

Technische Universität Graz
Institut für Chemische Technologie von Materialien



Entwicklung von Zink-Elektroden für aufladbare Zink-Luft-Batterien

Masterarbeit

von

Susanne Schutting

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

Graz, im Juni 2011

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

Meinen Eltern.

Die mir stets Liebe und Rückhalt geben.

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, im Juni 2011

.....
(Unterschrift)

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

Hiermit möchte ich mich herzlich bei Frau Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Waltraud Taucher-Mautner für ihre Unterstützung, Hilfe und Betreuung bedanken.

Frau Dipl.-Ing. Olivia Moser gilt ein Dank für die Durchführung der REM-Messungen.

Danke auch an Frau Katja Fröhlich, BSc., welche mir eine Probe der oxidierten Kohlenstoff-Nanofasern zur Verfügung stellte.

Diese Arbeit war Teil eines Gesamtprojektes („Neue Materialien für die aufladbare Zink-Luft-Batterie“, a3plus-Projekt: 824196) zur Weiterentwicklung von Zink-Luft-Batterien des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (TU Graz), der Firma Panergy Biofuels GmbH (Neukirchen) und des Instituts für Chemische Technologie von Materialien, gefördert vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) und der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG).

Zusammenfassung

Das Prinzip der Zink-Luft-Batterien wurde erstmals 1841 erwähnt [1] und als arbeitsfähige Primärzelle 1932 auf den Markt gebracht [2]. Zink-Luft-Batterien finden heute vor allem als Primärzellen, beispielsweise in Hörgeräten, Verwendung. Aufgrund von geringen Kosten, Umweltverträglichkeit und hoher theoretischer Energiedichte wurde die Anwendung als Sekundärzelle immer wieder diskutiert. Da es hierfür aber einige Hindernisse – wie die unzureichende Entwicklung einer leistungsfähigeren, bifunktionellen Sauerstoff-Elektrode und die Veränderung der geometrischen Oberfläche der Zink-Elektrode nach dem Zyklisieren – gibt, konnte ein Zink-Luft-Akkumulator bisher noch nicht kommerzialisiert werden.

Ziel dieser Masterarbeit war die Weiterentwicklung des Herstellungsprozesses der Zink-Elektrode und die Untersuchung der Auswirkung diverser Additive, wie Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs) oder Polytetrafluorethylen (PTFE), auf das Zyklenverhalten, in Bezug auf deren Vorbehandlung, Konzentration und Verarbeitbarkeit. Die Zinkoxid-Elektroden wurden gemeinsam mit Sauerstoff-Elektroden in Polysulfon-Testzellen eingebaut, mit Elektrolyt (KOH) befüllt und am Batterieteststand zyklisiert. Die Auswirkung des Dispergierens auf die Additive wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Cyclovoltammetrische Untersuchungen dienten zur Charakterisierung der Zinkoxid-Elektroden mit und ohne Kohlenstoff-Nanofasern.

Abstract

In 1841 the principle of zinc-air-batteries was published by R. Bunsen [1] and in 1932 the first functioning primary cell was produced [2]. Zinc-air-batteries are already used as primary cells for applications such as hearing aids. This system is environmentally compatible, has a high theoretical energy density and the material costs are low. Hence, the application as secondary cell has been often discussed. Prevented by obstacles – like the insufficient development of a high efficient, bifunctional oxygen electrode and the change of the geometrical surface of the zinc electrode after cycling – commercialization of the rechargeable type of the zinc-air-battery hasn't been realized yet.

The aim of this master thesis was to enhance the production process of the zinc electrode for a rechargeable zinc-air-battery and to investigate the effect of additives such as carbon nanofibers (CNFs) or polytetrafluoroethylene (PTFE) on the cycle behaviour of the electrodes, due to their pretreatment, concentration and processability. The zinc oxide electrodes and oxygen electrodes were assembled in testing cells, filled with electrolyte (KOH) and cycled with a battery testing system. The effect of the dispersion on the additives was investigated via scanning electron microscopy (SEM). Investigations via cyclic voltammetry were performed to characterize the zinc oxide electrodes with and without carbon-nanofibers.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
THEORETISCHER TEIL	
2. Zink-Luft-Batterie – Allgemeines	3
2.1. Geschichte der Zink-Luft-Batterie	3
2.2. Prinzip der Zink-Luft-Batterie	4
2.3. Vor- und Nachteile der Zink-Luft-Batterie	5
2.4. Arten der Zink-Luft-Batterie	6
3. Testzelle	7
3.1. Sauerstoff-Elektrode	9
3.2. Zinkoxid-Elektrode	10
3.3. Elektrolyt	11
4. Zyklisierung	12
5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	14
6. Cyclovoltammetrie (CV)	17
EXPERIMENTELLER TEIL	
7. Herstellung der Zinkoxid-Elektroden	23
8. Zusammensetzung der Elektroden	26
9. Zyklisierung der Zinkoxid-Elektroden	27
10. Kohlenstoff-Nanofasern als Additiv	29
10.1. HTF150FF HHT	29
10.1.1. REM-Untersuchung	30
10.2. HTF150FF LHT	33
10.2.1. REM-Untersuchung	34

11. Entfernung der Vliesschicht	36
12. Zweite Elektrolyt-Variante	37
13. Unterschiedlicher PTFE-Gehalt	38
14. Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT)	41
14.1. Test A	41
14.2. Test B	42
14.3. Test C	44
14.4. Test D	46
15. Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF LHT)	48
16. Cyclovoltammetrie	51
16.1. Scan direction	53
16.2. Scan rate	55
16.3. Verhalten während der ersten Zyklen	58
16.4. Kathodische Stromspitze	60
17. Zusammenfassung der Ergebnisse	62
18. Schlussfolgerungen	64
19. Literatur	65
ANHANG	
A. Geräte	67
B. Chemikalien und Materialien	68
C. Zyklisierungsrohdaten	69

1. Einleitung

Nach der ersten Erwähnung des Prinzips einer Zink-Luft-Batterie 1841 [1], brachte Heise 1932 die erste arbeitsfähige Primärzelle auf den Markt [2]. Die Zink-Luft-Batterie besteht aus einem alkalischen Elektrolyten, einer Zink-Anode, einem Separator und einer Sauerstoff-Kathode, welche den Sauerstoff aus der Umgebungsluft reduziert.

Die Zink-Luft-Primärzelle fand sodann breite kommerzielle Anwendung, wie beispielsweise als Knopfzelle für Hörgeräte, Energieversorger von Weidezäunen und andere. Dabei zeichnete sich die Zink-Luft-Batterie besonders durch geringe Kosten und Umweltverträglichkeit aus. Durch ihre hohe theoretische Energiedichte (1097 Wh/kg) wurde ihr Einsatz für die Elektrotraktion immer wieder diskutiert, jedoch bis heute noch nicht umgesetzt. Der Überlegung, eine elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie auf den kommerziellen Markt zu bringen, stehen bis heute einige Hindernisse gegenüber, an deren Überwindung schon seit den 60er Jahren geforscht wird [3].

Zum Einen ist die Entwicklung einer leistungsfähigeren, bifunktionellen Sauerstoff-Elektrode notwendig. Diese weist eine mehrschichtige Bauweise auf, um den aus der Umgebungsluft kommenden Sauerstoff zu reduzieren bzw. die gebildeten Hydroxid-Ionen während des Ladens wieder zu Sauerstoff zu oxidieren. Sie reguliert den Feuchtigkeitshaushalt, verhindert das Eindringen von CO₂ in die Zelle und somit die Karbonatisierung des alkalischen Elektrolyten.

Zum Anderen stellt die Oberflächenänderung der Zink-Elektrode ein Problem dar. Da Zink in seiner oxidierten Form während des Entladens als Zinkat im alkalischen Elektrolyten gelöst vorliegt und sich während des Wiederaufladens der Batterie an der Elektrode wieder als Zink abscheidet, kommt es zu einer Veränderung der geometrischen Oberfläche (shape change) durch wiederholtes Laden und Entladen.

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung des Herstellungsprozesses der Zink-Anode und ist Teil eines Gesamtprojektes in Zusammenarbeit mit dem Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (TU Graz), das an der Entwicklung einer alternativen, bifunktionellen Sauerstoff-Elektrode arbeitet, und der Firma Panergy Biofuels GmbH.

Als Ausgangsprodukt für die Zink-Elektrodenherstellung wurde ein mehrstufiges Verfahren eines vorangegangenen Projektes herangezogen [4]. Bei diesem Prozess werden die Bestandteile der Zinkoxid-Elektrode dispergiert, getrocknet und anschließend verpresst.

Häufig wird Polytetrafluorethylen (PTFE) als Binder für die Elektrodenbestandteile eingesetzt, um diese verarbeitbar zu machen. Da aber PTFE und die damit hergestellten Elektroden sehr hydrophob sind, könnte dies einen negativen Effekt auf die Benetzbarkeit durch den wässrigen Elektrolyten und somit auch auf die Kapazität der Elektrode haben. Daher sollte in dieser Arbeit untersucht werden, welcher Binderanteil am besten dafür geeignet ist, aber dennoch eine gute Verarbeitbarkeit der Elektrodenmasse zulässt.

Da Zink in seiner oxidierten Form als Zinkoxid nicht leitend ist, sollen besonders leitfähige Materialien, wie Kohlenstoff-Nanofasern, zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Anode eingesetzt und untersucht werden.

Die im Labor hergestellten Anoden sollen in einem alkalischen Elektrolyten (KOH) in Testzellen mit Sauerstoff-Elektroden, welche vom Projektpartner Panergy Biofuels GmbH zur Verfügung gestellt werden, an einem Batterieteststand ge- und entladen (Zyklisierung) werden. Ergänzend dazu könnten die Zinkoxid-Elektroden mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert werden.

2. Zink-Luft-Batterie – Allgemeines

In den folgenden Kapiteln 2.1 bis 2.4 sollen die Geschichte, das Prinzip, die Vor- und Nachteile und die verschiedenen Arten der wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterie diskutiert und erklärt werden.

2.1. Geschichte der Zink-Luft-Batterie

Im Jahr 1800 stellte Alessandro Volta die Voltasche Säule vor. Dies war die erste leistungsfähige Quelle für elektrischen Strom. In weiterer Folge wurden andere galvanische Stromquellen entwickelt, wie zum Beispiel das Daniell-Element (Zink-Kupfer-Batterie, 1836) [5].

Seit den ersten Tagen der Batterieentwicklung war Zink wegen seiner vielen Vorteile ein sehr beliebtes Elektrodenmaterial. Hierzu zählte man: Reversibilität, geringes Gewicht, hohe spezifische Energie, geringe Kosten und Toxizität, leichte Handhabung und gute Kompatibilität mit wässrigen Elektrolyten [6]. Aufgrund dieser wurde Zink in vielen Batterie-Systemen, wie etwa dem Leclanché-Element (Zink-Manganoxid, Elektrolyt: Ammoniumchlorid-Lösung, $E_0=1,63$ V, 1860 von G.Leclanché entwickelt), der Zink-Nickel-Batterie (Zink-Nickeloxyhydroxid, Elektrolyt: Kaliumhydroxid-Lösung, $E_0=1,75$ V) oder der Zink-Luft-Batterie (Zink-Sauerstoff, Elektrolyt: Natriumhydroxid, $E_0=1,64$ V), eingesetzt [6].

Aufgrund der niedrigen Kosten wurden anfangs Natriumhydroxid-Elektrolyte für die Zink-Luft-Batterie verwendet, diese wurden jedoch bald durch Kalilauge ersetzt, durch welche eine höhere Zellenleistung erzielt wurde [2].

Die erste Erwähnung einer Zink-Luft-Zelle geht auf Herrn R. Bunsen zurück, welcher 1841 ein Mitteilungsblatt über diese an die „Annalen der Physik“ sendete [1].

Die Suche nach einer effektiven Sauerstoff-Elektrode gestaltete sich etwas lang, begann sie doch Anfang des 19. Jahrhunderts und endete 1920 mit in Europa und den USA unabhängig voneinander entwickelten Lösungen für kommerzielle Anwendungen. Die erste arbeitsfähige Zink-Luft-Batterie wurde von Heise 1932 produziert, war ursprünglich für den Einsatz bei der Bahn gedacht und wurde bald für kleinere Anwendungen, wie beispielsweise als Stromquelle für elektrische Zäune, auf den Markt gebracht [2].

2.2. Prinzip der Zink-Luft-Batterie

Während eines Entladevorganges in einer Zink-Luft-Batterie mit alkalischem Elektrolyten finden folgende Elektrodenreaktionen statt [3]:

An der Anode (negative Elektrode) wird das Zink von der Oxidationszahl 0 auf +2 oxidiert. Es bildet sich zunächst Zinkat, welches im Elektrolyten löslich ist.



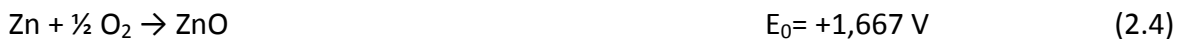
Nachdem der Elektrolyt mit Zinkat gesättigt ist, fällt in weiterer Folge ZnO aus.



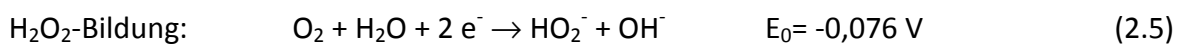
An der Kathode (positive Elektrode) wird der Sauerstoff aus der Umgebungsluft reduziert.



Die Bruttoreaktion lautet demnach:



Der Wert der theoretischen Zellspannung von +1,667 V wird allerdings durch hohe Überspannung an der Sauerstoff-Elektrode und H₂O₂-Bildung nicht erreicht [3].



Die Ruhespannung der Zelle liegt zwischen 1,42 und 1,47 V und die Arbeitsspannung bei ca. 0,9-1,3 V [7].

Die oben genannten Reaktionen sind für Primär- und Sekundärbatterien (Akkumulatoren) dieselben. Beim Laden von Akkumulatoren laufen diese Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge ab. Für einen Sekundär-Typ muss die Sauerstoff-Elektrode bifunktionell sein. Das bedeutet, sie muss den Sauerstoff reduzieren und die gebildeten Hydroxid-Ionen während des Ladens wieder zu Sauerstoff oxidieren können. Das bei der Entladung gebildete Zinkoxid wird während des Ladevorgangs wieder zu Zink reduziert.

2.3. Vor- und Nachteile der Zink-Luft-Batterie

Vorteile

- Da der Sauerstoff aus der Umgebungsluft kommt, wird angenommen, dass dieser kontinuierlich zugeführt wird. Es muss also nur das Aktivmaterial der Anode (Zink bzw. Zinkoxid) in der Zelle gespeichert werden.
- Berücksichtigt man die spezifische Kapazität von Zinkoxid (658 Ah/kg) und die oben genannte, theoretische Zellspannung von +1,667 V, so erhält man eine hohe theoretische Energiedichte von 1097 Wh/kg. Dies ist ca. das 2- bis 3-fache einer Lithium-Ionen-Batterie oder ca. das 10-fache eines Blei-Akkumulators, weshalb die Anwendung in der Elektrotraktion immer wieder aufgegriffen wird. Zum Vergleich sollte allerdings erwähnt werden, dass Benzin mit rund 12000 Wh/kg noch immer wesentlich höher liegt [8].
- Die eingesetzten Aktivmaterialien sind umweltverträglich und kostengünstig. Da der Sauerstoff aus der Umgebungsluft kommt, belaufen sich die Kosten nur auf das Zink bzw. Zinkoxid.
- Zink weist eine große Verfügbarkeit auf. Die Reserven konnten von 140 Megatonnen (1994) auf etwa 220 Megatonnen (Stand 2009) gesteigert werden [7].
- Zink-Luft-Batterien arbeiten weder mit erhöhten Temperaturen, wie beispielsweise Natrium/Schwefel-Hochenergiespeicher [3], noch gibt es bei ihnen die Gefahr eines „thermal runaway“, wie bei Lithium-Ionen-Batterien [9]. Sie bieten daher (und durch ihre umweltverträglichen Materialien) hohe Sicherheit.

Nachteile

- Einen großen Nachteil stellt die beschränkte Lebensdauer und Belastbarkeit der bifunktionellen Sauerstoff-Elektrode dar. Die Entwicklung eines Katalysators, der für die Bedingungen der Reduktion wie auch der Oxidation stabil genug ist, stellt immer noch eine Herausforderung dar. Da zwei Elektroden – eine für die Reduktion und eine für die Oxidation – das Zelldesign wesentlich verkomplizieren würden, konnte sich diese Idee bisher noch nicht durchsetzen [7].

- Durch CO_2 aus der Umgebungsluft kann es zur Karbonatisierung des Elektrolyten kommen und dessen Leitfähigkeit gesenkt werden. Zusätzlich kann das Porensystem der porösen Kathode in Mitleidenschaft gezogen werden, wenn es zur Kristallisation von Karbonaten in den Poren kommt [3].
- Die Oxidation/Reduktion von Zink bzw. Zinkoxid geht im alkalischen Elektrolyten über eine lösliche Zinkatphase, was mit wiederholtem Laden/Entladen der Zelle zu Strukturänderungen der Zink-Elektrode führt. Darunter sind sowohl eine geometrische Formänderung, genannt „shape change“, als auch örtliche Verdichtungen und Dendritenbildung, welche bei hohen Stromdichten unter diffusionskontrollierten Bedingungen auftreten, zu verstehen [3].

2.4. Arten der Zink-Luft-Batterie

Aufgrund der „shape change“-Problematik und der Dendritenbildung der Zink-Elektrode wurden nicht nur rein elektrochemische Lösungsansätze verfolgt.

Zum Einen gibt es die Variante der Flow-Batterie, bei der der Elektrolyt umgepumpt wird und die Abscheidung von ZnO und somit der shape change verringert wird. Diese Variante benötigt aber Elektrolyt-Tanks, sowie ein Umpumpsystem, dessen Bestandteile chemisch beständig und dicht sein müssen und ist für mobile Anwendungen eher ungeeignet.

Zum Anderen wird eine mechanische Wiederaufladung der Batterie verfolgt. Das bedeutet, die Zink-Elektrode wird erneuert bzw. ausgetauscht und extern regeneriert. Der shape change spielt hier also nur eine untergeordnete Rolle. Die Sauerstoff-Elektrode für diese Variante dient nur zur Reduktion des Sauerstoffs, muss also nicht bifunktionell sein und kann bezüglich der Katalysatorwahl daraufhin optimiert werden [10].

Die mechanisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie war in den späten 1960ern für elektronische, transportable Geräte des Militärs gedacht, kam aber aufgrund ihrer geringen Lebensdauer, des schlechten intermittierenden Betriebs und der Entwicklung von Hochleistungs-Lithium-Primärzellen nie zum Einsatz [10].

3. Testzelle

Die Testzellen, welche in einem vorangehenden Projekt [4] entwickelt und für diese Arbeit verwendet wurden, bestehen aus Gehäuseteilen aus Polysulfon (Firma Dreckshage, Bielefeld-D), Dichtungen aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Polytetrafluorethylen (PTFE) und Anpressplatten aus Stahl. Es wurden Schrauben und Muttern aus chemisch beständigem, hochfesten Stahl verwendet, welche bei Verschluss der Testzellen mittels Drehmomentschlüssel mit 6 Nm festgezogen wurden.

Als Kathode diente jeweils eine für die benötigten Maße ausgestanzte, bifunktionelle Sauerstoff-Elektrode, welche von dem Projektpartner Panergy Biofuels GmbH zur Verfügung gestellt wurde. Das Stromableiter-Gitter der Elektrode wurde mittels Punktschweißen mit einem Nickel-Blech verlängert.

Als Anode wurde die jeweilige, zu testende Zinkoxid-Elektrode eingesetzt, welche in zwei Schichten Separatorfolie eingeschweißt wurde. Das Einschweißen wurde mit einem Metallring, dessen Durchmesser auf den Elektrodendurchmesser von 30 mm abgestimmt war und der mittels einer Heizplatte auf ca. 240 °C erhitzt wurde, durchgeführt. Eine Teflonvorrichtung diente hierbei zur Fixierung der Elektrode und der Separatorschichten und als Führung für den Schweißring.

Die Separatorfolie sollte folgende Anforderungen erfüllen: Chemische Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyten, elektrochemische Beständigkeit gegenüber dem Elektrodenpotential, gute Elektrolytbenetzbarkeit, homogene Porenstruktur und hohe mechanische Festigkeit gegen Dendritenwachstum [3]. Anhand dieser Kriterien wurde von der Firma Celgard der Separator 3401 aus Polypropylen (PP) mit einer Dicke von 25 µm und einer Porenweite von 0,043 µm empfohlen.

Die Abbildung 1 zeigt die Einzelteile der Zelle und Abbildung 2 eine fertig zusammengebaute Testzelle.

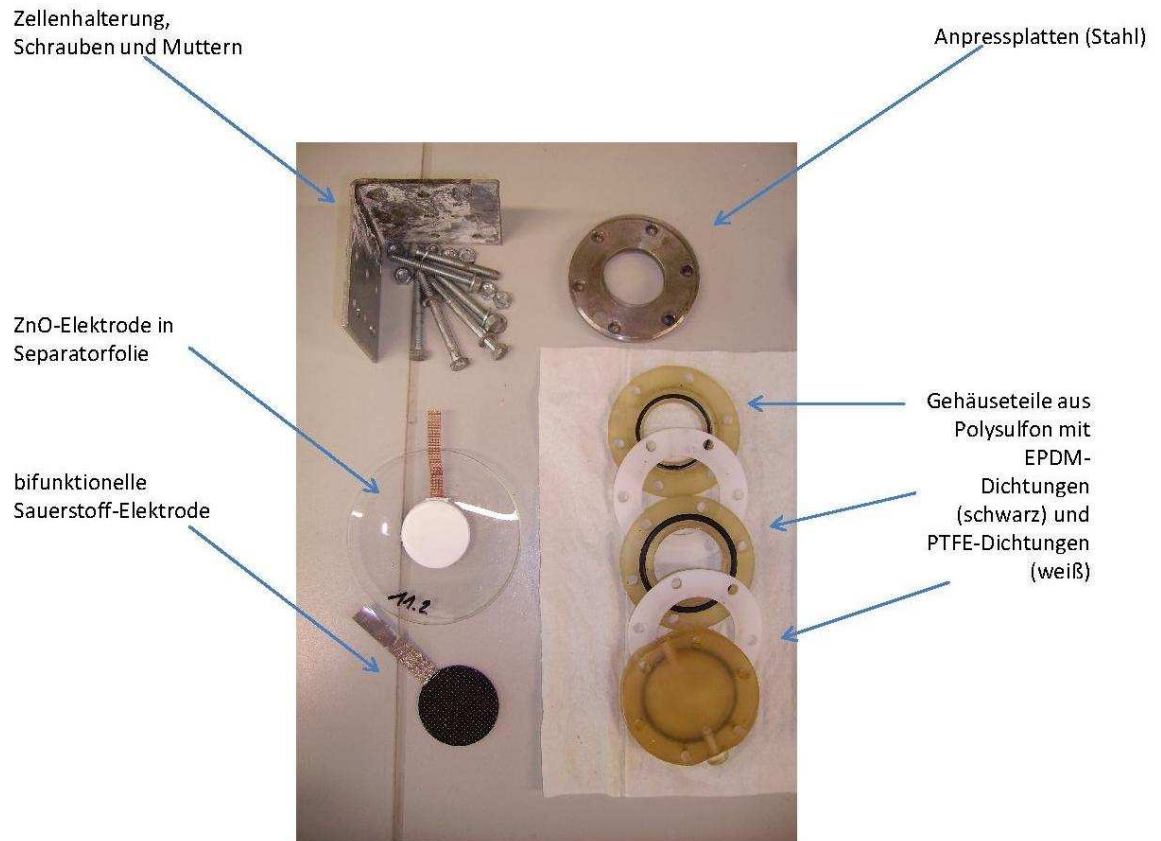


Abbildung 1: Einzelteile einer Testzelle.

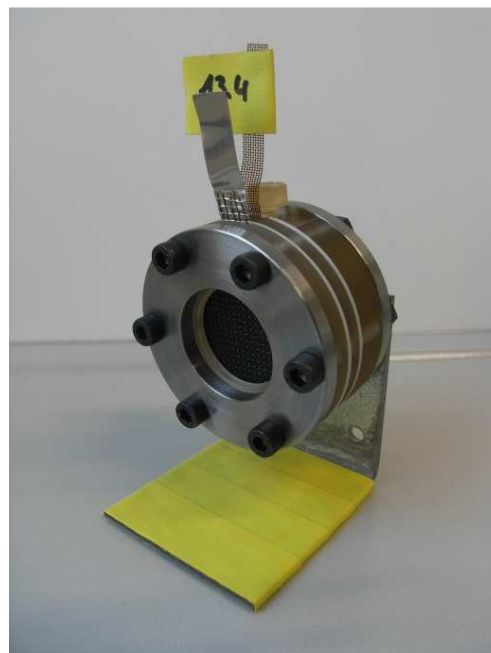


Abbildung 2: Fertig zusammengebaute Testzelle.

3.1. Sauerstoff-Elektrode

Für eine Sekundär-Batterie wird, wie schon erwähnt, eine bifunktionelle Sauerstoff-Elektrode benötigt, die den Sauerstoff während des Entladens reduzieren und während des Ladens die Hydroxid-Ionen wieder zu Sauerstoff oxidieren kann.

Nach außen hin ist die Sauerstoff-Elektrode hydrophob (Elektrode-Luft-Grenzfläche), damit die Luftfeuchtigkeit nicht zu einer Überflutung der Zelle führt und der Wasserhaushalt der Zelle geregelt wird. An der Innenseite (Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche) liegt die hydrophile Seite, welche für eine gute Benetzbarkeit durch den Elektrolyten sorgt [3].

Damit der Sauerstofftransport durch das Porensystem der Elektrode möglichst schnell von statten geht, sollen die Wege möglichst kurz und die Elektrode somit möglichst dünn gehalten werden.

Grundsätzlich soll die Sauerstoff-Elektrode ein optimales Porensystem für die Transportvorgänge (Andiffusion und Adsorption des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze) und eine große, katalytisch aktive Phasengrenze für einen möglichst ungehemmten Ladungsdurchtritt aufweisen [3].

Kohlenstoff-Materialien zeigen sich aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche und der guten Aktivität im alkalischen Medium als vielversprechende Substrate [11]. Ein oftmals eingesetztes Grundmaterial ist Aktivkohle, da diese eine sehr hohe innere Oberfläche (zwischen 500 und 2000 m²/g Kohle) aufweist. Um die Sauerstoffreduktion zu beschleunigen, wird das Kohlenstoff-Material mit einem Katalysator beschichtet.

Zahlreiche Katalysatoren, wie beispielsweise Mischoxide oder Perovskite ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$) [7], wurden untersucht, und dennoch stellt die Wahl des Katalysators ein Problem dar, denn die meisten sind nicht stabil genug für die kathodische Sauerstoffreduktion und die anodische Sauerstoffoxidation [3].

Für diese Arbeit wurden die Sauerstoff-Elektroden vom Projektpartner Panergy Biofuels GmbH zur Verfügung gestellt. Als Stromableiter diente ein Nickel-Gitter, welches mit einem angeschweißten Nickelblech verlängert wurde.

3.2. Zinkoxid-Elektrode

Diese Arbeit befasste sich mit der Weiterentwicklung der ZnO-Elektrode. Nun sollen deren Bestandteile im Folgenden einzeln betrachtet werden.

Die Teigmasse für die ZnO-Elektrode bestand aus Zinkoxid, Bleioxid, Polytetrafluorethylen, wahlweise Kohlenstoff-Nanofasern und Aceton (p.A.). Das Aceton, welches während des Dispergierens als Dispergierhilfsmittel beigemischt wird, wird durch die anschließende Trocknung im Trockenschrank durch Verflüchtigung aus dem Elektrodenteig entfernt [12].

Zinkoxid (ZnO)

Zinkoxid dient als Aktivmaterial und macht den Hauptteil der Elektrode aus. Durch die Verwendung von Zinkoxid anstatt reinem Zink liegt das Zink in oxidiertem Zustand vor, daher wurde die Formierung bzw. Zyklisierung mit einem Ladevorgang gestartet. Genaueres hierzu ist im Kapitel 8 – „Elektroden-Zusammensetzung“ zu finden.

Bleioxid (PbO)

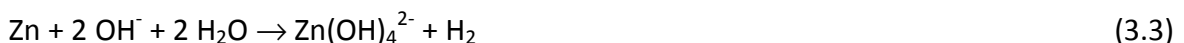
Über die Korrosion des Zinks im Leerlauf



und der Wasserstoffentwicklung in der Zelle



ergibt sich für die Selbstentladung in der Zink-Luft-Batterie eine Bruttoreaktion von:



Diese Selbstentladung der Batterie wirkt sich nicht nur negativ auf die Entladekapazität aus, sondern erfordert auch das Abführen des Wasserstoffgases, was für die Zelle meist auch eine Verflüchtigung des Elektrolyt-Lösungsmittels bedeutet [2].

Deshalb wurde Bleioxid als Additiv zur Vermeidung der Selbst-Korrosion in den Elektrodenteig eingearbeitet.

Polytetrafluorethylen (PTFE)

Das Polytetrafluorethylen diente als Binder für die Elektrodenmasse und wurde in Form einer Teflon-Suspension (TF 5032Z PTFE, Firma Dyneon) mit den anderen Bestandteilen durch Dispergieren verarbeitet. Da es die Hydrophobizität der Elektrode erhöht und somit die Benetzbarkeit des Elektrolyten beeinflusst wird, soll der Gehalt möglichst niedrig gehalten werden. Da die Elektroden jedoch stabil genug für den Herstellungsprozess sein sollen, muss ein Mittelmaß für gute Bindefähigkeit, gute Verarbeitbarkeit und geringe Hydrophobizität gefunden werden. Laut Literatur liegt der Idealbereich des PTFE-Gehalts bei 10- 15 wt.% [12].

Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs)

Die Kohlenstoff-Nanofasern wurden wahlweise bei einigen Testreihen eingesetzt. Sie sollen die Leitfähigkeit in der Elektrode verbessern, sowie für eine höhere Festigkeit der Masse sorgen. Verunreinigungen durch Metalle, die bei der Herstellung von CNFs verwendet werden, sollen aufgrund unerwünschter Korrosionsreaktionen mit dem Zink niedrig gehalten werden. Es wurden zwei Sorten tubuläre Kohlenstoff-Nanofasern - HTF150FF HHT und HTF150FF LHT - der Firma C-Polymers (ehemals Electrovac AG, Klosterneuburg - AUT) verwendet.

3.3. Elektrolyt

In Metall-Luft-Batterien werden bevorzugt alkalische Elektrolyte eingesetzt. Dies wird durch eine höhere Leistungsfähigkeit der Sauerstoff-Elektrode und der geringeren Korrosion der Metall-Elektrode begründet. Aufgrund der niedrigen Kosten wurden anfangs Natriumhydroxid-Elektrolyte im Bereich 5 bis 6 M verwendet. Diese wurden jedoch bald durch Kalilauge ersetzt, durch welche eine höhere Zellenleistung erzielt wurde [2].

Nachteile eines alkalischen Elektrolyten sind die Gefahr der Karbonatisierung und, im Falle einer Zink-Luft-Batterie, der verstärkte sogenannte shape change (Änderung der Elektrodengeometrie), bedingt durch einen Lösungs-Fällungs-Mechanismus (lösliche Zinkatphase) während der Zyklisierung [3].

Einige Arbeiten beschäftigten sich mit verschiedenen Additiven, wie zum Beispiel ZnO, PbO, V₂O₅, etc. und diskutierten deren Auswirkungen auf die Leistung und den shape change der Zink-Elektrode [13].

Häufig findet man die Varianten Kalilauge ohne Zusätze oder Kalilauge mit 1,5 M KF und mit ZnO gesättigt in der Literatur [14-15]. Das ZnO im Elektrolyten verschiebt das Gleichgewicht der löslichen Zinkatphase und soll somit einen geringeren shape change bewirken.

Für diese Arbeit wurde 3,2 M Kalilauge (KOH) ohne Zusätze verwendet. In der Testreihe „Elektrolyt“ wurde außerdem eine 3 M Kalilauge mit 1,5 M KF, welche mit ZnO gesättigt wurde, getestet [15].

