

Technische Universität Graz

Institut für Chemische Technologie von Materialien



Auswirkungen verschiedener Elektrolyte auf das elektrochemische Verhalten von Zink-Elektroden für Zink/Luft-Akkumulatoren

Masterarbeit

von

Lackner Eva, BSc

Vorgelegt zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplomingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie

Graz, im Februar 2014

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

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

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

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Frau Prof. Waltraud Taucher-Mautner für Ihre fachliche und persönliche Unterstützung bedanken. Vielen Dank für die schöne und lehrreiche Zeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinem Freund David. Danke, dass ihr mich immer unterstützt und angetrieben habt!

Zusammenfassung

Der stetig ansteigende globale Energiebedarf treibt die Suche nach neuen und nachhaltigen Energiequellen an. Batteriesysteme aller Art, wie z.B. Lithium-Ionen- oder Metall-Luft-Batterien, können zur Speicherung elektrischer Energie eingesetzt werden. Auf Grund der hohen Energiedichte, der kostengünstigen und umweltfreundlichen Materialien und des geringen Gewichts, da an der Kathode der Sauerstoff aus der Umgebungsluft als reaktive Spezies eingesetzt wird, ist die sekundäre Zink/Luft-Batterie eine attraktive Energiequelle.

Das Ziel dieser Masterarbeit ist es, die Lebensdauer und Kapazität der elektrisch aufladbaren Zink/Luft-Batterie zu erhöhen. Es werden verschiedene Elektrolytlösungen und Additive untersucht. Als Anodenmaterial werden Zinkoxidkompositelektroden verwendet, die aus Zinkoxid, Bleioxid und Polytetrafluorethylen hergestellt werden. Das Elektrodenmaterial wird nach dem Eindampfen des Lösungsmittels auf Kupfer-Stromableiter aufgedrückt. Die Auswirkungen von unterschiedlich konzentrierter Kalilauge, mit und ohne Zinkoxid-Zusatz, und dem Additiv Polyethylenglykol 600 auf das elektrochemische Verhalten des Zink/Luft-Systems werden mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Der Einfluss der unterschiedlichen Elektrolyte auf die Lebensdauer und Kapazität der aufladbaren Zink/Luft-Batterie wird durch galvanostatische Lade- und Entladeversuche ermittelt. Die Morphologieänderung der Zink-Elektrodenoberfläche wird im Rasterelektronenmikroskop und durch Analyse des Zink-Gehalts mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach der Zyklisierung untersucht.

Die Untersuchungen ergeben, dass die Kapazität und die Lebensdauer der Zink/Luft-Batterie durch den Einsatz von 6 M KOH als Elektrolyt am höchsten sind.

Abstract

Due to the continuing increase in energy demand, the search for new and sustainable energy sources is necessary. Various kinds of battery systems, like lithium-ion and metal-air batteries, can be used for the storage of electric energy. Zinc-air batteries are attractive power sources because of their high energy density, limited weight, which is due to the use of oxygen from air as an active battery component, low cost and environment friendly materials.

The aim of this master thesis is to improve the cycle life and capacity of the electrically rechargeable zinc-air battery. Different electrolytes and additives are analyzed. Pasted zinc oxide electrodes are used as anodes, consisting of zinc oxide, lead oxide and polytetrafluorethylene. After removing the solvent, the electrode material is pressed onto copper grid. The influence of different concentrations of potassium hydroxide solution, with and without zinc oxide, and the additive polyethylene glycol 600 on the electrochemical behavior was investigated by cyclic voltammetry. The effect of different electrolytes on the cycle life and capacity of the rechargeable zinc-air battery was examined by galvanostatic charge and discharge experiments. Changes in the morphology of zinc electrodes were determined with scanning electron microscopy and the zinc content was analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy after the cycling of the cells.

The use of 6 M potassium hydroxide showed the highest capacity and cycle life of the rechargeable zinc-air battery.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretischer Teil.....	2
2.1	Zink/Luft-Batterien.....	2
2.1.1	Geschichte der Primärbatterie.....	2
2.1.2	Zink/Luft-Systeme.....	2
2.1.3	Vor- und Nachteile.....	4
2.1.4	Anoden- und Kathodenmaterialien.....	5
2.2	Elektrolytlösungen für Zink/Luft-Akkumulatoren.....	6
2.3	Charakterisierung von Zink-Elektroden.....	8
2.3.1	Cyclovoltammetrie.....	8
2.3.2	Galvanostatische Lade- und Entladeversuche.....	12
2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	14
2.3.4	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	15
3	Experimentelles.....	17
3.1	Cyclovoltammetrie.....	17
3.1.1	Herstellung der Kleinelektroden.....	17
3.1.2	Theoretische Kapazität der Kleinelektroden.....	19
3.1.3	Messapparatur.....	19
3.2	Zyklisierung.....	21
3.2.1	Herstellung der Anoden.....	21
3.2.2	Verschweißen des Separators.....	22
3.2.3	Kathodenmaterial.....	23
3.2.4	Bauteile der Ganzzellen.....	24
3.2.5	Messapparatur.....	25
3.3	Herstellung der Elektrolyte.....	26

3.3.1	Standardelektrolyt: 3,2 M KOH	26
3.3.2	Elektrolyt 1: 8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	26
3.3.3	Elektrolyt 2: 6 M KOH + ZnO gesättigt + SnCl ₂ [34]	26
3.3.4	Elektrolyt 3: 6 M KOH	26
3.3.5	Elektrolyt 4: 3,2 M KOH + ZnO gesättigt	26
3.3.6	Elektrolyt 5: 6 M KOH + ZnO gesättigt	27
3.3.7	Elektrolyt 6: 8,5 M KOH	27
3.3.8	Elektrolyt 7: 8,5 M KOH + PEG 600.....	27
3.4	Rasterelektronenmikroskopie	27
3.5	Verzinnen des Stromableiters	28
3.6	Separator - Testzelle.....	29
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Cyclovoltammetrie	31
4.1.1	Grundstrommessung.....	34
4.1.2	ZnO-freie Elektrolyte	35
4.1.3	ZnO-haltige Elektrolyte	37
4.1.4	Vergleich aller Elektrolyte	39
4.1.5	Schlussfolgerung.....	40
4.2	Zyklisierung.....	42
4.2.1	Formierung der Ganzzellen	43
4.2.2	Standardelektrolyt (3,2 M KOH).....	44
4.2.3	Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600).....	45
4.2.4	Elektrolyt 3 (6 M KOH).....	46
4.2.5	Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO gesättigt)	47
4.2.6	Elektrolyt 5 (6 M KOH + ZnO gesättigt)	49
4.2.7	Elektrolyt 6 (8,5 M KOH).....	50

