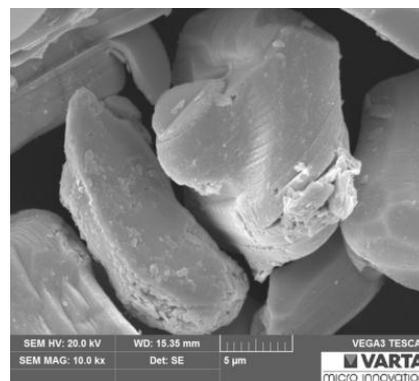


Abbildung 114: PbO - 10.000 fache
Vergrößerung.

Die Aldrich - CNF liefern im REM ein viel regelmäßigeres Erscheinungsbild als die HHT - CNF (Abbildungen 115 und 116). Diese Beobachtung deckt sich auch mit der geringeren Dichte der Aldrich - CNF und dem voluminöserem Erscheinungsbild.

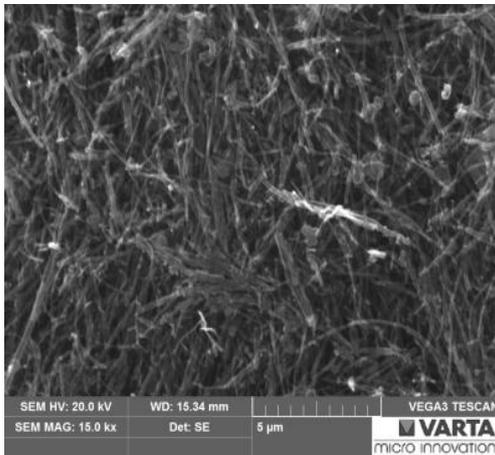


Abbildung 115: HHT - CNF - 15.000 fache Vergrößerung.

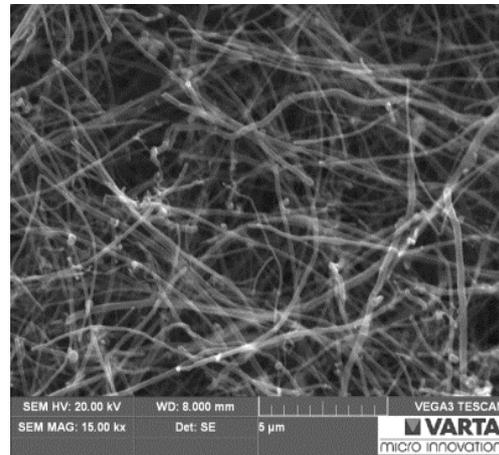


Abbildung 116: Aldrich - CNF - 15.000 fache Vergrößerung.

4.3.2 Sauerstoffelektrode

Da uns keine Information bezüglich des verwendeten Katalysators in der Sauerstoffelektrode zur Verfügung steht, untersuchen wir mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die hydrophile Innenseite der Sauerstoffelektrode (Abbildung 117). Vor der Messung wird der Stromableiter aus dem Kathodenmaterial entfernt. Als Katalysator können wir $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$ identifizieren (Tabelle 30), welcher auch in der Literatur beschrieben wird [22, 23].

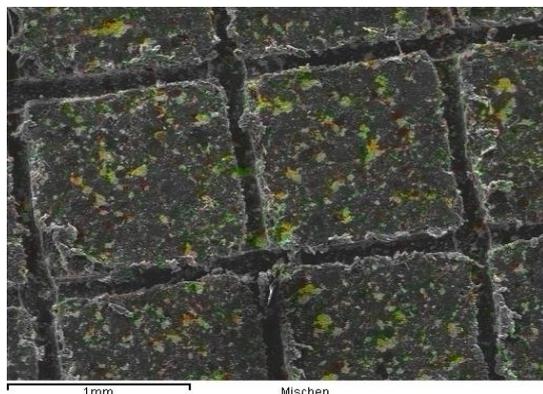


Abbildung 117: Hydrophile Innenseite der Sauerstoffelektrode von Panergy GmbH.

Element	Atom%
C	70.20
O	7.04
F	19.64
K	0.20
Ca	0.54
Co	1.43
La	0.96

Tabelle 30: Ergebnisse der EDX - Messung.

4.3.3 Presslinge

Die Abbildung 118 zeigt die Anodenoberfläche eines Presslings ohne Stromableiter, und in Abbildung 119 sieht man die Anodenoberfläche eines Presslings mit Stromableiter. Durch das Aufpressen des Presslings auf den Stromableiter verändert sich die Anodenoberfläche nicht wesentlich.

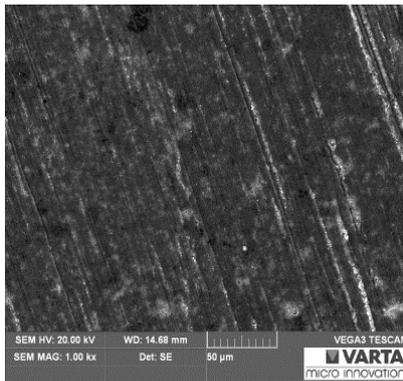


Abbildung 118: Z 4.1 - 1000
fache Vergrößerung.

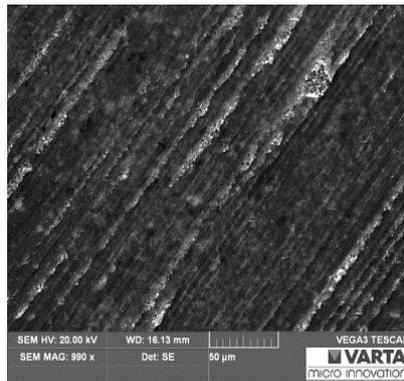


Abbildung 119: Z 4.3 - 1000
fache Vergrößerung.

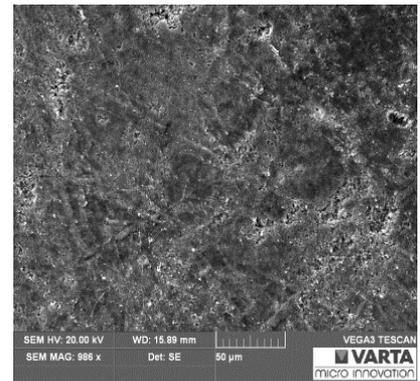


Abbildung 120: Z 11.2 - 1000
fache Vergrößerung.

Betrachtet man die Oberfläche einer Elektrode, bei der ZnO und PbO vorher mit Hilfe einer Kugelmühle homogenisiert wird (Z 11.2), so ist die feinere Struktur der Anodenoberfläche im Vergleich zur herkömmlichen Herstellungsmethode, bei der noch das Streifenmuster des Pressstempels vorhanden ist (Z 4.3), zu erkennen (Abbildung 119 und 120). Die Abbildung 121 zeigt eine Standardelektrode ohne vorher vermahlene PbO und ZnO. Die Abbildung 122 zeigt die vorher vermahlene ZnO / PbO - Mischung. Der optische Unterschied der beiden Elektroden ist eindeutig erkennbar. Diese Elektroden werden zusätzlich mit Hilfe der EDX untersucht. Die Abbildung 123 zeigt die Oberfläche von der nicht vermahlene Standardmischung (Z 4.3), welche körnige Ansammlungen auf der Oberfläche aufweist. Die Elementverteilungsbilder lassen darauf schließen, dass es sich dabei um PbO handelt. Um das zu bestätigen, wird eine Point ID (EDX Untersuchung an einer definierten Stelle) gemacht (Abbildung 124).



Abbildung 121: Aufnahme der nicht vermahlene ZnO / PbO - Mischung Z 4.3.



Abbildung 122: Aufnahme der vermahlene ZnO / PbO - Mischung Z 11.2.

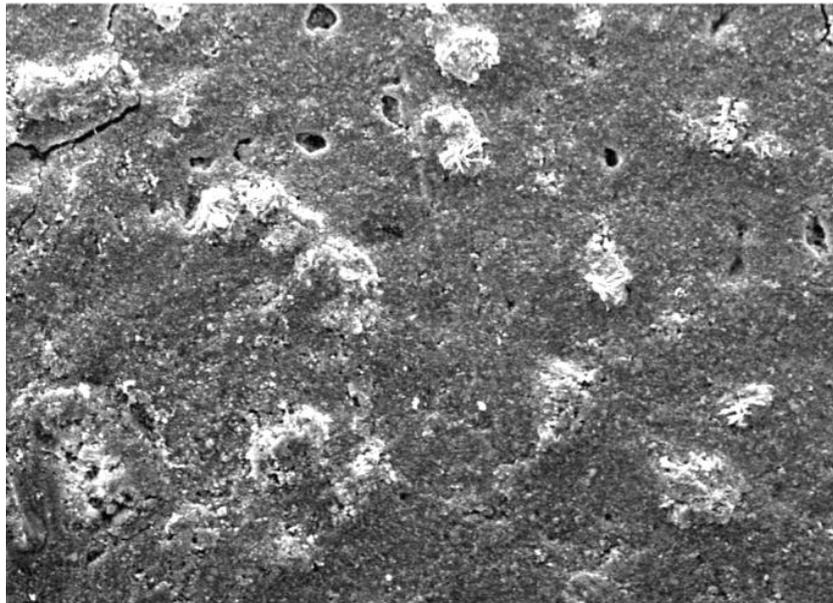
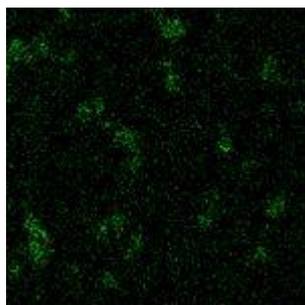
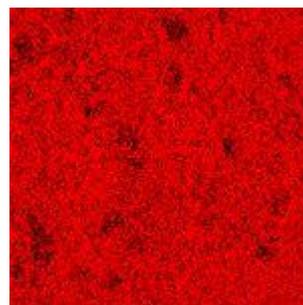


Abbildung 123: EDX von der nicht vermahlene ZnO / PbO - Mischung Z 4.3.

Blei



Zink



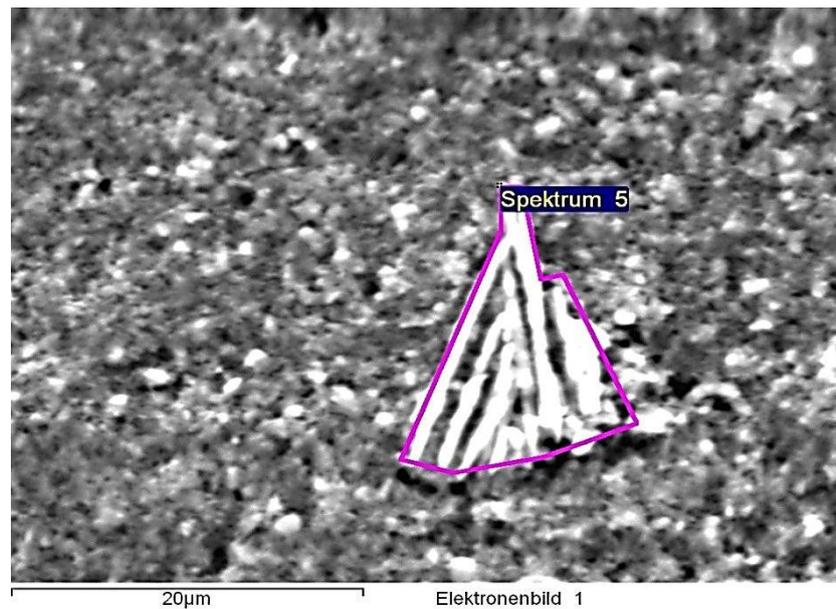


Abbildung 124: Point ID der nicht vermahlene ZnO / PbO - Mischung Z 4.3.

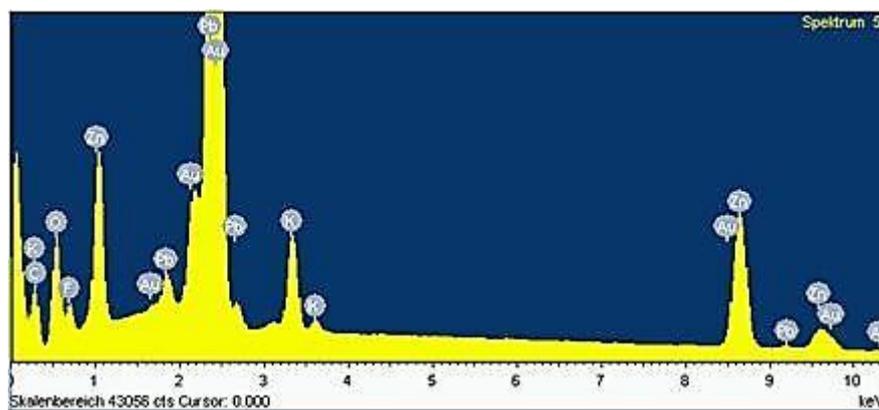


Abbildung 125: Spektrum der Point ID von Z 4.3.