4. Zyklisierung

Die im Labor hergestellten und in Separatorfolie eingeschweißten Zinkoxid-Elektroden wurden mit den Sauerstoff-Elektroden in die Testzellen eingebaut, mit Elektrolyt befüllt und mit zwei Batterietestsystemen der Firma BaSyTec (Öllingen–D) getestet (Abbildung 3). Die erhaltenen Zyklisierungsdaten wurden anschließend zum Vergleich der Elektroden herangezogen.

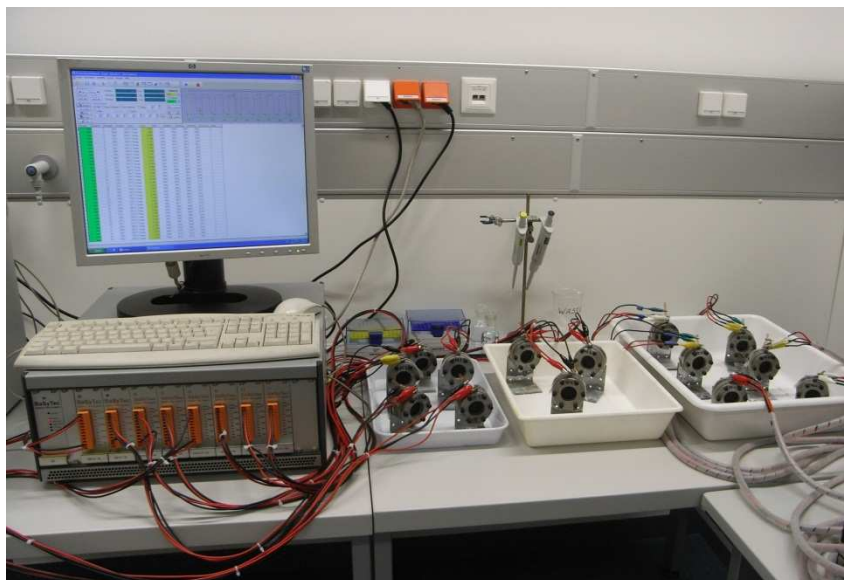


Abbildung 3: Batterieteststand der Firma BaSyTec.

Um die Zink-Anode vor der eigentlichen Zyklisierung zu aktivieren, wurde eine Formierung mit 2 Zyklen vorgeschaltet. Hierbei wurde galvanostatisch mit niedrigeren Strömen (10 mA) und höheren Kapazitäten (ca. C/6) gearbeitet. Die Abbruchkriterien für den Ladevorgang mit einer Ladekapazität von 200 mAh war das Überschreiten der Spannung von 2500 mV und für den Entladevorgang mit einer Entladekapazität von 200 mAh das Unterschreiten der Spannung von 900 mV.

Im Anschluss an die Formierung wurde galvanostatisch mit höheren Strömen (40 mA) und niedrigeren Kapazitäten (ca. C/10) gezykelt. Zwischen den einzelnen Lade-/Entladevorgängen waren 15 minütige Pausen geschaltet. Hier waren die Abbruchkriterien für den Ladevorgang mit einer Ladekapazität von 120 mAh das Überschreiten der Spannung von 2500 mV und für den Entladevorgang mit einer Entladekapazität von 120 mAh das Unterschreiten der Spannung von 900 mV. In der Tabelle 1 sind die jeweiligen Testparameter zusammengefasst.

Tabelle 1: Testparameter für Formierung und Zyklisierung.

Testprogramm	Strom [mA]	Ladekapazität [mAh]	Abbruchkriterium Spannung [mV]	Entladekapazität [mAh]	Abbruchkriterium Spannung [mV]
Formierung	10	200	> 2500	200	< 900
Zyklisierung	40	120	> 2500	120	< 900

Anfänglich wurde das Programm (Abbildung 4) nach je 10 Zyklen gestoppt, Elektrolyt nachgefüllt und von neuem gestartet. Hier entstanden folgende Probleme:

- Auch nach nur geringen Stehzeiten kam es zu einer Verschlechterung der Lade- bzw. Entladekapazitäten durch Austrocknung der Zelle.
- Während der unterbrochenen Zyklisierung mit jeweils 10 durchgehenden Zyklen wurde beobachtet, dass die Entladekapazitäten der letzten Zyklen immer etwas verringert waren. Nachdem frischer Elektrolyt nachgefüllt wurde, waren die Entladekapazitäten wieder höher. Diese Beobachtung ist entweder auf den Verbrauch an Elektrolyt zurückzuführen, auf eine teilweise Undichtheit der Testzellen oder auf die Sättigung des Elektrolyten mit Zinkationen, wobei es durch das ausgefallte Zinkoxid zu einer Passivierung der Elektrode während des Entladens kommt und die Spannung rasch abfällt [2].

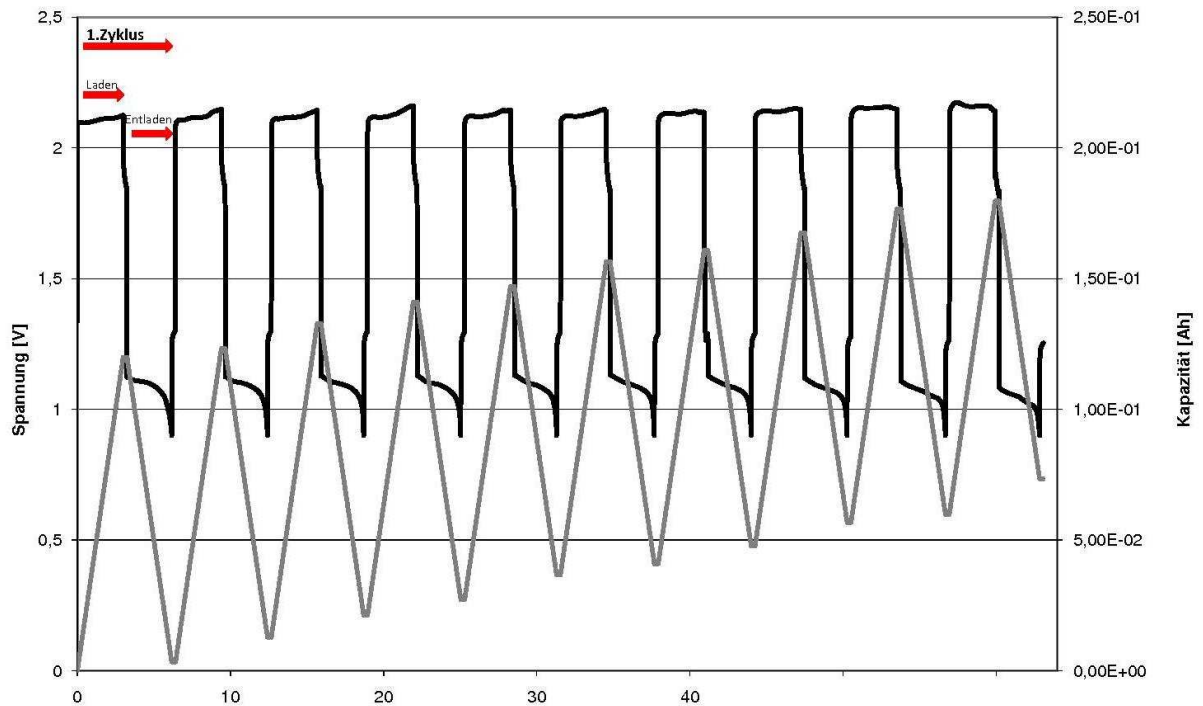


Abbildung 4: Darstellung der Spannung (schwarze Linie) bzw. Kapazität (graue Linie) über 10 Zyklen.

5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da die Rasterelektronenmikroskopie eine der Untersuchungsmethoden für die dispergierten Additive war, soll sie hier näher erläutert werden. Das Folgende zum Thema „Rasterelektronenmikroskopie“ wurde bis auf anderwertig markierte Stellen dem Buch „Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen“ entnommen [16].

Allgemeines

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zählt neben der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu den beiden wichtigsten Varianten der Elektronenmikroskopie, welche Elektronen einsetzt um vergrößerte Aufnahmen von Proben zu erhalten. Aufgrund des Einsatzes von Elektronen sind die erhaltenen Aufnahmen schwarz-weiß.

Während beim TEM der Elektronenstrahl durch die Probe geht und man ein Durchlichtbild erhält, rastert beim REM ein Elektronenstrahl die Oberfläche dicker Proben

zeilenweise ab und man erhält durch die erzeugten Sekundärprodukte (Elektronen unterschiedlicher Energie, Röntgenstrahlen, Wärme und Licht) ein dreidimensionales Bild.

Aufgrund der Sekundärelektronennutzung ist für die Messung mit REM ein Hochvakuum notwendig [5].

Vergleichende Parameter der beiden Methoden, sowie der Lichtmikroskopie, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die hohen Werte für die Schärfentiefe bedeuten, dass ein relativ tiefer Bereich der Probe in scharfer Bildqualität aufgenommen werden kann.

Tabelle 2: Vergleich Lichtmikroskopie, TEM und REM [16].

Merkmal	Lichtmikroskop	Transmissionselektronenmikroskop	Rasterelektronenmikroskop
allgemeiner Einsatzbereich	Oberflächenmorphologie und Schnitte (1–40 μm)	Schnitte (40–150 nm) oder kleine Partikel auf dünnen Membranen	Oberflächenmorphologie
Lichtquelle	sichtbares Licht	hochbeschleunigte Elektronen	hochbeschleunigte Elektronen
beste Auflösung	ca. 200 nm	ca. 0,2 nm	ca. 3–6 nm
Vergrößerungsbereich	10–1 000 \times	500–500 000 \times	20–150 000 \times
Schärfentiefe	0,002–0,05 nm ($A^1 = 1,5$)	0,004–0,006 nm ($A = 10^{-3}$)	0,003–1 mm
Linsentyp	Glas	elektromagnetisch	elektromagnetisch
Ort der Bildentstehung	im Auge durch Linsen	auf einem phosphoreszierenden Schirm durch Linsen	an der Kathodenröhre durch Rastereinrichtung

¹ A = numerische Apertur

Unter Auflösungsvermögen versteht man die Fähigkeit zwei Objektdetails getrennt darzustellen. Je kleiner der Abstand zwischen diesen Details, desto höher das Auflösungsvermögen. Im Falle des REM ist dieses Auflösungsvermögen vom Durchmesser des rasternden Lichtstrahls abhängig. Ist der Durchmesser größer als der Abstand zwischen den Strukturdetails, so kann diese Struktur nicht aufgelöst werden.

Geschichtliches

- 1673 Erstes, einfaches Lichtmikroskop (Antoni van Leeuwenhoek)
- 1897 Entdeckung des Elektrons durch Sir J. J. Thomson (Nobelpreis 1906)
- 1935 Beweis für die Theorie des Rasterelektronenmikroskops durch Max Knoll
- 1942 Entwicklung des ersten, heutigen REM ähnelnden Rasterelektronenmikroskops durch Vladimir Zworykin, James Hillier und Gerald Snyder (Radio Corporation of America)
- 1964 Markteinführung des ersten, kommerziell erhältlichen REM (Cambridge Instruments)

Probenvorbereitung

Wie schon erwähnt erfolgt die Messung in der Rasterelektronenmikroskopie im Hochvakuum. Hierfür wird eine sorgfältige Probenvorbereitung benötigt, denn die Probe muss wasser- und lösungsmittelfrei, sicher montiert und elektrisch leitend sein.

Eine übliche Form der Beschichtung mit leitfähigen Materialien ist das Bedampfen mit Gold in einem Kathodenzerstäuber (auch in dieser Arbeit angewandt), wobei das Gold die Kathode und die Probe die Anode ist. Hierbei wird die Beschichtungskammer auf ein niedriges Vakuum evakuiert und anschließend mit Argon-Gas gespült. Durch die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode wird das Argon ionisiert. Es entstehen freie Elektronen und positive Argon-Ionen. Die Argon-Ionen treffen auf die Kathode und Goldatome werden herausgeschlagen, wodurch eine dünne, leitende Schicht auf der Probe gebildet wird.

Funktionsweise

Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops. Wiederum ist die Probe die Anode, welche den Elektronenstrahl aus der Elektronenkanone anzieht. Der Strahl wird durch die Kondensorlinse gebündelt und durch die Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch die Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl rasternd über die Oberfläche bewegt.

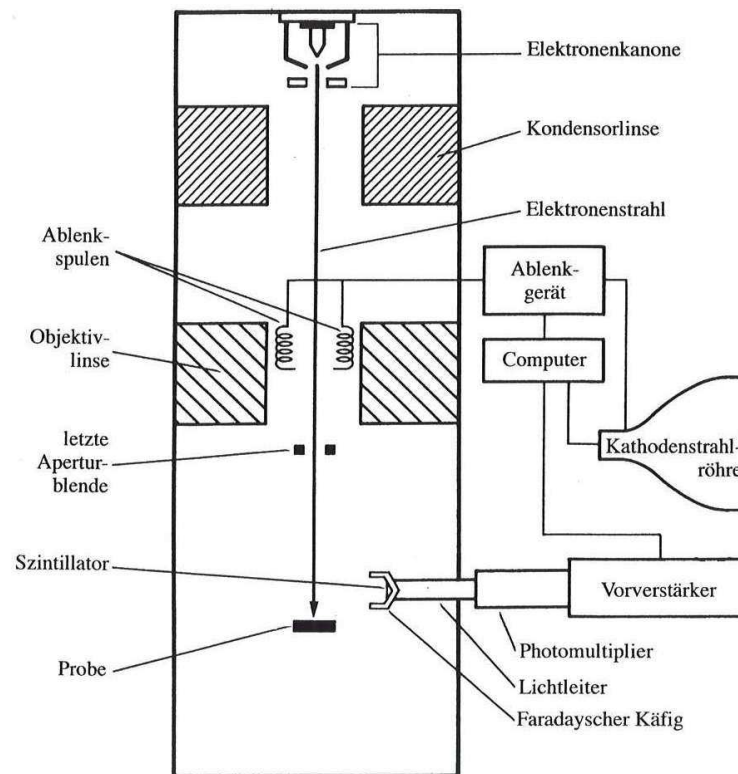


Abbildung 5: Schema eines Rasterelektronenmikroskops [16].

Die erzeugten Sekundärelektronen werden von dem Detektor gesammelt, in eine Spannung umgewandelt und verstärkt. Diese verstärkte Spannung verändert in weiterer Folge die Intensität des Lichtpunktes auf dem Bildschirm. Die Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops besteht somit aus tausenden von Punkten mit unterschiedlicher Intensität und entspricht der Topographie der untersuchten Probe.

6. Cyclovoltammetrie (CV)

Da die Cyclovoltammetrie zur Untersuchung der Reaktionen an der Zinkoxid-Elektrode diente, soll sie hier näher erläutert werden. Das Folgende zum Thema „Cyclovoltammetrie“ wurde bis auf anderwertig markierte Stellen dem Buch „Elektrochemie“ [17] entnommen.

Allgemeines

Die Bezeichnung Voltammetrie ist eine Kombination aus Volt und Amperometrie und steht für Analysemethoden zur Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen einer anliegenden Spannung und dem daraus resultierenden Stromfluss [18]. Da die Auftragung

der Strom(-dichte) gegen die Spannung eine geschlossene Kurve (Abbildung 6) ergibt, nennt man dieses Verfahren auch „zyklische Voltammetrie“ bzw. „Cyclovoltammetrie“. Eine weitere Bezeichnung ist „Dreieckspannungsmethode“. Dieser Name leitet sich von der Kurvenform des Potentialverlaufs gegen die Zeit ab (Abbildung 7).

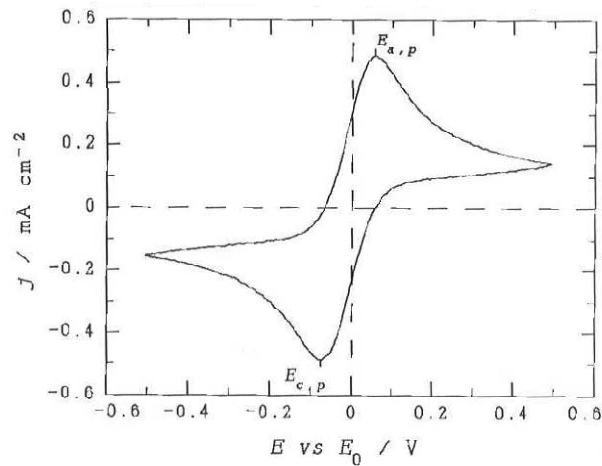


Abbildung 6: Beispiel für den Stromverlauf für die Cyclovoltammetrie [5].

(Cyclovoltammogramm einer Platinelektrode in einer Lösung von 0,01 M $K_4Fe(CN)_6$ + 0,01 M $K_3Fe(CN)_6$ + 1 N K_2SO_4 , scan rate 100 mv/s)

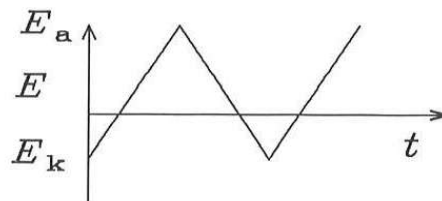


Abbildung 7: Potentialverlauf für die Cyclovoltammetrie [5].

(E_a anodisches Grenzpotential; E_k kathodisches Grenzpotential)

Die Cyclovoltammetrie ist eine quasistationäre Methode. Dies bedeutet, dass die Anpassung (des Stromes) an eine Messgrößenänderung (Spannungsänderung) so schnell erfolgt, dass für den Augenblick der Beobachtung scheinbar stationäre Verhältnisse herrschen [5].

Durch den entstehenden Stromverlauf können Rückschlüsse (für elektroaktive Spezies) auf Redoxpotentiale, die Kinetik von Elektrodenreaktionen und die Thermodynamik von Redoxsystemen gezogen werden. Man nutzt die Methode der Cyclovoltammetrie zur

Aufklärung von Mechanismen von elektrochemischen Reaktionen und zur Identifizierung von unbekanntem Spezies im Elektrolyten.

Selbst wenn keine elektroaktiven Spezies zugegen sind, kann ein Cyclovoltammogramm aufgenommen werden. Das Ergebnis ist der Stromverlauf für Auf- und Abbau von Deckschichten von Wasser- bzw. Sauerstoff. Daher werden diese Diagramme „Deckschichtdiagramme“ genannt.

Geschichtliches

1922 Entwicklung der Polarographie (Voltammetrie an der tropfenden Quecksilber-elektrode) durch Jaroslav Heyrovský (Nobelpreis 1959) [19]

1942 Erfindung des elektronischen Potentiostaten durch Hickling (und Bruce) [20]

Funktionsweise

Für diese Arbeit wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet, welche im Folgenden beschrieben wird.

Zu dieser Dreielektrodenanordnung (Abbildung 8) zählen die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode, welche sich in der Messzelle mit dem Elektrolyten befinden. Zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode wird über einen Funktionsgenerator eine Sollspannung U_{Soll} eingestellt, welche zwischen den Umkehrpotentialen kontinuierlich geändert wird. Die Haber-Luggin-Kapillare, welche als Elektrolytbrücke für die Referenzelektrode dient, ist für diesen Zweck so nah wie möglich an der Arbeitselektrode positioniert. Laufen an der Arbeitselektrode nun elektrochemische Reaktionen ab, so verändert sich die Spannung U_{Ist} . Über den Strom zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode wird nun U_{Ist} vom Potentiostaten (elektronische Regelschaltung) wieder an U_{Soll} angeglichen. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode fließt kein Strom. Im einfachsten Fall wird von einem X-Y-Schreiber - heutzutage computerunterstützt - der Stromverlauf in Abhängigkeit von der Spannung aufgezeichnet.

Aufgrund der Empfindlichkeit des Verfahrens muss für reproduzierbare Messungen auf folgende Parameter geachtet werden: Reinheit des Elektrolyten und der anderen

eingesetzten Materialien (z.B. Elektrodenmaterial), Wahl der Grenzpotentiale und die Wahl der scan rate (Potentialvorschubgeschwindigkeit, V/s).

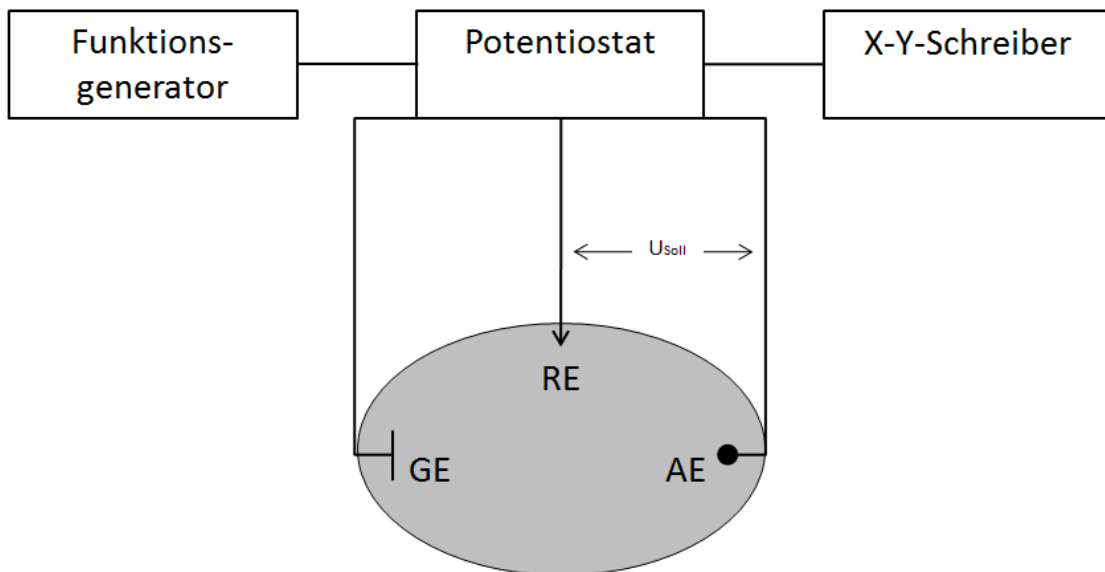


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Dreielektrodenanordnung.

Im Cyclovoltammogramm eines reversiblen Systems (Abbildung 6) ist eine Stromspitze im Hinlauf (Potentialverlauf ins Positive) für die anodische Teilreaktion und eine Stromspitze im Rücklauf (Potentialverlauf ins Negative) für die kathodische Teilreaktion zu beobachten. Die Peakhöhe für die anodische Teilreaktion wird vom Anfangsbereich des Hinlaufs gemessen, für die kathodische Teilreaktion jedoch wird die Grundlinie vom Umkehrpotential entlang des Anfangsbereichs des Rücklaufs angelegt.

Reversible und irreversible Systeme

Da die Reaktionen an den jeweiligen Elektroden stattfinden und die umzusetzenden Substanzen (nur im einfachsten Fall) an diese heran diffundieren müssen, wird auf diese Weise die Diffusionsschichtdicke erhöht und im Cyclovoltammogramm sind charakteristische Stromspitzen für die jeweiligen elektroaktiven Spezies zu beobachten [5].

Bei reversiblen Systemen, also bei Reaktionsgeschwindigkeiten $k^0 > 10^{-1} \text{ cm/s}$, wird ein ungehemmter Ladungsdurchtritt angenommen, womit für die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Form die Nernst-Gleichung

(Gleichung 6.1) gilt. Das bedeutet, sie werden nur noch vom Elektrodenpotential beeinflusst [21].

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad \text{Nernst-Gleichung} \quad (6.1)$$

mit R Gaskonstante (8,3144 J mol⁻¹ K⁻¹)

T Temperatur (K)

n Anzahl der Elektronen

F Faraday-Konstante (96484 C mol⁻¹)

a_{ox,red} Aktivität der oxidierten/reduzierten Form der elektroaktiven Spezies

Für diesen Fall des Ladungsdurchtritts kann zwischen anodischer und kathodischer Stromspitze ein Potentialunterschied von ~57 mV (für 1 Elektron bei 25 °C und 1 bar) beobachtet werden [5].

Es kann aber auch die Zahl der beteiligten Elektronen aus dem Potentialunterschied ΔE (in Volt) berechnet werden, wie der nachfolgenden Gleichung 6.2 zu entnehmen ist [22].

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059}{n} \quad (6.2)$$

mit E_{pa} Potential der anodischen Stromspitze

E_{pc} Potential der kathodischen Stromspitze

Für ein reversibles System sollte außerdem der beobachtete Strom (an der Stromspitze) proportional der Konzentration bzw. die Ströme für die anodische und kathodische Stromspitze gleich groß sein [22].

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (6.3)$$

mit i_{pa} anodische Stromspitze

i_{pc} kathodische Stromspitze

Das Verhältnis aus Gleichung 6.3 sollte unabhängig von der scan rate sein, sofern es sich um ein reversibles System handelt [21].

Für ein reversibles System gilt auch die Randles-Sevcik-Gleichung (Gleichung 6.4). Ihr zufolge hat die Auftragung der Stromspitzen gegen die Wurzel der scan rate für reversible Systeme, d.h. bei reiner Diffusionskontrolle, einen linearen Zusammenhang [22].

$$i = (2,69 * 10^5) * \sqrt{n^3} * A * \sqrt{D} * c * \sqrt{v} \quad \text{Randles-Sevcik-Gleichung} \quad (6.4)$$

mit	i	Peakstromspitze (A)
	n	Anzahl der Elektronen
	A	Elektrodenfläche (cm ²)
	D	Diffusionskoeffizient (cm ² s ⁻¹)
	c	Konzentration (mol cm ⁻³)
	v	scan rate (V s ⁻¹)

Gibt es Folgereaktionen im System der elektroaktiven Spezies oder mehrere Spezies, so können mehrere Stromspitzen beobachtet werden.

In Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit wird bei irreversiblen Reaktionen, $k^0 < 10^{-5}$ cm/s, eine verkleinerte oder keine Stromspitze im Rücklauf beobachtet [21]. Der hier angenommene, gehemmte Ladungsdurchtritt erfolgt sehr langsam und die Stromspitzen werden mit steigender scan rate (in positiver Potentialrichtung) verschoben. Für diese Bedingungen kann die Nernst-Gleichung nicht mehr geltend gemacht werden.

Hier gilt die Faustregel: Eine Verzehnfachung der scan rate bewirkt eine Potentialverschiebung von etwa 30 mV (für 1 Elektron bei 25 °C und 1 bar) [5].

7. Herstellung der Zinkoxid-Elektroden

Die Elektrodenherstellung wurde vorerst aus einem vorangegangenen Projekt („Forschung und Entwicklung im Bereich der Sekundärzellen auf Zink-Luft Basis“) zwischen dem Institut für Chemische Technologie von Materialien und der Chemie Ingenieurschule Graz übernommen [4].

Hierbei wurden die Bestandteile der Zinkoxid-Elektrode in deionisiertem Wasser mit einem Dispergator bei 8000 rpm insgesamt 18 Minuten dispergiert. Danach wurde bis zu einer ungefähren Feuchte im Trockenschrank bei 110 °C eingedampft und diese Masse anschließend zu einem Teig verknetet, welcher sofort mittels einer Hydraulikpresse in mehreren Druckstufen zu einem Pressling verarbeitet wurde. Dieser Pressling wurde auf ein als Stromableiter fungierendes Kupfer-Gitter (Dicke 0,5 mm, Durchmesser 30 mm) gepresst und die fertige Elektrode über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Die nachfolgende Tabelle 3 gibt einen Überblick über das Herstellungsverfahren und das Verpressen.

Tabelle 3: Ursprüngliches Herstellungsverfahren.

1	ZnO*, PbO* und 170 ml deionisiertes Wasser	Dispergator (8000 rpm, 3 min)
2	Zugabe PTFE-Suspension (Menge je nach PTFE-Gehalt 4, 2 oder 1 ml)	Dispergator (8000 rpm, 5 min)
3	Zugabe von 20 ml Aceton p.A. und (wahlweise) Kohlenstoff-Nanofasern	Dispergator (8000 rpm, 10 min)
4	Eindampfen bis zu ungefährer Feuchte	Trockenschrank (110 °C)
5	Verkneten zu Teigmasse	Manuell (mit Spatel)
6	Pressen: Teigmasse zu Pressling	Hydraulikpresse (1t für 1min, 3t für 1min)
7	Pressen: Pressling auf Stromableiter	Hydraulikpresse (1t für 1min)
8	Trocknen	Trockenschrank (110 °C)

**Mengenangaben Kapitel 8 – Zusammensetzung der Elektroden.*

Dieses Herstellungsverfahren wies nach kurzer Zeit folgende Probleme auf:

- Durch das direkte Weiterverarbeiten der Teigmasse mit einer nur ungefähren Feuchte war diese oftmals zu feucht oder zu trocken für den Pressvorgang. Dadurch kam es bei zu feuchten Massen zum Fließen derer im Presswerkzeug und zu Ausblumungen der Elektrodenränder. Bei der Weiterverarbeitung von zu trockenen Massen wurde die Pressform oftmals nicht vollständig ausgefüllt. Diese Problematik führte zu einer hohen Ausschussrate bei der Elektrodenherstellung.
- Durch diese Herstellungsweise konnten nur unzureichende Zyklenzahlen bezüglich Ladekapazität und geringe Entladekapazitäten erreicht werden.
- Bei der Post-Mortem-Analyse der Elektroden wurde beobachtet, dass der Stromableiter abgehoben war, d.h. die Elektrodenoberfläche war nicht mehr vollständig kontaktiert. Dies wirkte sich negativ auf die erhaltenen Daten aus. Während der ersten Testreihen konnten deshalb keine Aussagen bezüglich veränderter Parameter getroffen werden.

Dieser Problematik wurde nun folgendermaßen entgegengewirkt:

- Die Dispersion der Bestandteile wurde bis zur Trockenen eingedampft, im Anschluss bei 24,3 wt.% PTFE-Gehalt mit 1 ml deionisiertem Wasser pro 4 Elektroden angefeuchtet und zu einem Teig verknetet. Bei geringeren Prozentsätzen an PTFE wurde kein deionisiertes Wasser beigemischt. Auf diese Weise lag der Feuchtegehalt für alle Elektrodenteige derselben Zusammensetzung im selben Bereich.
- Nach dem Verkneten wurde der jeweilige Elektrodenteig bei 24,3 wt.% PTFE-Gehalt für ca. 12 Minuten im Trockenschrank bei 110 °C zwischentrocknet. Bei geringeren Prozentsätzen an PTFE verringerte sich die Zeit der Zwischentrocknung auf ca. 5 Minuten. Durch diese Maßnahme kam es nicht mehr zum Fließen der Masse im Presswerkzeug, es traten keine Ausblumungen mehr auf und die Pressform wurde immer vollständig ausgefüllt.
- Der Anpressdruck für den Stromableiter wurde von 1 Tonne auf 2 Tonnen verdoppelt und während der folgenden Post-Mortem-Untersuchungen der Elektroden konnte keine Abhebung dessen mehr beobachtet werden.

- Dadurch konnten wesentlich höhere Zyklenzahlen bezüglich Ladekapazität und höhere Entladekapazitäten erzielt und daraufhin Aussagen über veränderte Parameter in den Testreihen getroffen werden.

Somit ergab sich folgendes Schema für das veränderte Herstellungsverfahren (Tabelle 4), welches danach für alle Elektroden angewandt wurde:

Tabelle 4: Verändertes Herstellungsverfahren.

1	ZnO*, PbO* und 170 ml deionisiertes Wasser	Dispergator (8000 rpm, 3 min)
2	Zugabe PTFE-Suspension (Menge je nach PTFE-Gehalt 4, 2 oder 1 ml)	Dispergator (8000 rpm, 5 min)
3	Zugabe von 20 ml Aceton p.A. und (wahlweise) Kohlenstoff-Nanofasern	Dispergator (8000 rpm, 10 min)
4	Eindampfen bis zur Trockenheit	Trockenschrank (110 °C)
5	Verkneten zu Teigmasse (je nach PTFE-Gehalt mit/ ohne 1 ml deionisiertes Wasser)	Manuell (mit Spatel)
6	Zwischentrocknung (je nach PTFE-Gehalt für 12 bzw. 5 min)	Trockenschrank (110 °C)
7	Pressen: Teigmasse zu Pressling	Hydraulikpresse (1t für 1min, 3t für 1min)
8	Pressen: Pressling auf Stromableiter	Hydraulikpresse (2t für 1min)
9	Trocknen	Trockenschrank (110 °C)

**Mengenangaben Kapitel 8 – Zusammensetzung der Elektroden.*

Die fertigen Elektroden wurden über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und anschließend doppelschichtig in die Separatorfolie aus Polypropylen eingeschweißt (Kapitel 3). Danach wurden die Elektroden in die Testzellen eingebaut.