4.2.8	Verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH).....	51
4.2.9	Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten	53
4.2.10	Schlussfolgerung.....	57
4.3	Post-Mortem Analysen.....	58
4.3.1	Standardelektrolyt (3,2 M KOH).....	58
4.3.2	Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600).....	59
4.3.3	Elektrolyt 3 (6 M KOH).....	60
4.3.4	Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO gesättigt)	61
4.3.5	Elektrolyt 5 (6 M KOH + ZnO gesättigt)	62
4.3.6	Elektrolyt 6 (8,5 M KOH).....	63
4.3.7	Verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH).....	64
4.3.8	O ₂ -Elektroden	65
4.3.9	Schlussfolgerung.....	65
4.4	ICP-OES	66
4.5	Rasterelektronenmikroskopie	68
4.5.1	Kleinelektroden	68
4.5.2	O ₂ -Elektroden	71
4.5.3	Verzinnte Stromableiter	75
4.5.4	Schlussfolgerung.....	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	77
6	Anhang	79
6.1	Literaturverzeichnis.....	79
6.2	Tabellenverzeichnis	82
6.3	Abbildungsverzeichnis.....	84
6.4	Geräteverzeichnis.....	88
6.5	Chemikalienverzeichnis.....	89

6.6	Rohdaten	91
6.6.1	Cyclovoltammetrie	91
6.6.2	Zyklisierung.....	92
6.6.3	Verzinnung des Stromableiters	93

1 Einleitung

Die erste leistungsfähige Quelle, welche elektrischen Strom liefern konnte, wurde 1800 von Alessandro Volta entwickelt. Das System der Zink/Luft-Batterie wurde einige Jahre später von R. Bunsen beschrieben [1, 2]. Heutzutage gibt es eine Reihe von primären, sekundären und mechanisch wiederaufladbaren Batterien. Die Zink/Luft-Batterie stellt eine besondere Art der elektrochemischen Zelle dar. Als Anode wird dabei Zink eingesetzt, und als elektrochemisch aktive Spezies der Kathode dient Sauerstoff aus der Luft. Auf der Innenseite dieser O₂-Elektrode befindet sich ein Katalysator, der die Reduktion des Sauerstoffs beschleunigt [3]. Bifunktionelle Sauerstoffelektroden ermöglichen sowohl die Reduktion als auch die Oxidation des Sauerstoffs und deren Einsatz ermöglicht eine elektrische Wiederaufladung der Zink/Luft-Batterie [4]. Als Elektrolyt werden alkalische Lösungen verwendet. Zink/Luft-Batterien zeichnen sich durch ihr leichtes Gewicht und hohe spezifische Energiedichte aus. Die spezifische Energiedichte des Zinks ist sehr hoch (1084 Wh/kg). Die Häufigkeit des Zinks in der Natur, sowie der niedrige Preis und die Umweltfreundlichkeit des Materials sind zusätzlich von Vorteil. Die Löslichkeit der Oxidationsprodukte von Zink in alkalischen Elektrolyten kann jedoch zur Veränderung der Elektrodengeometrie (shape change) und zur Bildung von Dendriten beim Laden führen. Dies kann die Lebensdauer und Kapazität der aufladbaren Zink/Luft-Batterie beeinflussen [3].

In dieser Masterarbeit werden die Auswirkungen verschiedener Elektrolyte auf das elektrochemische Verhalten von Zink-Kleinelektroden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Elektroden (d = 8 mm) setzen sich aus Zinkoxid (aktives Material), Polytetrafluorethylen (Binder), und Bleioxid (Korrosionsinhibitor) zusammen. Zusätzlich zur Cyclovoltammetrie werden auch galvanostatische Lade- und Entladeversuche (Zyklisierung) durchgeführt. Für die Zyklisierung werden größere Zink-Elektroden (d = 3 cm) hergestellt, in den Separator Celgard 3401 eingeschweißt, und mit bifunktionellen O₂-Elektroden zu Ganzzellen zusammengebaut. Der Einfluss der verschiedenen Elektrolyte auf die Kapazität und Lebensdauer der Ganzzellen wird untersucht. Die Morphologieänderung der Zn-Elektrode wird mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und durch Analyse des Zinkgehalts mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach der Zyklisierung untersucht.

2 Theoretischer Teil

2.1 Zink/Luft-Batterien

In diesem Kapitel werden die Geschichte, die Funktionsweise, die Vor- und Nachteile, sowie das Anoden- und Kathodenmaterial von Zink/Luft-Systemen beschrieben.

2.1.1 Geschichte der Primärbatterie

Die Batterie ist eine Quelle für elektrische Energie, um verschiedenste Geräte, wie Uhren, Spielzeuge, Lampen, usw. betreiben zu können. Primäre Batterien gibt es seit über 100 Jahren, jedoch wurde bis 1940 hauptsächlich die Zink-Kohle-Batterie eingesetzt. Während und nach dem zweiten Weltkrieg wurden signifikante Weiterentwicklungen, nicht nur mit dem Zink-Kohle-System, sondern auch mit neuen und besseren Batteriesystemen, wie z.B. die Lithium-Batterie, gemacht. Die Kapazität von Primärbatterien wurde in dieser Zeit von 50 Wh/kg auf über 500 Wh/kg erhöht, z.B. mit der Zink/Luft-Batterie. Seitdem wurden andere wichtige Eigenschaften, wie Energiedichte und Haltbarkeit, des primären Zink/Luft-Systems verbessert. Dadurch haben sich viele neue Möglichkeiten (Hörgeräte, Medizinanwendungen, etc.) eröffnet, um diese Batterie einzusetzen zu können [5].

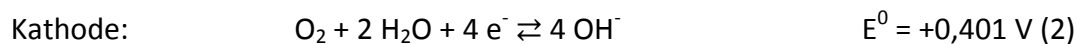
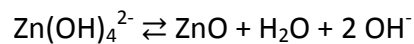
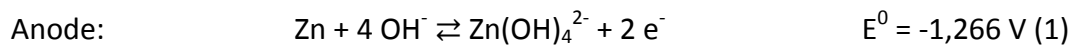
2.1.2 Zink/Luft-Systeme

Primäre Zink/Luft-Batterien

Dieses Batteriesystem zeichnet sich durch seine hohe Energiedichte (1300-1400 Wh/L) aus. In der Vergangenheit wurde die Zink/Luft-Batterie nur als Navigationshilfe und für Signalübertragung eingesetzt. Durch die Weiterentwicklung der Sauerstoffelektrode, die in der Zink/Luft-Batterie als Kathode eingesetzt wird, wurde die Leistungsfähigkeit stark verbessert. Zink/Luft-Knopfzellen werden heutzutage häufig für Hör- und Elektronikgeräte, sowie andere ähnliche Anwendungen genutzt [5].

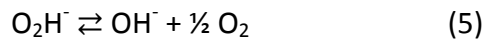
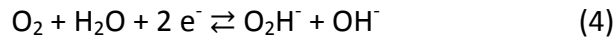
Zink/Luft-Akkumulatoren

In Zink/Luft-Akkumulatoren wird als negative Elektrode Zink eingesetzt. Die positive Elektrode besteht aus einer porösen Elektrode, welche für Sauerstoff durchlässig aber für den Elektrolyten undurchlässig ist. Die Elektrode beinhaltet einen Katalysator, der es ermöglicht, Sauerstoff beim Entladen zu reduzieren und beim Laden zu generieren. Durch den Einsatz von sogenannten bifunktionellen Sauerstoffelektroden ist die elektrische Wiederaufladung der Zink/Luft-Batterie möglich. Als Elektrolyt wird normalerweise konzentrierte Kalilauge eingesetzt. Die folgenden Reaktionen finden an der Anode und Kathode bei der Entladung in alkalischer Lösung statt [4].