Bei dieser körnigen Ansammlung handelt es sich tatsächlich um PbO. Zum Vergleich wird eine EDX - Untersuchung der vermahlene Mischung (Z 11.2) aufgenommen (Abbildung 126). Man erkennt, dass die Komponenten wesentlich homogener verteilt vorliegen.

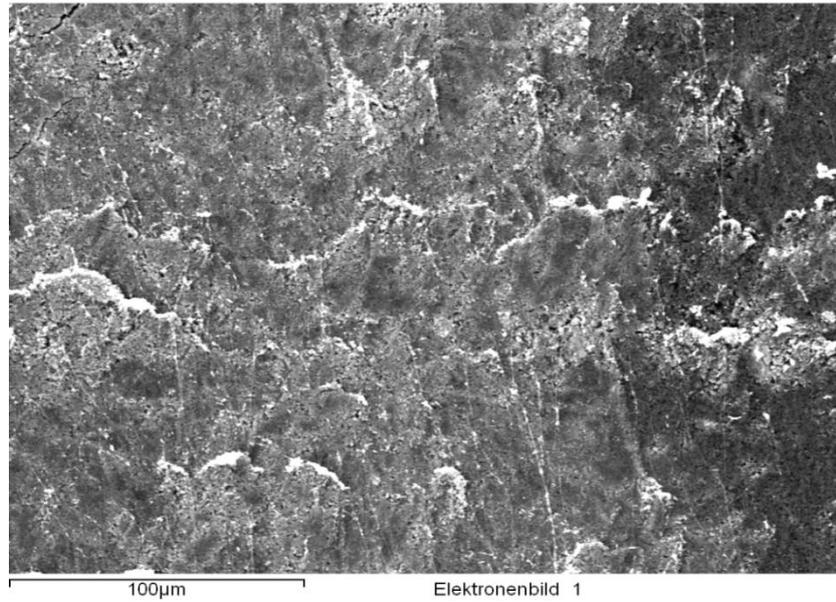
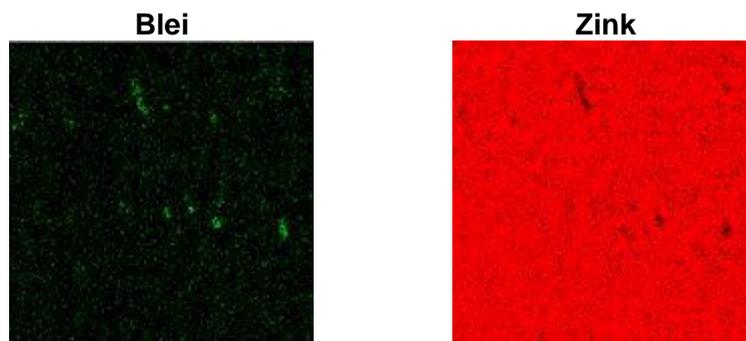


Abbildung 126: EDX von der vermahlene ZnO / PbO - Mischung
Z 11.2.



Die Abbildungen 127 und 128 zeigen REM - Aufnahmen eines Presslings mit dem Zusatz an 2 wt.% Aldrich - CNF (Z 20.3). Die Oberfläche sieht hier sehr gleichmäßig aus, und es ist kein Abdruck des Presswerkzeuges zu erkennen.

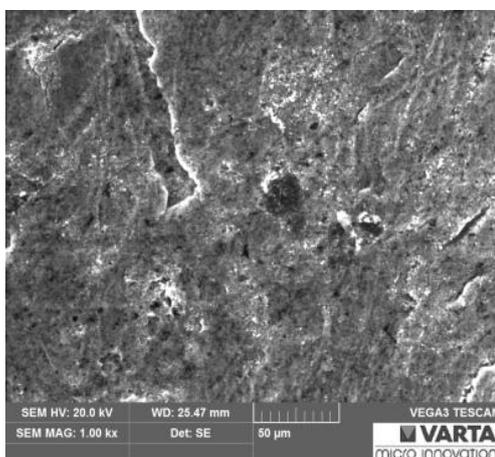


Abbildung 127: Z 20.3 - 1000 fache
Vergrößerung.

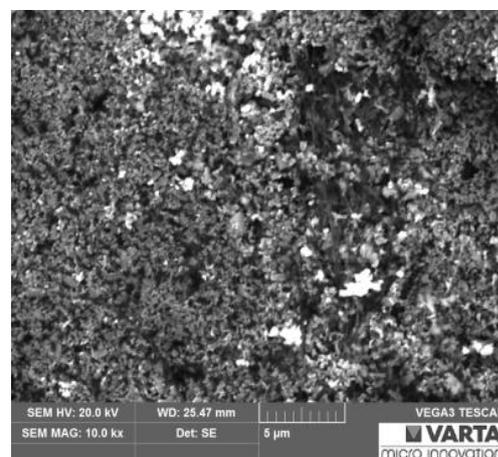


Abbildung 128: Z 20.3 - 10.000 fache
Vergrößerung.

4.3.4 Untersuchung der Zyklisierungsstadien

4.3.4.1 Formierung

Die Abbildungen 129 und 130 zeigen REM - Aufnahmen einer Standardmischung, die mit 200 mAh formiert und nach dem ersten Ladeschritt gestoppt wird. Nach diesem erstmaligen Laden kommt es zu keinen sichtbaren Änderungen der Anodenoberfläche.

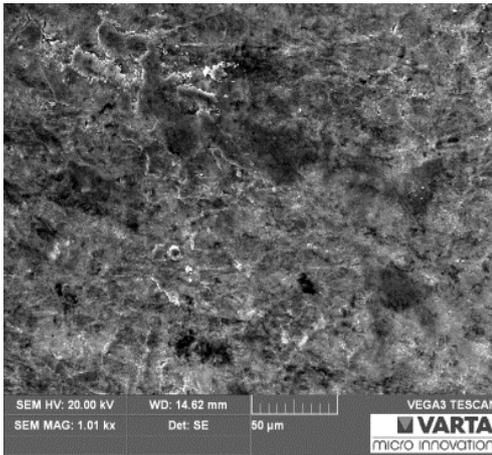


Abbildung 129: Z 3.3 - 1000 fache
Vergrößerung.

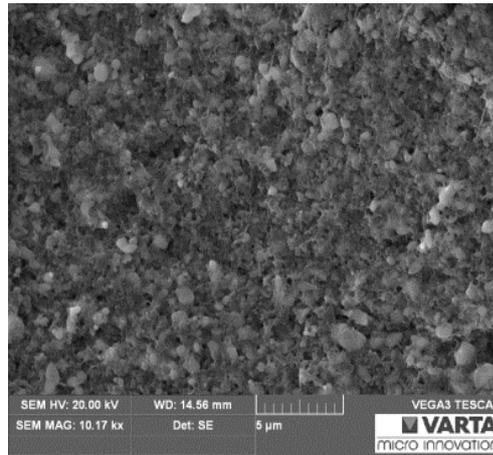


Abbildung 130: Z 3.3 - 10.000 fache
Vergrößerung.

Auch nach dem zweiten Ladeschritt ändert sich die Anodenoberfläche kaum (Abbildung 131). Vergleicht man jedoch die Oberfläche einer mit 200 mAh formierten (Z 5.1) mit einer bei 600 mAh formierten Standardelektrode (Z 5.4), dann wird deutlich, dass durch die höhere Kapazität eine viel strukturiertere Oberfläche gebildet wird (Abbildungen 131 und 132).

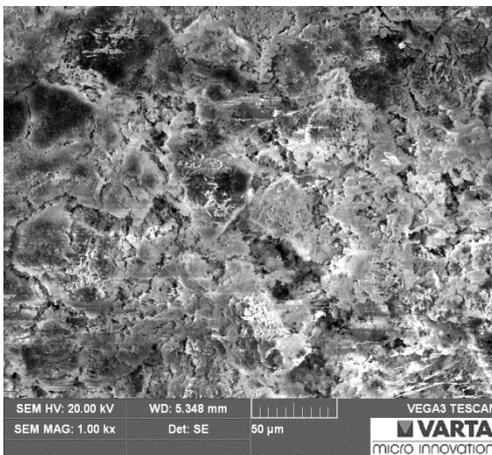


Abbildung 131: Z 5.1 - 1000 fache
Vergrößerung.

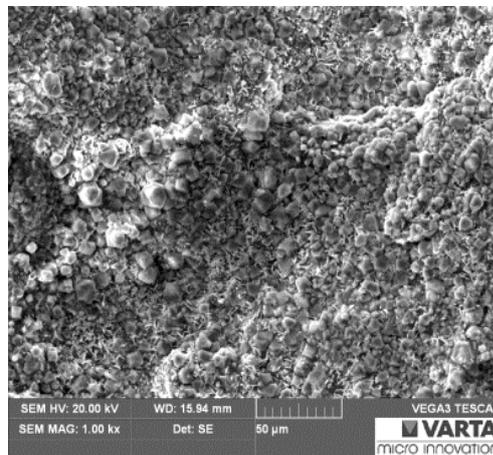


Abbildung 132: Z 5.4 - 1000 fache
Vergrößerung.

Die Anodenoberflächen von Z 5.1 und Z 5.4 werden mit Hilfe der EDX untersucht. Bei der mit 200 mAh formierten Anode (Z 5.1) sind die Komponenten homogen verteilt (Abbildung 133).

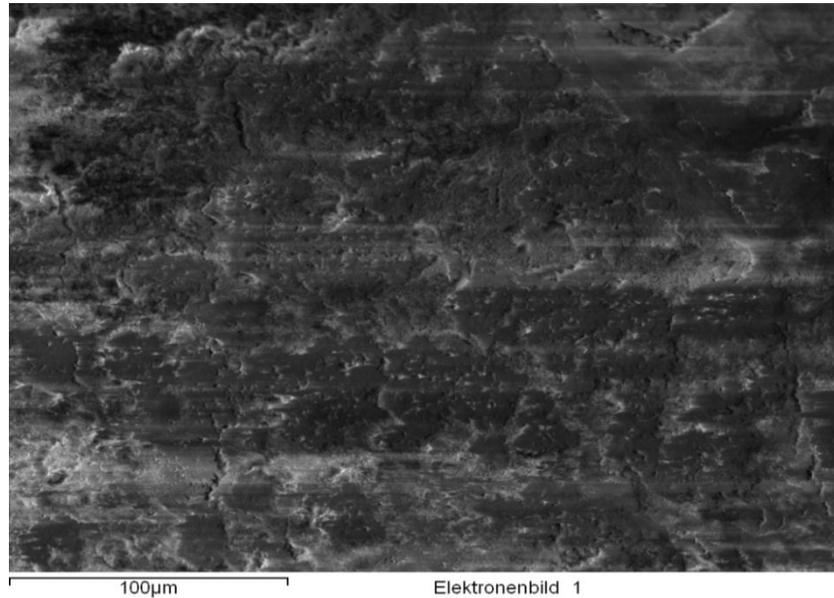
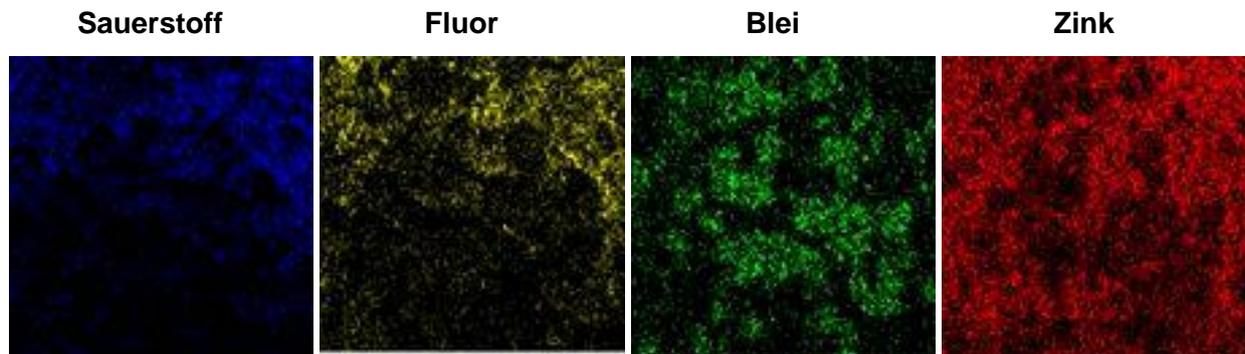


Abbildung 133: EDX von der Elektrode Z 5.1.



Bei der mit 600 mAh formierten Anode (Z 5.4) beobachtet man kantige Abscheidungen an der Oberfläche. Dabei handelt es sich vorwiegend um Abscheidungen mit einem beachtlichen Kaliumanteil (Abbildung 134).