Zur Veranschaulichung der Veränderungen des Herstellungsverfahrens wurden auch hierfür Daten verglichen. Stellvertretend für das ursprüngliche Herstellungsverfahren wurde die Testzelle mit der Elektrode 5.1 und für das veränderte Herstellungsverfahren die Testzelle mit der Elektrode 9.1 herangezogen (Tabelle 5). Beide Elektroden hatten dieselbe Zusammensetzung 2 (Tabelle 6) und wurden mit denselben Parametern und demselben Elektrolyten getestet.

Als Vergleichskriterium für diese und alle anderen Testreihen wurden zwei Parameter gewählt. Zum Einen die Zyklenzahl mit 100 % Ladekapazität, das bedeutet, dass bis zu dieser Zyklenzahl die vorgegebenen 120 mAh jedesmal vollständig geladen wurden. Und zum Anderen die Zyklenzahl bis zu einer Entladekapazität unter 40 %, das bedeutet, dass bis zu dieser Zyklenzahl mehr als 48 mAh entladen wurden.

Tabelle 5: Vergleich der beiden Herstellungsverfahren.

	Elektrode 5.1	Elektrode 9.1
Zyklenzahl (Ladekapazität 100%)	28	97
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	49	99

Elektrode 9.1 wies für beide Vergleichskriterien wesentlich höhere Zyklenzahlen auf. Die Entladekapazitäten waren regelmäßiger und etwas höher.

Die genauen Daten sind im Anhang in Tabelle C2 und C4 zu finden.

8. Zusammensetzung der Elektroden

Für die diversen Testreihen wurden unterschiedliche Zusammensetzungen des Elektrodenteiges verwendet, welche in Tabelle 6 und 7 aufgelistet sind. Die Angaben beziehen sich hierbei auf die Einwaagen vor dem Herstellungsprozess und sind für jeweils vier Zinkoxid-Elektroden angeführt. Die verwendeten Mengen an Zinkoxid und Bleioxid und das Dispergieren als Mischverfahren wurden einem Patent entnommen [23].

Tabelle 6: Prozentuelle Zusammensetzung der Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]*	CNF [wt.%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	---	"Standard" ohne CNF
2	72,6	1,9	23,9	1,6	"Standard" mit CNF
3	84,0	2,1	13,8	---	mittlerer PTFE-Gehalt ohne CNF
4	82,5	2,0	13,6	1,9	mittlerer PTFE-Gehalt mit CNF
5	90,3	2,3	7,4	---	niedriger PTFE-Gehalt ohne CNF

* auf den 60 %igen Feststoffanteil der Teflon-Suspension bezogen

Die unterschiedlichen Werte für Zusammensetzung 1 und 2 bzw. für 3 und 4 lassen sich auf die Beimengung der Kohlenstoff-Nanofasern zu denselben Mengen für die jeweilige Zusammensetzung ohne CNFs zurückführen.

Tabelle 7: Mengenangaben für je vier Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [g]	PbO [g]	PTFE [g]*	CNF [g]	Beschreibung
1	7,28	0,18	2,4	---	"Standard" ohne CNF
2	7,28	0,18	2,4	0,16	"Standard" mit CNF
3	7,28	0,18	1,2	---	mittlerer PTFE-Gehalt ohne CNF
4	7,28	0,18	1,2	0,16	mittlerer PTFE-Gehalt mit CNF
5	7,28	0,18	0,6	---	niedriger PTFE-Gehalt ohne CNF

** auf den 60 %igen Feststoffanteil der Teflon-Suspension bezogen*

Die Elektroden-Teige wurden in vier gleich große Massen unterteilt, welche jeweils zu Elektroden mit einer Fläche von $7,07 \text{ cm}^2$ (Durchmesser 30 mm) weiterverarbeitet wurden. Die Bezeichnung der Elektroden erfolgte nach Teigmasse und Unterteilung dessen. Die Elektrode 13.3 stammt beispielsweise aus der Teigmasse 13 und wurde aus Teilmasse 3 gepresst.

Die Ergebnisse innerhalb einer Teigmasse waren einigermaßen reproduzierbar, jedoch wurden für die Vergleiche jeweils nur die Elektroden, welche die besten Zyklisierungsergebnisse erbrachten, herangezogen.

9. Zyklisierung der Zinkoxid-Elektroden

Formierung

Die Formierung wurde zu Testzwecken etwas variiert (Elektroden des Teiges 16). Der Versuch, die Elektroden mit ca. C/2, also 600 mAh, zu formieren, führte zu einem starken shape change bei vergleichsweise geringen Zyklenzahlen. Das dreimalige Formieren (Elektroden der Teige 16 und 17) führte aufgrund von zu starkem Elektrolytverbrauch zu keiner Steigerung der Zelleistung. Daraufhin wurde ein zweimaliges Formieren mit 200 mAh (Tabelle 1) beibehalten.

Für die Elektroden der Teige 1 bis 9 (Anhang: C. Zyklisierungsrohdaten) wurde direkt im Anschluss nach der zweimaligen Formierung ohne Nachfüllen von Elektrolyt 10 mal gezykelt. Hier wurden nach den Formierungszyklen nur sehr geringe Lade- und Entladekapazitäten beobachtet (siehe Anhang Tabelle C2 bis C4). Daraufhin wurde ein getrenntes Programm für die Formierung angewandt, danach Elektrolyt nachgefüllt und anschließend gezykelt. Durch diese Maßnahme wurden die Lade- und Entladekapazitäten wesentlich verbessert (Anhang: Tabelle C5 bis C14).

Zyklisierung

Wie im Kapitel 4 – „Zyklisierung“ bereits erwähnt wurde, waren gegen Ende der zehn Zyklen geringere Entladekapazitäten zu beobachten. Daher wurde ab Elektrodenteig 16 eine kontinuierliche Zyklisierung angestrebt, bei der nur in den vorgegebenen Pausen (15 min) Elektrolyt nachgefüllt wurde (Anhang: Tabelle C10 bis C14).

Durch die kontinuierliche Zyklisierung erreichten die getesteten Elektroden regelmäßiger Entladekapazitäten, allerdings wesentlich niedrigere Zyklenzahlen (Kapitel 14: Test C und D).

Da die Verläufe der Entladekapazitäten durch die in Kapitel 4 beschriebene Problematik anfangs große Schwankungen und Ausreisser gegen Ende der 10 Zyklen aufwiesen, wurden die Diagramme der Entladekapazitäten in Kapitel 13 bis 15 mittels Software (Microsoft Excel) bearbeitet. Um die Tendenz der Verläufe besser darzustellen, wurde mittels Software über je 10 ein Mittelwert gebildet. Daher beginnt die Auftragung der Entladekapazitäten in den Diagrammen ab Zyklus 10.

Um die Ergebnisse nicht verfälscht zu beschreiben, wurden die Zyklenzahlen in den Tabellen der Vergleichskriterien und den zugehörigen Texten den Zyklisierungsrohdaten entnommen, welche sich im Anhang (C.) befinden.

10. Kohlenstoff-Nanofasern als Additiv

Für die Elektrodenherstellung wurden tubuläre Kohlenstoff-Nanofasern (Tabelle 8) der Firma C-Polymers (ehemals Electrovac AG, Klosterneuburg - AUT) verwendet. Die Fasern der Bezeichnung HTF150FF HHT wurden aufgrund ihres geringen Metallgehalts und des niedrigen PAH-Gehalts ausgewählt und als Additiv in der Zink-Elektrodenherstellung verwendet.

Für die Herstellung von alternativen Sauerstoff-Elektroden wurden vom Projektpartner (Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz) die Fasern mit der Bezeichnung HTF150FF LHT verwendet. Sie unterscheiden sich von den Fasern HTF150FF HHT in der Wärmebehandlung, im Metallgehalt, PAH-Gehalt und der dispersiven Oberflächenenergie. Dieser Fasertyp wurde versuchsweise auch für die Herstellung der Zinkoxid-Elektroden eingesetzt.

Tabelle 8: Herstellerangaben für Kohlenstoff-Nanofasern der Firma C-Polymers (ehemals Electrovac AG – Klosterneuburg).

Nanofaser	Nanofasertyp	N ₂ Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Durchmesser [nm]	Länge [µm]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Elektrischer Widerstand [Ohm/cm]	Dispersive Oberflächenenergie, [mJ/m ²]	Feuchtigkeitsgehalt [%]	Metallgehalt [wt. %]	PAH Gehalt [g/kg]	Dichte Grafit [g/cm ³]	Schüttdichte [g/cm ³]
HTF150FF	PSF	20-30	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	120-140	<5	<2	n.b.	1,95	0,062
HTF150FF	LHT	17-25	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	120-140	<5	<2	<1	>1,95	0,074
HTF150FF	HHT	17-23	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	265-285	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,062
HTF150FF	LHT-XT	17-25	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<2	<1	>1,95	0,044
HTF150FF	HHT-XT	17-23	100 - 200	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,044
HTF110FF	PSF	50-60	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	85	<5	<2	n.b.	1,95	0,062
HTF110FF	LHT	43	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	155	<5	<2	<1	>1,95	0,090
HTF110FF	HHT	41	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	135	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,062
HTF110FF	LHT-XT	43	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<2	<1	>1,95	0,044
HTF110FF	HHT-XT	41	70 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<0,01	<<1	>1,95	0,044
ENF100AA	HTE	80-100	80 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<0,50	0,17	1,98	0,099
ENF100AA	GFE	>50	80 - 150	> 20	> 600	< 10 ⁻³	n.b.	<5	<0,01	<<1	2,17	0,099

Nanofasertyp

PSF Pyrolytically Stripped Carbon Nanofiber
 LHT Low Heat Treated Fibers at ~ 1500 °C / ausgeheizt bei ~ 1500 °C
 HHT High Heat Treated Fibers at ~ 3000 °C / ausgeheizt bei ~ 3000 °C
 HTE Heat Treated Fibers at ~ 1000 °C by EVAC / ausgeheizt bei ~ 1000 °C bei EVAC
 GFE Graphitized Fibers at ~ 3000 °C by EVAC / ausgeheizt bei ~ 3000°C bei EVAC

Maximale Stromdichte	10 ¹³ A/cm ²
E - Modul	500 GPa
Bruchfestigkeit	7 GPa

10.1. HTF150FF HHT

Der mittlere Durchmesser dieser Fasern beträgt laut Hersteller 150 nm. Während der Untersuchung mittels REM waren vereinzelt Fasern mit Durchmessern von rund 3 µm zu beobachten. Der Metallgehalt, der aufgrund von unerwünschten Redoxreaktionen (Zink-

Korrosion) in der Zelle niedrig gehalten werden soll, liegt hier unter 0,01 wt.%. Die Fasern wurden durch den Hersteller bei ca. 3000°C ausgeheizt (HHT = High Heat Treated Fibers).

10.1.1. REM-Untersuchung

Da während der Elektrodenherstellung mit 8000 rpm dispergiert wurde, stellte sich die Frage, ob die Kohlenstoff-Nanofasern durch diese Behandlung geschädigt wurden oder nicht und ob das Dispergieren durch einen anderen Mischvorgang ersetzt werden sollte. Zur Klärung wurden unbehandelte Fasern, behandelte Fasern, sowie in einen fertigen Elektrodenteig eingearbeitete Fasern mittels REM untersucht. Bei der behandelten Probe handelt es sich um in deionisiertem Wasser bei 8000 rpm für 18 min dispergierte Fasern, welche anschließend im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Trockenheit eingedampft wurden.

Die unbehandelten Fasern (Abbildung 9) erschienen auf den ersten Blick als Klümpchen. Bei starker Vergrößerung wurde ersichtlich, dass die Klumpen aus verworrenen Fasern bestehen. Einzelne Fasern waren nur selten zu finden.

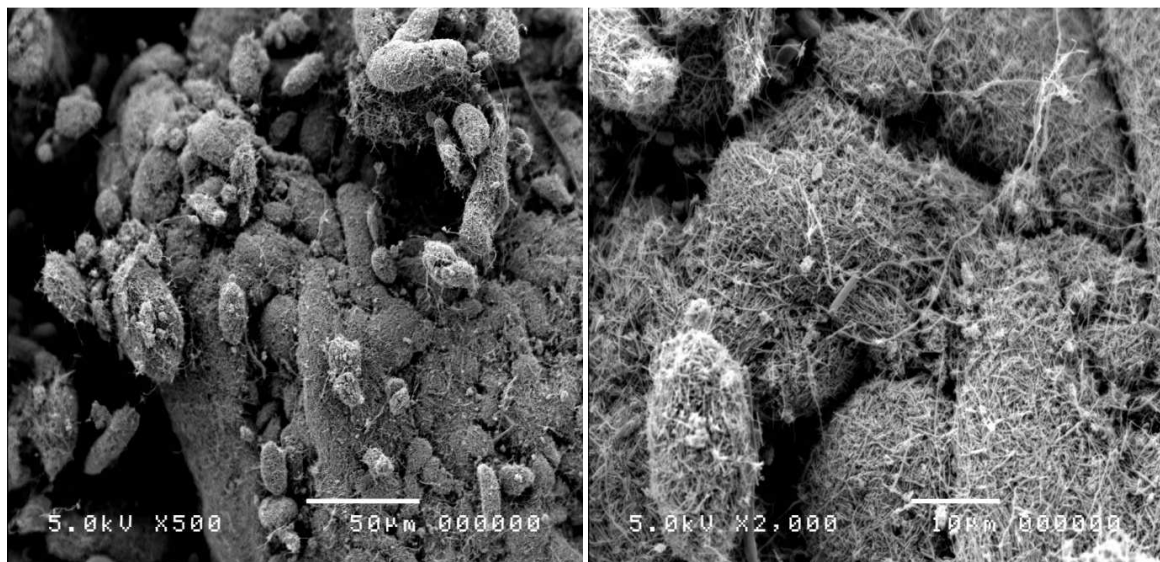


Abbildung 9: REM-Aufnahmen unbehandelter Kohlenstoff-Nanofasern.

Bei den behandelten Fasern waren bei einer Vergrößerung von 500 keine Klumpen, sondern eher zerklüftete Gebilde zu sehen. Eine stärkere Vergrößerung machte

ersichtlich, dass die ursprüngliche Klumpen-Struktur durch das Dispergieren aufgelockert wurde, wie in Abbildung 10 zu erkennen ist.

Mittels Software-Skalierung wurde der Durchmesser der Kohlenstoff-Nanofasern ermittelt. Dabei wurde kein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Proben erkennbar. Eine erkennbare Längenänderung der Fasern konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die genaue Vermessung dieser war jedoch aufgrund der Biegungen und der Verworrenheit nicht möglich.

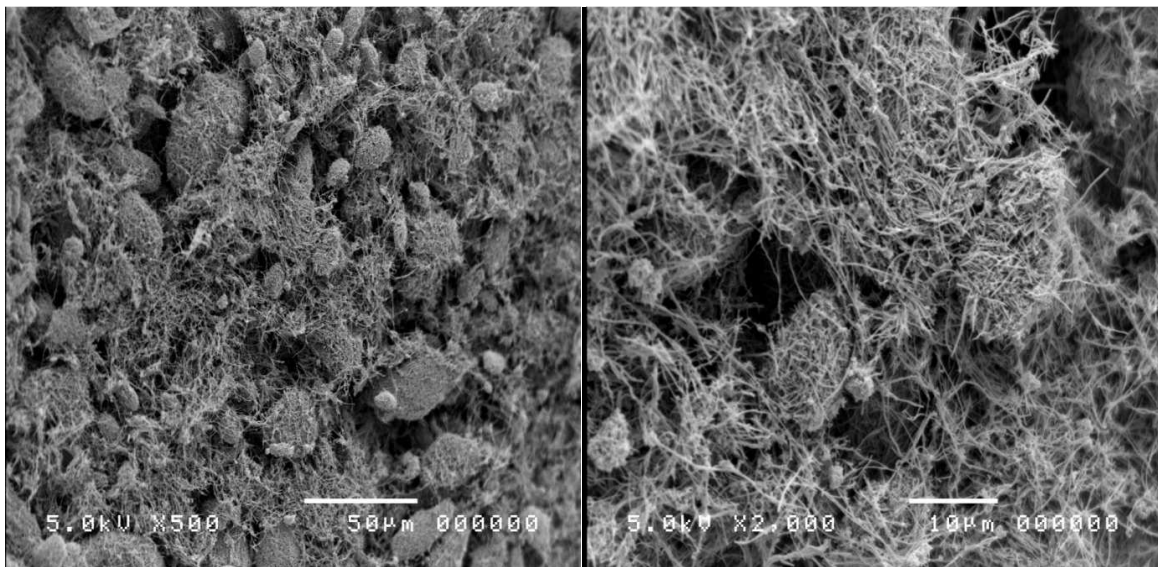


Abbildung 10: REM-Aufnahmen behandelter Kohlenstoff-Nanofasern.

Die Probe eines Elektrodenteiges nach dem Verkneten (Abbildung 11) zeigte eine homogene Verteilung der Kohlenstoff-Nanofasern und die ursprüngliche Klumpen-Struktur war nicht mehr zu erkennen.

Da keine Schädigung der Fasern erkennbar und die Verteilung im Teig homogen war, wurde das Dispergieren als Mischverfahren beibehalten.

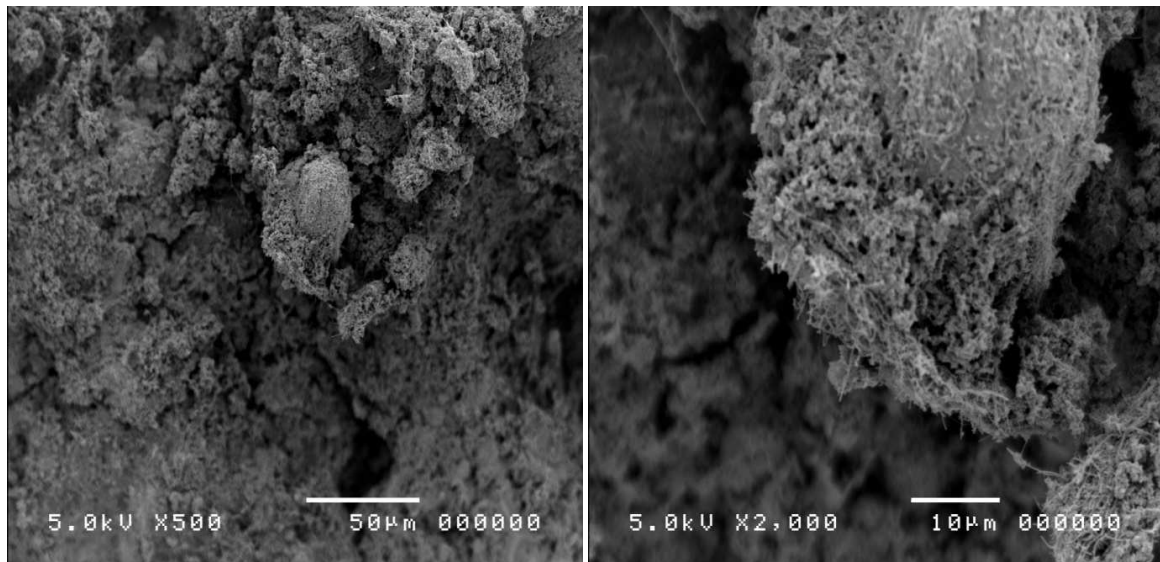


Abbildung 11: REM-Aufnahmen eines Elektrodensteiges.

Auf einer glatten Fläche wurden Fäden mit einem geringeren Durchmesser als die Kohlenstoff-Nanofasern gefunden. Zur Abklärung, ob diese Fäden von der eingearbeiteten Teflon-Suspension stammen, wurde im Folgenden eine Teigprobe ohne Kohlenstoff-Nanofasern mittels REM untersucht.

Abbildung 12 zeigt, dass die fraglichen Fäden tatsächlich von der Teflon-Suspension stammen, was folgendermaßen begründet wird:

- Die Fäden wurden auch in Abwesenheit der Kohlenstoff-Nanofasern beobachtet.
- Die Fäden wiesen Verzweigungsstellen auf, welche eher auf Polymerfäden als auf Kohlenstoff-Nanofasern hindeuten.
- Die Fäden wiesen bei einer Skalierung mittels Software wesentlich kleinere Durchmesser als die der durchschnittlichen Kohlenstoff-Nanofasern auf.

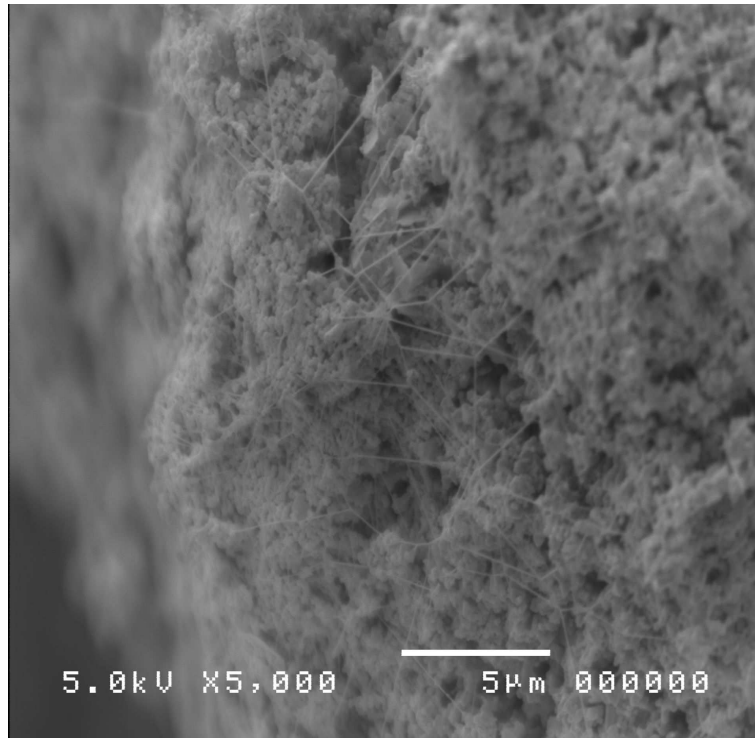


Abbildung 12: REM-Aufnahme eines Elektrodensteiges ohne Kohlenstoff-Nanofasern.

10.2. HTF150FF LHT

Bei diesen Fasern beträgt der mittlere Durchmesser laut Hersteller ebenfalls 150 nm und im Gegensatz zu den vorherig besprochenen Fasern wurden diese bei 1500 °C ausgeheizt (LHT = Low Heat Treated Fibers).

Da der Metallgehalt mit kleiner als 2 wt.% um das 200-fache höher liegt als der Gehalt der Fasern HTF150FF HHT (Tabelle 8) wurde vom Projektpartner (Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz) eine oxidative Behandlung durchgeführt, um diesen zu senken. Dafür wurden die Fasern in Nitriersäure (konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure, Verhältnis 3:2) für 5 h bei 110 bis 118 °C unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, über eine Glasfilterplatte filtriert und bis zu einem neutralen pH-Wert mit deionisiertem Wasser gewaschen. Danach wurden sie im Kammerofen bei 110 °C für 6 h getrocknet [24].

10.2.1. REM-Untersuchung

Auch diese Fasern wurden nach der oxidativen Behandlung mittels REM untersucht. Es wurden REM-Aufnahmen von „unbehandelten“, „behandelten“ und in einen Elektrodenteig eingearbeiteten Fasern gemacht. Die Vorbereitung der behandelten Fasern erfolgte auf dieselbe Weise wie für die Fasern HTF150FF HHT.

Die Aufnahmen der „unbehandelten“, oxidierten Fasern (Abbildung 13) zeigten weitgehend dieselbe Klumpen-Struktur wie bei den Fasern HTF150FF HHT. Die Klumpen erschienen aber nicht abgegrenzt, sondern miteinander verwachsen. Ansonsten konnten keine Unterschiede zu den vorher untersuchten Fasern festgestellt werden.

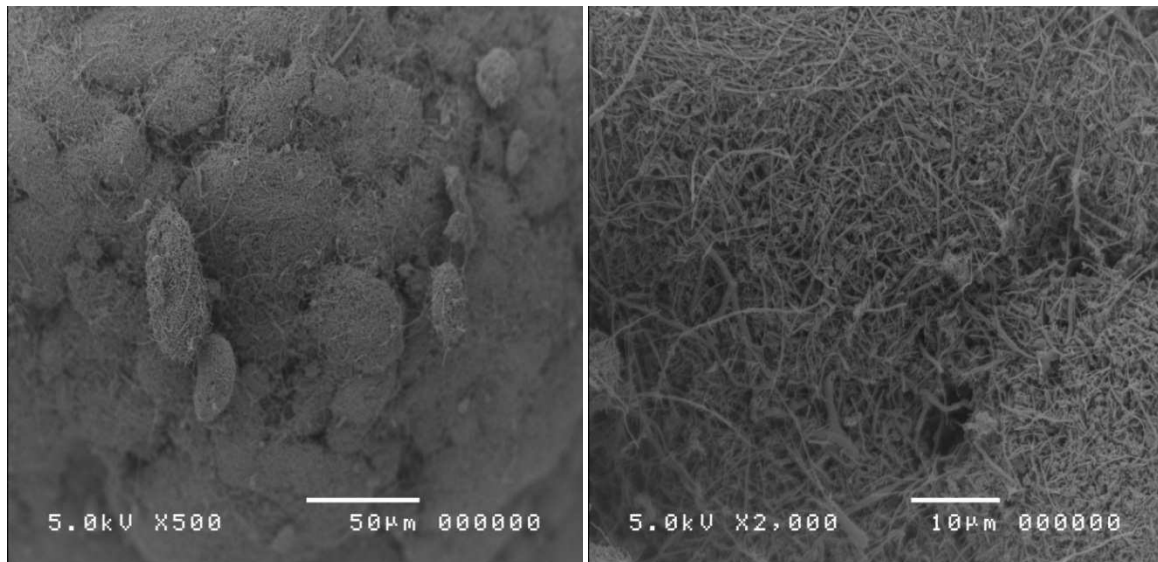


Abbildung 13: REM-Aufnahmen der „unbehandelten“, oxidierten Fasern HTF150FF LHT.

Durch das Dispergieren wurde wieder eine Auflockerung bzw. Zerklüftung beobachtet. Da die Klumpen im Vorhinein eher verwachsen waren, bedeutete eine Auflockerung in diesem Fall eine Separierung der Klumpen mit mehr oder minder stark ausgefransten Oberflächen (Abbildung 14).

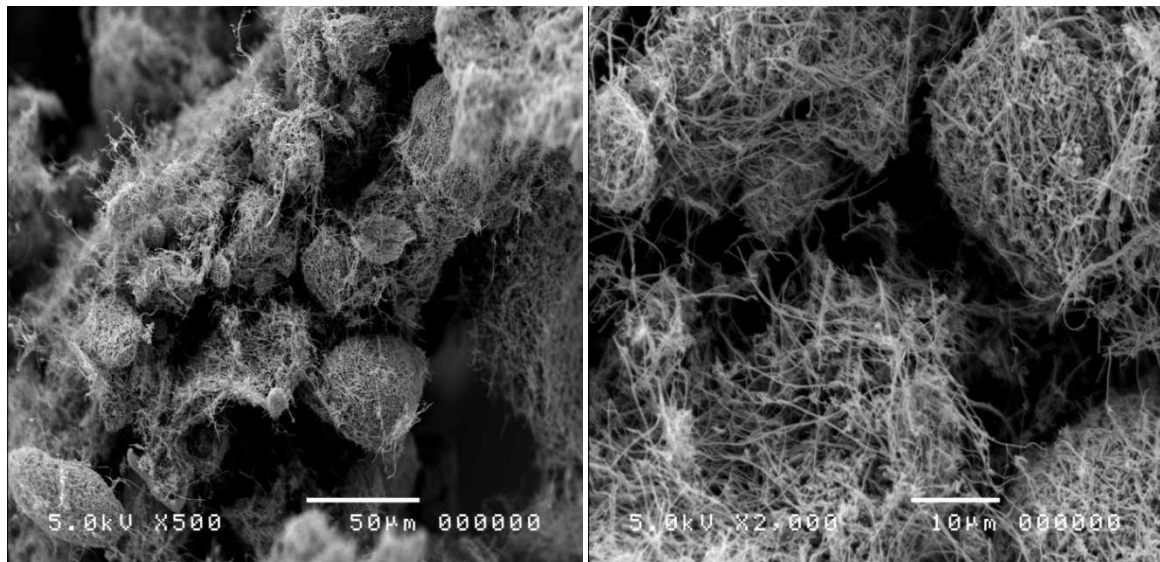


Abbildung 14: REM-Aufnahmen der „behandelten“, oxidierten Fasern HTF150FF LHT.

In dem Elektrodenteig waren die oxidierten Fasern nicht homogen verteilt. Es waren Ansammlungen der Fasern zu beobachten, wie in Abbildung 15 gezeigt wird.

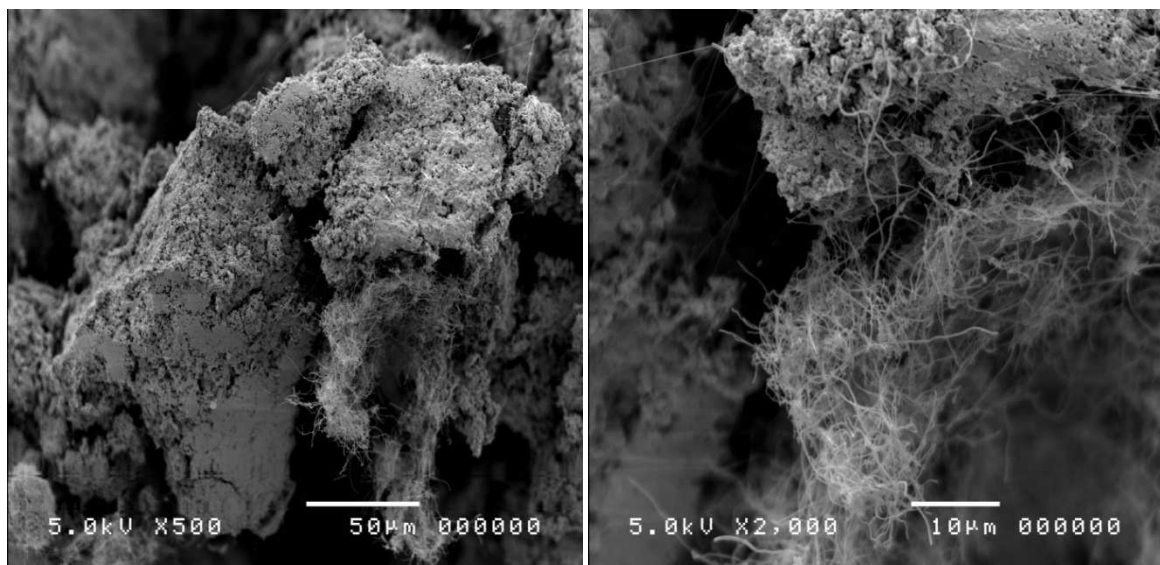


Abbildung 15: REM-Aufnahme eines Elektrodenteiges mit oxidierten Kohlenstoff-Nanofasern HTF150FF LHT.

11. Entfernung der Vliesschicht

Anfangs wurde in den Testzellen direkt an der Innenseite der Sauerstoff-Elektrode eine Vliesschicht (Fleece FS 2225) eingebaut, welche den Zweck erfüllen sollte, den Elektrolyt zu absorbieren und somit den permanenten Kontakt zwischen Sauerstoff-Elektrode und Elektrolyt über die gesamte Fläche zu gewährleisten. Der dadurch erhöhte innere Widerstand der Zelle wurde in Kauf genommen.

Durch die Post-Mortem-Untersuchung der Elektroden stellte sich jedoch heraus, dass der Elektrolyt in der Vliesschicht auskristallisierte. Die Vliesschicht war nur schwer von der getesteten Sauerstoff-Elektrode zu entfernen. Durch das starke Anhaften der Vliesschicht wurden die Oberflächeneigenschaften der Sauerstoff-Elektrode verändert. Die Innenseite der Elektrode war nicht mehr hydrophil, sondern stellenweise hydrophob, was eine unvollständige Elektrolytbenetzung der Elektrode zur Folge hatte.