Bei der Entladung wird metallisches Zink oxidiert und es bilden sich Zinkationen (Zn(OH)_4^{2-}). Bei hohen Zinkat-Konzentrationen kommt es außerdem zur Bildung des unlöslichen Zinkoxids (ZnO). Bei der der Entladung werden zwei Elektronen freigesetzt, und diese wandern über den externen Anschluss zur positiven Sauerstoffelektrode. Dort reduzieren sie den Sauerstoff zu Hydroxidionen. Der Sauerstoff aus der Luft diffundiert durch eine Teflon-laminierte Elektrode (Sauerstoffdiffusionselektrode) in die Batterie. Die elektrochemische Reaktion findet an den katalytisch-aktiven Stellen der hydrophilen Innenseite der Sauerstoffdiffusionselektrode statt [4].

Die Reduktion des Sauerstoffs basiert auf der Bildung von freien Peroxid-Radikalen (O_2H^-), gefolgt von einer anschließenden Zersetzung des Peroxids. Der Zerfall des Peroxids ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und schränkt die Leistung der Zelle in der Praxis ein [6].



Um die Zersetzungsreaktion des Peroxids zu beschleunigen, werden Kobalt- oder Eisenverbindungen eingesetzt. Die Zellspannung wird durch die Verwendung dieser Katalysatoren verbessert. Bei offener Zellspannung kann eine Zink-Luft-Zelle eine Spannung von 1,42 – 1,47 V erreichen, wenn Kobalt-Perowskite als Katalysatoren eingesetzt werden. Die Arbeitsspannung liegt praktisch im Bereich von 0,9 – 1,3 V [4].

2.1.3 Vor- und Nachteile

Auf Grund der hohen spezifischen Energie (> 100 Wh/kg) und günstigen sowie umweltverträglichen Materialien, sind elektrisch wiederaufladbare Zink/Luft-Batterien vielversprechende Stromquellen und Speichergeräte [7]. Zink ist ein sicheres Material und kann vollständig recycelt werden. Die Verfügbarkeit von Zink stellt kein Problem dar, nachgewiesene Reserven sind trotz wachsendem Bedarf an Zink gestiegen. Die Zink/Luft-Batterie liefert eine der höchsten spezifischen Energien innerhalb der diversen angewandten Metall/Luft-Systeme. Wässrige Batteriesysteme haben den Nachteil einer niedrigen Spannung, die normalerweise zu geringen spezifischen Energien führt. Das Zink/Luft-System kompensiert diesen Nachteil jedoch durch die sehr hohe spezifische Ladung (Ah/kg) der Zink- und Sauerstoffelektroden [4]. Ein weiterer Vorteil des Zink/Luft-Systems ist das geringe Gewicht der Batterien, da das aktive Kathodenmaterial, der Sauerstoff, aus der Luft entnommen wird [3].

Die Entladung von Zink im alkalischen Elektrolyten verläuft über die löslichen Zinkkationen. Dadurch kann es zur Bildung von Dendriten sowie zur Veränderung der Elektrodengeometrie (shape change) kommen. Die Verwendung von Sauerstoff als elektrochemisch aktives Material der Kathode benötigt einige zusätzliche Maßnahmen im Vergleich zu anderen Batteriesystemen. Die Sauerstoff-Elektrode muss hochporös sein, die Außenseite der Elektrode muss hydrophob und die Innenseite hydrophil sein. Auf der Innenseite der Elektrode wird eine große, katalytisch aktive Oberfläche benötigt. Der Aufbau des Zink/Luft-Systems ist halboffen. Aus diesem Grund muss der Elektrolythaushalt gut geregelt

werden, um bei geringer Luftfeuchtigkeit ein Austrocknen und bei hoher Luftfeuchtigkeit ein Überfluten der Zelle zu verhindern. Durch das CO_2 in der Luft kann es auch zur Carbonatisierung des Elektrolyten kommen [8]. Bei großen Batterieeinheiten muss die Luftfeuchtigkeit und der CO_2 -Gehalt in der Luft geregelt werden [4].

2.1.4 Anoden- und Kathodenmaterialien

Zink wird als Anodenmaterial schon seit der Erfindung der Batterie vor über 200 Jahren eingesetzt. Zink weist eine sehr hohe Überspannung für die Wasserstoffreaktion auf und kann daher mit wässrigen Elektrolyten eingesetzt werden [9]. Metallisches Zink und kompaktes Zinkpulver werden in primären Zink/Luft Batterien als Anodenmaterial verwendet [10]. Innerhalb der vielen verschiedenen Arten von Zinkelektroden, ist die Zinkoxid-Kompositelektrode für sekundäre Zink/Luft-Batterien am vielversprechendsten [4]. Diese Elektroden setzen sich aus Zinkoxid (ZnO) als Aktivmaterial, Polytetrafluorethylen (PTFE) als Binder und Bleioxid (PbO) als Korrosionsinhibitor zusammen [11]. Zusätzlich zum Korrosionsinhibitor PbO werden auch andere Additive getestet. C. W. Lee et.al. untersuchten die Auswirkungen des Zusatzes von Cellulose-Fasern zum Elektrodenmaterial auf das elektrochemische Verhalten der Zinkoxid-Anode. Es wird angenommen, dass Cellulose das Wachstum von Dendriten durch Bedeckung der Elektrodenfläche reduzieren kann [12].

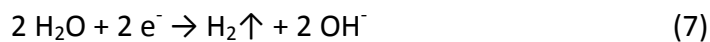
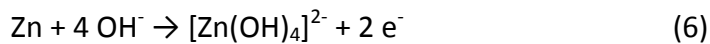
In elektrisch wiederaufladbaren Zink/Luft-Batterien werden als Kathodenmaterial bifunktionelle Sauerstoffelektroden verwendet. Diese bestehen normalerweise aus einer hydrophoben Diffusionsschicht, welche den Stromableiter enthält, und einer hydrophilen Aktivschicht, auf die Katalysatoren aufgebracht werden. Die hydrophobe Schicht bildet die Außenseite der Elektrode und ist somit der Umgebungsluft zugewandt. Die Aktivschicht ist nach innen gerichtet und wird durch den hydrophilen Charakter mit Elektrolyt benetzt [4]. Als Grundmaterial wird meistens Aktivkohle oder Ruß eingesetzt. Um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wird teilweise Graphit zugegeben. Es werden engmaschige Metallnetze als Stromableiter verwendet. Um einerseits den Sauerstoff beim Entladen ungehemmt reduzieren zu können, und um andererseits eine geringe Überspannung bei der Bildung des Sauerstoffs im Ladeschritt zu gewährleisten, werden verschiedene Katalysatorsysteme eingesetzt. Bisher sind als Katalysatoren Mischoxide, Edelmetalle, und

Perowskitstruktur-Oxide untersucht und verwendet worden [8]. Y. Shimizu et. al. berichteten 1990, dass der Perowskit-Katalysator $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ ein starkes bifunktionelles Verhalten aufweist [13].