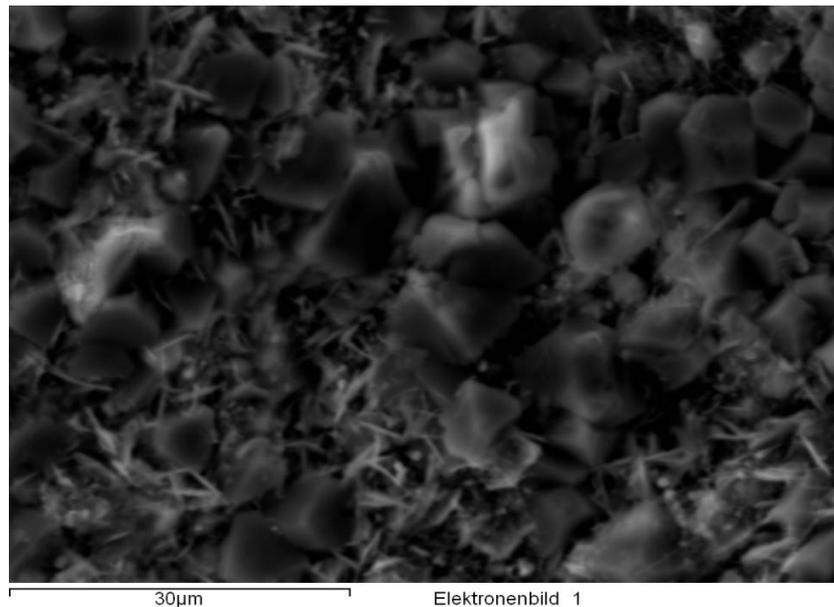
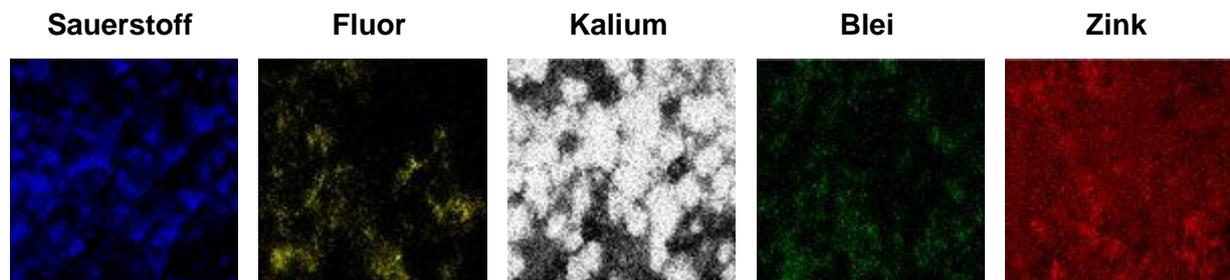


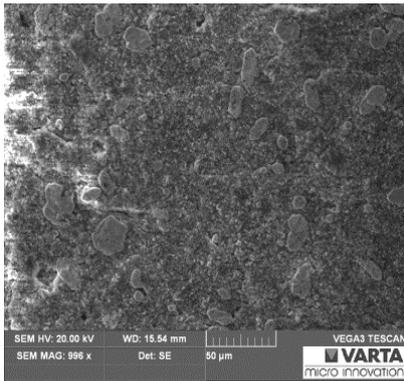
Abbildung 134: EDX von der Elektrode Z 5.4.



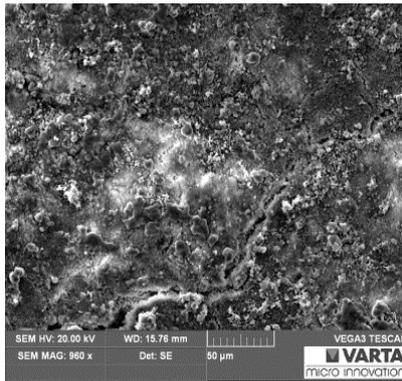
4.3.4.2 Zyklisierung

In den Abbildungen 135 bis 137 sieht man REM - Aufnahmen einer Standardmischung nach verschiedenen Zyklisierungsstadien. Zwischen dem geladenen Zustand der Elektrode nach 19,5 Zyklen und dem entladenen Zustand nach 20 Zyklen sind keine starken Veränderungen der Anodenoberfläche zu erkennen. Bei beiden wird jedoch deutlich, dass es bereits nach 20 Zyklen zu Morphologieänderungen an der Anodenoberfläche kommt. Nach 60,5 Zyklen wird im geladenen Zustand das metallische Zink an der Oberfläche deutlich erkennbar und wird mit Hilfe der EDX untersucht.

19,5 Zyklen



20 Zyklen



60,5 Zyklen

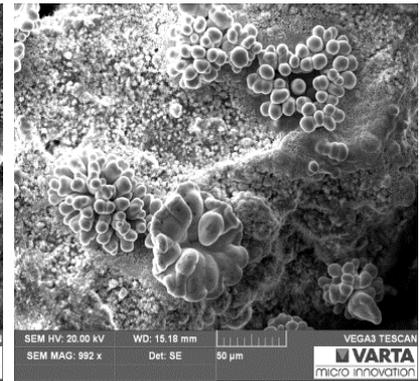


Abbildung 135: Z 7.1 - 1000 fache Vergrößerung.

Abbildung 136: Z 5.2 - 1000 fache Vergrößerung.

Abbildung 137: Z 5.3 - 1000 fache Vergrößerung.

Die Elementverteilungsbilder zeigen ein erhöhtes Vorkommen an Zink an den Stellen der knollenförmigen Ablagerungen (Abbildung 138). Um sicher zu sein, dass es sich dabei um Zink handelt, wird zusätzlich eine Point ID aufgenommen.

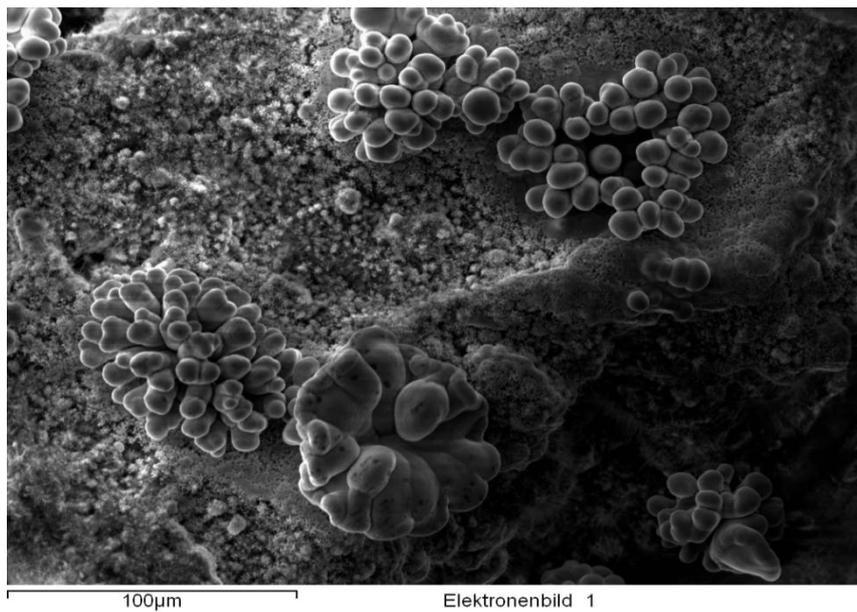
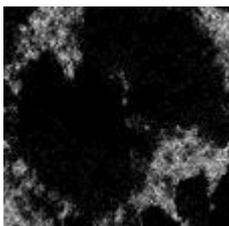
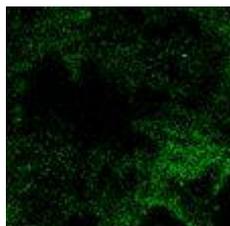


Abbildung 138: EDX von der Elektrode Z 5.3.

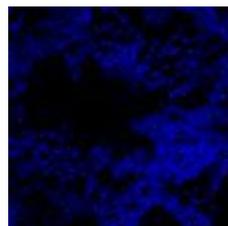
Kalium



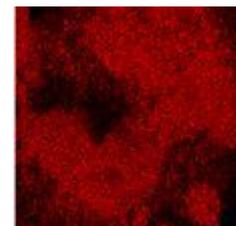
Kohlenstoff



Sauerstoff



Zink



Bei den Knollen handelt es sich zu ungefähr 80 % um Zink (Abbildungen 139 und 140, Tabelle 31 und 32). Die restlichen Massenprozent werden aus der direkten Umgebung der Knollen detektiert, da man hier einen sehr kleinen Bereich untersucht.

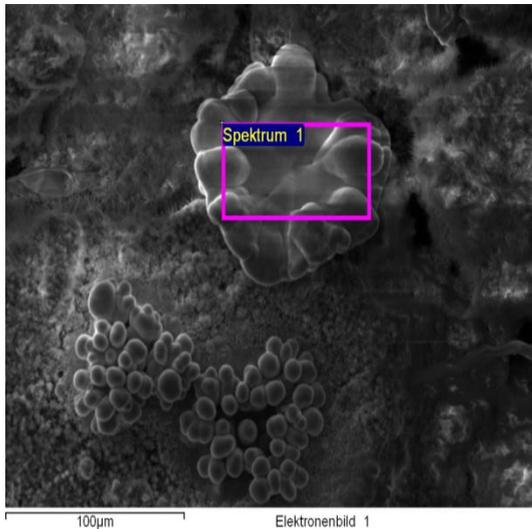


Abbildung 139: Point ID der Elektrode
Z 5.3.

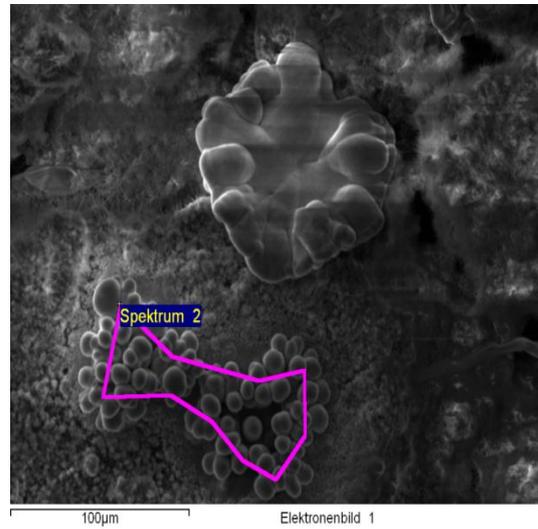


Abbildung 140: Point ID der Elektrode
Z 5.3.

Element	Massen%
Sauerstoff	15,38
Kalium	1,70
Zink	82,92

Tabelle 31: Massenprozent von
Spektrum 1.

Element	Massen%
Sauerstoff	20,05
Kalium	1,54
Zink	78,41

Tabelle 32: Massenprozent von
Spektrum 2.

Durch den Einsatz von 2 wt.% HHT - CNF Zusätzen sind an der Anodenoberfläche keine deutlichen Unterschiede zur Standardmischung zu erkennen. Im Verlauf der Zyklisierung kommt es analog der Standardmischung zu einer größeren Struktur (Abbildungen 141 bis 143).

20 Zyklen

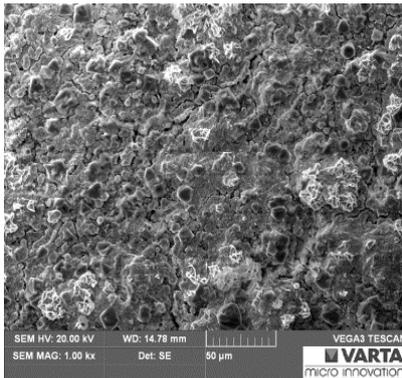


Abbildung 141: Z 6.2 - 1000 fache Vergrößerung.

30,5 Zyklen

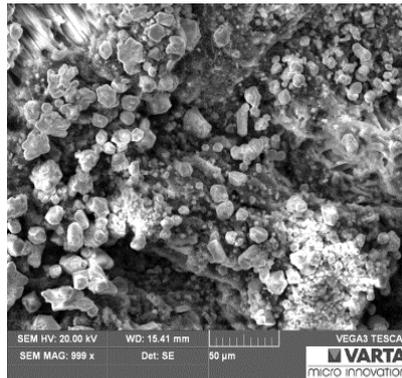


Abbildung 142: Z 6.1 - 1000 fache Vergrößerung.

80 Zyklen

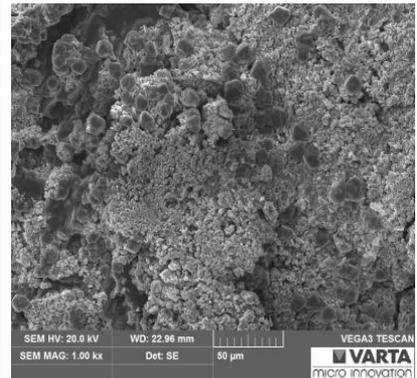


Abbildung 143: Z 6.4 - 1000 fache Vergrößerung.