Stellvertretend für die Zellen mit Vliesschicht wurde die Elektrode 8.2 und für die Zellen ohne Vliessicht die Elektrode 11.4 herangezogen. Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren hergestellt, hatten dieselbe Zusammensetzung 1 (Tabelle 9) und wurden mit denselben Parametern und demselben Elektrolyten getestet.

Tabelle 9: Zusammensetzung der Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]	CNF [wt.%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	---	"Standard" ohne CNF

Tabelle 10: Vergleich Zellen mit und ohne Vliesschicht.

	Elektrode 8.2	Elektrode 11.4
Zyklenzahl (Ladepkapazität 100%)	59	110
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	70	109

Aus der Tabelle 10 geht hervor, dass beide Parameter durch das Herausnehmen der Vliesschicht wesentlich gesteigert werden konnten. Der Verlauf der Entladekapazitäten bei Elektrode 11.4 wies vier Ausreisser auf, welche aber auf den Elektrolytverbrauch zurückzuführen waren.

Was die durchschnittlichen Entladekapazitäten vor Zyklus 70 bzw. 109 betrifft, so lagen diese bei beiden Zellen in einem Bereich um 85 %.

Aufgrund der erhöhten Zyklenzahlen wurde die Vliesschicht in den nachfolgenden Testserien nicht mehr eingebaut.

12. Zweite Elektrolyt-Variante

Wie im Kapitel „Elektrolyt“ erwähnt, wurden die Testzellen dieses Projektes mit 3,2 M Kalilauge befüllt. Zum Vergleich wurde eine zweite Elektrolyt-Variante, deren Zusammensetzung mehrmals in der Literatur beschrieben wurde, angewandt [15]. Diese bestand aus 3 M KOH mit 1,5 M KF und war mit ZnO gesättigt.

Stellvertretend für den 3,2 M KOH-Elektrolyten ohne Zusätze wurde hier die Zelle mit der Elektrode 11.4 und für die zweite Elektrolyt-Variante die Zelle mit der Elektrode 12.1 herangezogen. Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren hergestellt und hatten dieselbe Zusammensetzung 1 (Tabelle 11). Sie wurden mit denselben Parametern getestet und die beiden Testzellen waren ohne Vliesschicht.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]	CNF [wt.%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	---	"Standard" ohne CNF

Bezüglich der Vergleichskriterien bewirkte der KOH-Elektrolyt ohne Zusätze wesentlich höhere Zyklenzahlen hinsichtlich Lade- und Entladekapazität (Tabelle 12). Vergleicht man die Entladekapazitäten bis Zyklus 30, so lagen beide Elektrolyt-Varianten in einem Bereich von 85 bis 90 % Entladekapazität. Danach wurden für den KOH-Elektrolyten ohne Zusätze immer höhere Entladekapazitäten als für den Elektrolyten mit Zusätzen beobachtet.

Tabelle 12: Vergleich zweier Elektrolyt-Varianten.

	Elektrode 11.4	Elektrode 12.1
Zyklenzahl (Ladekapazität 100%)	110	75
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	109	71

Wie schon im Kapitel „Elektrolyt“ beschrieben, sollte das ZnO in der zweiten Elektrolyt-Variante eine Verringerung des shape change bewirken, jedoch wurde unerklärlicherweise für beide Varianten bei der Post-Mortem-Analyse ein starker shape change an der Zink-Elektrode festgestellt.

13. Unterschiedlicher PTFE-Gehalt

Es wurden Zinkoxid-Elektroden mit unterschiedlichem PTFE-Gehalt getestet (Tabelle 13).

Tabelle 13: Zusammensetzung der Elektroden für hohen, mittleren und niedrigen PTFE-Gehalt.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	hoher PTFE-Gehalt ohne CNF
2	84,0	2,1	13,8	mittlerer PTFE-Gehalt ohne CNF
3	90,3	2,3	7,4	niedriger PTFE-Gehalt ohne CNF

Bezüglich der Verarbeitbarkeit sind Elektroden mit hohem PTFE-Gehalt zu bevorzugen, denn die Presslinge waren ohne Weiteres zu verarbeiten. Die Presslinge mit mittlerem PTFE-Gehalt bedurften besonderem handwerklichen Geschick. Für den geringen PTFE-Gehalt musste jedoch eine Ausfallsquote von 75 % verzeichnet werden. Hier boten das Ausformen der Presslinge und das Aufbringen auf den Stromableiter große Schwierigkeiten.

Stellvertretend für den hohen PTFE-Gehalt wurde hier die Zelle mit der Elektrode 11.4 und für den mittleren PTFE-Gehalt die Zelle mit der Elektrode 15.1 herangezogen (Tabelle 14). Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren ohne Kohlenstoff-Nanofasern hergestellt, wurden ohne Vliessschicht in der Zelle und mit demselben Elektrolyten getestet.

Tabelle 14: Vergleich dreier PTFE-Gehalte.

	Elektrode 11.4	Elektrode 15.1	Elektrode 18.2
Zyklenzahl (Ladepkapazität 100%)	110	159	>100*
Zyklenzahl (Entladepkapazität <40 %)	109	150	>100*

**Zyklisierung wird noch fortgeführt.*

Elektrode 11.4 erreichte eine 100 %ige Ladekapazität bis zum Zyklus 110 (Abbildung 16). Der Verlauf der Entladekapazitäten der Elektrode 11.4 wies vier Ausreisser auf, welche aber auf den Elektrolytverbrauch zurückzuführen waren und in der Abbildung 17 nicht berücksichtigt wurden. Bis über Zyklus 80 lag sie aber in einem Bereich von 80 bis 90 % Entladekapazität.

Der Verlauf der Entladekapazitäten der Elektrode 15.1 wies drei Ausreisser vor dem Zyklus 150 auf (in Abbildung 17 weggelassen). Dies ist auf den Elektrolytverbrauch und eine ausgesprochen undichte Zelle zurückzuführen. Abgesehen von den drei Ausreissern zeigte Elektrode 15.1 ein etwas regelmäßigeres Entladeverhalten als Elektrode 11.4 im Bereich von 90 % Entladekapazität. Bezüglich der Ladekapazitäten war Elektrode 15.1 bis zum Abschalten stabil.

Da nach etwa der Hälfte der Zyklen von Elektrode 15.1 eine Verbesserung bezüglich der Lade- und Entladekapazitäten durch den mittleren PTFE-Gehalt beobachtet werden konnte, wurde der PTFE-Gehalt noch einmal auf 7,4 wt.% (Tabelle 13) gesenkt. Stellvertretend werden die Daten der Elektrode 18.2 herangezogen, welche sich bezüglich Herstellungsverfahren, Vliesschicht und Elektrolyt nicht von den Elektroden 11.4 und 15.1 unterschied. Da die Zyklisierung am Messstand bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht beendet war und ein Abschalten nicht zweckmäßig gewesen wäre, wurden in Tabelle 14 die letztmöglichen Daten angegeben. Bis zu diesem Zeitpunkt konnte Folgendes beobachtet werden: Elektrode 18.2 lag bezüglich der Ladekapazitäten bis zu diesem Zeitpunkt immer bei 100 % (Abbildung 16). Der Verlauf der Entladekapazitäten war mit rund 85 % niedriger als bei den Elektroden 11.4 und 15.1, jedoch war dieser sehr regelmäßig und verlief während der ersten ~60 Zyklen nahezu linear (Abbildung 17). Auch danach wies diese Elektrode vergleichsweise geringe Schwankungen auf.

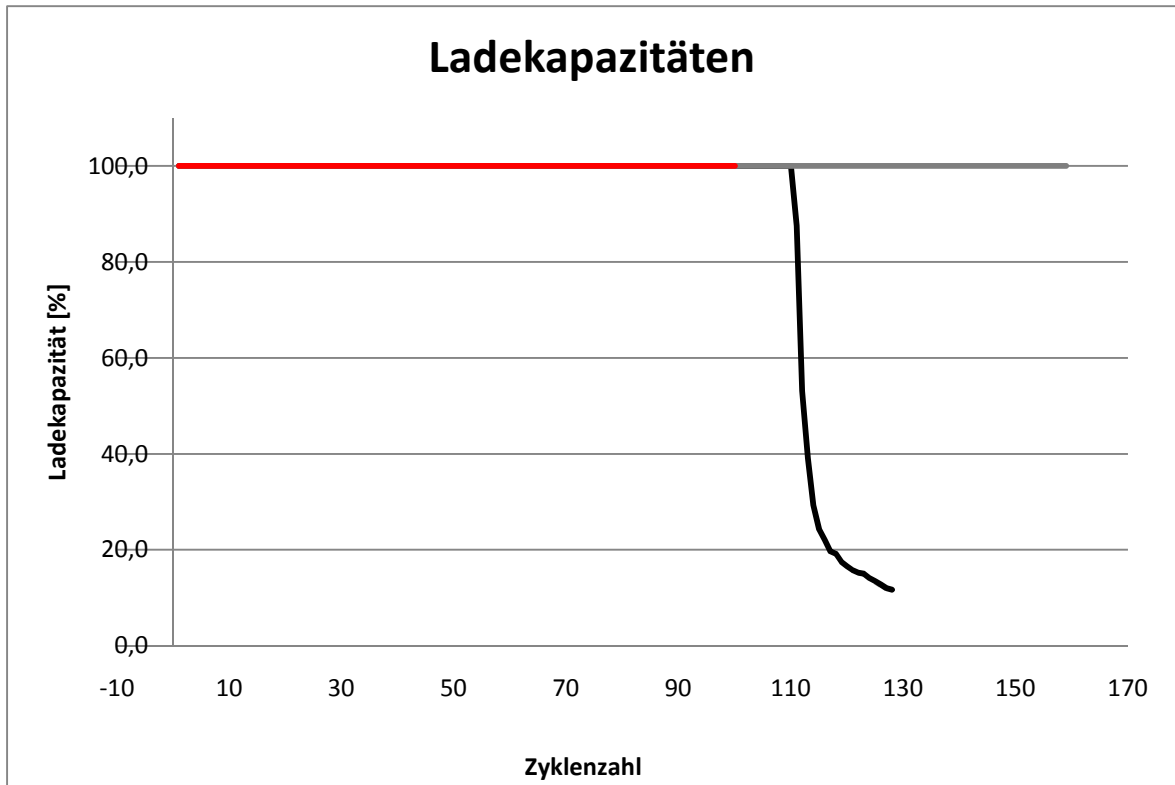


Abbildung 16: Verlauf der Ladekapazitäten für Elektrode 11.4 (schwarze Linie), Elektrode 15.1 (graue Linie) und Elektrode 18.2 (rote Linie).

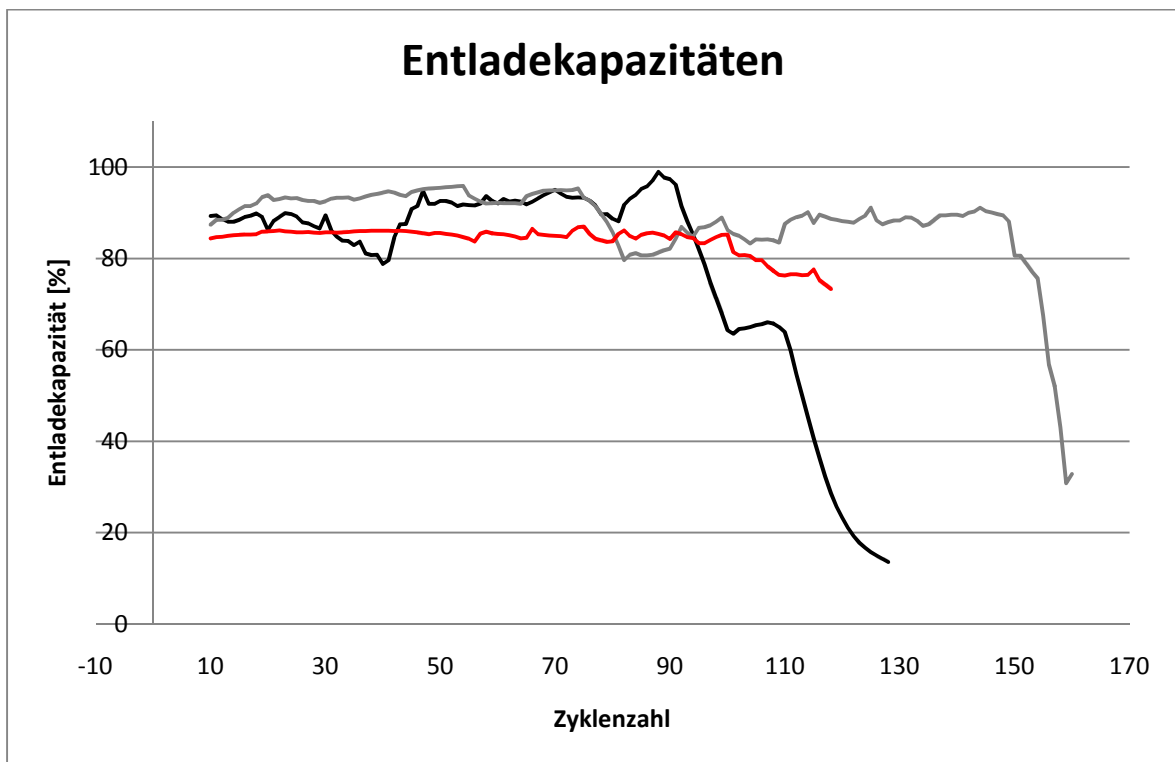


Abbildung 17: Verlauf der Entladekapazitäten für Elektrode 11.4 (schwarze Linie), Elektrode 15.1 (graue Linie) und Elektrode 18.2 (rote Linie).

14. Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT)

Hier wurde der Einfluss der Kohlenstoff-Nanofasern HTF150FF HHT auf das Zyklenverhalten der Zinkoxid-Elektroden (Tabelle 15) untersucht.

Diese Testreihe wurde mehrmals wiederholt. Sie wurde mit Elektroden des ursprünglichen und des veränderten Herstellungsverfahrens ohne Vliessschicht und mit hohem PTFE-Gehalt (Test A und B) durchgeführt. Der Test C bezog sich auf Elektroden mit mittlerem PTFE-Gehalt und der Test D stellte eine Wiederholung von Test C mit hohem Zyklisierungsstrom (100 mA) dar.

Da Zink in seiner oxidierten Form als Zinkoxid nicht leitend ist, sollten die eingearbeiteten, besonders leitfähigen Kohlenstoff-Nanofasern für eine verbesserte Leitfähigkeit sorgen. Dieser Effekt sollte vor allem bei hohem Strom erkennbar sein.

Für Test C und D wurde eine kontinuierliche Zyklisierung gewählt.

Tabelle 15: Zusammensetzungen der Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]	CNF [wt.%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	---	"Standard" ohne CNF
2	72,6	1,9	23,9	1,6	"Standard" mit CNF
3	84,0	2,1	13,8	---	mittlerer PTFE-Gehalt ohne CNF
4	82,5	2,0	13,6	1,9	mittlerer PTFE-Gehalt mit CNF

14.1. Test A

Dieser Vergleich zwischen Elektroden mit und ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde nach dem ursprünglichen Herstellungsverfahren durchgeführt. Wie in Kapitel 7 – „Herstellung der Zinkoxid-Elektroden“ schon erwähnt, konnten hier aufgrund der geringen und unregelmäßigen Zyklenzahlen mit 100 %iger Ladekapazität und den schwankenden Entladekapazitäten keine einschlägigen Beobachtungen bezüglich des Einflusses der CNFs gemacht werden.

14.2. Test B

Nachdem das Herstellungsverfahren verbessert und die Vliesschicht aus den Testzellen entfernt wurde, wurde Test A wiederholt.

Stellvertretend für die Testzellen mit Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde die Elektrode 11.4 und für die Testzellen mit Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern die Elektrode 13.3 herangezogen (Tabelle 16). Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren hergestellt, wurden ohne Vliesschicht in der Testzelle und mit demselben Elektrolyten getestet. Die Elektrode 11.4 hatte die Zusammensetzung 1 und die Elektrode 13.3 die Zusammensetzung 2 (Tabelle 15).

Tabelle 16: Vergleich der Elektroden mit und ohne CNFs.

	Elektrode 11.4	Elektrode 13.3
Zyklenzahl (Ladepkapazität 100%)	110	130
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	109	82

Bei Elektrode 13.3 war eine 100 %ige Ladepkapazität bis zum Abschalten der Testzelle gegeben (Abbildung 18), wohingegen Elektrode 11.4 nur bis Zyklus 110 eine 100 %ige Ladepkapazität aufweisen konnte. Die Elektrode 11.4 startete mit Entladekapazitäten von rund 90 % und die Elektrode 13.3 mit rund 80 % Entladekapazität (Abbildung 19). Während des gesamten Verlaufes der Entladekapazitäten der beiden Elektroden wurden wesentlich niedrigere Werte für Elektrode 13.3 beobachtet.

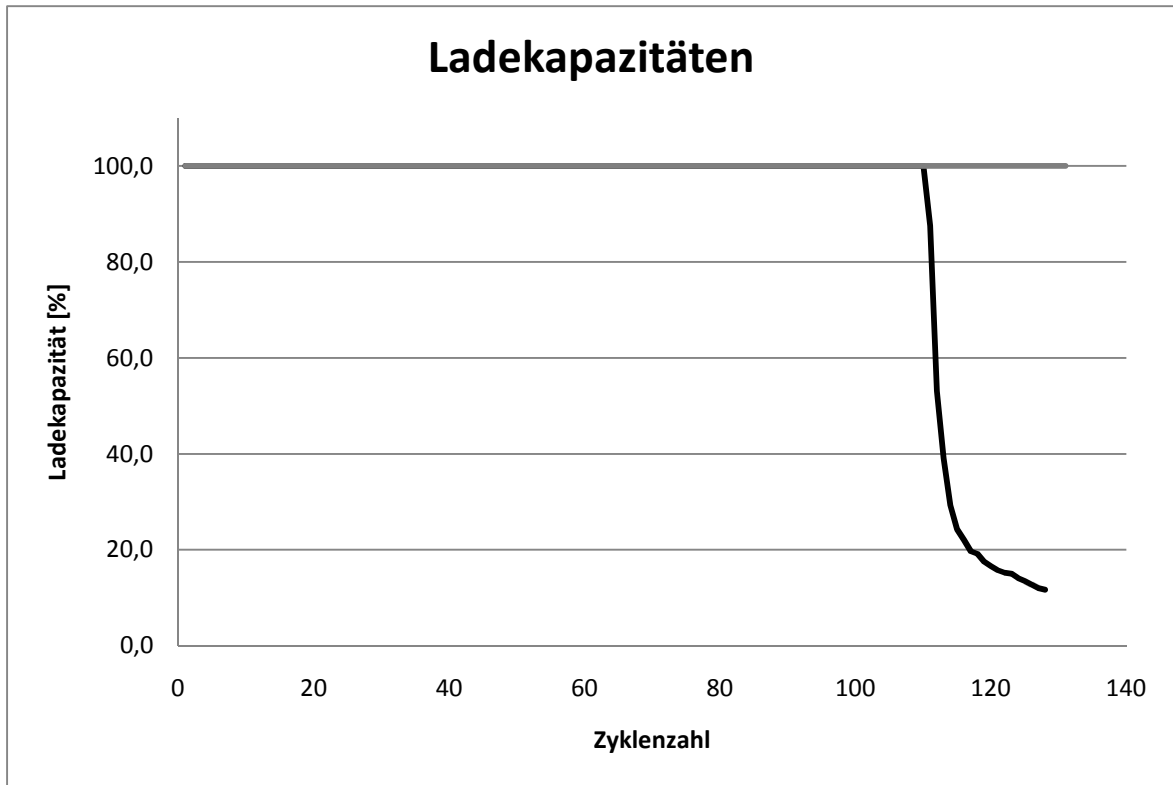


Abbildung 18: Verlauf der Ladekapazitäten für Elektrode 11.4 (schwarze Linie) und Elektrode 13.3 (graue Linie).

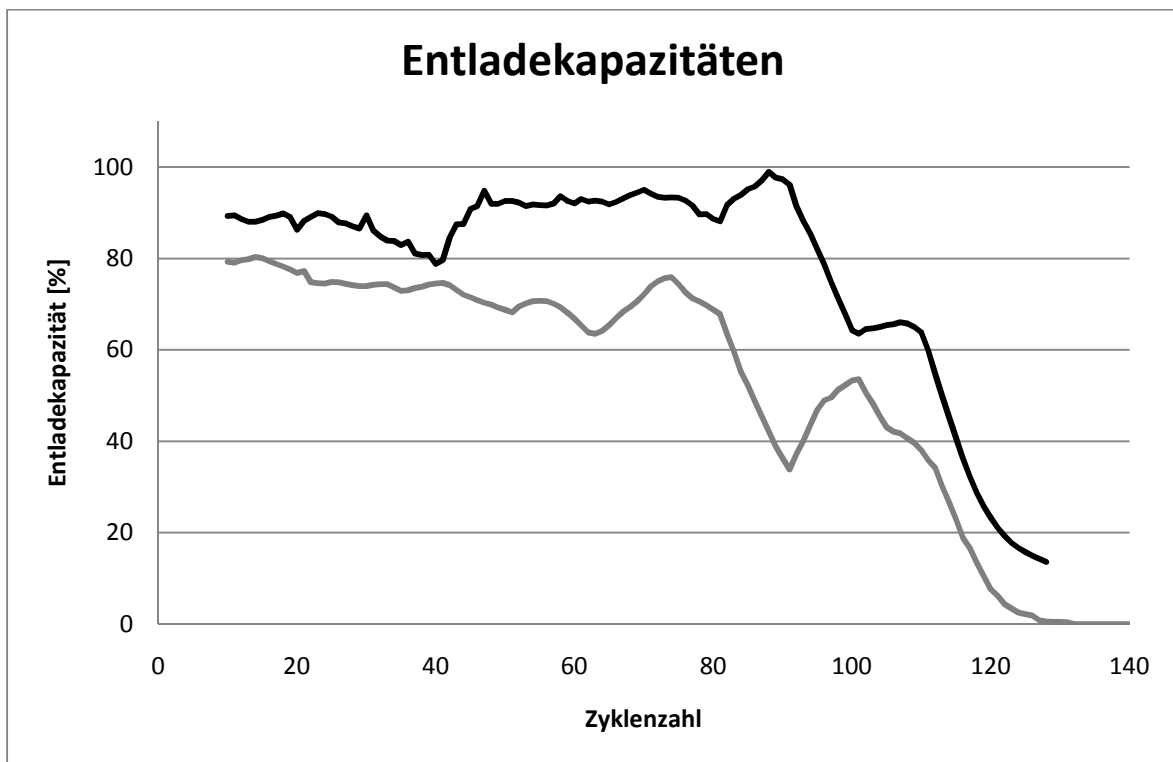


Abbildung 19: Verlauf der Entladekapazitäten für Elektrode 11.4 (schwarze Linie) und Elektrode 13.3 (graue Linie).

14.3. Test C

Nachdem der mittlere PTFE-Gehalt zu etwas erhöhten und regelmäßigeren Entladekapazitäten geführt hatte, wurde der Einfluss der Kohlenstoff-Nanofasern auf Elektroden mit 13,8 wt.% PTFE untersucht.

Stellvertretend für die Testzellen mit Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde die Elektrode 16.2 und für die Testzellen mit Elektroden mit 1,9 wt.% Kohlenstoff-Nanofasern die Elektrode 17.1 herangezogen (Tabelle 17). Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren mit mittlerem PTFE-Gehalt hergestellt, wurden ohne Vliesschicht in der Testzelle und mit demselben Elektrolyten getestet. Die Elektrode 16.2 hatte die Zusammensetzung 3 und die Elektrode 17.1 hatte die Zusammensetzung 4 (Tabelle 15). Beide Testzellen wurden kontinuierlich zyklisiert.

Tabelle 17: Vergleich der Elektroden mit und ohne CNFs.

	Elektrode 16.2	Elektrode 17.1
Zyklenzahl (Ladekapazität 100%)	76	>114*
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	85	>114*

**Zyklisierung wird noch fortgeführt.*

Die Elektrode 16.2 erreichte eine Zyklenzahl von 76 mit 100 %iger Ladekapazität (Abbildung 20). Während der ersten 50 Zyklen (Abbildung 21) lag sie nur knapp unter 100 % der Entladekapazität und fiel erst bei Zyklus 85 unter 40 % Entladekapazität.

Da die Zyklisierung der Elektrode 17.1 am Messstand bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht beendet war und ein Abschalten nicht zweckmäßig gewesen wäre, wurden in der Tabelle 17 die letztmöglichen Daten angegeben. Bis zu diesem Zeitpunkt konnte Folgendes beobachtet werden: Die Elektrode 17.1 wies noch immer eine 100 %ige Ladekapazität auf und lag bezüglich der Entladekapazitäten stets im Durchschnitt bei 85 % Entladekapazität. Obwohl die Elektrode 16.2 anfangs höhere Entladekapazitäten aufwies, so erreichte sie die Vergleichskriterien zum Abbruch des Zyklisierungstests wesentlich früher.

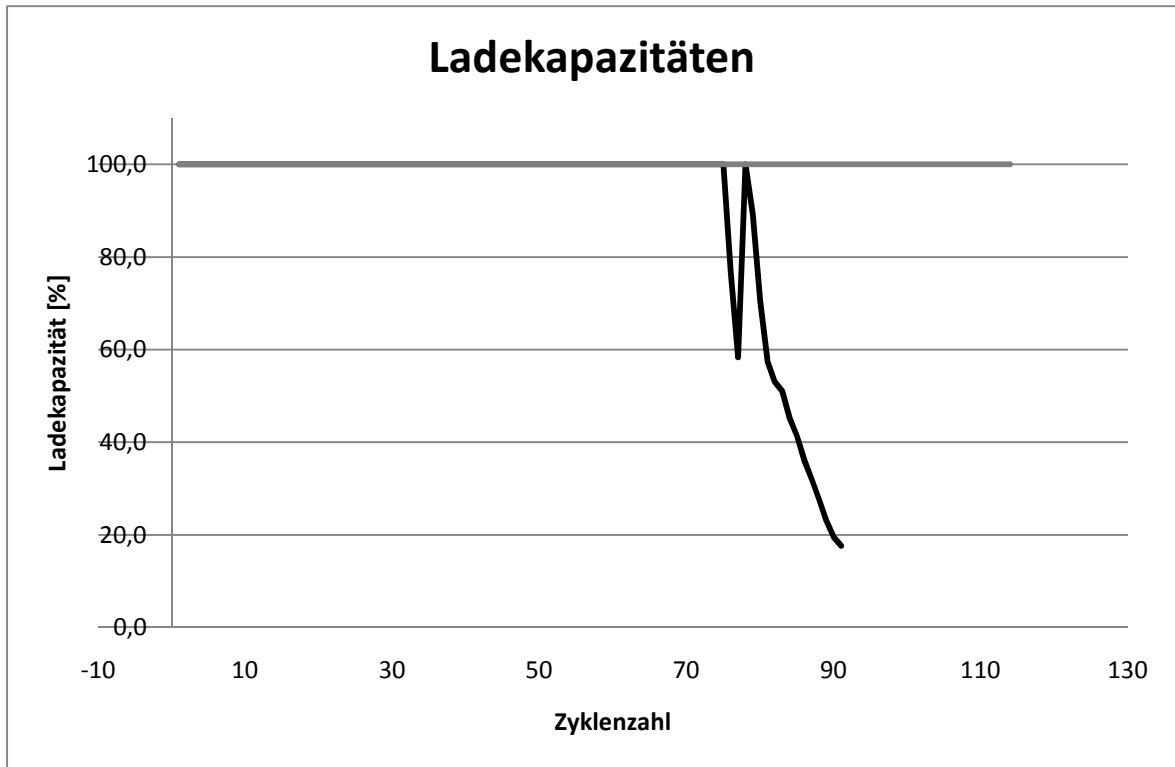


Abbildung 20: Verlauf der Ladekapazitäten für Elektrode 16.2 (schwarze Linie) und Elektrode 17.1 (graue Linie).

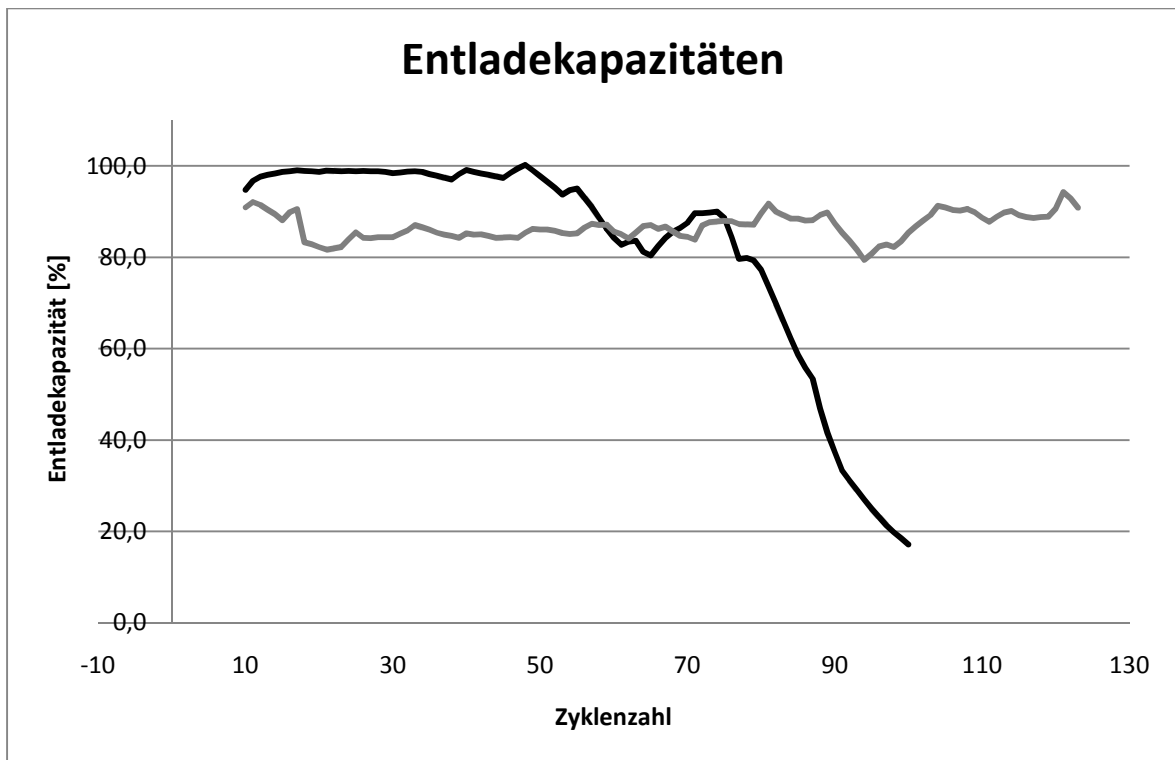


Abbildung 21: Verlauf der Entladekapazitäten für Elektrode 16.2 (schwarze Linie) und Elektrode 17.1 (graue Linie).

14.4. Test D

Der Test D ist eine Wiederholung von Test C mit dem Unterschied, dass die Zyklisierung mit höheren Strömen (100 mA statt 40 mA) durchgeführt wurde. Der Zweck dieses Tests war, den leitfähigkeitserhöhenden Effekt der Kohlenstoff-Nanofasern zu untersuchen.

Stellvertretend für die Testzellen mit Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde die Elektrode 19.2 und für die Testzellen mit Elektroden mit 1,9 wt.% Kohlenstoff-Nanofasern die Elektrode 20.2 herangezogen (Tabelle 18). Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren mit mittlerem PTFE-Gehalt hergestellt, wurden ohne Vliesschicht in der Testzelle und mit demselben Elektrolyten getestet. Die Elektrode 19.2 hatte die Zusammensetzung 3 und die Elektrode 20.2 hatte die Zusammensetzung 4 (Tabelle 15). Beide Testzellen wurden kontinuierlich gezykelt.

Tabelle 18: Vergleich der Elektroden mit und ohne CNFs.

	Elektrode 19.2	Elektrode 20.2
Zyklenzahl (Ladekapazität 100%)	75	74
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	73	72

Wie schon im Kapitel 9 „Zyklisierung der Zinkoxid-Elektroden“ erwähnt, wurden allgemein durch die kontinuierliche Zyklisierung geringere Zyklenzahlen erreicht als mit der vorhergehenden, nach je 10 Zyklen abgestoppten Zyklisierung.