2.2 Elektrolytlösungen für Zink/Luft-Akkumulatoren

Für das Zink/Luft-System werden alkalische Elektrolyte eingesetzt. Die Konzentrationen, zum Beispiel von Lösungen der Natronlauge bzw. Kalilauge, liegen meistens zwischen 20 – 40 %. Auf Grund der höheren Leitfähigkeit bei der jeweiligen Konzentration und niedrigeren Gefrierpunkten, wird die Kalilauge der Natronlauge bevorzugt [14].

Durch den Einsatz von alkalischen Elektrolyten kommt es auf Grund der Korrosion von Zink zur Wasserstoffentwicklung. Dieser Korrosionsprozess, auch Selbstentladung genannt, führt zum Kapazitätsverlust der alkalischen wiederaufladbaren Zink-Batteriesysteme [15].



Aus diesem Grund ist es wichtig, die Wasserstoffentwicklung zu unterdrücken. In der Vergangenheit wurde hauptsächlich Quecksilberoxid als Korrosionsinhibitor eingesetzt. HgO muss jedoch durch umweltfreundlichere Materialien ersetzt werden [16]. Generell wird in der Literatur beschrieben, dass die Korrosionsrate der Zink-Elektrode bei Anwesenheit von Zinkationen im alkalischen Elektrolyten reduziert wird. Durch die Zinkationen im Elektrolyten diffundieren die Korrosionsprodukte langsamer von der Oberfläche weg. Dadurch kommt es in einem Zinkat-gesättigten Elektrolyten zu einer größeren Flächenbedeckung der Elektrode mit ZnO als in einem Zinkat-freien Elektrolyten [17]. Im Gegensatz dazu, berichten R. N. Snyder et.al., dass die Zugaben von Zinkat zum Elektrolyten einen Anstieg der Korrosionsrate verursachen kann, wenn das System nicht durch die anodische Reaktion kontrolliert wird [18]. Die Auswirkungen der Zugaben von Zinkationen zum Elektrolyten sind bis heute nicht vollständig geklärt.

Zusätzlich zur Korrosion des Zinks weist der Einsatz von Zink als Elektrodenmaterial noch andere Schwierigkeiten auf. Es kommt auch zum Dendritenwachstum und zur

Geometrieänderung (shape change) der Zink-Elektrode. Um die Kapazität und die Lebensdauer des Zink/Luft-Systems zu erhöhen, werden seit einiger Zeit verschiedene anorganische und organische Additive untersucht und getestet. Es wird angenommen, dass die organischen Additive an Stellen mit schnellem Wachstum, von z.B. Dendriten, adsorbiert werden und so das Weiterwachsen einschränken können [19]. J. Zhu et. al. berichten, dass die Zugabe von perfluorierten oberflächenaktiven Stoffen zum Elektrolyt (30 % KOH) die Wasserstoffentwicklungsreaktion (hydrogen evolution reaction, HER) reduzieren kann [20]. Auch die Auswirkungen von Polyethylenglycol (PEG 600), welches zu 8,5 M KOH zugegeben wird, auf die Korrosion und Morphologieänderung der Zn-Elektrode werden untersucht [21].

Die Zugabe von Additiven zum Elektrolyten bzw. direkt zum Elektrodenmaterial wurde hauptsächlich für primäre Zink/Luft-Batterien untersucht. In dieser Masterarbeit werden unterschiedlich konzentrierte KOH-Lösungen, mit und ohne Zinkoxid-Zugabe, sowie Lösungen mit PEG 600 als oberflächenaktives Additiv eingesetzt. Die Auswirkung dieser verschiedenen Elektrolyte auf das elektrochemische Verhalten von sekundären Zink/Luft-Batterien wird analysiert.

2.3 Charakterisierung von Zink-Elektroden

2.3.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine häufig verwendete Methode, um qualitative Informationen über elektrochemische Reaktionen zu erhalten. Bei der Voltammetrie wird durch Anlegen einer Spannung an eine Messzelle, die einen elektrochemisch aktiven Analyten enthält, der dadurch resultierende Strom gemessen. Im Fall der zyklischen Voltammetrie wird eine zeitlich variable Spannung, die einen dreieckförmigen Verlauf aufweist, angelegt. Das bedeutet, dass das Elektrodenpotential nach dem Erreichen eines Grenzpotentials wieder zum Startpotential zurückkehrt [22]. Die Spannung wird mit gleichbleibender Geschwindigkeit verändert, die als Vorschubgeschwindigkeit (scan rate) bezeichnet wird. In Abbildung 1 ist der Verlauf der Spannung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Cyclovoltammetrie wird als eine quasistationäre Methode bezeichnet, da sich der Strom bei einer Veränderung der Spannung praktisch sofort wieder anpasst [23].

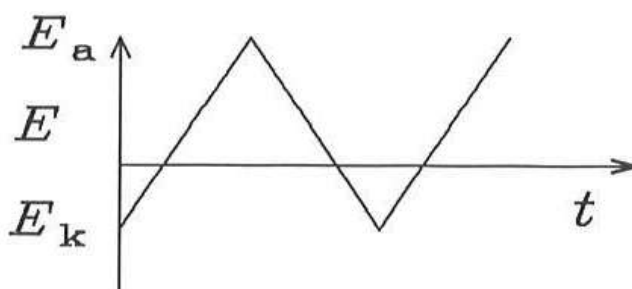


Abbildung 1 Verlauf des Potential bei der Cyclovoltammetrie [23]

Durch den dreieckförmigen Verlauf wird die Cyclovoltammetrie auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet. Heutzutage wird als Messanordnung hauptsächlich die Dreielektrodenanordnung (Abbildung 2) verwendet. Diese besteht aus einer Arbeitselektrode (AE), einer Gegenelektrode (GE) und einer Referenzelektrode (RE). Das Potential der Arbeitselektrode wird immer auf die Referenzelektrode bezogen, da eine direkte Messung des Arbeitselektrodenpotentials nicht möglich ist. Die Referenzelektrode wird mit Hilfe einer Luggin-Kapillare sehr nahe an die Arbeitselektrode gebracht, um den Widerstand des Elektrolyten so gering wie möglich zu machen. Der Strom fließt zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode. Ein Sollpotential (U_{soll}) zwischen Arbeits- und

Referenzelektrode wird vorgegeben. Durch elektrochemische Reaktionen an der Arbeitselektrode verändert sich das Potential (U_{ist}). Der Potentiostat passt U_{ist} durch den Strom zwischen AE und GE wieder an U_{soll} an [24].

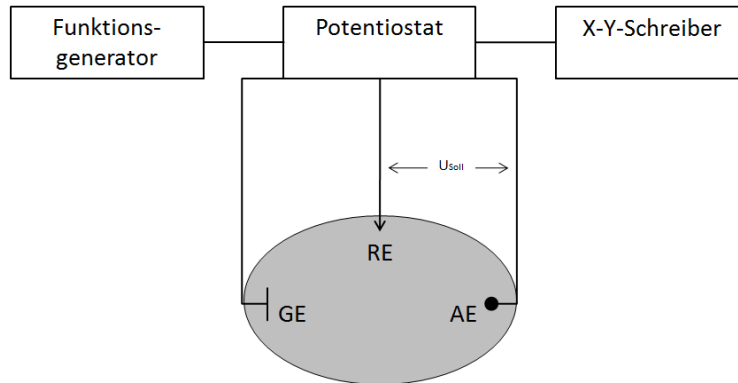


Abbildung 2 Dreielektrodenanordnung [25]

Die daraus resultierende Strom-Spannungskurve wird als Cyclovoltammogramm (CV) bezeichnet und weist je nach elektroaktiver Spezies eine charakteristische Form auf [24]. Daraus können Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Elektrode gezogen werden [22]. In Abbildung 3 ist ein CV für ein reversibles System dargestellt.