Als Vergleich zum Einsatz von 2 wt.% HHT - CNF (Z 6.4) werden auch REM - Aufnahmen einer Mischung mit 2 wt.% Aldrich - CNF (Z 20.2) bei 80 Zyklen gemacht (Abbildungen 144 und 145).

80 Zyklen

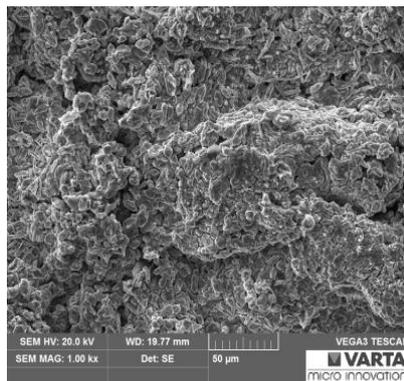


Abbildung 144: Z 20.2 - 1000 fache Vergrößerung.

80 Zyklen



Abbildung 145: Z 20.2 - 10.000 fache Vergrößerung.

Es sind keine gravierenden Unterschiede der Anodenoberfläche von Elektroden mit HHT - und Aldrich - CNF zu erkennen. Die Anodenoberfläche sieht jedoch beim Zusatz von Aldrich - CNF (Z 20.2) etwas feiner strukturiert aus, und die Komponenten scheinen feiner verteilt vorzuliegen.

4.3.5 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können die Komponenten der Zinkoxidkompositelektrode charakterisiert und Veränderungen an der Anodenoberfläche von der Herstellung bis in die höheren Zyklisierungsstadien mitverfolgt werden. Bei der Untersuchung der Komponenten bestätigt sich, dass PbO größer ist als ZnO und dass durch die vorangehende Vermahlung dieser Komponenten homogenere Anodenoberflächen entstehen. Es werden auch minimale strukturelle Unterschiede zwischen den eingesetzten Kohlenstoff - Nanofasern entdeckt. Aldrich - CNF erscheinen im REM voluminöser und liegen gleichmäßiger verteilt vor. Als Katalysator können wir in der Sauerstoffelektrode $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$ identifizieren. Zwischen der Herstellung des Anodenpresslings und dem Aufpressen des Stromableiters verändert sich die Anodenoberfläche nicht wesentlich.

Nach der Formierung der Zinkoxidkompositelektrode mit 200 mAh sind nur minimale strukturelle Veränderungen der Oberfläche zu erkennen. Bei höheren Kapazitäten (600 mAh) bildet sich eine viel strukturiertere Anodenoberfläche aus. Im Verlauf der Zyklisierung bis 80 Zyklen kommt es zu Veränderungen der Anodenoberfläche. Die Bildung von metallischem Zink an der Anodenoberfläche wird durch die Ausbildung knollenförmiger Gebilde nach 60,5 Zyklen deutlich. Sie werden mit Hilfe der EDX untersucht. Um metallisches Zink an der Anodenoberfläche zu beobachten, müssen die Elektroden im geladenen Zustand untersucht werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Durch den Zusatz von Aldrich- und HHT- Kohlenstoff - Nanofasern können Morphologieänderungen der Anode in galvanostatischen Lade- und Entladeversuchen verringert werden. Durch den Einsatz von 0,5 wt.% HHT - CNF - Mischungen (Z 27.2) kann die Wiederaufladbarkeit des Zink / Luft Akkumulators erhöht werden. Der Zusatz an Aldrich - CNF führt zu einem vorzeitigen Einbruch der Entladekapazitäten bei ungefähr 80 Zyklen, wobei zwischen den prozentualen Abstufungen kein deutlicher Unterschied zu erkennen ist. Die Leistungsdichten liegen für Mischungen mit CNF höher als für Standardmischungen. Die Belastbarkeit der Testzelle wird für eine Standardmischung im Verlauf der Zyklisierung schlechter. Bei allen Testzellen ist ein gleichmäßiger Elektrolythaushalt notwendig, um hohe Entladekapazitäten und Zyklenzahlen zu erreichen. Aus diesem Grund wird auch die Zellkonstruktion weiter optimiert. Durch den Einsatz der Testzellen im Dauerbetrieb kann eine verbesserte Zyklisierbarkeit erreicht werden. Durch die Wahl eines geringeren Ladestroms brechen die Entladekapazitäten hingegen vorzeitig ein. Die Verringerung des Partikeldurchmessers von PbO im Herstellungsprozess führt wider Erwarten zu verringerten Zyklenzahlen.

Die elektrochemische Untersuchung der Mischungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie erfolgt mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 mV / s und in einem Potentialbereich von - 2000 mV bis - 400 mV. Bei allen Mischungen wird ein kathodischer Peak und zwei anodische Peaks charakterisiert. Durch den Zusatz von 0,5 wt.% HHT - CNF wird die Reversibilität verbessert und eine Stabilisierung der Peakstromdichten tritt im 16. Zyklus ein. Eine Stabilisierung innerhalb der ersten 20 Zyklen tritt nur beim Zusatz von HHT - CNF auf. Durch den Zusatz von 0,5 wt.% Aldrich - CNF werden im dritten Zyklus 27 %, durch den Zusatz von 0,5 wt.% HHT - CNF 24 % und auch mit der Standardmischung werden 24 % der theoretischen Entladekapazität erreicht. Beim Einsatz von Aldrich - CNF kommt es aber während der Zyklisierung zu einer starken Wasserstoffentwicklung, was eine quantitative Auswertung der Ergebnisse erschwert. Bei allen Mischungen nehmen die Lade- und Entladekapazitäten im Laufe der Zyklisierung ab.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können die Komponenten der Zinkoxidkompositelektrode charakterisiert und Veränderungen an der Anodenoberfläche von der Herstellung bis in die höheren Zyklisierungsstadien mitverfolgt werden. Bei der Untersuchung der Komponenten bestätigt sich, dass PbO größer ist als ZnO und dass durch die vorhergehende Vermahlung dieser Komponenten homogenere Anodenoberflächen gestaltet werden können. Es werden auch minimale strukturelle Unterschiede zwischen den

eingesetzten Kohlenstoff - Nanofasern entdeckt. Aldrich - CNF erscheinen im REM voluminöser und liegen gleichmäßiger verteilt vor. Als Katalysator können wir in der Sauerstoffelektrode $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$ identifizieren. Zwischen der Herstellung des Anodenpresslings und dem Aufpressen des Stromableiters verändert sich die Anodenoberfläche nicht wesentlich. Nach der Formierung der Zinkoxidkompositelektrode mit 200 mAh sind nur minimale strukturelle Veränderungen der Oberfläche zu erkennen. Bei höheren Kapazitäten (600 mAh) bildet sich eine viel strukturiere Anodenoberfläche aus. Im Verlauf der Zyklisierung kommt es zu Veränderungen der Anodenoberfläche. Die Bildung von metallischen Zink an der Anodenoberfläche wird beobachtet, vorausgesetzt die Elektrode wird im geladenen Zustand untersucht.

Für weitere Arbeiten steht die Optimierung der Zellkonstruktion an erster Stelle, da die hohen Elektrolytverluste einer der zentralen limitierenden Faktoren der Wiederaufladbarkeit der Zink / Luft Akkus darstellt. Für weitere Untersuchungen an pastösen Zinkanoden sollte der Partikeldurchmesser des Korrosionsschutzes PbO im Herstellungsprozess verringert werden, damit er in der Mischung homogen verteilt vorliegt. Des Weiteren sollten alternative Separatoren für den Einsatz in Zink / Luft Systemen in Betracht gezogen werden, da die Zinkatdiffusion durch Celgard 3401 und 3407 erheblich ist. Prinzipiell kann der Separator auch im nicht verschweißten Zustand eingesetzt werden, die Zellkonstruktion muss jedoch an diesen Einsatz angepasst werden. Es besteht auch Handlungsbedarf für die Untersuchung weiterer Kohlenstoff - Nanofasern als Additiv für Zink / Luft Akkumulatoren.

6. Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] K. G. Hoyer, *Utilities Policy* (2008), Vol. 16, 63.
- [2] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, *Journal of Power Sources* (1999), Vol. 80, 171.
- [3] O. Haas, J. van Wesemael, "Zinc-Air: Electrical Recharge" in J. Garche, "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources" (2009), Vol. 4, 384.
- [4] A. A. Mohamad, *Journal of Power Sources* (2006), Vol. 159, 752.
- [5] C. Chakkaravarthy, A. K. A. Waheed, H. V. K. Udupa, *Journal of Power Sources* (1981), Vol. 6, 203.
- [6] J. Chen, F. Cheng, *Accounts of Chemical Research* (2009), Vol. 42, 713.
- [7] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, *Journal of Power Sources* (2012), Vol. 195, 1271.
- [8] D. Linden, B. T. Reddy, "Handbook of Batteries", McGraw-Hill (2002), chapter 13 and 38.
- [9] G. W. Elmore, H. A. Tanner, U.S. Patent 3419900.
- [10] R. G. Biddick, U.S. Patent 4129633.
- [11] A. Moos, U.S. Patent 3267909.
- [12] F. G. Will, "Recent Advances in Zinc/Air Batteries" in *Battery Conference on Applications and Advances* (1998).
- [13] "www.buch-der-synergie.de" [Zugriff am 30 9 2012].
- [14] E. Yeager, "Electrochemical Catalysis for Oxygen Electrodes", Rep.LBL - 25817 (1988).
- [15] C. Warde, A. D. Glasser, U.S. Patent 3935027.
- [16] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, *Progress in Natural Science* (2009), Vol. 19, 291.
- [17] D. Linden, B. T. Reddy, "Handbook of Batteries", McGraw-Hill (2002), chapter 23.
- [18] X. G. Zhang, *Journal of Power Sources* (2006), Vol. 163, 591.

- [19] M. Hilder, B. Winther - Jensen, N. B. Clark, *Electrochimica Acta* (2012), Vol. 69, 308.
- [20] S. Müller, F. Holzer, O. Haas, *Journal of Applied Electrochemistry* (1998), Vol. 28, 895.
- [21] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, H. S. Kim, M. S. Yun, *Journal of Power Sources* (2006), Vol. 160, 161.
- [22] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe, *Journal of Electrochemical Society* (1990), Vol. 137, 3430.
- [23] A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chemistry of Materials* (2002), Vol. 14, 1797.
- [24] B. B. Winther-Jensen, M. Gaadingwe, D. R. Mac Farlane, M. Forsyth, *Electrochimica Acta* (2008), Vol. 53, 5881.
- [25] B. Winther - Jensen, O. Winther - Jensen, M. Forsyth, D. R. Mac Farlane, *Science* (2008), Vol. 321, 671.
- [26] J. Wang, "Analytical Electrochemistry" Wiley - VCH (2006), 3. Auflage.
- [27] J. David, K. Gosser, "Cyclic Voltammetry" VCH Publisher, Inc. (1993).
- [28] M. Otto, "Analytische Chemie" Wiley-VCH (2011), 4. Auflage, 338 - 355.
- [29] J. Heyrovsky, *Chemische Listy* (1922), Vol. 16, 256.
- [30] W. Buchberger, "Elektrochemische Analyseverfahren" Spektrum Akademischer Verlag (1998).
- [31] C. H. Hamann, W. Vielstich, "Elektrochemie" Wiley-VCH (1998), 3. Auflage, 251 - 271.
- [32] M. Mulisch, U. Welsch, "Mikroskopische Technik" Spektrum Akademischer Verlag (2010), 18. Auflage, 5 - 25.
- [33] "www.univie.ac.at" [Zugriff am: 25.9.2012].
- [34] W. Piersig, "Mikroskop und Mikroskopie" GRIN Verlag (2009), 3.
- [35] "www.naturalium.de" [Zugriff am 25 9 2012].
- [36] C. Messerschmidt "Analytiker Taschenbuch" Springer Verlag (2000), 65 - 117.
- [37] C. B. Boss, K. J. Fredeen, "Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy" Perkin - Elmer Corporation (1997).
- [38] M. Otto "Analytische Chemie" Wiley-VCH (2011), 4. Auflage, 123 - 126.
- [39] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, "Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen" Carl Hanser Verlag (2003), 2. Auflage, 152 - 156.