Für die hier gewählten Zyklisierungsparameter konnte kein signifikanter Unterschied mehr zwischen den Elektroden mit und ohne Kohlenstoff-Nanofasern festgestellt werden. Beide Vergleichskriterien wurden bei etwa derselben Zyklenzahl erreicht. Die Verläufe der Lade- und Entladekapazität waren einander sehr ähnlich (Abbildung 22 und 23). Im Bereich der Entladekapazitäten lagen die Werte bis etwa Zyklus 50 um etwa 90 %. Vergleicht man dies mit den Daten aus Test C, wo während der ersten ~60 Zyklen Elektroden ohne CNFs knapp unter 100 % und Elektroden mit CNFs nur knapp über 80 % Entladekapazität lagen, so wird ersichtlich, dass nun unter diesen Testbedingungen die Entladekapazitäten der Elektroden mit CNFs erhöht und die der Elektroden ohne CNFs erniedrigt wurden. Wo also aufgrund des höheren Stromes ohne Kohlenstoff-Nanofasern eine Verschlechterung eingetreten ist, konnte durch Zugabe derer eine Verbesserung

festgestellt werden. Durch Verwendung von CNFs wird die Leitfähigkeit der Elektroden erhöht, was sich besonders bei entladenen Zellen und bei hohen Strömen auswirkt.

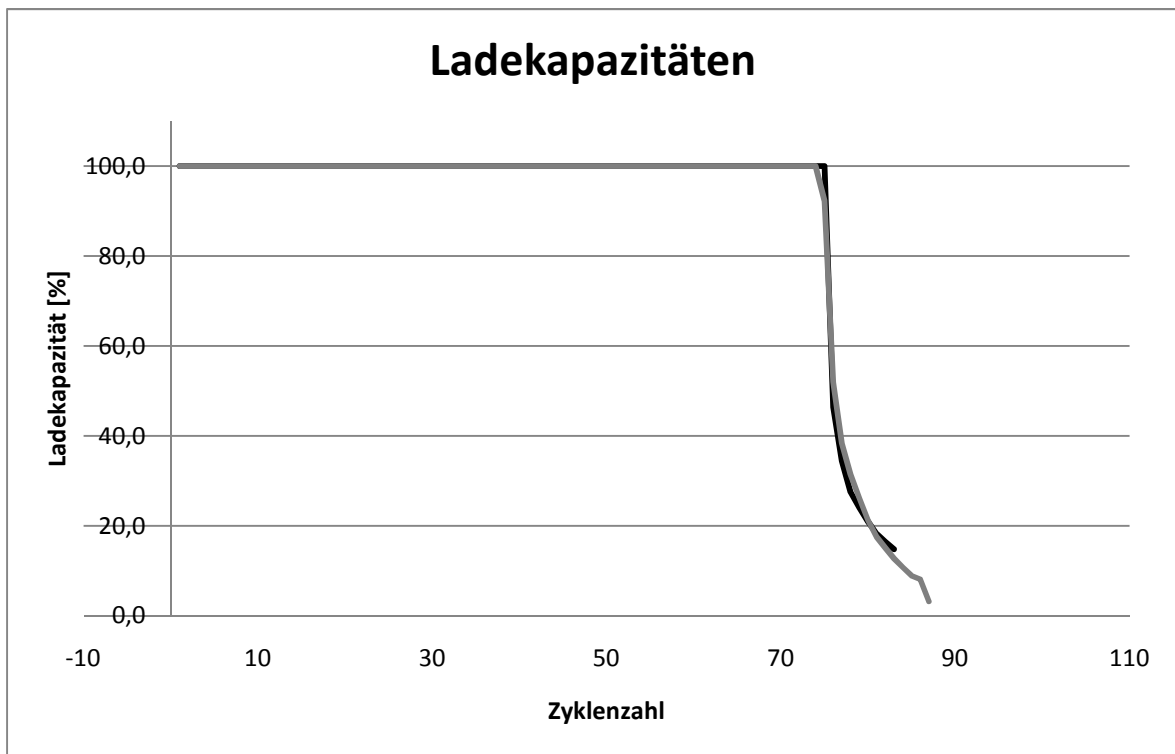


Abbildung 22: Verlauf der Ladekapazitäten für Elektrode 19.2 (schwarze Linie) und Elektrode 20.2 (graue Linie).

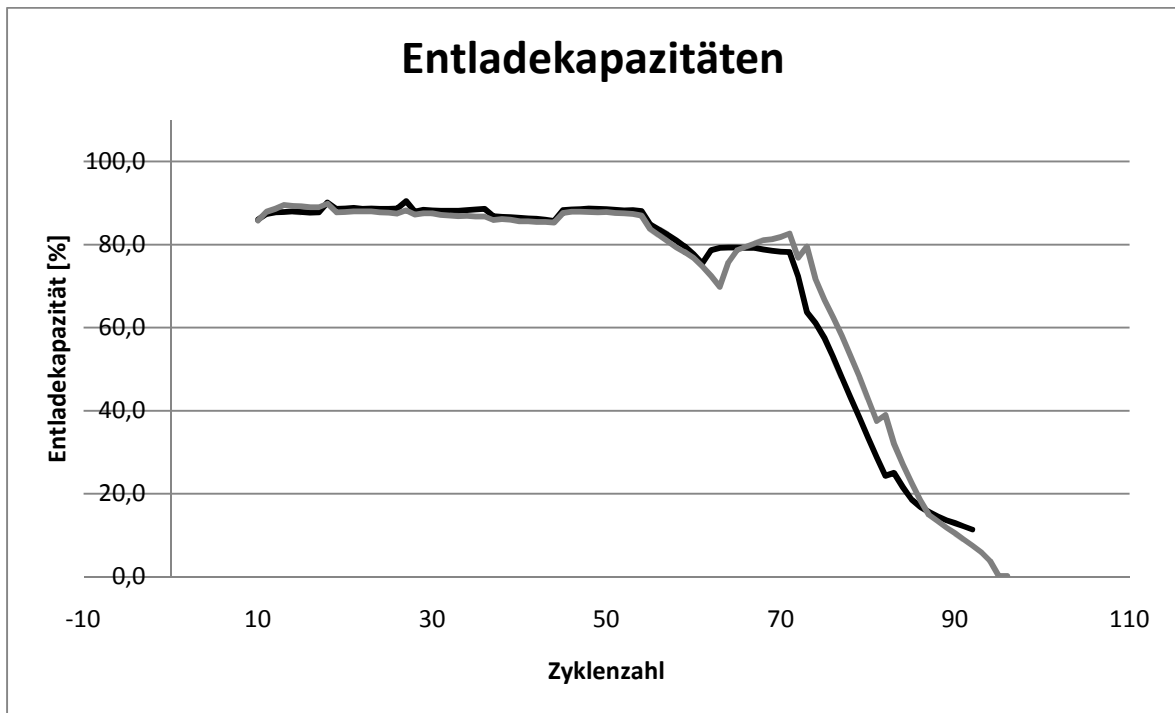


Abbildung 23: Verlauf der Entladekapazitäten für Elektrode 19.2 (schwarze Linie) und Elektrode 20.2 (graue Linie).

15. Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF LHT)

Durch diese Testreihe wurde untersucht, welche Auswirkungen die Fasern HTF150FF LHT in oxidierter Form im Vergleich zu den Fasern HTF150FF HHT hatten. Die beiden Fasertypen wurden auf dieselbe Weise in die Elektrodenmasse eingearbeitet und unter denselben Bedingungen am Teststand getestet.

Das Verarbeiten der Kohlenstoff-Fasern beider Typen stellte kein Problem dar. Im Gegenteil, die Presslinge waren durch die Fasern sogar einfacher zu verarbeiten, da deren Festigkeit etwas erhöht war.

Schon nach der Elektrodenherstellung waren optische Unterschiede zwischen den Elektroden mit verschiedenen Kohlenstoff-Nanofasern zu erkennen. Während die Fasern HTF150FF HHT fein im Teig verteilt waren, waren die Fasern HTF150FF LHT punktuell in kleineren Ansammlungen verteilt (Abbildung 24), wie auch schon bei den REM-Untersuchungen des Elektrodenteiges ersichtlich war (Abbildung 15).

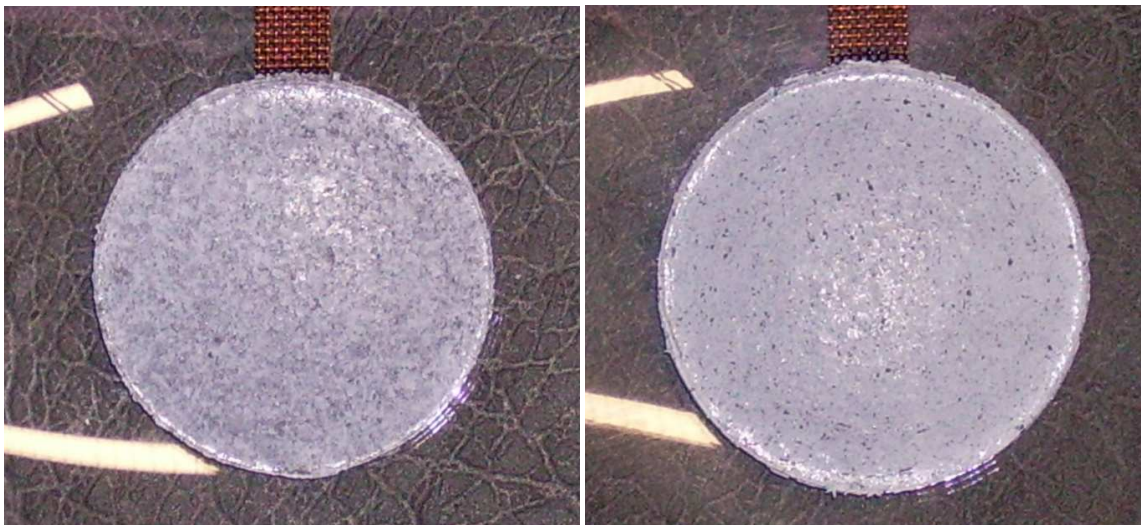


Abbildung 24: Optische Differenz zwischen Elektroden mit Fasern HTF150FF HHT (links) und HTF150FF LHT (rechts).

Stellvertretend für die Fasern HTF150FF LHT wurde hier die Zelle mit der Elektrode 14.1 und für die Fasern HTF150FF HHT die Zelle mit der Elektrode 13.3 herangezogen (Tabelle 20). Beide Elektroden wurden nach dem neuen Herstellungsverfahren hergestellt, hatten dieselbe Zusammensetzung 2 (Tabelle 19), wurden ohne Vliesschicht in der Zelle und mit demselben Elektrolyten getestet.

Tabelle 19: Zusammensetzung der Elektroden.

Zusammensetzung	ZnO [wt.%]	PbO [wt.%]	PTFE [wt.%]	CNF [wt.%]	Beschreibung
2	72,6	1,9	23,9	1,6	„Standard“ mit CNF

Bei den Fasern HTF150FF HHT war eine 100 %ige Ladekapazität bis zum Abschalten der Testzelle gegeben (Abbildung 25), wohingegen die Fasern HTF150FF LHT nur bis Zyklus 93 eine 100 %ige Ladekapazität aufweisen konnten. Der Verlauf der Entladekapazitäten startete für beide Kohlenstoff-Faser-Varianten bei ca. 75 %, verlief danach für beide ähnlich und erreichte auch in etwa nach derselben Zyklenzahl das Vergleichskriterium für den Abbruch (Abbildung 26).

Tabelle 20: Vergleich zweier Kohlenstoff-Nanofaser-Typen.

	Elektrode 13.3	Elektrode 14.1
Zyklenzahl (Ladekapazität 100%)	130	93
Zyklenzahl (Entladekapazität <40 %)	82	94

Bei der postmortalen Untersuchung der Elektroden zeigte sich, dass der shape change der Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern meist ein dicker Wulst im unteren Bereich der Elektrode war. Waren CNFs in die Elektroden eingearbeitet, so wurde ein ebenmäßiger shape change über die gesamte Oberfläche beobachtet. Die Art der beiden Faser-Varianten machte hierbei keinen Unterschied. Für beide war der shape change etwas regelmäßiger über die Oberfläche der Elektroden verteilt im Vergleich zu Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern.



Abbildung 25: Verlauf der Ladekapazitäten für Elektrode 14.1 (schwarze Linie) und Elektrode 13.3 (graue Linie).

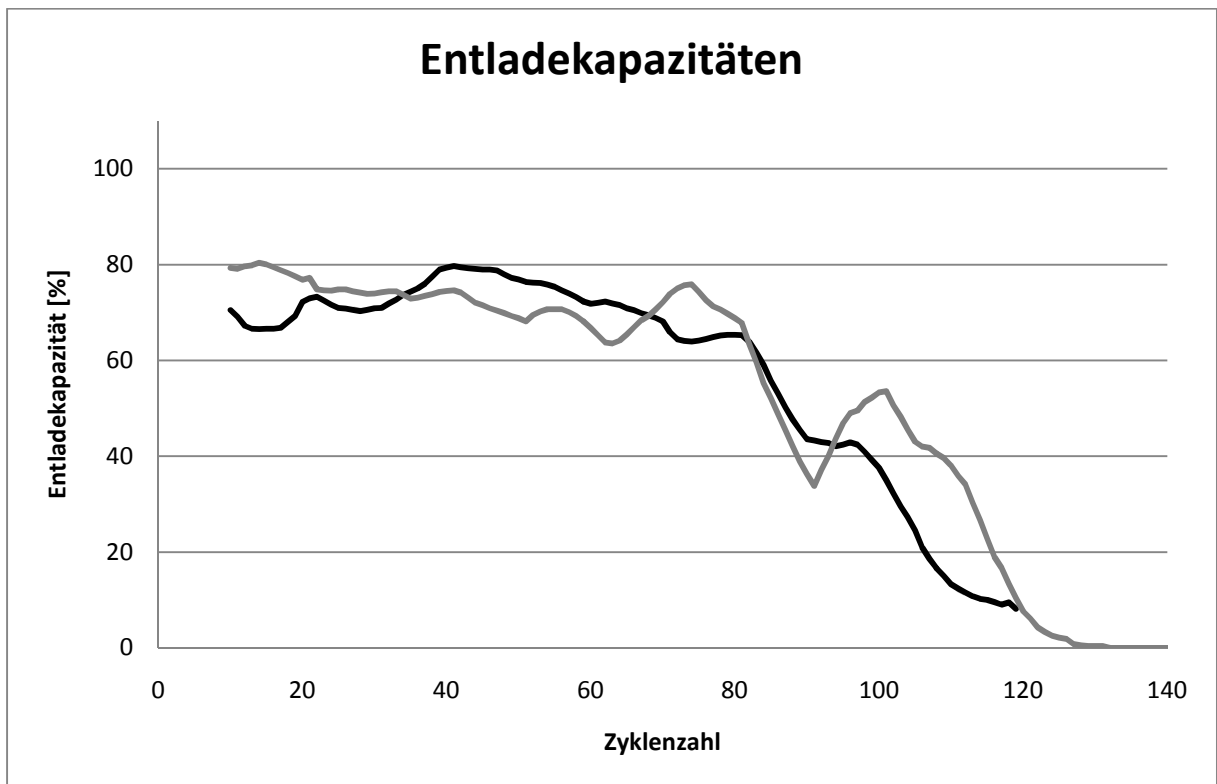


Abbildung 26: Verlauf der Entladekapazitäten für Elektrode 14.1 (schwarze Linie) und Elektrode 13.3 (graue Linie).

16. Cyclovoltammetrie

Um Aufschlüsse über die Elektrodenreaktionen zu erlangen, wurden Zinkoxid-Elektroden ohne den Zusatz von Bleioxid und mit kleinerem Durchmesser (10 mm) für die Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie (CV) produziert. Zum Vergleich wurden auch Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT) – ebenfalls ohne Bleioxid – hergestellt. Das Pressen wurde mit einem Pillenpresswerkzeug, welches speziell für diesen Zweck entworfen und hergestellt wurde, durchgeführt (Abbildung 27).



Abbildung 27: Teile des Presswerkzeugs für die CV-Elektroden (links) und Hydraulikpresse (rechts).

Für die Herstellung von vier CV-Elektroden wurden 0,84 g Zinkoxid und 0,27 g PTFE verarbeitet (Tabelle 21). Für vier weitere CV-Elektroden wurden zu diesen Mengen 0,018 g Kohlenstoff-Nanofasern beigemischt, wodurch sich ein geringer Unterschied in der prozentuellen Zusammensetzung ergab.

Tabelle 21: Zusammensetzung der CV-Elektroden.

Elektrode	ZnO [wt.%]	PTFE [wt.%]	CNF [wt.%]
CV 9- 16	75,7	24,3	---
CV 17- 20	75,8	24,2	---
CV 21- 24	74,4	23,9	1,7
CV 25- 32	75,7	24,3	---

Beim Herstellungsverfahren der CV-Elektroden (Tabelle 22) war während des Verknetens zu einem Teig keine Zugabe von deionisiertem Wasser notwendig. Es entfiel auch die Zwischentrocknung, da der Teig sonst zu trocken für das Pressen war. Die Drücke für die einzelnen Pressschritte wurden auf 0,5 t gesenkt.

Tabelle 22: Herstellungsverfahren der CV-Elektroden.

1	ZnO und 150 ml deionisiertes Wasser	Dispergator (8000 rpm, 3 min)
2	Zugabe 0,894 ml PTFE-Suspension	Dispergator (8000 rpm, 5 min)
3	Zugabe 2,234 ml Aceton p.A.	Dispergator (8000 rpm, 10 min)
4	Eindampfen bis zur Trockenheit	Trockenschrank (110 °C)
5	Verkneten zu Teigmasse (ohne deionisiertes Wasser)	Manuell (mit Spatel)
6	Pressen: Teigmasse zu Pressling	Hydraulikpresse (2 x 0,5 t für je 1 min)
7	Pressen: Pressling auf Stromableiter	Hydraulikpresse (0,5 t für 1 min)
8	Trocknen	Trockenschrank (110 °C)

Die fertigen Elektroden hatten eine Oberfläche von $0,78 \text{ cm}^2$. Da die erhaltenen Ströme jedoch zu einer Überbelastung des Potentiostaten führten, wurde die Fläche durch Abkleben mit Galvanikband auf rund $0,20 \text{ cm}^2$ verringert (Abbildung 28).

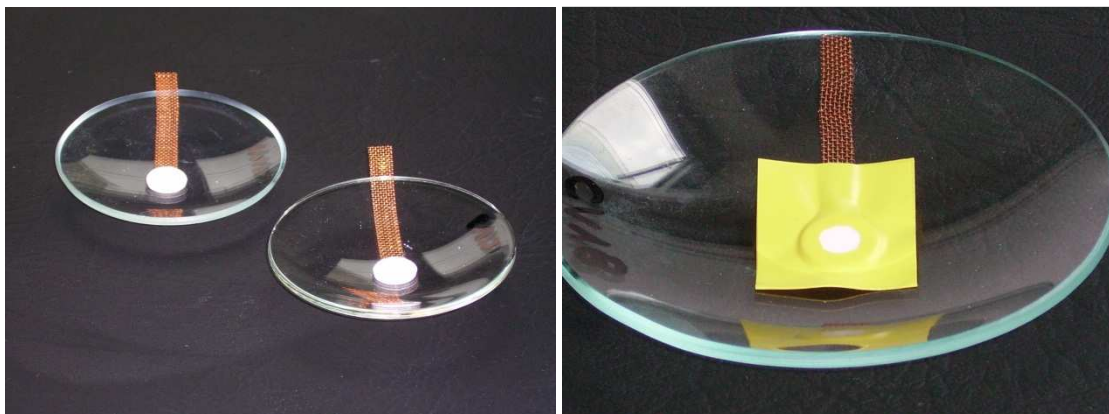


Abbildung 28: CV-Elektroden vor und nach Abklebung.

Die Zinkoxid-Elektroden wurden nach dem Abkleben als Arbeitselektroden in die Messzelle (Abbildung 29) eingebaut, welche mit einer Inertgas-Zuleitung, einem

Übergucker, einer Referenzelektrode (Hg/HgO/KOH (1M) in KOH ges.) in einem Zwischengefäß mit einer Haber-Luggin-Kapillare und einer Gegenelektrode (Platin-Gitter) versehen war. Als Elektrolyt wurde 3,2 M Kalilauge (35 ml) verwendet. Vor jeder Messung wurde die Messzelle ca. 10 Minuten mit Inertgas (Stickstoff) gespült und danach eine Stickstoff-Atmosphäre über dem Elektrolyten erhalten.



Abbildung 29: Messzelle für die Cyclovoltammetrie.

(Links: Vollansicht; Rechts: vergrößerte Elektrodenanordnung)

Aufgrund von Literaturangaben - [13] und [25] – wurde zunächst (Kapitel 16.1. bis 16.3.) ein Potentialbereich von -1,8 V bis -0,5 V bzw. -1,7 V bis -0,4 V untersucht. Da in diesem Bereich für die hier hergestellten Elektroden kein kathodischer Peak beobachtet werden konnte, wurde der Potentialbereich später erweitert. Näheres hierzu wird im Kapitel 16.4. – „Kathodische Stromspitze“ beschrieben.

16.1. Scan direction

Um abzuklären, ob die Richtung der scan rate einen Effekt auf das erhaltene Cyclovoltammogramm hat, wurden zwei Messungen, die sich nur durch ihre scan direction unterschieden, durchgeführt. Für die positive scan direction wurde die Elektrode

CV 16 mit einem Ruhepotential vor der Messung von $-0,17\text{ V}$ und für die negative scan direction die Elektrode CV 13 mit einem Ruhepotential vor der Messung von $-0,18\text{ V}$ verwendet. Beide Cyclovoltammogramme wurden mit einer scan rate von 10 mV/s aufgenommen. Es wurde ein Potentialbereich von $-0,4\text{ V}$ bis $-1,7\text{ V}$ untersucht. Abbildung 30 zeigt den jeweils 5. scan der beiden Elektroden.

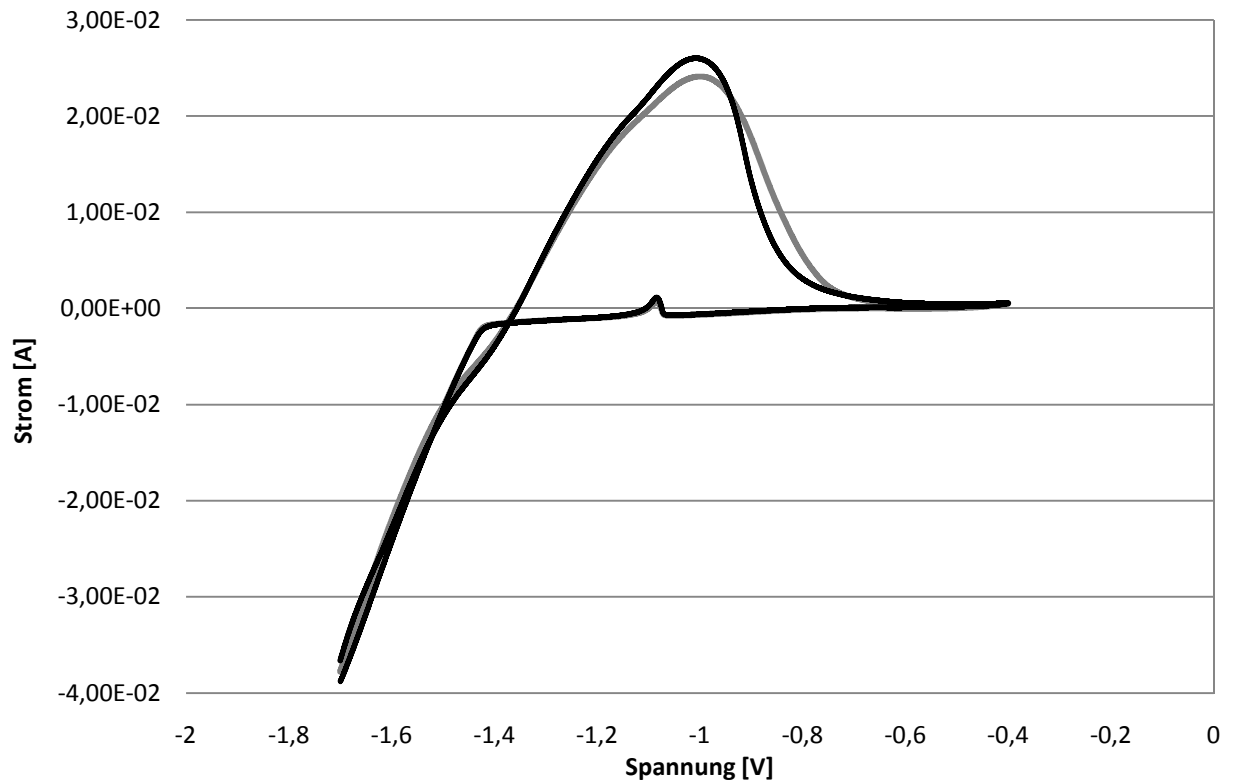


Abbildung 30: Vergleich positive (schwarze Linie) bzw. negative (graue Linie) scan direction.

Die anodische Stromspitze lag bei der positiven scan direction bei $-1,007\text{ V}$. Dieser Wert liegt etwas unter den Angaben der Literatur, welche einen Bereich von $-1,056\text{ V}$ bis $-1,182\text{ V}$ angibt [13]. Auch die zweite, allerdings sehr kleine, anodische Stromspitze während des Potentialrücklaufs, welche in der Literatur [13] beschrieben wurde, wurde bei etwa $-1,1\text{ V}$ beobachtet.

Eine kathodische Stromspitze wurde in diesem CV nicht beobachtet. Diese wird in Kapitel 16.4. beschrieben.

Ansonsten konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen der positiven und der negativen scan direction beobachtet werden.

16.2. Scan rate

Hier wurde untersucht, ob und welchen Effekt die scan rate auf Elektroden mit und ohne Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT) hat.

Ohne Kohlenstoff-Nanofasern

Stellvertretend für die Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurden die Elektrode CV 12 (Ruhepotential: -0,14 V) mit 10 mV/s, die Elektrode CV 25 (Ruhepotential: -0,15 V) mit 50 mV/s und die Elektrode CV 27 (Ruhepotential -0,13 V) gezykelt. Abbildung 31 zeigt jeweils den 20. scan der beiden Elektroden. Es wurde für alle drei Elektroden ein Potentialbereich von -1,8 V bis -0,5 V in positiver scan direction untersucht.

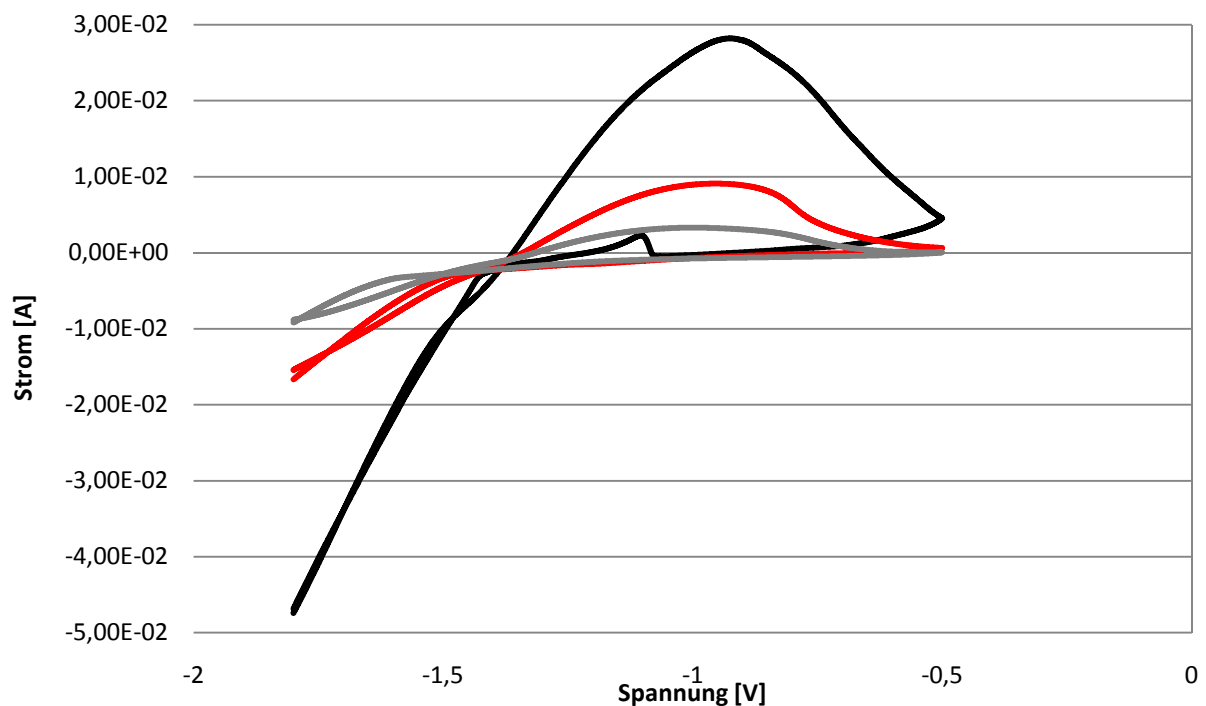


Abbildung 31: Vergleich dreier scan rates: 10 mV/s (schwarze Linie), 50 mV/s (rote Linie) und 100 mV/s (graue Linie).

Die anodische Stromspitze lag für 10 mV/s bei -0,924 V, für 50 mV/s bei -0,955 V und für 100 mV/s bei -1,000 V. Die anodischen Ströme lagen für 10 mV/s bei etwa 28 mA, für 50 mV/s bei ca. 9 mA und für 100 mV/s bei rund 3 mA.

Es war also zu beobachten, dass das Potential der Stromspitze umso negativer liegt, je höher die scan rate gewählt wird und die Stromspitze mit steigender scan rate sinkt.

Durch den Effekt der niedrigeren Ströme wurde bei höheren scan rates auch die zweite, anodische Stromspitze während dem Potentialrücklauf nicht mehr beobachtet.

Mit Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT)

Um den Effekt der scan rate auf die Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern abzuklären, wurden die Elektrode CV 22 (Ruhepotential -0,13 V) mit 10 mV/s und die Elektrode CV 21 (Ruhepotential -0,12 V) mit 100 mV/s – beide in positiver scan direction – gezykelt. Abbildung 32 zeigt jeweils den 10. scan der beiden Elektroden. Es wurde ein Potentialbereich von -0,5 V bis -1,8 V untersucht.

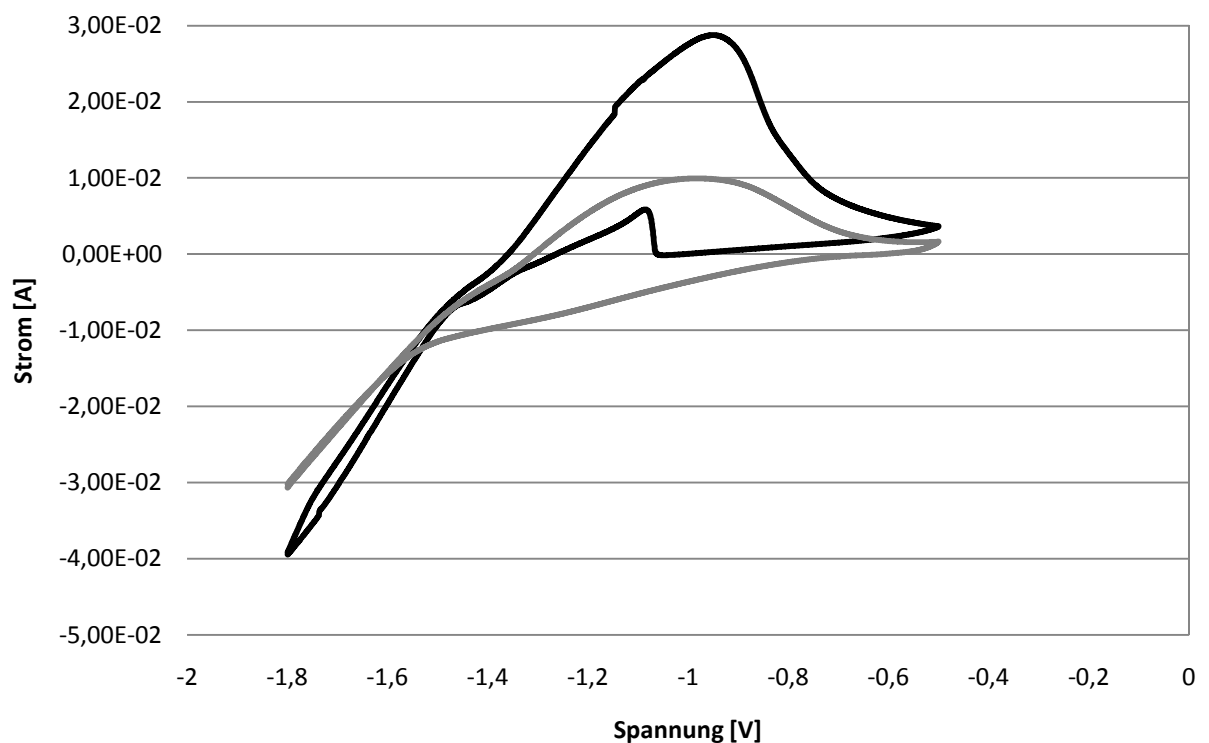


Abbildung 32: Vergleich zweier scan rates: 10 mV/s (schwarze Linie) und 100 mV/s (graue Linie).