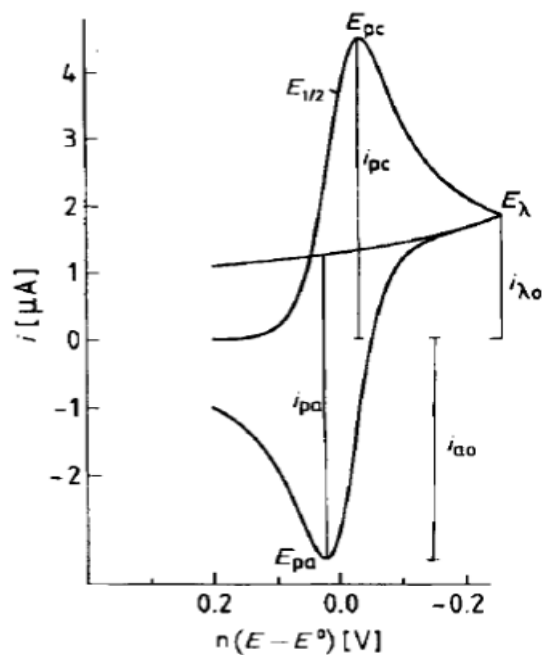


Abbildung 3 Cyclovoltammogramm eines reversiblen Systems [24]

Das Aussehen der Strom-Spannungskurve wird grundsätzlich durch zwei Prozesse beeinflusst, den Ladungstransfer (Durchtrittsreaktion) und den Massentransport der reaktiven Spezies durch Diffusion. Bei reversiblen Systemen läuft der Ladungstransfer so schnell ab ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s), dass der Ladungsdurchtritt als ungehemmt angenommen wird. In diesem Fall hängt die Oberflächenkonzentration der reduzierten bzw. oxidierten Spezies nur vom Elektrodenpotential ab [24]. Dieser Zusammenhang wird mit der Nernst-Gleichung beschrieben.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (8)$$

mit E Elektrodenpotential

E_0 Standardelektrodenpotential

R molare Gaskonstante ($8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

n Anzahl der übertragenen Elektronen

F Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1})

a Aktivität

Der Abstand (ΔE_p) zwischen dem anodischen Peakpotential (E_{pa}) und kathodischen Peakpotential (E_{pc}) ist ein Maß für die Reversibilität des Systems. Bei ungehemmten Ladungsdurchtritt ergibt sich für ΔE_p ein Wert von ~ 57 mV. Durch die folgende Gleichung (9) kann die Anzahl der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Elektronen berechnet werden [24].

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (9)$$

Bei einem reversiblen System wird die Abhängigkeit der maximalen Stromdichte von der Diffusion des Stoffes durch die sogenannte Randles-Sevcik –Gleichung ausgedrückt.

$$j_p = 2,69 * 10^5 * n^{2/3} * D^{1/2} * c_0 * v^{1/2} \quad (10)$$

mit j maximale Stromdichte [$A\ cm^{-2}$]

n Anzahl der Elektronen

D Diffusionskoeffizient [$cm^2\ s^{-1}$]

c_0 Konzentration [$mol\ cm^{-3}$]

v scan rate [$V\ s^{-1}$]

Wenn die maximale Stromdichte gegen die Wurzel der scan rate aufgetragen wird, ergibt sich für reversible Systeme eine Gerade.

Der Ladungstransfer an einer Elektrode ist bei einem irreversiblen System sehr langsam ($k^0 < 10^{-5}\ cm/s$). Dadurch kann im Cyclovoltammogramm je nach Potential nur die kathodische oder anodische Stromspitze ausgebildet werden. Der Strom wird in diesem Fall hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion kontrolliert. Die Nernst-Gleichung kann bei einem irreversiblen System nicht mehr angewendet werden.

Zusätzlich zu dem reversiblen und dem irreversiblen System gibt es auch noch ein quasireversibles System. Dabei wird der Strom sowohl vom Massentransport durch Diffusion und vom Ladungstransfer bestimmt. Es werden die Bedingungen der Nernst-Gleichung nur teilweise erfüllt [24]. In Abbildung 4 sind die typischen Cyclovoltammogramme für diese drei Systeme dargestellt.

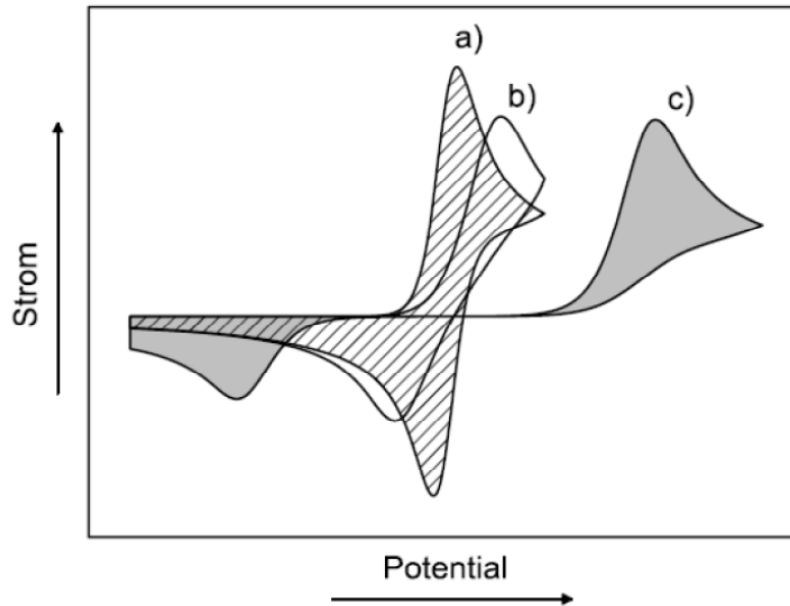


Abbildung 4 Cyclovoltammogramme für a) reversibles , b) quasireversibles, und c) irreversibles System [26]

2.3.2 Galvanostatische Lade- und Entladeversuche

In dieser Masterarbeit werden die Kapazität sowie die Lebensdauer von Ganzzellen bei Verwendung verschiedener Elektrolyte mittels galvanostatischen Lade- und Entladeversuchen ermittelt. Die Herstellung der einzelnen Komponenten und der Aufbau dieser Ganzzellen sind in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Zyklisierung der Ganzzellen wird an BaSyTec-Batterieprüfständen durchgeführt. Da Zinkoxid als aktives Material zur Herstellung der Anoden verwendet wird, startet die Zyklisierung mit dem Ladevorgang.