- [40] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie" *Birkhäuser Verlag* (2010), 365 - 383.
- [41] "www.pharmazie-lehrbuch.de" [Zugriff am 26.9.2012].
- [42] C. Blum, "Aspekte zur Charakterisierung von Nanopartikeln" *Quantachrome Nanopartikel* (2004), 4 - 5.
- [43] S. Schutting, "Entwicklung von Zink - Elektroden für aufladbare Zink - Luft - Batterien" Masterarbeit (2011), TU Graz.
- [44] C. D. S. Tuck, "Modern Battery Technology" *Ellis Horwood* (1991).
- [45] "www.chemgapedia.de" [Zugriff am 11.09.2012].
- [46] F. Fourne, "Synthetische Fasern" *Hanser Verlag* (1995).
- [47] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, *Journal of Power Sources* (1994), Vol. 55, 53.
- [48] T. Berzins, P. Delahay, *Journal of the American Chemical Society* (1955), Vol. 75, 555.
- [49] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeitschrift für Elektrochemische Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* (1955), Vol. 59, 494.
- [50] W. Vielstich, H. Gerischer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1955), Vol. 4, 10.
- [51] W. Vielstich, *Zeitschrift für Instrumentenkunde* (1963), Vol. 71, 29.
- [52] F. G. Will, C.A.Knorr, *Zeitschrift für Elektrochemische Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* (1960) Vol. 64, 258.
- [53] H. Komnishi, T. Yokoyama, *National Technical Reports* (1991), Vol. 37.

6.2 Geräteverzeichnis

Rasterelektronenmikroskop:	Oxford Instruments; INCA x-act Penta FET Precision TESCAN Vega 3 SBU
Programm:	Sem Vega TC EDX INCA
EDX - Detektor	Oxford Instruments Energy 250XT
Probenpräparation:	Cressington Sputter Coater 108auto Coating Material: Gold Programm: Auto-Cycle Dauer: 90 s Druck: 0,05 mbar
Cyclovoltammetriemessstand:	Radiometer Copenhagen, Modell PGZ301
Gegenelektrode:	Platin Gitter
Referenzelektrode:	Hg / HgO / KOH (1 M) in 3,2 M KOH in Haber - Luggin Kapillare
Elektrolyt:	3,2 M KOH
Inertgas:	Stickstoff
Programm:	Volta Master Version 4
Zyklisierungsmessstand:	BaSyTec GmbH
BaSyTec I:	Battery Test System BJ: 04 / 2006 S / N: BA V 61.40.0176 200 – 264 V; 50 / 60 Hz; 520 W; 2,4 A; $\Theta = 1$
BaSyTec II:	Battery Test System BJ: 10 / 2003 S / N: BA V 1.03.10.0089 85 – 264 V; 50 / 60 Hz; 300 W; 4 A; $\Theta = 1$
Lichtmikroskop:	Olympus BX60F5 100 - 120 / 220 - 240 V~; 2,8 / 1,8 A; 50 / 60 Hz S/ N: 7T12092
Partikelgrößenmessgerät:	Cilas 1180
ICP - OES:	SpectroCiros Vision EOP
Dispergator:	Janke & Kunkel, IKA - Labortechnik, Ultra – Turrax T25
Analysenwaage:	Mettler Toledo EL 204 - IC
Trockenschrank:	Heraeus T5042

6. Anhang

Hydraulikpresse:	Carver Laboratory Press Model C S / N 32000 - 129
Punktschweißgerät:	Unitek – Equipment Dual Pulse 125 – stored energy power supply Catalog No.: 125 DP Model No.: 1 – 199 – 02, S / N: 940704
Programm:	Schedule 2 und 06.0 % Energie

6.3 Chemikalien- und Materialverzeichnis

Kaliumhydroxid [KOH]:	MERCK KOH - Pellets ($\geq 86\%$) Lot#: 42810 12205C01
Zinkoxid [ZnO] p.A.:	MERCK Charge / Lot#: K41596149 141
Bleioxid [PbO] p.A.:	ALDRICH Charge / Lot#: A0341901 141
Polytetrafluorethylen [PTFE]:	3M™ Dyneon™ PTFE Dispersion TF 5060GZ CM: 4000019167 60 wt.% PTFE - Gehalt
Aceton p.A.:	SIGMA – Aldrich Chromasolv for HPLC Batch#: MKBD3520
Kohlenstoff - Nanofasern:	
HHT - CNF:	Firma: C - Polymers Produktnummer: HTF150FF HHT Batch#: MKBD3520
Aldrich - CNF:	Firma: Aldrich Produktnummer: 719781 Batch#: MKBC8965V
Nickel Blech:	Goodfellow Cambridge Limited LS155710 J V Thickness: 0,125 mm; Purity: 99,98 % Temper: annealed NI000531/2
IWETEC:	Elasto - FIX Artikelnr.: 920 123
Separatoren:	Firma: Celgard Celgard 3401 (25 μm Microporous Membrane (PP)) Celgard 3407 (27 μm Microporous Membrane (PP)) Die Separatoren wurden von der Fa. Celgard für Testzwecke zur Verfügung gestellt.

6.4 Rohdaten

6.4.1 Zyklisierung

Die folgende Tabelle liefert eine Zusammenfassung der mit BaSyTec I und II getesteten Elektroden. Nicht angeführte Elektrodenteile sind in der Übersicht Cyclovoltammetrie oder Rasterelektronenmikroskopie zu finden.

Zelle	Zusammensetzung	Separator	Zelltyp	Teststand-Kanal	Programme [Formierung-Zyklisierung]
Z1.1	A	Celgard 3401	2	1-01	I-a
Z1.2	A	Celgard 3401	1	1-02	I-b
Z1.3	A	Celgard 3401	2	1-03	I-b
Z1.4	A	Celgard 3401	2	1-04	I-a
Z2.1	A*	Celgard 3401	5	-	-
Z2.2	A*	Celgard 3401	5	-	-
Z2.3	A	Celgard 3401	4	1-05	I-b
Z2.4	A	Celgard 3401	4	1-07	I-b
Z3.1 ^H	A	Celgard 3401	2	2-00	I-a
Z3.2 ^H	A	Celgard 3401	2	2-03	I-a
Z3.3 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-00	I
Z3.4	A*	Celgard 3401	5	-	-
Z4.4	A****	Celgard 3407	1 ^S	1-03	I-a
Z5.1 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-00	I
Z5.2 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-01	I-a
Z5.3 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-02	I-a
Z5.4 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-00	II
Z6.1 ^R	E	Celgard 3401	1 ^S	1-03	I-a
Z6.2 ^R	E	Celgard 3401	1 ^S	1-04	I-a
Z6.3	E	Celgard 3407	1 ^S	1-07	I-b
Z6.4 ^R	E	Celgard 3401	1 ^S	1-05	I-b
Z7.1 ^R	A	Celgard 3401	1 ^S	1-06	I-a
Z7.2	A	Celgard 3401	1 ^S	1-07	I-a
Z7.3	A	Celgard 3407	1 ^S	1-00	I-a
Z7.4	A	Celgard 3407	1 ^S	1-01	I-a
Z8.1	B	Celgard 3401	1 ^S	2-00	I-a
Z8.2	B	Celgard 3401	1 ^S	2-01	I-a
Z8.3	B	Celgard 3401	1 ^S	2-01	I-a, d
Z8.4	B	Celgard 3407	1 ^S	2-00	I-a, d
Z9.1	A**	Celgard 3401	5	-	-
Z9.2	A**	Celgard 3401	5	-	-
Z10.1	A*	Celgard 3401	5	-	-
Z10.2 ^H	A	Celgard 3401	1 ^S	1-03	I-c
Z10.3 ^H	A	Celgard 3401	1 ^S	1-06	I-c
Z10.4	A	Celgard 3401	1 ^S	1-02	I-e
Z11.1	A***	Celgard 3401	1 ^S	1-04	I-a
Z11.3	A***	Celgard 3401	1	1-00	I-a
Z15.1 ^H	A	Celgard 3401	1 ^S	1-05	I-c
Z15.3	A	Celgard 3401	1 ^S	1-06	I-a
Z15.4	A	Celgard 3401	1 ^S	1-01	I-e
Z17.1	A**	Celgard 3401	5	-	-
Z17.2	A**	Celgard 3401	5	-	-
Z18.1	A**	Celgard 3401	5	-	-

6. Anhang

Z18.2	A**	Celgard 3401	5	-	-
Z19.1 ^x	C	Celgard 3401	1 ^s	1-02	l-a
Z19.2 ^x	C	Celgard 3401	1 ^s	2-00	l-a, d
Z19.4	C	Celgard 3401	1	1-03	l-a
Z20.1 ^x	F	Celgard 3401	1	1-04	l-a, d
Z20.2 ^x	F	Celgard 3401	1 ^s	1-05	l-a, d
Z20.4	F	Celgard3401	1	1-02	l-a
Z21.1 ^x	B	Celgard 3401	1 ^s	1-03	l-a, d
Z21.2 ^x	B	Celgard 3401	1 ^s	2-04	l-a
Z21.3 ^x	B	Celgard 3401	3	1-05	l-b
Z21.4 ^x	B	Celgard 3401	1 ^s	1-00	l-a, d, g
Z23.2	D	Celgard 3401	1	1-06	l-a
Z23.3 ^x	D	Celgard 3401	1 ^s	2-05	l-a
Z23.4 ^x	D	Celgard 3401	1 ^s	2-01	l-d
Z24.1	A	Celgard 3401	1 ^s	1-06	l-a, d, g
Z24.2	A	Celgard 3401	1 ^s	1-02	l-f
Z24.3	A	Celgard 3401	1 ^s	1-01	2xll-h,g
Z24.4	A	Celgard 3401	3	1-06	l-a, d, g
Z25.1	A****	Celgard 3401	1 ^s	1-07	l-a
Z25.2	A	Celgard 3401	1	2-02	l-f
Z25.3	A	Celgard 3401	3	2-00	l-a
Z27.1	G	Celgard 3401	1	2-04	l-a
Z27.2	G	Celgard 3401	1	2-05	l-a
Z27.3	G	Celgard 3401	1	2-01	l-a
Z27.4	G	Celgard 3401	1	2-03	l-a

* Elektroden für das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT).

** beidseitig verpresste Elektroden für das ICVT.

*** ZnO und PbO in Kugelmühle vermahlen.

**** Elektrode nicht in Separator verschweißt – Separator doppellagig in Zelle eingespannt.

***** Separator mit neuem Pressstempel verschweißt.

^R Diese Zellen werden für Untersuchungen im REM zyklisiert.

^H Diese Zellen werden mit O₂-Elektroden der Hacker-Arbeitsgruppe (ICTV) getestet.

^x Elektroden werden mit Hilfe eines größeren Ringes in den Separator eingeschweißt.

Diese Testzellen laufen noch beim Verfassen der Masterarbeit.

Zusammensetzung:

Code	Zusammensetzung [wt%]
A	ZnO (79 wt%); PTFE (19 wt%); PbO (2 wt%)
B	ZnO (77 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), Aldrich Kohlenstoff - Nanofasern (2 wt%)
C	ZnO (78 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), Aldrich Kohlenstoff - Nanofasern (1 wt%)
D	ZnO (78,5 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), Aldrich Kohlenstoff - Nanofasern (0,5 wt%)
E	ZnO (77 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), HTF150FF HHT (2 wt%)
F	ZnO (78 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), HTF150FF HHT (1 wt%)
G	ZnO (78,5 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), HTF150FF HHT (0,5 wt%)

Zelltyp:

Typ	Bauteile
1	Rückplatte und Anodenhalterungen mit O - Ringdichtungen. Kathode mit Silikon verklebt. Einsatz von PTFE - Dichtungen
1 ^s	Rückplatte und Anodenhalterungen mit O - Ringdichtungen. Kathode mit Silikon verklebt. Einsatz von PTFE - Dichtungen. Zelle von außen zusätzlich mit Silikon verklebt.
2	Rückplatte und Elektrodenhalterungen ohne O - Ringdichtungen. Kathode mit PTFE - Band gedichtet. Einsatz von PTFE - Dichtungen.
3	Rückplatte und Elektrodenhalterungen ohne O - Ringdichtungen. Kathode mit PTFE - Band gedichtet. Einsatz von PTFE - Dichtungen. Bauteile sind um 0,8 mm stärker als in Bauweise 2.
4	Rückplatte und Elektrodenhalterungen ohne O - Ringdichtungen und PTFE - Dichtungen. Zelle total verklebt (Herr Schlegl).
5	Elektroden die am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik getestet werden.