Die anodische Stromspitze lag für 10 mV/s bei -0,949 V und für 100 mV/s bei -0,983 V. Die anodischen Ströme lagen für 10 mV/s bei ca. 29 mA und für 100 mV/s bei etwa 10 mA.

Auch für die Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern ließ sich also der Zusammenhang finden, dass das Potential der anodischen Stromspitze umso negativer liegt, je höher die scan rate ist und dass die Stromspitze mit steigender scan rate sinkt.

Allerdings lagen die Potentiale für die Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern etwas negativer als für jene Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern. Die Ströme waren für Elektroden ohne Fasern geringfügig niedriger (Tabelle 23).

Tabelle 23: Vergleich der anodischen Stromspitzen und Potentiale für Elektroden mit und ohne CNFs.

	scan rate [mV/s]	Elektrode	Potential [V]	Strom [mA]
Elektroden ohne CNFs	10	CV 12	-0,924	28
	50	CV 25	-0,955	9
	100	CV 27	-1,000	3
Elektroden mit CNFs	10	CV 22	-0,949	29
	100	CV 21	-0,983	10

Die Auftragung der Ströme der anodischen Stromspitzen für die Elektroden ohne CNFs gegen die Wurzel der scan rate (laut Randles-Sevcik-Gleichung) zeigte einen Verlauf, der etwas vom Linearen abweicht (Abbildung 33) und mit zunehmender scan rate abnimmt. Daher wird hier kein reversibles System angenommen. Zusätzlich sollte die Stromspitzen mit steigender scan rate ansteigen. Hier hingegen sinken sie mit steigender scan rate.

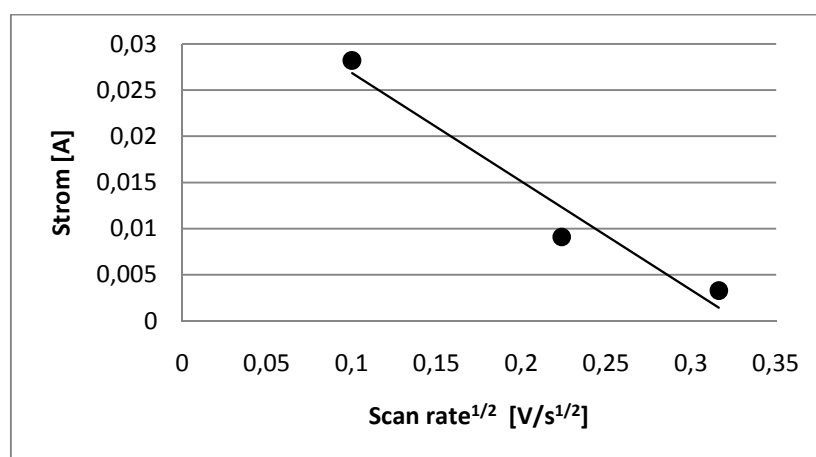


Abbildung 33: Darstellung nach dem Randles-Sevcik-Zusammenhang (X-Achse: scan rate^{1/2}, Y-Achse: Strom der anodischen Stromspitzen).

Außerdem wurde auch in diesen CVs kein kathodischer Peak beobachtet (Abbildung 30 und 31).

16.3. Verhalten während der ersten Zyklen

Hier soll das Verhalten von Elektroden mit und ohne Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT) während der ersten Zyklen gezeigt und diskutiert werden.

Ohne Kohlenstoff-Nanofasern

Stellvertretend für die Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde die Elektrode CV 16 (Ruhepotential -0,17 V) mit 10 mV/s in positiver scan direction gezykelt. Abbildung 34 zeigt die ersten fünf Zyklen. Es wurde ein Potentialbereich von -0,4 V bis -1,7 V untersucht.

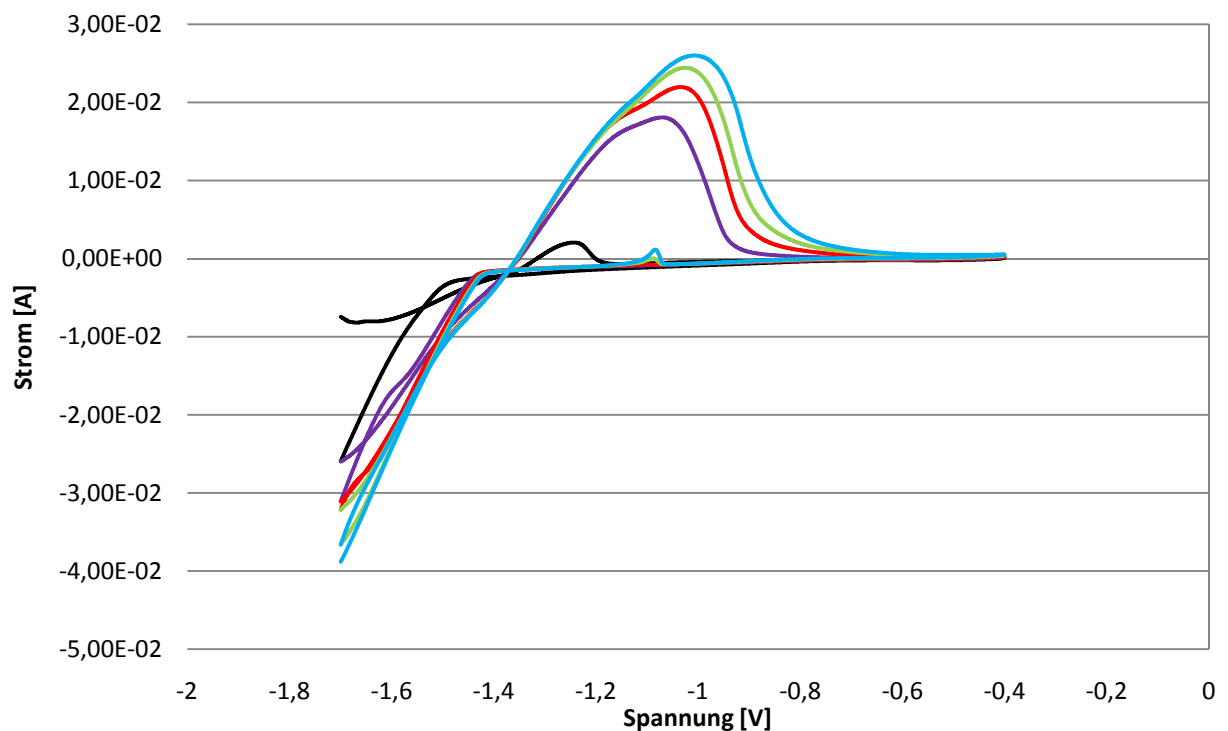


Abbildung 34: Elektrode CV 16 während der ersten fünf Zyklen (1= schwarze Linie, 2= violette Linie, 3= rote Linie, 4= grüne Linie und 5= blaue Linie).

Während der ersten Zyklen steigerte sich der Strom für den anodischen Peak auf ca. 26 mA. Das Potential der Stromspitze wurde durch die Vergrößerung des Peaks während der ersten 5 Zyklen von ca. -1,24 V auf etwa -1,02 V verschoben. Danach wurde nur noch eine

geringe Verschiebung in positiver Richtung beobachtet. Der Strom stieg nach dem 5. Zyklus nur noch um 1 bis 2 mA.

Mit Kohlenstoff-Nanofasern (HTF150FF HHT)

Stellvertretend für die Elektroden mit Kohlenstoff-Nanofasern wurde die Elektrode CV 22 (Ruhepotential -0,13 V) mit 10 mV/s in positiver scan direction gezykelt. Abbildung 35 zeigt die ersten fünf Zyklen. Es wurde ein Potentialbereich von -0,5 V bis -1,8 V untersucht.

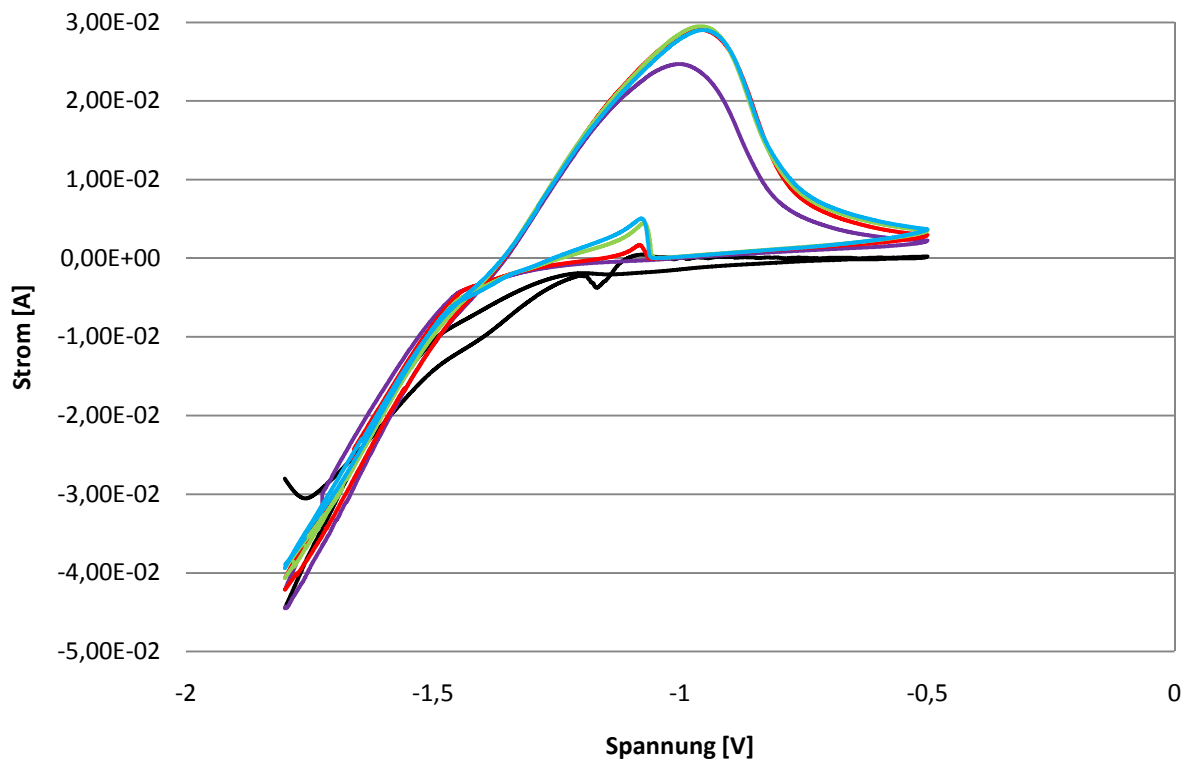


Abbildung 35: Elektrode CV 22 während der ersten 5 Zyklen (1= schwarze Linie, 2= violette Linie, 3= rote Linie, 4= grüne Linie und 5= blaue Linie).

Im Vergleich zu den Elektroden ohne Kohlenstoff-Nanofasern wurde hier nach dem 4. Zyklus keine gravierende Änderung im Strom oder Potential des anodischen Peaks, der sich mit etwa 29 mA bei ca. -0,95 V einpendelte, mehr beobachtet.

Diese schnelle Einstellung von Peakhöhe und –potential weist darauf hin, dass durch die Kohlenstoff-Nanofasern die Leitfähigkeit in der Elektrode erhöht wird und die Elektrode dadurch schneller reagiert.

16.4. Kathodische Stromspitze

Für den untersuchten Potentialbereich in den vorangegangenen Kapiteln konnte keine kathodische Stromspitze beobachtet werden. Da die Elektrodenfläche und der Aktivmaterialanteil hier anders gewählt waren als in der herangezogenen Literatur [13], bestand Grund zur Annahme, dass die anodische und die kathodische Stromspitze weiter voneinander entfernt sein könnten. Daher wurde der Potentialbereich auf -0,1 V bis -2,5 V ausgeweitet. Abbildung 36 zeigt nur einen Bereich von -0,1 V bis -2,0 V, da bei einem negativeren Potential durch die starke Wasserstoffbildung ein starkes Rauschen auftrat.

Hierfür wurde die Elektrode CV 28 (Ruhepotential: -0,14 V) mit 1 mV/s, also sehr langsam, in positiver scan direction im angegebenen Bereich gezykelt. Die Abbildung 36 zeigt den 1. Zyklus. Dieses Cyclovoltammogramm zeigt die kathodische Stromspitze am ausgeprägtesten.

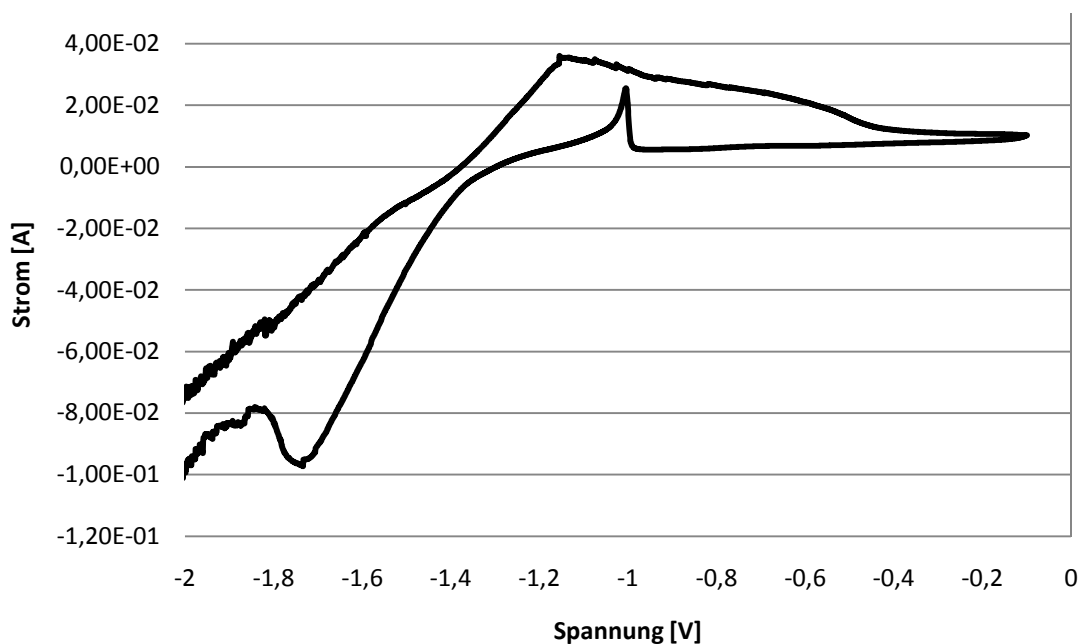


Abbildung 36: 1. Zyklus der Elektrode CV 28 nach Erweiterung des Potentialbereichs.

Für diesen ersten Zyklus wurde folgendes beobachtet: Die anodische Stromspitze lag mit etwa 35 mA bei -1,17 V. Auch die zweite, anodische Stromspitze wurde mit ca. 22 mA bei -1,00 V beobachtet. Der Strom stieg für beide Stromspitzen während der nächsten Zyklen stark an.

Es wurde erstmals eine kathodische Stromspitze im 1. Zyklus bei etwa -1,71 V beobachtet. Diese war nicht sehr ausgeprägt und konnte mit zunehmender Zyklenzahl in Relation zur anodischen Stromspitze, deren Strom stark zunahm, nicht mehr beobachtet werden. Bereits nach dem 2. Zyklus war sie im CV nicht mehr zu erkennen.

17. Zusammenfassung der Ergebnisse

Allgemeines

Durch die Modifizierung des ursprünglichen Herstellungsverfahrens wurden die Zyklenzahlen bezüglich Lade- und Entladekapazität der Elektroden wesentlich erhöht und infolgedessen konnten Unterschiede durch Additive untersucht werden.

Das Entfernen der Vliesschicht aus dem gängigen Aufbau der Testzelle verringerte den inneren Widerstand der Zelle und führte zu höheren Zyklenzahlen.

Von den unterschiedlichen Formierungsarten erzielte jene mit 2 Zyklen zu je 200 mAh Lade-/ Entladekapazität (C/6) in weiterer Folge die höchsten Zyklenzahlen.

Die kontinuierliche Zyklisierung hatte im Vergleich zu einer nach jeweils 10 Zyklen abgestoppten Zyklisierung allgemein geringere Zyklenzahlen zur Folge.

Die zweite Elektrolytvariante (KOH/KF/ZnO) bewirkte geringere Zyklenzahlen bezüglich Lade- und Entladekapazität.

PTFE-Gehalt

Je geringer der PTFE-Gehalt der Elektroden war, desto geringer war deren Hydrophobizität und umso begünstigter die Benetzung mit dem Elektrolyten.

Durch die unterschiedlichen PTFE-Gehalte der Elektroden (7,4 bis 24,3 wt.%) zeigten sich wesentliche Unterschiede in der Verarbeitbarkeit der Elektroden-Presslinge. Je niedriger der Gehalt, desto schwieriger waren diese zu verarbeiten.

Der mittlere PTFE-Gehalt bewirkte wesentlich höhere Zyklenzahlen bezüglich einer 100 %igen Ladekapazität im Vergleich zu dem hohen PTFE-Gehalt. Auch die Entladekapazitäten lagen etwas höher als für den hohen Gehalt. Zudem wiesen sie weniger starke Schwankungen auf. Für den niedrigen PTFE-Gehalt kann derzeit, da die Zelle noch immer getestet wird, folgendes beobachtet werden: Die Entladekapazitäten liegen unter denen des hohen und des mittleren Gehalts, weisen aber nur sehr geringe Schwankungen auf. Bezüglich der Vergleichskriterien (Zyklenzahl bei 100 %iger Ladekapazität, Zyklenzahl bei Entladekapazität unter 40 %) kann derzeit noch keine Aussage getroffen werden.

Kohlenstoff-Nanofasern

Eine Aussage über die Auswirkungen der Kohlenstoff-Nanofasern konnte erst nach der Modifizierung des ursprünglichen Herstellungsverfahrens getroffen werden.

Bei Elektroden mit hohem PTFE-Gehalt bewirkten die CNFs eine Erhöhung der Zyklenzahl mit 100 %iger Ladekapazität, jedoch lagen die Entladekapazitäten stets unter denen der Elektroden ohne CNFs. Auch für Elektroden mit mittlerem PTFE-Gehalt wurde dies beobachtet.

Bei Elektroden mit mittlerem PTFE-Gehalt, welche mit höheren Strömen gezykelt wurden, konnte kein signifikanter Unterschied zwischen Elektroden mit und ohne CNFs mehr festgestellt werden. Die Verläufe der Entladekapazitäten waren sehr ähnlich und lagen prozentuell zwischen den Entladekapazitäten von Elektroden mit bzw. ohne CNFs bei niedrigeren Strömen. Die Kohlenstoff-Nanofasern wirken sich bei höheren Zyklisierungsströmen positiv auf die Leitfähigkeit in der Elektrode aus.

Die Kohlenstoff-Nanofasern HTF150FF HHT und LHT wurden durch den Dispergierschritt nicht beschädigt, jedoch wurden die Fasern HTF150FF HHT homogener im Teig verteilt.

Für die Fasern HTF150FF LHT in oxidiertem Form wurden zwar etwas geringere Zyklenzahlen mit 100 %iger Ladekapazität beobachtet, jedoch gab es keine Unterschiede zwischen den Fasern HTF150FF LHT und HHT in Bezug auf deren Entladekapazitätsverlauf.

Cyclovoltammetrie

Bei CV-Elektroden ohne CNFs hatte die scan direction keinen Einfluss auf die CVs. Die Beschreibung in der Literatur [13], dass eine zweite, anodische Stromspitze während des Potentialrücklaufs zu beobachten war, konnte bestätigt werden.

Die CV-Elektroden ohne CNFs benötigten etwa 6 bis 7 Zyklen, um danach bezüglich Peakstrom und Peakpotential konstant zu bleiben. Durch Zugabe von CNFs wurde schon nach dem 3. - 4. Zyklus kein wesentlicher Unterschied mehr beobachtet.

Für CV-Elektroden mit und ohne CNFs wurde festgestellt, dass das Potential für die anodische Stromspitze umso negativer war, desto höher die scan rate gewählt wurde.

Dieser Effekt war für CV-Elektroden ohne CNFs verstärkt und mit CNFs weniger stark wahrzunehmen.

Nach Erweiterung des Potentialbereichs in negativer Richtung konnte eine kathodische Stromspitze beobachtet werden, die in Relation zur anodischen Stromspitze nicht so stark ausgeprägt war.

Die Darstellung nach der Randles-Sevcik-Gleichung zeigte, dass kein rein diffusionskontrolliertes System vorlag.

18. Schlussfolgerungen

Bezüglich der Verarbeitbarkeit der Elektroden-Presslinge, der Zyklenzahl mit 100 %iger Ladekapazität und der Entladekapazitäten sind Elektroden mit mittlerem PTFE-Gehalt (13,8 wt.%) zu bevorzugen. Sie ließen sich einigermaßen gut verarbeiten und erzielten hohe Zyklenzahlen mit 100 %iger Ladekapazität und hohen Entladekapazitäten. Die genauere Eingrenzung des PTFE-Gehaltes wäre ein zukünftiger Ansatzpunkt.

Für eine Zyklisierung mit hohen Strömen ist der Einsatz von Kohlenstoff-Nanofasern zu empfehlen, da sie unter diesen Umständen die Leitfähigkeit in der Elektrode erhöhen.

Bei geringeren Strömen können durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanofasern hohe Zyklenzahlen bezüglich Ladekapazität erreicht werden. Es gilt, die Entladekapazitäten für diese Anwendung zu verbessern. Ein möglicher Ansatz wäre, andere Typen von Kohlenstoff-Nanofasern zu untersuchen.

Da die Untersuchung mittels Cyclovoltammetrie eine große anodische Stromspitze und eine vergleichsweise kleine kathodische Stromspitze gezeigt hat und die Darstellung nach der Randles-Sevcik-Gleichung keine rein diffusionskontrollierte Beziehung ergab, wird das System als nur sehr bedingt reversibel charakterisiert. Hier könnte eine Änderung der CV-Elektrodenpräparation eine Verbesserung bewirken.

19. Literatur

- [1] R. Bunsen, „Über die Anwendung der Kohle zu Volta'schen Batterie“, *Annalen der Physik*, Vol. 130, Issue 11, 1841, 417-430.
- [2] V. H. Vu, "Large Zinc-Air Batteries", in: Clive D. S. Tuck (Editor), "Modern Battery Technology", Ellis Horwood Limited, New York, 1991.
- [3] Otto Haas, Stefan Müller und Klaus Wiesener, „Wiederaufladbare Zink/Luftsaurestoff-Batterien“, *Chemie Ingenieur Technik* (68), VCH-Verlagsgesellschaft mbH, 1996, 524-542.
- [4] Markus Hausl, Thomas Flecker, Waltraud Taucher-Mautner, „Forschung und Entwicklung im Bereich der Sekundärzellen auf Zink-Luft-Basis“, Projektarbeit, Chemie Ingenieurschule Graz und TU Graz, Abschlussbericht: Juni 2010.
- [5] R. Holze, "Leitfaden der Elektrochemie", Teubner-Studienbücher: Chemie, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1998.
- [6] Xiaoge Gregory Zhang, "Corrosion and Electrochemistry of Zinc", Plenum Press, New York, 1996.
- [7] O. Haas, J. Van Wesemael, „Zinc-Air: Electrical Recharge“, in: J. Garche et al (Editor), "Encyclopedia of Electrochemical Power Sources", Elsevier, 2009, Vol.4, 384-392.
- [8] <http://www.energieinfo.de/eglossar/benzin.html> am 06.06.2011 um 19:19.
- [9] Andreas Jossen und Wolfgang Weydanz, „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“, 1.Auflage, Ubooks Verlag, Neusäß, 2006.
- [10] R. P. Hamlen and T. B. Atwater, "Metal/Air Batteries", in: D. Linden and B. T. Reddy, „Handbook of Batteries“, 3.Edition, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [11] Hajime Arai, Stefan Müller and Otto Haas, "AC Impedance Analysis of Bifunctional Air Electrodes for Metal-Air Batteries", *Journal of the Electrochemical Society* 147, 2000, 3584-3591.
- [12] A.P. Karpinski, Wojtek Halliop, „Development of Electrically Rechargeable Zn/Air Batteries“, *Proc. of the 38th Power Sources Conf.*, 8- 11 June 1998, 350-353.
- [13] R.Shivkumar, G. Paruthimal Kalaignan, T. Vasudevan, „Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems“, *Journal of Power Sources* 55, 1995, 53-62.

- [14] Franziska Holzer, Stefan Müller and Otto Haas, „Development and Tests of Cell Components for a 12 V/20 Ah Electrically Rechargeable Zinc/Air Battery“, Proc. of the 38th Power Sources Conf., 8- 11 June 1998, 354-357.
- [15] S. Müller, F. Holzer and O. Haas, „Progress towards a 20 Ah/12 V electrically rechargeable Zinc/Air battery“, Proceedings of the Symposium on Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles, Proc. Vol. 97-18, ECS, 859-868.
- [16] Stanley L. Flegler, John W. Heckman, Karen L. Klomparens, „Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen“, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1995.
- [17] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, „Elektrochemie“, 4.Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [18] Matthias Otto, „Analytische Chemie“, 3.Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [19] Z. Malkus, „Anwendung der Polarographie und der oszillographischen Polarographie mit Wechselstrom in der Lebensmittelanalyse“, Die Nahrung, 18.Jahrg., Heft 3, 1974, 323-328.
- [20] <http://www.bank-ic.de/decms/knowhow/index.php?c=1&s=wenking-biographie> am 10.06.2011 09:45.
- [21] Jürgen Heinze, “Cyclovoltammetrie – die “Spektroskopie” des Elektrochemikers”, Angewandte Chemie, 96. Jahrgang 1984, Heft 11, 823-916.
- [22] Peter T. Kissinger und William R. Heineman, „Cyclic Voltammetry“, Journal of Chemical Education, 60, 1983, 702-706.
- [23] Rolf Gartmann (Anmelder), Hans Jürgen Pauling und Hans-Ulrich Reichardt (Erfinder), „Zink-Elektrode, Verfahren zu deren Herstellung und wiederaufladbare Batterie“, DE10163389B4 29.11.2007.
- [24] DI. Eva Wallnöfer, „Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden für Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit flüssigen und festen Elektrolyten“, Dissertation, TU Graz, 2008.
- [25] R. Renuka, L. Srinivasan, S. Ramamurthy, A. Veluchamy and N. Venkatakrishnan, “Cyclic voltammetric study of zinc and zinc oxide electrodes in 5.3 M KOH”, Journal of Applied Electrochemistry 31, 2001, 655-661.

ANHANG**A. Geräte****Rasterelektronenmikroskopie**

JEOL JSM-5410 Scanning Microscope (SE- und BSE- Detektor; Beschleunigungsspannung: 5.0 kV, Bildaufnahme: SemAfore)

Probenpräparation: Sputter coater (Biorad Microscience Division SC 502 SEM coating system, Coating-Material: Gold)

Cyclovoltammetrie

Messstand: ECO Chemie BV, Typ: Autolab PGSTAT 128N, # AUT 83568

Software: GPES 4.9.007

Zyklisierungsmessstände

BaSyTec GmbH (Öllingen – D)

Teststand 1: Battery Test System BJ: 04/2006

S/N: BA V 61.40.0176/ 200-264 V/ 50/60 Hz/ 520 W/ 2,4 A/ $\Theta=1$

Teststand 2: Battery Test System BJ: 10/2003

S/N: BA V 1.03.10.0089/ 85-264 V/ 50/60 Hz/ 300 W/ 4A/ $\Theta=1$

Dispergator

Janke & Kunkel, IKA-Labortechnik, Ultra-Turrax T25

Analysenwaage

Mettler Toledo, EL 204-IC

Trockenschrank

Heraeus, T5042

Hydraulikpresse

Carver Laboratory Press (Fred S. Carver Inc., USA), 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, Serial No: 940704

B. Chemikalien und Materialien**Kaliumhydroxid (KOH)**

KOH-Plättchen: MERCK, B 0348433 949, p.A., 1.05033.1000

Kaliumfluorid (KF)

KF: SIGMA-ALDRICH, 99+ %, Batch#: 02431AH, 402931, A.C.S. reagent

Zinkoxid (ZnO)

ZnO: MERCK, p. A., 028K13920449

Bleioxid (PbO)

PbO: ALDRICH, 99,999 %, 74096LJ, 203610

Polytetrafluorethylen (PTFE)

Dyneon, Teflon-Suspension TF 5032Z PTFE, 60% PTFE-Gehalt

Aceton (p.A.)

Aceton: SIGMA-ALDRICH, chromasolv, for HPLC, $\geq 99,9$ %, Batch#: MKBD3520, 650501

Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs)

HTF150FF HHT: C-Polymers (ehemals Electrovac AG, Klosterneuburg), Order 1101571, Batch#: 1000190408

HTF150FF LHT: C-Polymers (ehemals Electrovac AG, Klosterneuburg), von VTU nach oxidativer Behandlung erhalten

Nickel-Blech

Goodfellow (Cambridge), Nickel foil, LS155710 J V, thickness: 0,125 mm, purity: 99,98 %, temper: annealed, NI000531/2

C. Zyklisierungsrohdaten

Tabelle C1 bietet einen Überblick über alle am Messstand getesteten Elektroden. Nachfolgend werden die Zyklisierungsrohdaten der in dieser Arbeit verglichenen Elektroden detailliert angegeben (Tabelle C2 bis C14).

Tabelle C1: Übersicht aller getesteten Elektroden.