Die Ganzzellen werden vor der Zyklisierung formiert. Dabei werden sie zweimal mit einem Ladestrom von 10 mA geladen und entladen. Die Ladekapazität beträgt im Fall der Formierung 200 mAh. In Abbildung 5 ist der zeitliche Verlauf der Spannung und der Kapazität für die Formierung dargestellt.

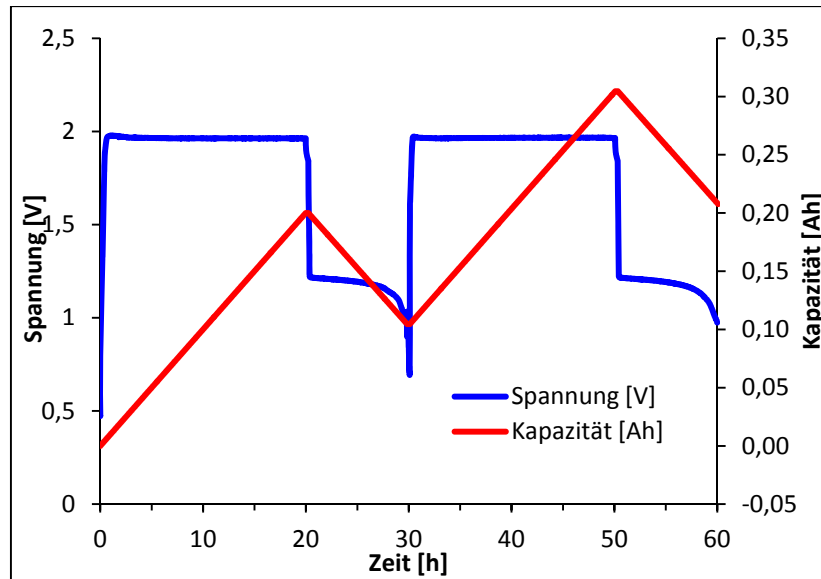


Abbildung 5 Formierung der Ganzzelle (Z 10.1)

Die Zyklisierung erfolgt mit einem höheren Ladestrom (40 mA) und einer geringeren Kapazität (120 mAh). Die Ganzzellen werden im Dauerbetrieb zyklisiert, das bedeutet, es werden nacheinander 150 Lade- und Entladezyklen durchgeführt. Die genauen Einstellungen und Abbruchkriterien der Ladung und Entladung sind im Kapitel 3.2.5 zu finden. In Abbildung 6 ist der Verlauf der Spannung und der Kapazität als Funktion der Zeit für die Zyklisierung dargestellt.

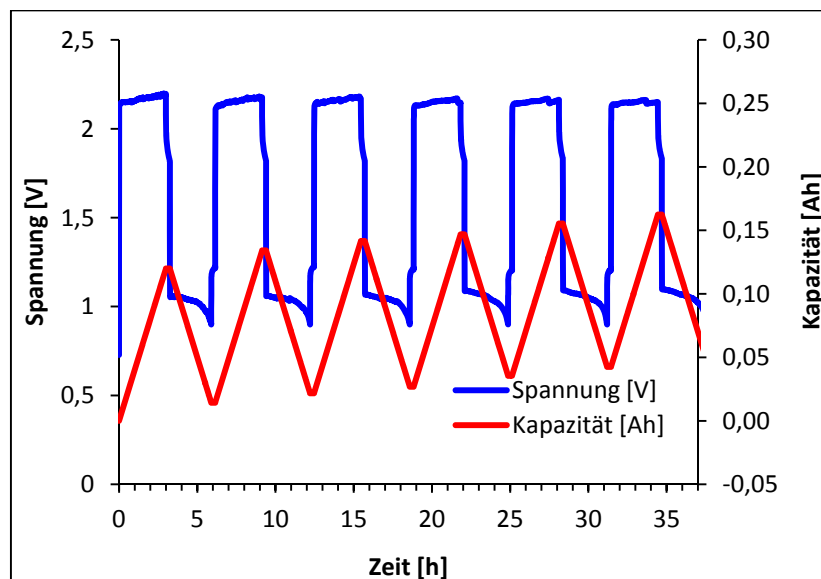


Abbildung 6 Zyklisierung der Ganzzelle (Z 6.1)

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können Oberflächen bis zu 150 000-fach vergrößert werden. Durch den proportionalen Zusammenhang zwischen dem Auflösungsvermögen und der Wellenlänge, kann die Auflösungsgrenze durch den Einsatz von Elektronen- statt Lichtstrahlen um den Faktor 10^3 verbessert werden. Zusätzlich zur Abbildung der Topographie von Oberflächen kann die Rasterelektronenmikroskopie auch für viele andere Abbildungsarten (Materialkontrast, Potentialkontrast, etc.) eingesetzt werden. Das besondere an der REM ist, dass keine Direktbilder wie bei Licht oder Transmissionselektronenmikroskopie geliefert werden. Die Oberfläche einer Probe wird mit einem gebündelten Elektronenstrahl, der als Primärelektronenstrahl bezeichnet wird, abgerastert. Die Elektronen wechselwirken mit der Probenoberfläche und dadurch entstehen Sekundärsignale. Als Sekundärsignale können Sekundärelektronen bzw. Rückstreuerelektronen detektiert werden und deren Detektion steuert die Helligkeitsmodulation einer Bildschirnröhre. Auf diese Weise entsteht ein Abbild der Oberfläche [27]. In Abbildung 7 ist der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops dargestellt.

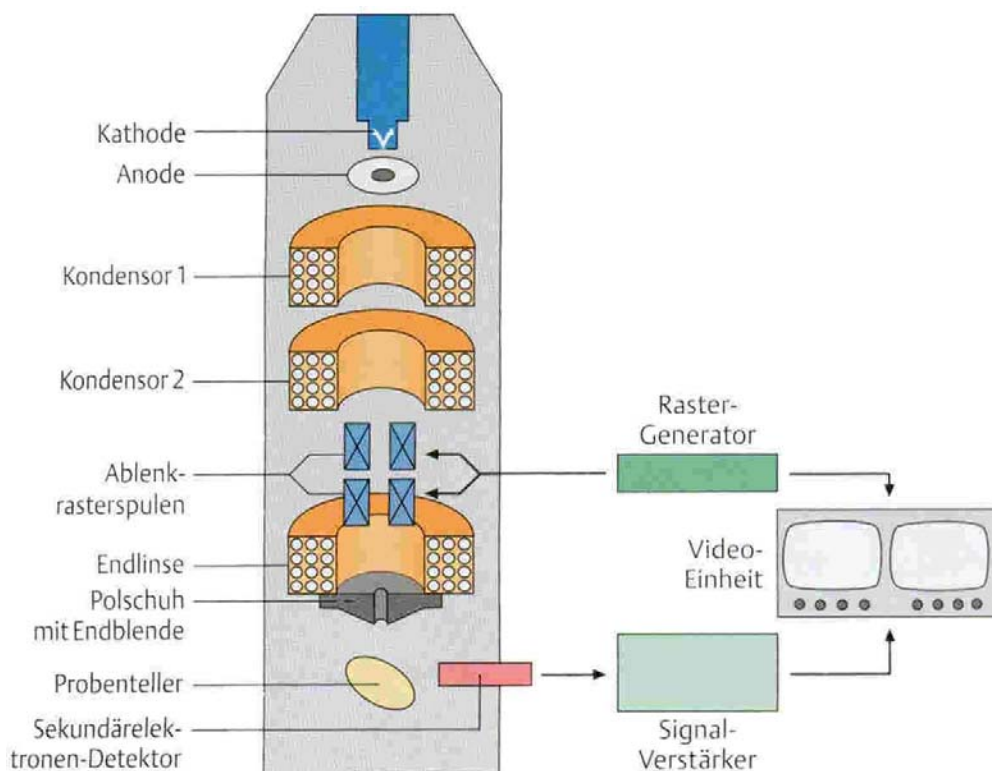


Abbildung 7 REM-Aufbau [28]