Formierungsprogramme:

I	2 x 200 mAh
II	1 x 600 mAh

Detaillierter Ablauf der Formierungsprogramme:

Programm	Ablauf
Zink_Luft_Formierung2.pln	<u>Laden:</u> 200 mAh (10 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 10 mA; U < 900 mV Zyklenzahl: 2
Zink_Luft_Formierung600.pln	<u>Laden:</u> 600 mAh (10 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 10 mA; U < 900 mV Zyklenzahl: 1

Zyklisierungsprogramme:

a	Zink_Luft_Zykl.2.pln
b	Zink_Luft_Zykl.2_150.pln
c	Zink_Luft_Zykl.2.H.pln
d	Zink_Luft_Zykl.2.0.5.pln
e	Zink_Luft_Zykl.Rev.pln
f	Zink_Luft_Zykl.L10.pln
g	Zink_Luft_Belastung3.pln
h	Zink_Luft_Zykl.2.300.pln

Detaillierter Ablauf der Zyklisierungsprogramme:

Programm	Ablauf
Zink_Luft_Zykl.2.pln	<u>Laden:</u> 120 mAh (40 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV Zyklenzahl:10
Zink_Luft_Zykl.2_150.pln	<u>Laden:</u> 120 mAh (40 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV Zyklenzahl: 150
Zink_Luft_Zykl.2.H.pln	<u>Laden:</u> 50 mAh (10 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 10 mA; U < 900 mV Zyklenzahl: 10
Zink_Luft_Zykl.2.0.5.pln	<u>Laden:</u> 120 mAh (40 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV

6. Anhang

	<u>Zyklenzahl:</u> 5																																																				
Zink_Luft_Zykl.Rev.pln	<u>Laden:</u> 120 mAh (40 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV <u>Zyklenzahl:</u> 10																																																				
Zink_Luft_Zykl.L10.pln	<u>Laden:</u> 120 mAh (10 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV <u>Zyklenzahl:</u> 10																																																				
Zink_Luft_Belastung3.pln	<p><u>Entladen:</u> Abbruchkriterium: U < 500 mV Messzeit: 20 Sekunden Messintervall: 2 Sekunden Pause: 5 Minuten</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Messung</th> <th>I [mA]</th> <th>Messung</th> <th>I[mA]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>35</td><td>13</td><td>495</td></tr> <tr><td>2</td><td>71</td><td>14</td><td>530</td></tr> <tr><td>3</td><td>106</td><td>15</td><td>566</td></tr> <tr><td>4</td><td>141</td><td>16</td><td>601</td></tr> <tr><td>5</td><td>177</td><td>17</td><td>636</td></tr> <tr><td>6</td><td>212</td><td>18</td><td>672</td></tr> <tr><td>7</td><td>248</td><td>19</td><td>707</td></tr> <tr><td>8</td><td>318</td><td>20</td><td>778</td></tr> <tr><td>9</td><td>354</td><td>21</td><td>707</td></tr> <tr><td>10</td><td>388</td><td>22</td><td>778</td></tr> <tr><td>11</td><td>424</td><td>23</td><td>848</td></tr> <tr><td>12</td><td>460</td><td>24</td><td>919</td></tr> </tbody> </table> <p><u>Zyklenzahl:</u> 1</p>	Messung	I [mA]	Messung	I[mA]	1	35	13	495	2	71	14	530	3	106	15	566	4	141	16	601	5	177	17	636	6	212	18	672	7	248	19	707	8	318	20	778	9	354	21	707	10	388	22	778	11	424	23	848	12	460	24	919
Messung	I [mA]	Messung	I[mA]																																																		
1	35	13	495																																																		
2	71	14	530																																																		
3	106	15	566																																																		
4	141	16	601																																																		
5	177	17	636																																																		
6	212	18	672																																																		
7	248	19	707																																																		
8	318	20	778																																																		
9	354	21	707																																																		
10	388	22	778																																																		
11	424	23	848																																																		
12	460	24	919																																																		
Zink_Luft_Zykl.2.300.pln	<u>Laden:</u> 300 mAh (40 mA); U > 2500 mV <u>Entladen:</u> 40 mA; U < 900 mV <u>Zyklenzahl:</u> 10																																																				

Einwaagen

In der folgenden Übersicht sind die Einwaagen der Komponenten und ihr prozentualer Anteil an der Gesamtmischung angegeben. Für die Herstellung der Arbeitselektroden werden ungefähr 2,2 g portioniert und verpresst. Aus einem Ansatz können vier Elektroden hergestellt werden. Die Bezeichnung der Elektrode setzt sich aus dem Präfix Z für Zelle, der Nummer des Ansatzes und der Nummer der verpressten Arbeitselektrode zusammen.

Der Binderanteil Teflon wird durch die Zugabe einer PTFE - Suspension erzielt. Der prozentuale Anteil des Teflons in der Suspension entspricht ungefähr 60 wt.% und beträgt 1,79 g pro 2 mL PTFE - Suspension. Dieser Gehalt wurde in einer Dreifachbestimmung ermittelt. Den Mischungen werden, um einen mittleren PTFE - Gehalt von 19 wt.% zu erhalten, 2 mL der PTFE - Suspension zugegeben.

Ansatz 1	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,281	78,61
PbO	0,191	2,06
PTFE	1,791	19,33

Ansatz 2	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,282	78,68
PbO	0,183	1,97
PTFE	1,791	19,35

Ansatz 3	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,284	78,69
PbO	0,182	1,97
PTFE	1,791	19,34

Ansatz 4	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,279	78,67
PbO	0,183	1,98
PTFE	1,791	19,35

Ansatz 5	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,280	78,69
PbO	0,181	1,96
PTFE	1,791	19,35

Ansatz 6	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,150	76,97
PbO	0,178	1,92
PTFE	1,791	19,27
CNF	0,171	1,84

Ansatz 7	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,277	78,69
PbO	0,178	1,95
PTFE	1,791	19,36

Ansatz 8	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,277	77,33
PbO	0,181	1,92
PTFE	1,791	19,03
CNF	0,163	1,73

Ansatz 9	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,277	78,69
PbO	0,181	1,95
PTFE	1,791	19,36

Ansatz 10	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,281	78,74
PbO	0,182	1,93
PTFE	1,791	19,34

Ansatz 11	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,281	78,69
PbO	0,182	1,96
PTFE	1,791	19,35

Ansatz 17	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,283	78,72
PbO	0,179	1,93
PTFE	1,790	19,35

Ansatz 19	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,035	78,82
PbO	0,181	2,02
PTFE	1,710	19,16

Ansatz 21	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	6,930	77,02
PbO	0,177	1,97
PTFE	1,710	19,01
CNF	0,181	2,01

Ansatz 24	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,112	79,00
PbO	0,181	2,01
PTFE	1,710	18,99

Ansatz 27	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,065	75,09
PbO	0,180	1,92
PTFE	1,710	18,17
CNF	0,453	4,81

Ansatz 15	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,295	78,68
PbO	0,186	2,00
PTFE	1,791	19,31

Ansatz 18	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,299	78,68
PbO	0,187	2,02
PTFE	1,790	19,30

Ansatz 20	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,022	78,03
PbO	0,177	1,97
PTFE	1,710	19,00
CNF	0,090	1,00

Ansatz 23	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	6,931	78,15
PbO	0,183	2,06
PTFE	1,710	19,28
CNF	0,046	0,51

Ansatz 25	Einwaagen [g]	wt. %
ZnO	7,111	78,99
PbO	0,181	2,01
PTFE	1,710	19,00

6.4.2 Cyclovoltammetrie

Die Messungen werden am Radiometer Copenhagen, Modell PGZ301 durchgeführt. Vor jeder Messung wird zuerst das OCV bestimmt und davon ausgehend die Messung gestartet. Bei den folgenden Cyclovoltammogrammen wird im Programm Volta Master 4 als Filter der Wert 1 A eingestellt, da es sonst zu einem starken Rauschen des Messsignals kommt.

Elektrode	Mischung	Potentialbereich	Spannungsvorschubgeschwindigkeit [mV / s]	Zyklen	OCV [mV]	Elektrolyt
0.1	A	1	10	1	-500	I
			10	1		I
			100	4		I
			10	4		I
		2	100	3		I
			10	1		I
			10	1		I
			10	3		I
			1	3		I
12.1	C	2	1	7	-450	I
12.2	C	2	1	20	-459	I
12.3	C	2	5	7	-459	I
12.4*	C	3	1	7	-462	II
12.5	C	4	1	7	-466	II
12.6**	C	4	1	7	-460	I
12.7	C	2	1	0	-460	III
12.8***	C	2	1	2	-420	III
12.9**	C	2	1	18	-572	I
12.10****	C	2	1	20	-441	I
13.1	E	3	10	3	-460	I
			10	3		I
		4	1	3		I
13.2	E	4	1	7	-455	I
13.3*	E	4	1	20	-450	I
13.4	E	4	1	20	-465	I
13.5****	E	2	1	20	-290	I
14.1	D	2	10	3	-460	I
			1	3		I
16.1	D	2	1	7	-440	I
16.2****	D	2	1	7	-467	I
22.1	F	4	1	7	-476	I
22.2	F	4	1	20	-460	I
22.3****	F	2	1	20	-278	I
26.1	G	4	1	20	-460	I
26.2	G	4	1	7	-462	I
26.3****	G	2	1	20	-461	I
28.1	H	4	1	20	-466	I
28.2****	H	2	1	20	-102	I
29.1	I	4	1	20	-464	I
29.2****	I	2	1	20	-255	I
30.1	J	4	1	20	-497	I
30.2****	J	2	1	20	-270	I
31.1	B	2	10	1	-271	I
			10	3		I
			1	3		I

6. Anhang

- * Hinter- und Vorderseite mit Galvanikband abgeklebt (Durchmesser der aktiven Fläche ist 3mm).
- ** Hinter- und Vorderseite mit Galvanikband abgeklebt (Durchmesser der aktiven Fläche ist 8mm).
- *** Hinter- und Vorderseite mit Galvanikband abgeklebt (Durchmesser der aktiven Fläche ist 4 mm).
- **** Hinter- und Vorderseite mit Galvanikband abgeklebt (Durchmesser 8 mm) und normale ZnO - Schicht.

Mischung:

A	ZnO (51 wt%), PTFE (49 wt%)
B	ZnO (86 wt%), PTFE (14 wt%)
C	ZnO (76 wt%), PTFE (24 wt%)
D	ZnO (74 wt%), PTFE (24 wt%), PbO (2 wt%)
E	ZnO (74 wt%), PTFE (24 wt%), Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern (2 wt%)
F	ZnO (75 wt%), PTFE (24 wt%), Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern (1 wt%)
G	ZnO (75,5 wt%), PTFE (24 wt%), Aldrich - Kohlenstoff - Nanofasern (0,5 wt%)
H	ZnO (74 wt%), PTFE (24 wt%), HHT - Kohlenstoff - Nanofasern (2 wt%)
I	ZnO (75 wt%), PTFE (24 wt%), HHT - Kohlenstoff - Nanofasern (1 wt%)
J	ZnO (75,5 wt%), PTFE (24 wt%), HHT - Kohlenstoff - Nanofasern (0,5 wt%)

Das Programm startet bei allen Messungen bei Potential 0 und misst den Bereich bis zu Potential 1. Dann misst das Programm wiederholt den Potentialbereich zwischen Potential 1 und 2.

Potentialbereich:

1	Potential 0: OCV Potential 1: -1,7 V Potential 2: -0,17 V
2	Potential 0: OCV Potential 1: -2 V Potential 2: -0,4 V
3	Potential 0: OCV Potential 1: -1,7 V Potential 2: -0,4 V
4	Potential 0: OCV Potential 1: -1,75 V Potential 2: -0,4 V

Elektrolyt:

I	3,2 M KOH
II	5 g ZnO / 100mL 3,2 M KOH
III	ZnO ges. 3,2 M KOH

Einwaagen

In der folgenden Übersicht sind die Einwaagen der Komponenten und ihr prozentualer Anteil an der Gesamtmischung angegeben. Für die Herstellung der Arbeitselektroden werden ungefähr 0,09 g portioniert und verpresst. Die Bezeichnung der Arbeitselektrode setzt sich aus dem Präfix CV für Cyclovoltammetrie, der Nummer des Ansatzes und der Nummer der verpressten Arbeitselektrode zusammen.

Der Binderanteil Teflon wird durch die Zugabe einer PTFE - Suspension erzielt. Der prozentuale Anteil des Teflons in der Suspension entspricht ungefähr 60 wt.% und beträgt 1,79 g pro 2 mL PTFE - Suspension. Dieser Gehalt wurde in einer Dreifachbestimmung ermittelt.

Ansatz 0	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	839,40	51,20
PTFE	800,13	48,80

Ansatz 12	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	760,90	73,59
PTFE	273,10	26,41

Ansatz 13	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	736,30	73,81
PTFE	240,00	24,06
CNF	21,30	2,140

Ansatz 16	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	738,30	73,70
PTFE	240,00	23,96
PbO	23,40	2,34

Ansatz 22	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	772,00	75,30
PTFE	240,00	23,41
CNF	13,30	1,300

Ansatz 26	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	755,00	74,38
PTFE	250,00	24,63
CNF	10,00	0,99

Ansatz 28	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	734,80	73,88
PTFE	240,00	23,84
CNF	23,00	2,28

Ansatz 29	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	754,40	74,94
PTFE	240,00	23,84
CNF	12,30	1,22

Ansatz 30	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	755,70	75,49
PTFE	240,00	23,98
CNF	5,300	0,53

Rohdaten der Cyclovoltammetrie

Detaillierte Ergebnisse der im Kapitel 4.2 diskutierten Messungen sind auf den folgenden Seiten aufgelistet. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit Origin Version 8.5.