Elektrode	Kohlenstoff	Separator	Zelle	Teststand-Kanal	Elektrolyt	Formierung
1.1		3401 (P)	D	1-00	KOH	2 x 200 mAh
2.1	C	3401 (P)	G	2-02	KOH	2 x 200 mAh
2.2	C	3401 (P)	B	1-01	KOH	2 x 200 mAh
3.2		3401 (P)	A	2-00	KOH	2 x 200 mAh
4.1		3401 (Ce)	E	1-00	KOH	2 x 200 mAh
4.3		3407 (Ce)	B	2-05	KOH	2 x 200 mAh
4.4		3407 (Ce)	D	2-03	KOH	2 x 200 mAh
5.1	C	3401 (Ce)	H	1-01	KOH	2 x 200 mAh
5.2	C	3401 (Ce)	F	2-04	KOH	2 x 200 mAh
5.3	C	3407 (Ce)	C	2-01	KOH	2 x 200 mAh
5.4	C	3407 (Ce)	A	2-00	KOH	2 x 200 mAh
8.2		3401 (Ce)	E	2-03	KOH	2 x 200 mAh
8.3		3401 (Ce)	G	2-00	KOH	2 x 200 mAh
8.4		3401 (Ce)	A	1-03	KOH	2 x 200 mAh
9.1	C	3401 (Ce)	C	2-01	KOH	2 x 200 mAh
9.2	C	3401 (Ce)	F	2-02	KOH	2 x 200 mAh
9.3	C	3401 (Ce)	D	2-04	KOH	2 x 200 mAh
9.4	C	3401 (Ce)	H	1-02	KOH	2 x 200 mAh
10.1		3401 (Ce)	H	1-02	KOH	3 x 600 mAh
10.2		3401 (Ce)	A	1-02	KOH	3 x 600 mAh*
10.3		3401 (Ce)	B	2-05	KOH	3 x 600 mAh
10.4		3401 (Ce)	D	1-03	KOH	3 x 600 mAh*
11.2		3401 (Ce)	G	2-04	KOH	2 x 200 mAh
11.3		3401 (Ce)	E	2-00	KOH	2 x 200 mAh
11.4		3401 (Ce)	H	2-03	KOH	2 x 200 mAh
12.1		3401 (Ce)	C	2-04	KOH/KF/ZnO	2 x 200 mAh
12.2		3401 (Ce)	F	2-01	KOH/KF/ZnO	2 x 200 mAh
12.3		3401 (Ce)	I	2-02	KOH/KF/ZnO	2 x 200 mAh
12.4		3401 (Ce)	N	2-05	KOH	2 x 200 mAh
13.1	C	3401 (Ce)	A	1-01	KOH	2 x 200 mAh
13.2	C	3401 (Ce)	D	1-02	KOH	2 x 200 mAh
13.3	C	3401 (Ce)	B	1-03	KOH	2 x 200 mAh
14.1	C ox.	3401 (Ce)	K	1-05	KOH	2 x 200 mAh
14.2	C ox.	3401 (Ce)	L	1-04	KOH	2 x 200 mAh
14.3	C ox.	3401 (Ce)	M	1-00	KOH/KF/ZnO	2 x 200 mAh
14.4	C ox.	3401 (Ce)	N	2-05	KOH/KF/ZnO	2 x 200 mAh
15.1		3401 (Ce)	J	2-03	KOH	2 x 200 mAh
15.2		3401 (Ce)	G	2-00	KOH	2 x 200 mAh
15.3		3401 (Ce)	E	1-06	KOH	2 x 200 mAh
15.4		3401 (Ce)	H	1-07	KOH	2 x 200 mAh
16.2		3401 (Ce)	A	2-00	KOH	3 x 200 mAh**

16.3		3401 (Ce)	H	2-01	KOH	3 x 200 mAh**
16.4		3401 (Ce)	M	2-02	KOH	3 x 200 mAh**
17.1	C	3401 (Ce)	I	1-07	KOH	3 x 200 mAh**
17.2	C	3401 (Ce)	C	2-04	KOH	3 x 200 mAh**
17.3	C	3401 (Ce)	N	1-01	KOH	3 x 200 mAh**
18.2		3401 (Ce)	K	1-06	KOH	2 x 200 mAh**
19.1		3401 (Ce)	D	1-05	KOH	2 x 200 mAh***
19.2		3401 (Ce)	F	1-04	KOH	2 x 200 mAh***
20.2	C	3401 (Ce)	E	1-03	KOH	2 x 200 mAh***

**Bei den Elektroden 10.2 und 10.4 wurden die Formierungsschritte (Laden/Entladen) einzeln gestartet und davor jeweils Elektrolyt nachgefüllt.*

***Ab der Elektrode 16.2 wurden alle Elektroden mit einer kontinuierlichen Zyklisierung getestet. Davor wurde nach jedem 10.Zyklus gestoppt, Elektrolyt nachgefüllt und erneut gestartet.*

****Die Elektroden 19.1, 19.2 und 20.2 wurden während der Zyklisierung mit hohem Strom (100 mA) ge- und entladen.*

Die Teige 1 bis 14 wurden mit hohem PTFE-Gehalt, die Teige 15, 16, 17, 19 und 20 mit mittlerem PTFE-Gehalt und Teig 18 mit niedrigem PTFE-Gehalt hergestellt (Tabelle 6 und 7)

C ... Elektrode beinhaltet Kohlenstoff-Nanofasern HTF150FF HHT.

C ox. ... Elektrode beinhaltet Kohlenstoff-Nanofasern HTF150 LHT nach oxidativer Behandlung.

(P) ... Separator der Firma Panergy

(Ce) ... Separator der Firma Celgard

Tabelle C2: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 5.1.

Elektrode 5.1					
	Zyklenzahl	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
23.11.2010	Form.1	200,0	108,7	54,3	3,0 ml
	Form.2	200,0	127,4	63,7	
	1	120,0	85,4	71,2	
	2	120,0	77,0	64,1	
	3	90,5	63,4	70,1	
	4	61,5	42,5	69,0	
	5	51,8	35,0	67,5	
	6	40,8	27,7	67,8	
	7	37,2	24,0	64,4	
	8	34,6	22,3	64,5	
	9	31,5	19,4	61,5	
29.11.2010	10	30,9	20,2	65,3	3,5 ml
	11	120,0	79,6	66,4	
	12	120,0	95,8	79,8	
	13	120,0	103,9	86,5	
	14	120,0	95,9	79,9	
	15	120,0	90,0	75,0	
	16	120,0	91,9	76,6	
	17	120,0	88,7	73,9	
	18	120,0	87,5	72,9	
	19	120,0	89,7	74,8	
	20	120,0	86,7	72,2	
02.12.2010	21	120,0	98,7	82,2	1,0 ml
	22	120,0	98,5	82,1	
	23	120,0	100,0	83,3	
	24	120,0	97,0	80,9	
	25	120,0	75,8	63,2	
	26	120,0	81,4	67,8	
	27	120,0	80,3	66,9	
	28	120,0	75,0	62,5	
	29	87,8	60,6	69,0	
	30	82,4	55,0	66,7	
	06.12.2010	31	120,0	75,7	
32		120,0	94,7	78,9	
33		120,0	99,7	83,1	
34		120,0	99,3	82,7	
35		120,0	96,8	80,7	
36		120,0	94,0	78,3	
37		120,0	93,3	77,7	
38		120,0	87,3	72,8	

	39	120,0	86,4	72,0	
	40	95,3	68,7	72,1	
09.12.2010	41	120,0	95,0	79,2	1,8 ml
	42	120,0	99,4	82,9	
	43	120,0	95,9	79,9	
	44	120,0	85,9	71,6	
	45	120,0	93,4	77,9	
	46	120,0	91,4	76,1	
	47	83,2	71,5	85,9	
	48	120,0	72,3	60,3	
	49	83,0	67,1	80,8	
	50	48,9	35,6	72,7	
13.12.2010	51	53,7	23,7	44,2	2,4 ml
	52	47,7	34,2	71,6	
	53	39,2	29,8	76,0	
	54	32,3	26,0	80,5	
	55	33,1	26,5	79,8	
	56	34,7	27,4	79,1	
	57	37,2	29,1	78,3	
	58	35,9	28,6	79,6	
	59	31,6	26,5	83,9	
	60	32,2	24,9	77,5	
14.12.2010	61	95,4	64,2	67,3	1,1 ml
	62	40,6	32,5	80,1	
	63	34,2	26,3	77,0	
	64	26,6	21,0	78,6	
	65	23,5	15,7	66,7	
	66	29,3	17,1	58,4	
	67	28,6	19,1	66,7	
	68	23,7	18,2	76,6	
	69	24,3	19,3	79,4	
	70	25,2	19,1	75,7	
15.12.2010	71	26,1	20,5	78,4	1,0 ml
	72	31,3	23,7	75,6	
	73	37,8	28,1	74,5	
	74	13,9	9,9	71,0	
	75	10,1	7,7	76,1	
	76	8,5	6,6	77,1	
	77	7,1	5,1	71,8	
	78	6,5	4,7	72,3	
	79	5,7	3,9	68,0	
	80	5,6	3,9	69,1	

Tabelle C3: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 8.2.

Elektrode 8.2					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladekap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
20.01.2011	Form.1	200,0	133,4	66,7	
	Form.2	200,0	142,4	71,2	
	1	120,0	84,5	70,4	
	2	120,0	97,2	81,0	
	3	118,5	90,2	76,1	
	4	56,8	0,0	0,0	
	5	13,0	0,0	0,1	
	6	10,7	0,0	0,2	
	7	9,2	0,0	0,2	
	8	6,8	0,0	0,3	
24.01.2011	9	6,9	0,0	0,2	
	10	5,6	0,0	0,3	
	11	120,0	202,3	168,6	3,5 ml
	12	120,0	111,8	93,2	
	13	120,0	114,1	95,1	
	14	120,0	112,8	94,0	
	15	120,0	113,9	94,9	
	16	120,0	109,9	91,6	
	17	120,0	102,2	85,2	
	18	120,0	102,3	85,3	
28.01.2011	19	120,0	102,8	85,6	
	20	120,0	103,5	86,3	
	21	120,0	97,9	81,6	2,5 ml
	22	120,0	107,2	89,4	
	23	120,0	108,0	90,0	
	24	120,0	107,6	89,7	
	25	120,0	103,5	86,2	
	26	120,0	105,9	88,3	
	27	120,0	105,2	87,7	
	28	120,0	108,3	90,2	
31.01.2011	29	120,0	107,4	89,5	
	30	120,0	106,3	88,6	
	31	120,0	114,1	95,1	1,8 ml
	32	120,0	116,3	96,9	
	33	120,0	109,2	91,0	
	34	120,0	103,3	86,1	
	35	120,0	103,9	86,6	
	36	120,0	98,3	81,9	
	37	120,0	103,1	85,9	
	38	120,0	103,8	86,5	

	39	120,0	102,4	85,4	
	40	120,0	102,9	85,7	
03.02.2011	41	120,0	107,5	89,6	2,2 ml
	42	120,0	111,8	93,2	
	43	120,0	107,0	89,1	
	44	120,0	105,6	88,0	
	45	120,0	106,4	88,7	
	46	120,0	99,9	83,3	
	47	120,0	105,1	87,6	
	48	120,0	100,0	83,3	
	49	120,0	102,0	85,0	
	50	120,0	105,2	87,7	
07.02.2011	51	120,0	93,8	78,2	2,0 ml
	52	120,0	99,4	82,9	
	53	120,0	102,2	85,2	
	54	120,0	97,1	80,9	
	55	120,0	98,9	82,4	
	56	120,0	95,9	79,9	
	57	120,0	92,4	77,0	
	58	120,0	85,4	71,2	
	59	120,0	91,4	76,1	
	60	87,9	81,5	92,7	
10.02.2011	61	120,0	93,0	77,5	1,8 ml
	62	120,0	84,2	70,2	
	63	120,0	85,5	71,2	
	64	120,0	78,0	65,0	
	65	97,2	80,0	82,3	
	66	86,8	69,0	79,4	
	67	81,1	64,6	79,6	
	68	67,5	59,1	87,6	
	69	57,0	48,4	85,0	
	70	49,5	44,4	89,7	
14.02.2011	71	6,6	4,3	65,8	1,9 ml
	72	64,1	37,7	58,8	
	73	46,3	34,3	74,1	
	74	39,9	30,8	77,2	
	75	37,5	23,5	62,7	
	76	29,2	19,4	66,4	
	77	23,5	16,8	71,4	
	78	20,3	14,9	73,7	
	79	17,4	13,1	75,2	
	80	16,0	12,0	75,0	

Tabelle C4: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 9.1.

Elektrode 9.1					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladekap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
20.01.2011	Form.1	200,0	78,0	39,0	
	Form.2	200,0	71,9	36,0	
	1	2,2	0,1	2,4	
	2	1,2	0,0	3,2	
	3	1,1	0,0	1,9	
	4	0,8	0,0	0,6	
	5	0,7	0,0	0,6	
	6	0,4	0,0	1,1	
	7	0,4	0,0	1,0	
	8	0,4	0,0	1,0	
	9	0,4	0,0	0,9	
24.01.2011	10	0,3	0,0	1,1	
	11	120,0	87,5	72,9	3,5 ml
	12	120,0	117,2	97,7	
	13	120,0	117,5	97,9	
	14	120,0	110,8	92,3	
	15	120,0	107,9	90,0	
	16	120,0	102,5	85,4	
	17	120,0	94,7	78,9	
	18	120,0	90,2	75,2	
	19	120,0	86,3	71,9	
28.01.2011	20	120,0	88,0	73,3	
	21	120,0	84,0	70,0	2,6 ml
	22	120,0	89,2	74,3	
	23	120,0	90,0	75,0	
	24	120,0	82,1	68,4	
	25	120,0	85,9	71,6	
	26	120,0	83,6	69,6	
	27	120,0	76,5	63,7	
	28	120,0	79,1	65,9	
	29	120,0	80,1	66,7	
31.01.2011	30	120,0	68,5	57,0	
	31	120,0	78,7	65,6	3,0 ml
	32	120,0	80,0	66,7	
	33	120,0	77,1	64,3	
	34	120,0	75,7	63,1	
	35	120,0	72,0	60,0	
	36	120,0	67,3	56,1	
	37	120,0	67,2	56,0	
	38	120,0	68,8	57,3	

	39	120,0	67,2	56,0	
	40	120,0	67,3	56,1	
03.02.2011	41	120,0	82,1	68,4	3,1 ml
	42	120,0	89,3	74,4	
	43	120,0	81,5	67,9	
	44	120,0	78,3	65,3	
	45	120,0	73,9	61,6	
	46	120,0	68,0	56,7	
	47	120,0	60,9	50,8	
	48	120,0	58,5	48,8	
	49	120,0	61,3	51,1	
	50	120,0	61,3	51,1	
07.02.2011	51	120,0	68,8	57,4	3,1 ml
	52	120,0	100,2	83,5	
	53	120,0	92,7	77,2	
	54	120,0	84,3	70,2	
	55	120,0	76,0	63,3	
	56	120,0	70,2	58,5	
	57	120,0	67,8	56,5	
	58	120,0	65,2	54,4	
	59	120,0	63,5	52,9	
	60	120,0	59,9	49,9	
10.02.2011	61	120,0	89,6	74,7	2,6 ml
	62	120,0	102,4	85,3	
	63	120,0	98,9	82,4	
	64	120,0	84,5	70,4	
	65	120,0	74,2	61,8	
	66	120,0	63,5	53,0	
	67	120,0	54,8	45,7	
	68	120,0	51,8	43,2	
	69	120,0	48,1	40,1	
	70	120,0	44,6	37,2	
14.02.2011	71	120,0	81,4	67,9	2,5 ml
	72	120,0	99,8	83,2	
	73	120,0	96,2	80,1	
	74	120,0	99,2	82,6	
	75	120,0	90,6	75,5	
	76	120,0	72,3	60,2	
	77	120,0	62,2	51,8	
	78	120,0	63,8	53,2	
	79	120,0	56,6	47,2	
	80	120,0	49,7	41,4	
17.02.2011	81	120,0	92,9	77,4	2,0 ml
	82	120,0	94,0	78,4	
	83	120,0	91,0	75,8	
	84	120,0	72,9	60,7	

	85	120,0	66,5	55,4	
	86	120,0	62,2	51,8	
	87	120,0	57,6	48,0	
	88	120,0	52,5	43,8	
	89	120,0	51,0	42,5	
	90	120,0	49,8	41,5	
21.02.2011	91	120,0	72,0	60,0	2,1 ml
	92	120,0	90,3	75,3	
	93	120,0	103,1	85,9	
	94	120,0	96,0	80,0	
	95	119,2	85,1	71,4	
	96	120,0	67,3	56,1	
	97	120,0	56,7	47,2	
	98	58,8	50,8	86,4	
	99	57,4	47,5	82,9	
	100	46,4	38,7	83,4	
24.02.2011	101	120,0	74,2	61,8	1,9 ml
	102	71,7	65,7	91,6	
	103	54,5	55,1	101,0	
	104	53,9	54,7	101,6	
	105	53,1	56,0	105,5	
	106	54,5	50,6	92,9	
	107	45,3	45,5	100,4	
	108	41,4	41,7	100,8	
	109	37,2	38,0	102,2	
	110	37,5	33,0	87,8	
28.02.2011	111	113,5	55,6	49,0	2,0 ml
	112	53,8	46,4	86,2	
	113	45,8	43,7	95,3	
	114	40,9	38,7	94,7	
	115	35,7	35,1	98,4	
	116	32,9	32,8	100,0	
	117	34,1	34,5	101,2	
	118	33,9	33,5	99,0	
	119	33,3	31,1	93,4	
	120	32,6	31,7	97,3	

Tabelle C5: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 11.4.

Elektrode 11.4					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladekap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
18.02.2011	From.1	202,2	318,1	157,3	1,7 ml
	Form.2	520,2	668,8	128,6	
21.02.2011	1	120,0	102,4	85,3	3,0 ml
	2	120,0	112,0	93,3	
	3	120,0	109,7	91,4	
	4	120,0	108,7	90,6	
	5	120,0	101,3	84,4	
	6	120,0	103,6	86,3	
	7	120,0	106,5	88,7	
	8	120,0	103,5	86,3	
	9	120,0	110,9	92,4	
	10	120,0	113,4	94,5	
24.02.2011	11	120,0	103,9	86,6	2,2 ml
	12	120,0	101,4	84,5	
	13	120,0	103,1	85,9	
	14	120,0	109,0	90,8	
	15	120,0	106,6	88,8	
	16	120,0	110,6	92,2	
	17	120,0	110,4	92,0	
	18	120,0	109,1	90,9	
	19	120,0	101,6	84,6	
	20	120,0	80,1	66,7	
28.02.2011	21	120,0	127,5	106,2	3,0 ml
	22	120,0	111,0	92,5	
	23	120,0	113,5	94,6	
	24	120,0	106,1	88,4	
	25	120,0	100,4	83,6	
	26	120,0	95,3	79,4	
	27	120,0	107,8	89,8	
	28	120,0	101,2	84,4	
	29	120,0	96,0	80,0	
	30	120,0	114,4	95,3	
03.03.2011	31	120,0	88,5	73,7	0,3 ml
	32	120,0	94,7	78,9	
	33	120,0	102,5	85,4	
	34	120,0	105,3	87,8	
	35	120,0	89,4	74,5	
	36	120,0	104,3	86,9	
	37	120,0	77,0	64,2	
	38	120,0	73,3	61,1	

	39	120,0	1,2	1,0	
	40	120,0	2,4	2,0	
07.03.2011	41	120,0	335,4	279,5	2,8 ml
	42	120,0	130,6	108,8	
	43	120,0	123,2	102,6	
	44	120,0	105,9	88,3	
	45	120,0	113,2	94,3	
	46	120,0	108,7	90,6	
	47	120,0	101,1	84,3	
	48	120,0	90,1	75,1	
	49	120,0	3,2	2,6	
	50	120,0	116,2	96,8	
11.03.2011	51	120,0	172,0	143,4	2,2 ml
	52	120,0	127,4	106,2	
	53	120,0	115,6	96,4	
	54	120,0	109,2	91,0	
	55	120,0	111,7	93,0	
	56	120,0	108,2	90,2	
	57	120,0	105,3	87,8	
	58	120,0	105,7	88,1	
	59	120,0	100,4	83,7	
	60	120,0	110,8	92,3	
14.03.2011	61	120,0	121,9	101,6	0,3 ml
	62	120,0	120,3	100,2	
	63	120,0	118,5	98,8	
	64	120,0	106,6	88,8	
	65	120,0	104,2	86,8	
	66	120,0	114,7	95,6	
	67	120,0	114,5	95,4	
	68	120,0	114,3	95,3	
	69	120,0	106,9	89,1	
	70	120,0	118,9	99,1	
17.03.2011	71	120,0	111,7	93,1	0,2 ml
	72	120,0	111,5	92,9	
	73	120,0	116,7	97,3	
	74	120,0	107,4	89,5	
	75	120,0	102,8	85,7	
	76	120,0	107,7	89,8	
	77	120,0	101,7	84,7	
	78	120,0	90,6	75,5	
	79	120,0	4,8	4,0	
	80	120,0	107,4	89,5	
21.03.2011	81	120,0	153,4	127,8	2,1 ml
	82	120,0	146,6	122,1	
	83	120,0	129,5	108,0	
	84	120,0	115,2	96,0	

	85	120,0	115,4	96,1	
	86	120,0	113,0	94,2	
	87	120,0	114,3	95,3	
	88	120,0	108,9	90,8	
	89	120,0	105,2	87,7	
	90	120,0	103,8	86,5	
24.03.2011	91	120,0	102,5	85,4	0,3 ml
	92	120,0	89,9	74,9	
	93	120,0	89,9	74,9	
	94	120,0	81,9	68,3	
	95	120,0	75,5	62,9	
	96	120,0	72,5	60,4	
	97	120,0	67,4	56,2	
	98	120,0	67,7	56,4	
	99	120,0	64,3	53,6	
	100	120,0	60,3	50,2	
26.03.2011	101	120,0	93,3	77,8	1,7 ml
	102	120,0	101,9	84,9	
	103	120,0	91,4	76,2	
	104	120,0	85,4	71,1	
	105	120,0	81,1	67,6	
	106	120,0	75,2	62,6	
	107	120,0	71,7	59,7	
	108	120,0	64,5	53,8	
29.03.2011	109	120,0	55,0	45,8	0,3 ml
	110	120,0	47,4	39,5	
	111	105,1	44,8	42,6	
	112	63,8	40,4	63,3	
	113	46,9	34,3	73,2	
	114	35,2	29,0	82,5	
	115	29,1	26,3	90,3	
	116	26,4	23,2	87,7	
	117	23,6	22,5	95,4	
	118	23,0	20,7	90,2	
30.03.2011	119	21,0	19,8	94,4	0,4 ml
	120	19,9	18,9	95,1	
	121	18,9	18,1	95,7	
	122	18,3	17,9	97,9	
	123	18,0	16,7	92,4	
	124	16,9	15,9	94,2	
	125	16,1	15,1	93,4	
	126	15,3	14,3	93,5	
	127	14,4	13,7	95,2	
	128	14,0	12,7	90,8	

Tabelle C6: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 12.1.

Elektrode 12.1					
	Zyklusnr.	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	Elektrolyt-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
25.03.2011	Form.1	200,0	125,5	62,8	0,2 ml
	Form.2	200,0	189,6	94,8	
29.03.2011	1	120,0	103,6	86,3	3,2 ml
	2	120,0	110,5	92,0	
	3	120,0	112,4	93,7	
	4	120,0	110,6	92,2	
	5	120,0	112,4	93,7	
	6	120,0	101,1	84,2	
	7	120,0	100,3	83,6	
	8	120,0	100,0	83,3	
	9	120,0	99,7	83,1	
	10	120,0	102,5	85,4	
01.04.2011	11	120,0	117,9	98,3	2,8 ml
	12	120,0	112,4	93,7	
	13	120,0	108,4	90,3	
	14	120,0	109,9	91,6	
	15	120,0	112,3	93,6	
	16	120,0	110,4	92,0	
	17	120,0	106,3	88,6	
	18	120,0	108,3	90,2	
	19	120,0	113,5	94,6	
	20	120,0	104,5	87,0	
04.04.2011	21	120,0	121,4	101,2	2,1 ml
	22	120,0	114,9	95,7	
	23	120,0	112,8	94,0	
	24	120,0	109,2	91,0	
	25	120,0	103,1	85,9	
	26	120,0	107,4	89,5	
	27	120,0	100,1	83,4	
	28	120,0	96,7	80,6	
	29	120,0	98,0	81,6	
	30	120,0	100,4	83,7	
07.04.2011	31	120,0	120,5	100,4	2,8 ml
	32	120,0	123,2	102,6	
	33	120,0	107,7	89,8	
	34	120,0	102,9	85,7	
	35	120,0	106,0	88,3	
	36	120,0	100,0	83,3	
	37	120,0	93,0	77,5	
	38	120,0	90,5	75,4	

	39	120,0	84,6	70,5	
	40	120,0	84,1	70,1	
11.04.2011	41	120,0	103,3	86,1	2,9 ml
	42	120,0	100,4	83,6	
	43	120,0	94,4	78,7	
	44	120,0	91,0	75,9	
	45	120,0	76,8	64,0	
	46	120,0	71,5	59,6	
	47	120,0	67,7	56,4	
	48	120,0	67,1	55,9	
	49	120,0	71,7	59,7	
	50	120,0	63,3	52,8	
13.04.2011	51	120,0	93,5	77,9	2,5 ml
	52	120,0	73,4	61,2	
	53	120,0	73,9	61,6	
	54	120,0	72,2	60,1	
	55	120,0	64,6	53,8	
	56	120,0	71,1	59,3	
	57	120,0	63,7	53,1	
	58	120,0	6,7	5,6	
17.04.2011	59	120,0	96,6	80,5	2,3 ml
	60	120,0	80,6	67,2	
	61	120,0	79,1	65,9	
	62	120,0	71,6	59,7	
	63	120,0	0,7	0,6	
	64	120,0	51,2	42,6	
	65	120,0	57,1	47,6	
	66	120,0	60,2	50,2	
	67	108,6	59,7	54,9	
	68	52,7	47,0	89,2	
20.04.2011	69	120,0	101,6	84,6	2,4 ml
	70	120,0	76,5	63,7	
	71	120,0	18,2	15,2	
	72	120,0	64,9	54,1	
	73	120,0	70,6	58,8	
	74	120,0	65,9	54,9	
	75	120,0	75,7	63,0	
	76	70,6	64,3	91,1	
	77	66,3	57,1	86,2	
	78	57,0	72,8	127,6	
22.04.2011	79	120,0	80,1	66,8	2,0 ml
	80	120,0	80,0	66,6	
	81	120,0	69,6	58,0	
	82	73,7	56,5	76,7	
	83	57,5	57,4	99,7	
	84	56,4	53,7	95,1	

	85	51,4	50,0	97,3	
	86	48,7	55,7	114,4	
	87	50,1	46,7	93,2	
	88	42,9	36,0	83,9	
26.04.2011	89	120,0	91,5	76,2	2,3 ml
	90	85,5	87,9	102,9	
	91	86,6	55,9	64,5	
	92	58,9	45,6	77,5	
	93	47,2	38,9	82,3	
	94	40,3	33,2	82,5	
	95	34,6	51,2	148,1	
	96	48,8	40,7	83,4	
	97	37,0	40,4	109,3	
	98	37,3	44,3	118,5	

Tabelle C7: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 13.3.

Elektrode 13.3					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
18.02.2011	Form.1	200,0	75,5	37,8	1,9 ml
	Form.2	200,0	69,5	34,7	
28.03.2011	1	120,0	79,4	66,1	3,1 ml
29.03.2011	2	120,0	110,1	91,8	2,1 ml
	3	120,0	96,7	80,6	
	4	120,0	96,5	80,4	
	5	120,0	97,1	80,9	
	6	120,0	93,8	78,1	
	7	120,0	94,9	79,1	
	8	120,0	94,9	79,1	
	9	120,0	94,8	79,0	
	10	120,0	93,4	77,8	
	11	120,0	77,1	64,3	
01.04.2011	12	120,0	116,4	97,0	3,0 ml
	13	120,0	99,3	82,8	
	14	120,0	102,5	85,4	
	15	120,0	93,5	77,9	
	16	120,0	86,4	72,0	
	17	120,0	87,6	73,0	
	18	120,0	87,8	73,2	
	19	120,0	86,9	72,4	
	20	120,0	84,7	70,6	
	21	120,0	81,9	68,3	

04.04.2011	22	120,0	87,0	72,5	2,9 ml
	23	120,0	97,1	80,9	
	24	120,0	101,5	84,6	
	25	120,0	97,2	81,0	
	26	120,0	86,2	71,9	
	27	120,0	83,3	69,4	
	28	120,0	84,2	70,2	
	29	120,0	84,1	70,1	
	30	120,0	85,2	71,0	
	31	120,0	85,0	70,8	
07.04.2011	32	120,0	89,1	74,3	2,8 ml
	33	120,0	97,2	81,0	
	34	120,0	92,7	77,3	
	35	120,0	87,6	73,0	
	36	120,0	88,4	73,7	
	37	120,0	88,7	73,9	
	38	120,0	87,9	73,2	
	39	120,0	90,0	75,0	
	40	120,0	87,4	72,8	
	41	120,0	86,9	72,4	
11.04.2011	42	120,0	83,7	69,7	2,9 ml
	43	120,0	84,2	70,2	
	44	120,0	79,8	66,5	
	45	120,0	81,4	67,8	
	46	120,0	80,7	67,3	
	47	120,0	82,2	68,5	
	48	120,0	82,4	68,7	
	49	120,0	82,7	68,9	
	50	120,0	81,5	67,9	
	51	120,0	79,6	66,3	
13.04.2011	52	120,0	99,0	82,5	2,3 ml
	53	120,0	93,1	77,5	
	54	120,0	85,6	71,4	
	55	120,0	81,8	68,1	
	56	120,0	80,4	67,0	
	57	120,0	75,1	62,6	
	58	120,0	73,0	60,8	
	59	120,0	68,6	57,2	
	60	120,0	65,2	54,4	
	61	120,0	61,9	51,6	
17.04.2011	62	120,0	80,6	67,2	3,0 ml
	63	120,0	90,0	75,0	
	64	120,0	93,2	77,6	
	65	120,0	96,9	80,7	
	66	120,0	99,4	82,8	
	67	120,0	91,8	76,5	

	68	120,0	84,4	70,3	
	69	120,0	84,4	70,3	
	70	120,0	83,5	69,6	
	71	120,0	82,9	69,1	
20.04.2011	72	120,0	94,2	78,5	1,8 ml
	73	120,0	98,3	81,9	
	74	120,0	95,3	79,4	
	75	120,0	78,4	65,3	
	76	120,0	77,4	64,5	
	77	120,0	77,2	64,3	
	78	120,0	76,2	63,5	
	79	120,0	74,2	61,8	
	80	120,0	71,9	59,9	
	81	120,0	70,8	59,0	
26.04.2011	82	120,0	42,1	35,1	2,1 ml
	83	120,0	51,6	43,0	
	84	120,0	43,6	36,4	
	85	120,0	41,5	34,6	
	86	120,0	36,5	30,4	
	87	120,0	37,1	30,9	
	88	120,0	36,5	30,4	
	89	120,0	35,5	29,6	
	90	120,0	40,2	33,5	
	91	120,0	41,4	34,5	
28.04.2011	92	120,0	82,1	68,4	1,7 ml
	93	120,0	87,5	72,9	
	94	120,0	85,6	71,3	
	95	120,0	80,3	66,9	
	96	120,0	61,6	51,3	
04.05.2011	97	120,0	44,0	36,6	1,9 ml
	98	120,0	57,5	47,9	
	99	120,0	47,2	39,3	
	100	120,0	52,8	44,0	
	101	120,0	44,4	37,0	
06.05.2011	102	120,0	47,2	39,3	1,3 ml
	103	120,0	58,4	48,6	
	104	120,0	53,6	44,7	
	105	120,0	49,9	41,6	
	106	120,0	49,8	41,5	
09.05.2011	107	120,0	40,2	33,5	1,4 ml
	108	120,0	43,7	36,4	
	109	120,0	35,7	29,7	
	110	120,0	34,0	28,3	
	111	120,0	17,9	14,9	
11.05.2011	112	120,0	27,0	22,5	1,0 ml
	113	120,0	11,3	9,4	

	114	120,0	10,2	8,5	
	115	120,0	4,7	3,9	
	116	120,0	3,0	2,5	
13.05.2011	117	120,0	12,8	10,6	0,8 ml
	118	120,0	3,6	3,0	
	119	120,0	0,9	0,7	
	120	120,0	0,1	0,1	
	121	120,0	0,0	0,0	
19.05.2011	122	120,0	5,2	4,3	1,8 ml
	123	120,0	0,0	0,0	
	124	120,0	0,0	0,0	
	125	120,0	0,0	0,0	
	126	120,0	0,0	0,0	
20.05.2011	Entladen	---	14,2	---	
20.05.2011	127	120,0	0,0	0,0	1,6 ml
	128	120,0	0,0	0,0	
	129	120,0	0,0	0,0	
	130	120,0	0,0	0,0	
	131	120,0	0,0	0,0	

Tabelle C8: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 14.1.