Die Primärelektronen werden durch Erhitzung der Kathode erzeugt und durch Anlegen einer elektrischen Hochspannung zwischen Anode und Kathode beschleunigt. Die Primärelektronen werden durch den Einsatz mehrere Linsen in der Säule des REM gebündelt und fokussiert. Um die Primärelektronen erzeugen zu können und einen Zusammenstoß mit Luftmolekülen zu vermeiden, muss in der Probenkammer, in der Säule und im Kathodenraum ein Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) erzeugt werden [27].

Zusätzlich zur Darstellung der Morphologie von Probenoberflächen, kann auch eine Analyse dieser durchgeführt werden. Die chemische Zusammensetzung von Mikrobereichen an der Oberfläche kann in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt werden. Dabei wird die Oberfläche durch den Elektronenstrahl zur Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlen angeregt und diese werden detektiert. Die Energie dieser Röntgenstrahlen ist für jedes Element spezifisch, und dadurch können die Elemente und die Häufigkeit, mit der sie an der Oberfläche vorkommen, bestimmt werden [27].

2.3.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

In der optischen Emissionsspektroskopie, auch als Atomemissionsspektroskopie (AES) bezeichnet, werden die Atome in einer Probe thermisch angeregt und das daraus resultierende Emissionslicht detektiert und ausgewertet. Als Anregungsquelle wird in der ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) ein induktiv gekoppeltes Plasma eingesetzt [29]. In Abbildung 8 ist ein allgemeiner Aufbau der Atomemissionsspektroskopie dargestellt.

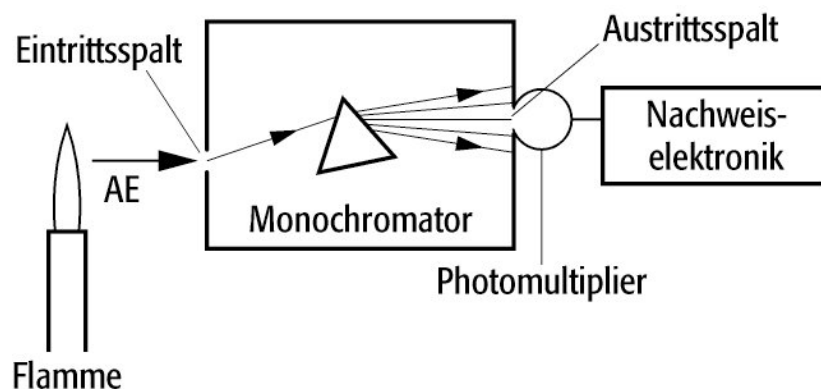


Abbildung 8 Aufbau der AES [30]

Mittels ICP-OES können quantitative und qualitative Analysen von Proben durchgeführt werden. Zu den Vorteilen der ICP-OES zählen optimale Bedingungen zur Atomisierung und Anregung, sehr niedrige Nachweisgrenzen und mögliche Variierung der Anregungsbedingungen. Letzteres ermöglicht eine Multielementanalyse der Probe. Das ICP-OES setzt sich aus einer Hochfrequenz-Spule, einem Plasmabrenner, einem Zerstäuber und einem Spektrometer zusammen. Die Probe wird als Aerosol eingeführt und im Plasma dissoziieren die Moleküle zu Atomen, und diese werden thermisch angeregt. Die optische Emission der Atome gelangt dann über einen Monochromator zum Detektor (Abbildung 9) [29].

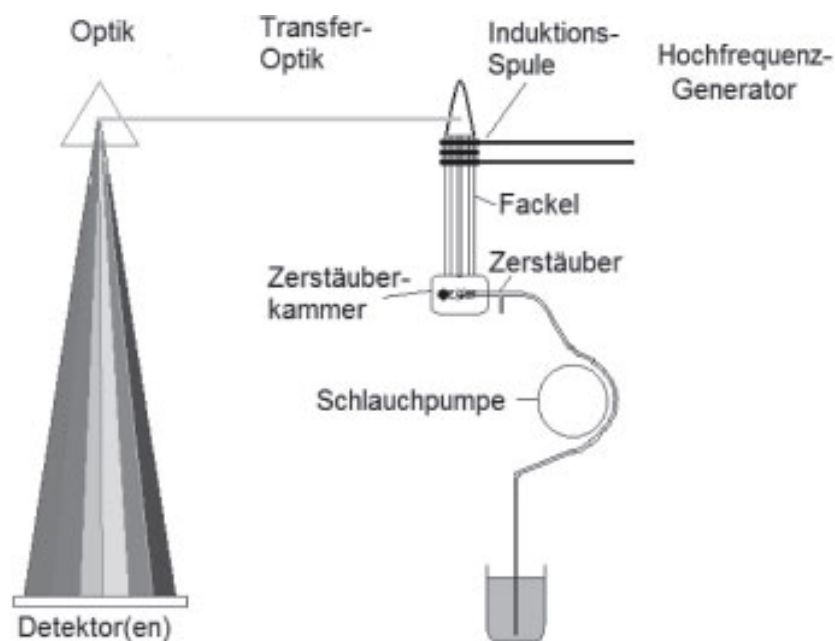


Abbildung 9 Aufbau eines ICP-OES [31]

3 Experimentelles

3.1 Cyclovoltammetrie

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Elektrolyte auf das elektrochemische Verhalten der Standard-Kleinelektrode werden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Das Standard-Elektrodenmaterial wird zusätzlich auf verzinnte Kupfer-Stromableiter aufgedrückt und ebenfalls mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Die Verzinnung der Stromableiter ist in Kapitel 3.5 zusammengefasst.

3.1.1 Herstellung der Kleinelektroden

Der Herstellungsprozess wird aus der Masterarbeit von Frau Julia Tschische entnommen [32]. In Tabelle 1 sind die einzelnen Prozessschritte zusammengefasst. Die Komponenten werden mittels Dispergator bei 8000 U/min gut durchmischt. Nach dem Eindampfen der Lösungsmittel im Trockenschrank bei 110 °C wird das Elektrodenmaterial mit einem Spatel homogenisiert und zu ~ 57 mg portioniert. Aus dem hergestellten Elektrodenmaterial können ca. 15 Elektroden gefertigt werden. Die Pressung der Elektroden erfolgt mittels Presstempel (d = 8 mm) und einer Hydraulikpresse. Um den Pressling leichter aus dem Presstempel herausnehmen zu können, werden Plättchen (d = 8mm) aus einem Backtrennpapier ausgestanzt und diese ober- und unterhalb des Elektrodenmaterials im Presstempel positioniert. Die Kupfer-Stromableiter werden in Ethanol mittels Ultraschallbad fünf Minuten gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Nach dem Aufdrücken der Elektroden auf Kupfer-Stromableiter werden diese im Trockenschrank bei 110 °C für fünf Stunden getrocknet.