CV 0.1

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	-1,56	-265,78	3,01
	A₁	-0,89	578,44	18,79
	A₂	-1,08	354,79	3,29
2	K	-1,90	-947,51	30,05
	A₁	-0,89	576,15	20,94
	A₂	-1,07	301,74	2,81
3	K	-1,93	-977,33	32,18
	A₁	-0,90	553,01	22,26
	A₂	-1,08	259,57	2,75

CV12.1

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A₁	-1,24	275,45	81,55
	A₂	-1,08	61,10	6,34
2	K	-1,59	-487,11	72,50
	A₁	-1,21	252,03	66,72
	A₂	-1,09	72,28	2,50
3	K	-1,60	-391,38	57,90
	A₁	-1,20	216,49	50,56
	A₂	-1,09	121,93	2,90
4	K	-1,60	-332,06	44,22
	A₁	-1,21	188,56	38,47
	A₂	-1,10	111,81	1,98
5	K	-1,59	-273,89	32,86
	A₁	-1,21	162,83	29,45
	A₂	-1,10	54,78	1,57
6	K	-1,59	-218,06	24,21
	A₁	-1,21	139,59	22,33
	A₂	-1,10	65,23	1,01
7	K	-1,58	-165,13	18,01
	A₁	-1,22	107,63	14,99
	A₂	-1,10	43,61	0,72

CV 12.3

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,14	44,24	36,67
	A ₂	-1,77	193,75	2,15
2	K	-1,70	-950,73	37,21
	A ₁	-1,13	548,68	36,55
	A ₂	-1,06	285,55	3,38
3	K	-1,73	-1010,15	47,31
	A ₁	-1,13	542,38	34,64
	A ₂	-1,05	383,06	4,77
4	K	-1,75	-1001,17	66,02
	A ₁	-1,13	513,13	29,55
	A ₂	-1,05	438,67	4,93
5	K	-1,74	-979,44	59,88
	A ₁	-1,12	479,30	31,89
	A ₂	-1,05	478,47	5,09
6	K	-1,75	-942,97	58,98
	A ₁	-1,12	462,99	23,87
	A ₂	-1,05	502,98	5,66
7	K	-1,74	-889,07	54,20
	A ₁	-1,10	448,00	27,06
	A ₂	-1,06	511,72	4,91

CV 12.5

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,21	121,65	56,59
	A ₂	-1,09	22,68	1,24
2	K	-1,63	-192,73	59,68
	A ₁	-1,21	100,55	50,69
	A ₂	-1,09	41,11	0,93
3	K	-1,65	-171,50	44,74
	A ₁	-1,19	89,16	36,44
	A ₂	-1,10	64,27	1,31
4	K	-1,61	-139,61	34,54
	A ₁	-1,19	79,92	23,66
	A ₂	-1,08	37,45	0,75
5	K	-1,60	-114,19	26,93
	A ₁	-1,19	68,76	19,15
	A ₂	-1,09	30,03	1,36
6	K	-1,59	-88,52	16,88
	A ₁	-1,21	55,60	13,44
	A ₂	-1,09	9,38	0,15
7	K	-1,58	-65,08	12,11
	A ₁	-1,22	40,43	9,48
	A ₂	-1,10	8,94	0,22

CV 12.10

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,21	125,96	8,08
	A ₂	-1,07	36,10	2,39
2	K	-1,70	-292,74	16,85
	A ₁	-1,15	147,69	13,82
	A ₂	-1,08	52,21	2,64
3	K	-1,74	-296,22	26,07
	A ₁	-1,15	146,61	24,73
	A ₂	-1,02	110,46	2,64
4	K	-1,76	-280,01	21,39
	A ₁	-1,14	134,83	20,86
	A ₂	-1,04	118,34	2,93
5	K	-1,77	-262,36	19,20
	A ₁	-1,13	125,67	15,13
	A ₂	-1,04	102,80	3,31
6	K	-1,76	-231,30	17,79
	A ₁	-1,11	116,71	20,21
	A ₂	-1,04	113,66	2,71

CV 13.5

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,11	238,94	46,85
	A ₂	-1,08	35,54	0,21
2	K	-1,77	-439,24	11,63
	A ₁	-1,12	240,43	51,64
	A ₂	-1,07	179,62	6,07
3	K	-1,77	-516,84	17,36
	A ₁	-1,06	250,93	50,70
	A ₂	-1,07	218,63	7,41
4	K	-1,75	-491,49	8,17
	A ₁	-1,01	246,02	51,03
	A ₂	-1,08	225,27	6,27
5	K	-1,74	-462,04	2,75
	A ₁	-0,99	249,19	50,48
	A ₂	-1,08	198,56	6,82
6	K	-1,77	-444,40	1,93
	A ₁	-0,99	240,81	53,54
	A ₂	-1,08	180,63	5,86

6. Anhang

7	K	-1,75	-212,91	15,68
	A₁	-1,11	109,19	18,57
	A₂	-1,04	98,70	2,24
8	K	-1,73	-194,26	12,71
	A₁	-1,12	103,10	18,23
	A₂	-1,06	94,15	2,44
9	K	-1,71	-179,75	12,77
	A₁	-1,10	97,94	16,36
	A₂	-1,07	103,22	2,14
10	K	-1,72	-164,29	12,84
	A₁	-1,10	93,14	16,37
	A₂	-1,07	98,18	1,93
11	K	-1,71	-157,23	10,88
	A₁	-1,11	90,18	14,69
	A₂	-1,07	91,87	2,07
12	K	-1,69	-148,93	11,33
	A₁	-1,09	88,02	14,21
	A₂	-1,09	95,14	2,28
13	K	-1,70	-141,74	9,91
	A₁	-1,09	84,70	12,81
	A₂	-1,08	102,32	2,07
14	K	-1,70	-134,37	9,11
	A₁	-1,09	82,00	12,71
	A₂	-1,09	95,14	2,12
15	K	-1,69	-126,47	9,62
	A₁	-1,09	78,81	11,86
	A₂	-1,08	92,33	1,92
16	K	-1,69	-119,27	8,19
	A₁	-1,10	76,07	11,96
	A₂	-1,08	89,41	1,73
17	K	-1,69	-115,65	7,65
	A₁	-1,10	72,25	11,21
	A₂	-1,09	74,27	1,75
18	K	-1,69	-108,85	6,16
	A₁	-1,10	69,38	10,99
	A₂	-1,09	96,06	1,93
19	K	-1,69	-107,39	7,94
	A₁	-1,11	66,09	10,45
	A₂	-1,09	74,37	1,42
20	K	-1,68	-100,27	6,17
	A₁	-1,12	63,35	10,43
	A₂	-1,09	74,42	1,28

7	K	-1,77	-415,82	7,13
	A₁	-0,99	244,72	54,04
	A₂	-1,08	161,49	6,23
8	K	-1,82	-398,36	13,90
	A₁	-0,98	229,13	50,81
	A₂	-1,08	168,25	4,86
9	K	-1,80	-376,61	10,62
	A₁	-0,98	222,60	44,47
	A₂	-1,08	181,88	4,93
10	K	-1,99	-351,39	12,73
	A₁	-1,00	222,48	46,43
	A₂	-1,08	101,69	4,55
11	K	-1,99	-312,00	106,80
	A₁	-1,01	219,36	40,94
	A₂	-1,08	163,50	5,13
12	K	-1,99	-316,10	95,51
	A₁	-0,98	215,21	43,60
	A₂	-1,08	161,49	4,66
13	K	-1,99	-324,12	94,63
	A₁	-0,99	211,67	40,36
	A₂	-1,08	168,91	2,96
14	K	-1,99	-290,76	96,53
	A₁	-1,01	192,12	39,82
	A₂	-1,08	164,95	3,00
15	K	-1,99	-306,04	92,27
	A₁	-1,01	190,51	39,75
	A₂	-1,08	153,49	4,15
16	K	-1,99	-277,77	94,98
	A₁	-1,03	184,69	36,98
	A₂	-1,08	159,16	4,57
17	K	-1,99	-295,97	99,66
	A₁	-1,04	179,67	30,72
	A₂	-1,08	160,31	4,32
18	K	-1,99	-296,41	88,94
	A₁	-1,04	181,03	34,98
	A₂	-1,08	168,09	4,89
19	K	-1,99	-253,11	87,40
	A₁	-1,03	167,99	32,95
	A₂	-1,08	157,52	4,13
20	K	-1,99	-276,78	93,44
	A₁	1,05	161,48	29,95
	A₂	-1,08	148,50	4,15

CV 16.3

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	-1,98	-779,31	273,00
	A ₁	-1,16	243,39	47,58
	A ₂	-1,08	252,20	2,92
2	K	-1,58	-235,85	15,34
	A ₁	-1,17	169,78	26,33
	A ₂	-1,10	79,58	1,69
3	K	-1,57	-160,66	11,62
	A ₁	-1,19	144,57	18,56
	A ₂	-1,10	14,06	0,39
4	K	-1,52	-79,03	4,73
	A ₁	-1,21	90,62	13,61
	A ₂	-1,11	4,30	0,11
5	K	-1,45	-28,73	-1,14
	A ₁	-1,23	67,59	8,62
	A ₂	-1,09	4,40	0,10
6	K	-1,44	-8,74	0,09
	A ₁	-1,24	60,36	6,75
	A ₂	-1,10	1,25	0,02
7	K	x	x	x
	A ₁	-1,24	60,36	6,42
	A ₂	x	x	x

CV 22.3

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,19	206,39	24,14
	A ₂	1,04	188,12	4,88
2	K	-1,67	-479,13	25,03
	A ₁	-1,12	242,54	39,18
	A ₂	-1,07	266,46	5,49
3	K	-1,69	-481,36	33,04
	A ₁	-1,11	236,46	40,74
	A ₂	-1,09	249,94	5,59
4	K	-1,68	-436,82	23,41
	A ₁	-1,10	225,09	36,60
	A ₂	-1,69	266,78	5,87
5	K	-1,67	-423,02	27,20
	A ₁	-1,09	214,40	37,18
	A ₂	-1,09	230,80	7,20
6	K	-1,72	-391,09	22,34
	A ₁	-1,09	212,85	34,75
	A ₂	-1,09	250,56	6,37
7	K	-1,71	-348,66	20,60
	A ₁	-1,07	200,42	32,99
	A ₂	-1,09	243,97	5,92
8	K	-1,71	-324,55	17,40
	A ₁	-1,08	191,04	31,56
	A ₂	-1,09	213,84	5,54
9	K	-1,67	-306,72	16,59
	A ₁	-1,09	183,55	28,04
	A ₂	-1,09	218,00	4,96
10	K	-1,70	-283,80	17,62
	A ₁	-1,11	181,58	29,65
	A ₂	-1,09	220,06	5,57
11	K	-1,67	-268,14	16,72
	A ₁	-1,09	169,91	28,82
	A ₂	-1,09	212,17	5,13
12	K	-1,70	-261,81	15,45
	A ₁	-1,10	18,68	26,53
	A ₂	-1,09	203,09	5,05
13	K	-1,69	-260,56	15,80
	A ₁	-1,10	152,07	25,92
	A ₂	-1,09	200,80	4,60
14	K	-1,66	-239,62	-12,23
	A ₁	-1,09	150,76	24,52
	A ₂	-1,09	203,09	5,31
15	K	-1,68	-234,78	14,51

	A ₁	-1,10	155,88	24,58
	A ₂	-1,09	192,48	4,84
16	K	-1,71	-239,56	14,86
	A ₁	-1,09	138,46	23,84
	A ₂	-1,09	184,04	4,54
17	K	-1,68	-226,83	12,98
	A ₁	-1,10	136,46	23,49
	A ₂	-1,09	180,98	3,71
18	K	-1,70	-218,13	7,34
	A ₁	-1,10	137,32	22,12
	A ₂	-1,09	164,62	3,64
19	K	-1,68	-209,24	9,17
	A ₁	-1,10	132,61	21,97
	A ₂	-1,09	157,87	2,19
20	K	-1,73	-217,57	10,25
	A ₁	-1,10	129,14	19,70
	A ₂	-1,09	151,55	3,08