Elektrode 14.1					
	Zyklusnr.	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
26.03.2011	Form.1	200,0	61,3	30,6	1,0 ml
	Form.2	194,2	---	---	
29.03.2011	Entladung	---	31,9	---	3,0 ml
30.03.2011	1	120,0	95,6	79,7	1,7 ml
	2	120,0	103,4	86,2	
	3	120,0	101,2	84,4	
	4	120,0	94,6	78,8	
	5	120,0	93,7	78,1	
	6	120,0	86,4	72,0	
	7	120,0	83,4	69,5	
	8	120,0	72,6	60,5	
	9	120,0	67,7	56,5	
	10	120,0	47,0	39,2	
04.04.2011	11	120,0	79,0	65,9	3,5 ml
	12	120,0	80,6	67,2	
	13	120,0	94,3	78,6	
	14	120,0	94,2	78,5	
	15	120,0	94,0	78,3	

	16	120,0	86,3	71,9	
	17	120,0	86,5	72,1	
	18	120,0	87,5	72,9	
	19	120,0	81,8	68,2	
	20	120,0	82,8	69,0	
07.04.2011	21	120,0	87,3	72,8	2,1 ml
	22	120,0	85,1	70,9	
	23	120,0	84,9	70,7	
	24	120,0	83,0	69,2	
	25	120,0	86,0	71,7	
	26	120,0	85,2	71,0	
	27	120,0	83,3	69,4	
	28	120,0	84,0	70,0	
	29	120,0	85,4	71,2	
	30	120,0	86,8	72,4	
11.04.2011	31	120,0	88,2	73,5	2,7 ml
	32	120,0	95,5	79,6	
	33	120,0	94,5	78,8	
	34	120,0	95,2	79,3	
	35	120,0	94,4	78,6	
	36	120,0	93,3	77,8	
	37	120,0	95,2	79,3	
	38	120,0	100,7	83,9	
	39	120,0	104,3	86,9	
	40	120,0	91,5	76,3	
14.04.2011	41	120,0	92,1	76,8	0,5 ml
	42	120,0	92,0	76,7	
	43	120,0	92,6	77,2	
	44	120,0	93,1	77,6	
	45	120,0	93,3	77,7	
	46	120,0	93,4	77,8	
	47	120,0	92,2	76,9	
	48	120,0	91,5	76,3	
	49	120,0	94,8	79,0	
	50	120,0	88,0	73,3	
17.04.2011	51	120,0	85,3	71,1	2,4 ml
	52	120,0	90,9	75,8	
	53	120,0	91,5	76,2	
	54	120,0	88,7	74,0	
	55	120,0	87,8	73,2	
	56	120,0	84,7	70,5	
	57	120,0	84,7	70,6	
	58	120,0	82,4	68,7	
	59	120,0	83,2	69,3	
	60	120,0	82,7	68,9	
20.04.2011	61	120,0	88,1	73,4	1,9 ml

	62	120,0	93,9	78,2	
	63	120,0	86,2	71,9	
	64	120,0	84,9	70,7	
	65	120,0	80,3	66,9	
	66	120,0	79,4	66,2	
	67	120,0	77,4	64,5	
	68	120,0	76,8	64,0	
	69	120,0	76,8	64,0	
	70	120,0	74,1	61,8	
26.04.2011	71	120,0	60,6	50,5	2,1 ml
	72	120,0	76,2	63,5	
	73	120,0	82,9	69,0	
	74	120,0	83,3	69,4	
	75	120,0	82,1	68,4	
	76	120,0	83,7	69,8	
	77	120,0	82,2	68,5	
	78	120,0	80,4	67,0	
	79	120,0	79,1	65,9	
	80	120,0	73,8	61,5	
29.04.2011	81	120,0	60,0	50,0	0,4 ml
	82	120,0	59,2	49,3	
	83	120,0	55,7	46,5	
	84	120,0	51,5	42,9	
	85	102,5	44,0	42,9	
04.05.2011	86	120,0	50,9	42,4	2,0 ml
	87	120,0	47,5	39,6	
	88	120,0	50,8	42,3	
	89	120,0	53,0	44,1	
	90	120,0	50,0	41,7	
06.05.2011	91	120,0	57,2	47,6	1,4 ml
	92	120,0	55,1	45,9	
	93	120,0	53,7	44,8	
	94	90,9	43,5	47,8	
	95	109,8	47,4	43,2	
09.05.2011	96	120,0	56,3	46,9	1,8 ml
	97	68,2	42,5	62,3	
	98	46,7	33,2	71,2	
	99	41,2	31,9	77,4	
	100	51,6	30,9	59,9	
11.05.2011	101	46,7	26,0	55,7	0,5 ml
	102	32,7	22,2	67,9	
	103	28,3	20,7	73,3	
	104	26,9	17,0	63,5	
	105	22,7	13,3	58,8	
13.05.2011	106	29,8	14,3	48,1	0,4 ml
	107	20,1	13,5	67,5	

108	17,4	9,6	55,4
109	16,8	13,0	77,2
110	18,3	9,8	53,5

Tabelle C9: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 15.1.

Elektrode 15.1					
	Zyklusnr.	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
01.04.2011	Form.1	200,0	122,2	61,1	0,8 ml
	Form.2	200,0	148,0	74,0	
04.04.2011	1	120,0	104,5	87,1	4,1 ml
	2	120,0	110,0	91,6	
	3	120,0	107,0	89,2	
	4	120,0	100,4	83,7	
	5	120,0	100,9	84,1	
	6	120,0	108,0	90,0	
	7	120,0	113,1	94,3	
	8	120,0	104,0	86,7	
	9	120,0	100,5	83,7	
	10	120,0	100,6	83,8	
07.04.2011	11	120,0	116,7	97,3	4,0 ml
	12	120,0	110,5	92,1	
	13	120,0	111,6	93,0	
	14	120,0	114,0	95,0	
	15	120,0	110,5	92,1	
	16	120,0	115,8	96,5	
	17	120,0	113,2	94,3	
	18	120,0	111,0	92,5	
	19	120,0	117,0	97,5	
	20	120,0	106,4	88,6	
11.04.2011	21	120,0	104,0	86,7	4,0 ml
	22	120,0	113,1	94,3	
	23	120,0	115,3	96,1	
	24	120,0	111,6	93,0	
	25	120,0	111,4	92,8	
	26	120,0	111,2	92,7	
	27	120,0	110,6	92,2	
	28	120,0	110,9	92,5	
	29	120,0	111,4	92,8	
	30	120,0	110,7	92,3	
14.04.2011	31	120,0	110,9	92,4	3,1 ml
	32	120,0	115,3	96,0	

	33	120,0	115,9	96,6	
	34	120,0	83,0	69,2	
17.04.2011	35	120,0	106,4	88,7	3,3 ml
	36	120,0	114,1	95,0	
	37	120,0	114,8	95,7	
	38	120,0	115,0	95,8	
	39	120,0	113,9	95,0	
	40	120,0	113,8	94,8	
	41	120,0	113,4	94,5	
	42	120,0	112,5	93,7	
	43	120,0	110,3	92,0	
	44	120,0	109,7	91,4	
20.04.2011	45	120,0	117,0	97,5	3,0 ml
	46	120,0	118,3	98,6	
	47	120,0	118,2	98,5	
	48	120,0	116,8	97,4	
	49	120,0	114,6	95,5	
	50	120,0	115,0	95,9	
	51	120,0	114,5	95,4	
	52	120,0	113,9	94,9	
	53	120,0	111,6	93,0	
	54	120,0	110,8	92,4	
26.04.2011	55	120,0	91,6	76,4	4,0 ml
	56	120,0	109,8	91,5	
	57	120,0	110,5	92,1	
	58	120,0	112,4	93,6	
	59	120,0	114,9	95,8	
	60	120,0	115,9	96,6	
	61	120,0	114,2	95,2	
	62	120,0	113,8	94,8	
	63	120,0	111,3	92,8	
	64	120,0	109,2	91,0	
29.04.2011	65	120,0	112,0	93,3	3,0 ml
	66	120,0	115,1	96,0	
	67	120,0	115,4	96,2	
	68	120,0	116,3	97,0	
	69	120,0	115,9	96,6	
	70	120,0	115,5	96,3	
	71	120,0	114,9	95,8	
	72	120,0	113,5	94,6	
	73	120,0	112,2	93,5	
	74	120,0	112,8	94,0	
04.05.2011	75	120,0	87,7	73,1	3,9 ml
	76	120,0	107,7	89,7	
	77	120,0	101,2	84,3	
	78	120,0	96,1	80,1	

	79	120,0	93,8	78,2	
	80	120,0	88,7	73,9	
	81	120,0	81,0	67,5	
	82	120,0	74,7	62,3	
06.05.2011	83	120,0	125,8	104,8	3,4 ml
	84	120,0	117,7	98,1	
09.05.2011	85	120,0	81,7	68,1	4,1 ml
	86	120,0	107,5	89,6	
	87	120,0	103,1	85,9	
	88	120,0	101,4	84,5	
	89	120,0	100,0	83,4	
11.05.2011	90	120,0	92,9	77,4	3,5 ml
	91	120,0	107,4	89,5	
	92	120,0	105,7	88,1	
	93	120,0	110,4	92,0	
	94	120,0	107,2	89,3	
13.05.2011	95	120,0	104,6	87,2	3,9 ml
	96	120,0	109,2	91,0	
	97	120,0	108,3	90,3	
	98	120,0	110,9	92,4	
	99	120,0	111,1	92,6	
19.05.2011	100	120,0	60,0	50,0	4,9 ml
	101	120,0	97,1	80,9	
	102	120,0	100,5	83,7	
	103	120,0	101,8	84,8	
	104	120,0	96,1	80,1	
20.05.2011	105	120,0	115,3	96,1	3,1 ml
	106	120,0	108,7	90,6	
	107	120,0	109,2	91,0	
	108	120,0	107,9	89,9	
	109	120,0	105,5	87,9	
22.05.2011	110	120,0	109,0	90,9	3,1 ml
	111	120,0	107,5	89,6	
	112	120,0	106,9	89,1	
	113	120,0	106,1	88,4	
	114	120,0	105,8	88,1	
24.05.2011	115	120,0	86,3	71,9	3,1 ml
	116	120,0	130,8	109,0	
	117	120,0	104,4	87,0	
	118	120,0	101,6	84,7	
	119	120,0	103,1	85,9	
25.05.2011	120	120,0	0,5	0,4	2,6 ml
	121	120,0	203,2	169,3	
	122	120,0	137,0	114,2	
	123	120,0	112,7	93,9	
	124	120,0	112,0	93,3	

27.05.2011	125	120,0	101,2	84,3	3,1 ml
	126	120,0	107,1	89,2	
	127	120,0	97,3	81,0	
	128	120,0	28,8	24,0	
	129	120,0	161,6	134,7	
29.05.2011	130	120,0	136,2	113,5	3,9 ml
	131	120,0	110,6	92,2	
	132	120,0	106,7	88,9	
	133	120,0	106,6	88,8	
	134	120,0	102,3	85,3	
31.05.2011	135	120,0	104,5	87,1	3,6 ml
	136	120,0	115,4	96,2	
	137	120,0	105,3	87,8	
	138	120,0	107,0	89,2	
	139	120,0	109,2	91,0	
02.06.2011	140	120,0	4,8	4,0	3,4 ml
	141	120,0	187,6	156,3	
	142	120,0	113,9	94,9	
	143	120,0	109,3	91,0	
	144	120,0	110,2	91,9	
04.06.2011	145	120,0	96,9	80,7	3,1 ml
	146	120,0	113,2	94,3	
	147	120,0	101,9	84,9	
	148	120,0	103,9	86,6	
	149	120,0	96,6	80,5	
06.06.2011	150	120,0	24,9	20,8	3,2 ml
	151	120,0	168,9	140,8	
	152	120,0	126,4	105,3	
	153	120,0	108,5	90,4	
	154	120,0	98,0	81,6	
08.06.2011	155	120,0	28,6	23,8	3,2 ml
	156	120,0	23,0	19,2	
	157	120,0	98,1	81,7	
	158	120,0	38,3	31,9	
	159	120,0	9,2	7,7	

Tabelle C10: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 16.2.

Elektrode 16.2					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladekap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
13.05.2011	Form.1	200,0	113,4	56,7	0,3 ml
	Form.2	200,0	189,2	94,6	
	Form.3	200,0	138,4	69,2	
19.05.2011	1	120,0	96,4	80,3	4,2 ml
	2	120,0	109,3	91,1	
	3	120,0	113,5	94,6	
	4	120,0	115,7	96,4	
	5	120,0	116,7	97,3	
20.05.2011	6	120,0	116,5	97,1	2,0 ml
	7	120,0	115,1	95,9	
	8	120,0	117,0	97,5	
	9	120,0	117,3	97,8	
	10	120,0	119,8	99,8	
	11	120,0	119,7	99,8	
	12	120,0	120,2	100,2	
22.05.2011	13	120,0	119,1	99,3	2,0 ml
	14	120,0	118,5	98,8	
	15	120,0	121,4	101,2	
	16	120,0	117,6	98,0	
	17	120,0	118,2	98,5	
	18	120,0	114,9	95,8	
	19	120,0	116,9	97,4	
24.05.2011	20	120,0	118,2	98,5	2,1 ml
	21	120,0	122,4	102,0	
	22	120,0	119,7	99,8	
	23	120,0	118,6	98,8	
25.05.2011	24	120,0	118,6	98,8	1,7 ml
	25	120,0	120,8	100,7	
	26	120,0	118,8	99,0	
	27	120,0	117,4	97,8	
	28	120,0	114,3	95,3	
	29	120,0	115,6	96,3	
	30	120,0	114,4	95,3	
27.05.2011	31	120,0	124,7	103,9	2,0 ml
	32	120,0	122,0	101,7	
	33	120,0	119,1	99,3	
	34	120,0	116,9	97,4	
	35	120,0	115,6	96,3	
	36	120,0	114,1	95,1	
	37	120,0	112,8	94,0	

	38	120,0	109,3	91,1	
29.05.2011	39	120,0	129,7	108,1	2,0 ml
	40	120,0	125,6	104,7	
	41	120,0	119,1	99,3	
	42	120,0	117,8	98,2	
	43	120,0	115,8	96,5	
	44	120,0	112,7	93,9	
	45	120,0	111,5	92,9	
31.05.2011	46	120,0	127,7	106,4	1,6 ml
	47	120,0	124,7	103,9	
	48	120,0	118,1	98,4	
	49	120,0	115,2	96,0	
	50	120,0	110,6	92,2	
	51	120,0	104,5	87,1	
	52	120,0	101,8	84,8	
	53	120,0	98,2	81,8	
02.06.2011	54	120,0	124,5	103,8	1,5 ml
	55	120,0	115,7	96,4	
	56	120,0	103,0	85,8	
	57	120,0	100,1	83,4	
	58	120,0	89,9	74,9	
	59	120,0	87,5	72,9	
	60	120,0	85,7	71,4	
	61	120,0	86,5	72,1	
04.06.2011	62	120,0	109,6	91,3	1,3 ml
	63	120,0	101,1	84,3	
	64	120,0	95,3	79,4	
	65	120,0	106,5	88,8	
	66	120,0	126,8	105,7	
	67	120,0	121,9	101,6	
	68	120,0	106,2	88,5	
	69	120,0	97,8	81,5	
06.06.2011	70	120,0	98,9	82,4	1,4 ml
	71	120,0	112,0	93,3	
	72	120,0	109,1	90,9	
	73	120,0	103,1	85,9	
	74	120,0	98,0	81,7	
	75	120,0	89,5	74,6	
	76	92,0	76,0	82,6	
	77	70,0	64,9	92,7	
08.06.2011	78	120,0	109,0	90,8	1,4 ml
	79	107,0	91,1	85,1	
	80	84,6	74,0	87,5	
	81	69,0	69,0	100,0	
	82	63,6	64,2	100,9	
	83	61,2	57,0	93,1	

84	54,3	52,5	96,7
85	49,6	46,9	94,6
86	43,3	40,8	94,2
87	38,4	36,6	95,3
88	33,2	31,0	93,4
89	27,7	26,8	96,8
90	23,4	23,9	102,1
91	21,2	20,6	97,2

Tabelle C11: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 17.1 (Stand 22.06.2011)

Elektrode 17.1					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladekap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
13.05.2011	Form.1	200,0	0,0	0,0	1,7 ml
	Form.2	200,0	0,0	0,0	
	Form.3	200,0	0,0	0,0	
19.05.2011	Form.1	200,0	123,6	61,8	4,5 ml
	Form.2	200,0	100,8	50,4	
	Form.3	200,0	73,0	36,5	
23.05.2011	1	120,0	89,5	74,6	3,6 ml
	2	120,0	101,0	84,2	
	3	120,0	103,2	86,0	
24.05.2011	4	120,0	101,9	84,9	0,3 ml
	5	120,0	104,2	86,8	
	6	120,0	98,8	82,3	
	7	120,0	95,3	79,4	
25.05.2011	8	120,0	185,8	154,8	2,3 ml
	9	120,0	104,7	87,3	
	10	120,0	106,2	88,5	
	11	120,0	104,4	87,0	
	12	120,0	93,0	77,5	
	13	120,0	90,9	75,8	
	14	120,0	90,1	75,1	
27.05.2011	15	120,0	88,6	73,8	3,0 ml
	16	120,0	119,7	99,8	
	17	120,0	103,6	86,3	
	18	120,0	98,4	82,0	
	19	120,0	99,7	83,1	
	20	120,0	98,7	82,3	
	21	120,0	97,6	81,3	
	22	120,0	96,4	80,3	
	23	120,0	93,6	78,0	

29.05.2011	24	120,0	111,0	92,5	2,8 ml
	25	120,0	106,6	88,8	
	26	120,0	105,7	88,1	
	27	120,0	103,0	85,8	
	28	120,0	100,9	84,1	
	29	120,0	99,3	82,8	
	30	120,0	98,7	82,3	
31.05.2011	31	120,0	107,2	89,3	2,6 ml
	32	120,0	104,8	87,3	
	33	120,0	107,7	89,8	
	34	120,0	105,4	87,8	
	35	120,0	99,4	82,8	
	36	120,0	98,5	82,1	
	37	120,0	97,9	81,6	
	38	120,0	97,0	80,8	
	39	120,0	94,6	78,8	
02.06.2011	40	120,0	110	91,7	2,7 ml
	41	120,0	103,9	86,6	
	42	120,0	105,7	88,1	
	43	120,0	103,5	86,3	
	44	120,0	100,4	83,7	
	45	120,0	100,3	83,6	
	46	120,0	99,7	83,1	
04.06.2011	47	120,0	95,7	79,8	2,4 ml
	48	120,0	110,4	92,0	
	49	120,0	105,1	87,6	
	50	120,0	108,7	90,6	
	51	120,0	103,6	86,3	
	52	120,0	102,3	85,3	
	53	120,0	97,4	81,2	
	54	120,0	97,8	81,5	
06.06.2011	55	120,0	102,6	85,5	1,6 ml
	56	120,0	114,5	95,4	
	57	120,0	105,6	88,0	
	58	120,0	107,5	89,6	
	59	120,0	105,3	87,8	
	60	120,0	90,7	75,6	
	61	120,0	96,6	80,5	
	62	120,0	91,2	76,0	
08.06.2011	63	120,0	113,7	94,8	2,2 ml
	64	120,0	114,4	95,3	
	65	120,0	105,3	87,8	
	66	120,0	104,4	87,0	
	67	120,0	111,4	92,8	
	68	120,0	94,6	78,8	
	69	120,0	93,8	78,2	

	70	120,0	88,6	73,8	
10.06.2011	71	120,0	88,5	73,8	2,1 ml
	72	120,0	129,6	108,0	
	73	120,0	121,5	101,3	
	74	120,0	116,5	97,1	
	75	120,0	107,1	89,3	
	76	120,0	103,1	85,9	
	77	120,0	104,0	86,7	
	78	120,0	93,9	78,3	
12.06.2011	79	120,0	92,8	77,3	2,1 ml
	80	120,0	118,2	98,5	
	81	120,0	114,2	95,2	
	82	120,0	109,2	91,0	
	83	120,0	111,6	93,0	
	84	120,0	107,7	89,8	
	85	120,0	106,6	88,8	
14.06.2011	86	120,0	98,0	81,7	2,0 ml
	87	120,0	105,0	87,5	
	88	120,0	107,5	89,6	
	89	120,0	99,2	82,7	
	90	120,0	89,9	74,9	
	91	120,0	89,7	74,8	
	92	120,0	88,1	73,4	
	93	120,0	88,3	73,6	
16.06.2011	94	120,0	81,0	67,5	2,8 ml
	95	120,0	122,3	101,9	
	96	120,0	117,3	97,8	
	97	120,0	110,6	92,2	
17.06.2011	98	120,0	100,4	83,7	1,6 ml
	99	120,0	114,7	95,6	
	100	120,0	112,1	93,4	
	101	120,0	106,7	88,9	
	102	120,0	103,0	85,8	
	103	120,0	102,9	85,8	
	104	120,0	105,2	87,7	
19.06.2011	105	120,0	118,1	98,4	2,2 ml
	106	120,0	110,7	92,3	
	107	120,0	108,7	90,6	
	108	120,0	104,5	87,1	
	109	120,0	106,4	88,7	
	110	120,0	98,3	81,9	
21.06.2011	111	120,0	95,5	79,6	2,3 ml
	112	120,0	116,6	97,2	
	113	120,0	113,9	94,9	
	114	120,0	109,0	90,8	

Tabelle C12: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 18.2 (Stand 22.06.2011).

Elektrode 18.2					
	Zyklusnr.	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
23.05.2011	Form.1	200,0	84,0	42,0	0,3 ml
	Form.2	153,3	---	---	
25.05.2011	Form.3	200,0	178,5	89,3	1,5 ml
27.05.2011	1	120,0	98,2	81,8	1,7 ml
	2	120,0	102,0	85,0	
	3	120,0	102,0	85,0	
	4	120,0	101,8	84,8	
	5	120,0	102,6	85,5	
	6	120,0	102,7	85,6	
	7	120,0	102,8	85,7	
	8	120,0	102,6	85,5	
	9	120,0	96,9	80,8	
29.05.2011	10	120,0	101	84,2	2,1 ml
	11	120,0	102,1	85,1	
	12	120,0	102,5	85,4	
	13	120,0	104,3	86,9	
	14	120,0	103,7	86,4	
	15	120,0	103,5	86,3	
	16	120,0	103,4	86,2	
31.05.2011	17	120,0	102,5	85,4	1,6 ml
	18	120,0	104,0	86,7	
	19	120,0	103,6	86,3	
	20	120,0	102,0	85,0	
	21	120,0	102,7	85,6	
	22	120,0	103,9	86,6	
	23	120,0	102,1	85,1	
	24	120,0	102,7	85,6	
02.06.2011	25	120,0	102,2	85,2	1,5 ml
	26	120,0	103,4	86,2	
	27	120,0	102,9	85,8	
	28	120,0	102,7	85,6	
	29	120,0	102,6	85,5	
	30	120,0	103,5	86,3	
	31	120,0	102,6	85,5	
	32	120,0	103,4	86,2	
	04.06.2011	33	120,0	102,6	85,5
34		120,0	103,7	86,4	
35		120,0	104,0	86,7	
36		120,0	103,8	86,5	
37		120,0	103,6	86,3	

	38	120,0	103,2	86,0	
	39	120,0	103,0	85,8	
	40	120,0	102,7	85,6	
06.06.2011	41	120,0	103,1	85,9	1,9 ml
	42	120,0	102,6	85,5	
	43	120,0	102,9	85,8	
	44	120,0	102,9	85,8	
	45	120,0	102,5	85,4	
	46	120,0	102,2	85,2	
	47	120,0	101,4	84,5	
	48	120,0	100,4	83,7	
08.06.2011	49	120,0	106,1	88,4	2,0 ml
	50	120,0	102,9	85,8	
	51	120,0	100,7	83,9	
	52	120,0	101,3	84,4	
	53	120,0	100,3	83,6	
	54	120,0	98,7	82,3	
	55	120,0	97,6	81,3	
	56	120,0	94,7	78,9	
10.06.2011	57	120,0	123	102,5	2,0 ml
	58	120,0	104,9	87,4	
	59	120,0	102,2	85,2	
	60	120,0	101,1	84,3	
	61	120,0	99,9	83,3	
	62	120,0	98,8	82,3	
	63	120,0	97,3	81,1	
	64	120,0	93,5	77,9	
12.06.2011	65	120,0	99,0	82,5	2,0 ml
	66	120,0	118,1	98,4	
	67	120,0	109,2	91,0	
	68	120,0	102,7	85,6	
	69	120,0	100,8	84,0	
	70	120,0	100,3	83,6	
	71	120,0	98,8	82,3	
	72	120,0	96,4	80,3	
14.06.2011	73	120,0	114,4	95,3	1,8 ml
	74	120,0	102,7	85,6	
	75	120,0	100,6	83,8	
	76	120,0	98,5	82,1	
	77	120,0	97,0	80,8	
	78	120,0	98,7	82,3	
	79	120,0	96,6	80,5	
16.06.2011	80	120,0	101,3	84,4	2,0 ml
	81	120,0	118,0	98,3	
	82	120,0	105,7	88,1	
	83	120,0	99,5	82,9	

17.06.2011	84	120,0	96,5	80,4	1,5 ml
	85	120,0	110,4	92,0	
	86	120,0	102,2	85,2	
	87	120,0	98,8	82,3	
	88	120,0	95,3	79,4	
	89	120,0	92,7	77,3	
	90	120,0	92,2	76,8	
19.06.2011	91	120,0	135,8	113,2	1,8 ml
	92	120,0	100,3	83,6	
	93	120,0	92,2	76,8	
	94	120,0	93,7	78,1	
	95	120,0	97,4	81,2	
	96	120,0	101,4	84,5	
21.06.2011	97	120,0	107,8	89,8	1,5 ml
	98	120,0	102,9	85,8	
	99	120,0	98,4	82,0	
	100	120,0	93,2	77,7	

Tabelle C13: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 19.2.

Elektrode 19.2					
	Zyklusnr.	Ladepkapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepkap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
27.05.2011	Form.1	200,0	82,9	41,5	0,6 ml
	Form.2	200,0	89,4	44,7	
30.05.2011	1	120,0	87,1	72,6	3,3 ml
	2	120,0	101,5	84,6	
	3	120,0	102,5	85,4	
	4	120,0	102,3	85,3	
	5	120,0	105,1	87,6	
	6	120,0	102,9	85,8	
	7	120,0	102,7	85,6	
	8	120,0	104,6	87,2	
31.05.2011	9	120,0	117,9	98,3	1,8 ml
	10	120,0	105,2	87,7	
	11	120,0	104,2	86,8	
	12	120,0	105,6	88,0	
	13	120,0	103,9	86,6	
	14	120,0	103,9	86,6	
	15	120,0	103,0	85,8	
	16	120,0	101,7	84,8	
	17	120,0	103,2	86,0	
01.06.2011	18	120,0	133,5	111,3	2,1 ml

	19	120,0	99,7	83,1	
	20	120,0	105,9	88,3	
	21	120,0	105,8	88,2	
	22	120,0	103,2	86,0	
	23	120,0	104,6	87,2	
	24	120,0	102,6	85,5	
	25	120,0	103,2	86,0	
	26	120,0	102,9	85,8	
02.06.2011	27	120,0	124,4	103,7	1,9 ml
	28	120,0	103,2	86,0	
	29	120,0	104,9	87,4	
	30	120,0	103,8	86,5	
	31	120,0	104,8	87,3	
	32	120,0	103,7	86,4	
	33	120,0	104,6	87,2	
	34	120,0	104,1	86,8	
	35	120,0	105,2	87,7	
	36	120,0	105,1	87,6	
	37	120,0	102,6	85,5	
	38	120,0	101,9	84,9	
	39	120,0	103,3	86,1	
	40	120,0	102,0	85,0	
	41	120,0	102,8	85,7	
	42	120,0	102,8	85,7	
	43	120,0	102,1	85,1	
	44	120,0	100,5	83,8	
04.06.2011	45	120,0	136,3	113,6	2,0 ml
	46	120,0	107,3	89,4	
	47	120,0	103,7	86,4	
	48	120,0	103,4	86,2	
	49	120,0	102,3	85,3	
	50	120,0	101,4	84,5	
	51	120,0	101,2	84,3	
	52	120,0	101,0	84,2	
	53	120,0	102,3	85,3	
	54	120,0	98,4	82,0	
	55	120,0	96,7	80,6	
	56	120,0	93,2	77,7	
	57	120,0	88,8	74,0	
	58	120,0	86,6	72,2	
	59	120,0	84,4	70,3	
	60	120,0	79,7	66,4	
	61	120,0	74,3	61,9	
06.06.2011	62	120,0	139,5	116,3	2,0 ml
	63	120,0	109,1	90,9	
	64	120,0	99,6	83,0	

65	120,0	96,7	80,6
66	120,0	92,2	76,8
67	120,0	88,7	73,9
68	120,0	81,8	68,2
69	120,0	80,2	66,8
70	120,0	77,1	64,3
71	120,0	73,7	61,4
72	120,0	69,5	57,9
73	120,0	5,1	4,3
74	120,0	67,8	56,5
75	120,0	53,7	44,8
76	55,6	37,2	66,9
77	41,3	29,4	71,2
78	33,1	25,1	75,8
79	28,8	21,8	75,7
80	25,1	19,1	76,1
81	21,9	17,3	79,0
82	19,8	15,4	77,8
83	17,8	13,7	77,0

Tabelle C14: Zyklisierungsrohdaten Elektrode 20.2.

Elektrode 20.2					
	Zyklusnr.	Ladekapazität	Entladekapazität	Entladekap./ Ladepap.	KOH-Füllung (je vor angeg. Zyklus)
		mAh	mAh	%	
27.05.2011	Form.1	200,0	98,6	49,3	0,5 ml
	Form.2	200,0	102,5	51,3	
30.05.2011	1	120,0	80,3	66,9	2,6 ml
	2	120,0	95,5	79,6	
	3	120,0	93,7	78,1	
	4	120,0	107,5	89,6	
	5	120,0	107,1	89,3	
	6	120,0	107,8	89,8	
	7	120,0	105,3	87,8	
	8	120,0	102,9	85,8	
31.05.2011	9	120,0	127,3	106,1	1,9 ml
	10	120,0	102,2	85,2	
	11	120,0	105,5	87,9	
	12	120,0	104,3	86,9	
	13	120,0	105,1	87,6	
	14	120,0	104,7	87,3	
	15	120,0	105,9	88,3	
	16	120,0	105,2	87,7	

	17	120,0	105,0	87,5	
01.06.2011	18	120,0	113,3	94,4	1,7 ml
	19	120,0	101,7	84,8	
	20	120,0	103,3	86,1	
	21	120,0	107,8	89,8	
	22	120,0	103,9	86,6	
	23	120,0	104,8	87,3	
	24	120,0	102,0	85,0	
	25	120,0	104,9	87,4	
	26	120,0	103,1	85,9	
02.06.2011	27	120,0	114,1	95,1	1,6 ml
	28	120,0	100,8	84,0	
	29	120,0	105,4	87,8	
	30	120,0	103,4	86,2	
	31	120,0	103,2	86,0	
	32	120,0	102,6	85,5	
	33	120,0	102,5	85,4	
	34	120,0	103,5	86,3	
	35	120,0	102,6	85,5	
	36	120,0	103,5	86,3	
	37	120,0	103,7	86,4	
	38	120,0	103,4	86,2	
	39	120,0	103,3	86,1	
	40	120,0	99,5	82,9	
	41	120,0	102,8	85,7	
	42	120,0	100,5	83,8	
	43	120,0	102,4	85,3	
	44	120,0	101,5	84,6	
04.06.2011	45	120,0	131,1	109,3	1,9 ml
	46	120,0	107,0	89,2	
	47	120,0	103,6	86,3	
	48	120,0	102,3	85,3	
	49	120,0	102,5	85,4	
	50	120,0	100,2	83,5	
	51	120,0	100,5	83,8	
	52	120,0	99,5	82,9	
	53	120,0	100,0	83,3	
	54	120,0	97,5	81,3	
	55	120,0	91,7	76,4	
	56	120,0	89,5	74,6	
	57	120,0	86,1	71,8	
	58	120,0	84,2	70,2	
	59	120,0	88,7	73,9	
	60	120,0	83,0	69,2	
	61	120,0	76,4	63,7	
	62	120,0	72,5	60,4	

	63	120,0	68,2	56,8	
06.06.2011	64	120,0	168,8	140,7	2,0 ml
	65	120,0	126,3	105,3	
	66	120,0	100,2	83,5	
	67	120,0	95,2	79,3	
	68	120,0	93,5	77,9	
	69	120,0	91,7	76,4	
	70	120,0	89,6	74,7	
	71	120,0	86,3	71,9	
	72	120,0	2,3	1,9	
	73	120,0	100,0	83,3	
	74	120,0	74,6	62,2	
	75	110,7	66,8	60,3	
	76	62,4	49,8	79,8	
	77	46,1	42,6	92,4	
	78	37,8	35,0	92,6	
	79	31,4	30,4	96,8	
	80	25,5	26,1	102,4	
	81	21,0	22,9	109,0	
	82	18,1	19,7	108,8	
	83	15,3	16,8	109,8	
	84	12,9	14,6	113,2	
	85	10,7	13,4	125,2	
	86	9,8	0,3	3,1	
	87	3,9	0,2	5,1	