CV 26.3

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q [As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,21	167,62	32,09
	A ₂	-1,05	167,02	3,21
2	K	-1,65	-341,14	31,83
	A ₁	-1,16	188,49	30,60
	A ₂	-1,08	240,31	5,22
3	K	-1,69	-326,98	30,09
	A ₁	-1,15	178,67	28,24
	A ₂	-1,09	199,24	4,26
4	K	-1,67	-280,01	28,28
	A ₁	-1,15	167,91	26,04
	A ₂	-1,09	192,47	3,90
5	K	-1,65	-247,70	23,50
	A ₁	-1,15	148,62	22,75
	A ₂	-1,09	189,61	3,32
6	K	-1,65	-219,37	17,80
	A ₁	-1,14	131,95	20,65
	A ₂	-1,04	180,82	3,45
7	K	-1,64	-189,28	15,27
	A ₁	-1,15	113,85	15,95
	A ₂	-1,09	135,50	3,13
8	K	-1,61	-159,10	11,98
	A ₁	-1,16	100,11	14,44
	A ₂	-1,09	118,73	2,60

CV 28.2

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,19	189,99	42,91
	A ₂	-1,01	148,60	7,06
2	K	-1,75	-470,24	39,81
	A ₁	-1,07	207,88	39,61
	A ₂	-1,04	231,05	5,41
3	K	-1,81	-453,53	42,64
	A ₁	-1,07	194,83	36,22
	A ₂	-1,05	226,20	5,74
4	K	-1,83	-404,70	41,57
	A ₁	-1,05	186,68	31,71
	A ₂	-1,05	207,07	4,57
5	K	-1,80	-361,52	35,67
	A ₁	-1,07	181,01	29,56
	A ₂	-1,07	198,01	4,55
6	K	-1,80	-338,59	33,60
	A ₁	-1,07	177,04	31,85
	A ₂	-1,08	179,36	4,25
7	K	-1,78	-321,51	32,18
	A ₁	-1,05	175,75	29,71
	A ₂	-1,08	184,01	3,98
8	K	-1,78	-299,89	31,77
	A ₁	-1,05	170,43	28,63
	A ₂	-1,09	180,70	3,84

6. Anhang

9	K	-1,60	-139,21	9,74
	A₁	-1,16	91,22	12,51
	A₂	-1,09	135,50	2,09
10	K	-1,62	-121,17	7,83
	A₁	-1,16	80,29	11,31
	A₂	-1,09	103,75	1,96
11	K	-1,60	-111,07	7,12
	A₁	-1,16	74,37	8,85
	A₂	-1,09	95,94	1,34
12	K	-1,64	-101,17	6,34
	A₁	-1,16	67,58	9,52
	A₂	-1,09	91,76	1,76
13	K	-1,67	-102,85	5,16
	A₁	-1,16	62,43	8,81
	A₂	-1,09	82,44	1,14
14	K	-1,67	-94,45	4,45
	A₁	-1,20	58,45	9,26
	A₂	-1,08	81,60	1,19
15	K	-1,63	-83,82	3,90
	A₁	-1,15	54,02	7,93
	A₂	-1,09	74,02	1,00
16	K	-1,63	-80,42	5,83
	A₁	-1,15	52,09	7,33
	A₂	-1,09	61,04	0,98
17	K	-1,63	-73,88	4,23
	A₁	-1,17	48,42	6,81
	A₂	-1,10	25,29	0,70
18	K	-1,66	-77,38	2,66
	A₁	-1,17	43,40	6,22
	A₂	-1,09	50,20	0,66
19	K	-1,64	-70,27	3,30
	A₁	-1,25	42,72	6,18
	A₂	-1,10	43,01	0,74
20	K	-1,67	-56,67	2,42
	A₁	-1,17	37,39	5,37
	A₂	-1,09	39,66	0,80

9	K	-1,78	-281,00	31,19
	A₁	-1,07	164,90	27,41
	A₂	-1,08	174,76	3,95
10	K	-1,76	-265,97	29,43
	A₁	-1,07	153,57	24,54
	A₂	-1,09	166,90	3,52
11	K	-1,75	-253,42	28,04
	A₁	-1,09	144,52	22,96
	A₂	-1,09	169,60	3,61
12	K	-1,75	-244,90	26,35
	A₁	-1,09	149,60	22,22
	A₂	-1,10	154,03	4,51
13	K	-1,75	-234,84	23,80
	A₁	-1,08	142,95	20,58
	A₂	-1,09	150,70	3,17
14	K	-1,72	-226,45	24,43
	A₁	-1,09	136,25	19,84
	A₂	-1,09	150,70	2,86
15	K	-1,73	-221,11	23,06
	A₁	-1,10	133,22	18,94
	A₂	-1,10	139,17	2,87
16	K	-1,70	-209,99	23,06
	A₁	-1,11	126,04	17,41
	A₂	-1,10	140,95	2,41
17	K	-1,70	-203,72	23,18
	A₁	-1,11	122,77	17,13
	A₂	-1,10	133,59	2,51
18	K	-1,70	-197,32	22,00
	A₁	-1,11	115,89	15,88
	A₂	-1,10	133,09	2,20
19	K	-1,69	-193,61	19,82
	A₁	-1,11	113,11	15,06
	A₂	-1,10	120,62	2,34
20	K	-1,69	-187,00	18,39
	A₁	-1,12	109,24	15,05
	A₂	-1,10	127,12	1,88

CV 30.2

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A ₁	-1,17	195,39	42,76
	A ₂	-1,03	126,21	4,44
2	K	-1,76	-427,13	32,04
	A ₁	-1,08	206,82	31,17
	A ₂	-1,04	167,71	4,29
3	K	-1,81	-402,46	40,48
	A ₁	-1,08	187,07	31,96
	A ₂	-1,06	163,68	4,58
4	K	-1,81	-347,60	35,20
	A ₁	-1,08	173,36	30,00
	A ₂	-1,04	125,15	3,32
5	K	-1,78	-305,60	29,66
	A ₁	-1,08	164,01	28,87
	A ₂	-1,07	130,13	3,24
6	K	-1,78	-277,09	25,51
	A ₁	-1,09	158,66	25,75
	A ₂	-1,07	139,76	2,62
7	K	-1,77	-254,10	24,04
	A ₁	-1,08	153,09	25,94
	A ₂	-1,06	128,74	3,00
8	K	-1,76	-236,89	22,81
	A ₁	-1,08	148,47	25,60
	A ₂	-1,09	133,78	3,20
9	K	-1,76	-226,58	22,54
	A ₁	-1,08	143,20	24,41
	A ₂	-1,09	140,76	3,26
10	K	-1,75	-218,50	21,76
	A ₁	-1,08	140,03	23,21
	A ₂	-1,09	131,50	3,31
11	K	-1,75	-207,19	20,05
	A ₁	-1,08	135,63	22,93
	A ₂	-1,07	124,60	3,16
12	K	-1,75	-204,46	19,36
	A ₁	-1,08	131,17	21,85
	A ₂	-1,10	120,68	3,31
13	K	-1,74	-195,32	18,24
	A ₁	-1,08	127,28	21,84
	A ₂	-1,09	118,85	3,22
14	K	-1,75	-186,38	17,38
	A ₁	-1,08	123,66	20,24
	A ₂	-1,09	113,44	3,11
15	K	-1,75	-181,23	18,38

CV29.2

Zyklus	Peak	E [V]	i[mA/cm ²]	Q[As]
1	K	x	x	x
	A1	-1,17	195,39	42,76
	A2	-1,03	126,21	4,44
2	K	-1,76	-427,13	32,04
	A1	-1,08	206,82	31,17
	A2	-1,04	167,71	4,29
3	K	-1,81	-402,46	40,48
	A1	-1,08	187,07	31,96
	A2	-1,06	163,68	4,58
4	K	-1,81	-347,60	35,20
	A1	-1,08	173,36	30,00
	A2	-1,04	125,15	3,32
5	K	-1,78	-305,60	29,66
	A1	-1,08	164,01	28,87
	A2	-1,07	130,13	3,24
6	K	-1,78	-277,09	25,51
	A1	-1,09	158,66	25,75
	A2	-1,07	139,76	2,62
7	K	-1,77	-254,10	24,04
	A1	-1,08	153,09	25,94
	A2	-1,06	128,74	3,00
8	K	-1,76	-236,89	22,81
	A1	-1,08	148,47	25,60
	A2	-1,09	133,78	3,20
9	K	-1,76	-226,58	22,54
	A1	-1,08	143,20	24,41
	A2	-1,09	140,76	3,26
10	K	-1,75	-218,50	21,76
	A1	-1,08	140,03	23,21
	A2	-1,09	131,50	3,31
11	K	-1,75	-207,19	20,05
	A1	-1,08	135,63	22,93
	A2	-1,07	124,60	3,16
12	K	-1,75	-204,46	19,36
	A1	-1,08	131,17	21,85
	A2	-1,10	120,68	3,31
13	K	-1,74	-195,32	18,24
	A1	-1,08	127,28	21,84
	A2	-1,09	118,85	3,22
14	K	-1,75	-186,38	17,38
	A1	-1,08	123,66	20,24
	A2	-1,09	113,44	3,11
15	K	-1,75	-181,23	18,38

6. Anhang

	A₁	-1,07	120,81	18,60
	A₂	-1,10	108,95	2,99
16	K	-1,74	-179,92	16,00
	A₁	-1,08	117,79	18,86
	A₂	-1,07	130,13	3,12
17	K	-1,73	-179,91	17,19
	A₁	-1,08	116,20	19,54
	A₂	-1,10	103,27	2,67
18	K	-1,74	-173,42	15,49
	A₁	-1,08	115,37	17,84
	A₂	-1,09	120,63	2,32
19	K	-1,74	-173,42	16,71
	A₁	-1,07	111,38	18,13
	A₂	-1,10	100,71	2,55
20	K	-1,73	-167,76	18,24
	A₁	-1,05	109,29	16,89
	A₂	-1,11	92,15	2,75

	A1	-1,07	120,81	18,60
	A2	-1,10	108,95	2,99
16	K	-1,74	-179,92	16,00
	A1	-1,08	117,79	18,86
	A2	-1,07	130,13	3,12
17	K	-1,73	-179,91	17,19
	A1	-1,08	116,20	19,54
	A2	-1,10	103,27	2,67
18	K	-1,74	-173,42	15,49
	A1	-1,08	115,37	17,84
	A2	-1,09	120,63	2,32
19	K	-1,74	-173,42	16,71
	A1	-1,07	111,38	18,13
	A2	-1,10	100,71	2,55
20	K	-1,73	-167,76	18,24
	A1	-1,05	109,29	16,89
	A2	-1,11	92,15	2,75

6.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die durchgeführten Messungen am Rasterelektronenmikroskop.

Untersuchung der Komponenten:

Bezeichnung	Präparation	Besputterung
HHT-CNF	unbehandelt	2
Aldrich CNF	unbehandelt	2
ZnO	unbehandelt	1
PbO	unbehandelt	1

Untersuchung der Kathode:

Innenseite(I)/Außenseite(A)	Präparation	Besputterung
I	unbehandelt	2
A	unbehandelt	2
I / A	vermahlen	2

Untersuchung der Anode:

Elektrodenbezeichnung	Mischung	Zyklisierungsstadium	Besputterung
Z 3.3	A	1 x 200 mAh	1
Z 4.1	A	P	1
Z 4.3	A	P + SA	1
Z 5.1	A	1,5 x 200 mAh	3
Z 5.2	A	20 Z	3
Z 5.3	A	60,5 Z	1
Z 5.4	A	1,5 x 600 mAh	3
Z 6.1	C	30,5 Z	3
Z 6.2	C	20 Z	3
Z 6.4	C	80* Z	3
Z 7.1	A	19,5 Z	1
Z 7.4	A	80* Z	3
Z 11.2	D	P + SA	1
Z 20.2	B	80* Z	1
Z 20.3	B	P	2

Zyklisierungsstadium:

P	Pressling ohne Stromableiter.
P+SA	Pressling mit Stromableiter.
1 x 200 mAh	Formierung nach dem 1. Ladeschritt gestoppt.
1,5 x 200 mAh	Formierung nach dem 2. Ladeschritt gestoppt.
1,5 x 600 mAh	Formierung nach dem 2. Ladeschritt gestoppt.
19,5 Z	Nach dem 19. Zyklus im geladenen Zustand gestoppt.
20 Z	Nach dem 20. Zyklus im entladenen Zustand gestoppt.
30,5 Z	Nach dem 30. Zyklus im geladenen Zustand gestoppt.
60,5 Z	Nach dem 60. Zyklus im geladenen Zustand gestoppt.
80* Z	80 Zyklen stabil gelaufen und nach dem 94. Zyklus untersucht. Elektrode liegt im entladenen Zustand vor.

Mischung:

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt%]
A	ZnO (79 wt%); PTFE (19 wt%); PbO (2 wt%)
B	ZnO (77 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), Aldrich - CNF (2 wt%)
C	ZnO (77 wt%); PTFE (19 wt%) ; PbO (2 wt%), HHT - CNF (2 wt%)
D	ZnO (79 wt%); PTFE (19 wt%); PbO (2 wt%) - vorher vermahlen

Besputterung:

1	Ja
2	Nein
3	Beides (Aufnahmen von unbesputterten und besputterten Proben)