Tabelle 1 Herstellungsprozess der Kleinelektroden

Arbeitsschritte	Dauer
1. ZnO + PbO + 150 mL dest. Wasser	3 Minuten
2. PTFE-Suspension	5 Minuten
3. 5 mL Aceton	10 Minuten
4. Eindampfen [110 °C]	ca. 9 Stunden
5. Homogenisieren mit Spatel	-
6. Portionierung: ca. 57 mg	-
7. Verpressen: 2 x 0,32 t – Pressling 1 x 0,32 t – Pressling auf Stromableiter	jeweils 1 Minute
8. Trocknen [110 °C]	5 Stunden

Die prozentuellen Zusammensetzungen der Kleinelektroden sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die genauen Einwaagen der einzelnen Komponenten sind im Anhang (Kapitel 6.6.1) zu finden.

Tabelle 2 Zusammensetzungen der Kleinelektroden

Kleinelektroden	ZnO [%]	PbO [%]	PTFE [%]
CV 2	73,7	2,4	23,9
CV 8	74,0	2,0	24,0
CV 13	74,0	2,0	24,0
CV 14	74,0	2,0	24,0

In Abbildung 10 ist das eingesetzte Presswerkzeug zur Herstellung der Kleinelektroden dargestellt.



Abbildung 10 Presstempel (d = 8mm) zur Herstellung der Kleinelektroden

3.1.2 Theoretische Kapazität der Kleinelektroden

Die theoretische Kapazität der Elektroden wird durch Anwendung des Faraday'schen Gesetzes berechnet:

$$Q = n \cdot F \cdot z \quad (11)$$

Dabei entspricht z der Anzahl der transferierten Elektronen, F der Faraday-Konstante (96485 C/mol) und n der Mol der aktiven Masse. In Tabelle 3 sind die Elektrodenmassen, die entsprechende Menge Zink und die theoretische Kapazität der jeweiligen Kleinelektroden zusammengefasst.

Tabelle 3 Theoretische Kapazität der Kleinelektroden

Kleinelektroden	Elektrodenmasse [mg]	Zink [mg]	theoretische Kapazität [mAh]
CV 8.7	52,7	31,3	25,7
CV 13.1	49,2	29,3	24,0
CV 13.3	50,2	29,9	24,5
CV 13.6	49,0	29,1	23,8
CV 13.7	53,0	31,5	25,8
CV13.9	49,4	29,4	24,1
CV 13.10	54,6	32,5	26,6
CV 13.17	55,4	32,9	27,0
CV 14.3	53,3	31,7	26,0
CV 14.6	53,8	32,0	26,2
CV 14.8	55,2	32,8	26,9
CV 14.10	56,4	33,5	27,5
CV 14.14	53,2	31,6	25,9
CV 14.15	54,1	32,2	26,4

3.1.3 Messapparatur

Die Kleinelektroden werden mittels Cyclovoltammetrie elektrochemisch untersucht. Dabei wird eine Drei-Elektroden-Anordnung verwendet. Als Arbeitselektrode wird die jeweilige Kleinelektrode eingesetzt. Die Gegenelektrode ist ein Platin-Gitter. Als Referenzelektrode wird eine Hg/HgO/KOH (1 M)-Elektrode (140 mV ± 5 mV vs. SHE, T = 25 °C) verwendet. Die Anordnung der Elektroden in der Messapparatur ist in Abbildung 11 zu sehen. Der Elektrolyt wird vor der Messung 15 Minuten mit N₂ gespült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Während der Messung wird N₂ über der Elektrolytlösung geführt. Die Cyclovoltammogramme werden ausgehend von der offenen Zellspannung (OCV) reduktiv

gestartet. Die Strom-Spannungskurven werden am AUTOLAB, Modell PGSTAT 128N, mit dem Programm GPES Manager aufgenommen. Bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme kommt es immer zu einer geringen Abscheidung von Zink an der Gegenelektrode. Diese wird nach der Messung mit 65 %iger Salpetersäure gereinigt und mit destilliertem Wasser abgespült. In Tabelle 4 sind die Einstellungen des AUTOLAB zusammengefasst.

Tabelle 4 Einstellungen des AUTOLAB

Einstellungen	
Anzahl der Scans	5
Startpotential [V]	OCV
1.Umkehrpotential [V]	-1,8
2.Umkehrpotential [V]	-0,4
Stufenpotential [V]	0,00106
Scan-Rate [V/s]	0,001

In Abbildung 11 ist die Messanordnung der Elektroden dargestellt.

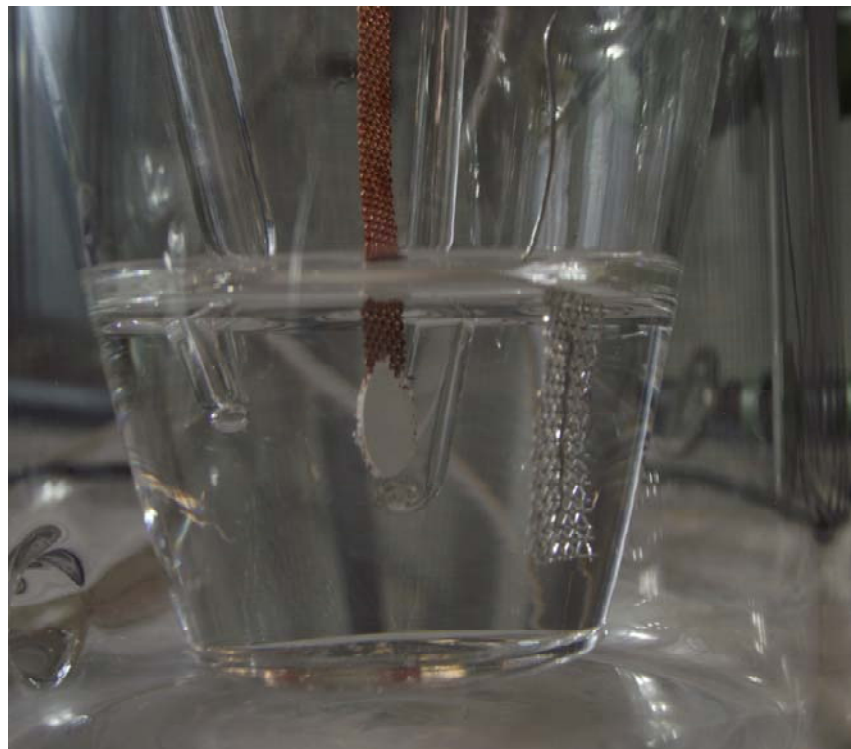


Abbildung 11 Messanordnung der Elektroden für die Cyclovoltammetrie

3.2 Zyklisierung

Zusätzlich zu der Cyclovoltammetrie wird das Verhalten der Zinkelektroden in den verschiedenen Elektrolyten auch mittels Zyklisierung untersucht. Für die galvanostatischen Lade- und Entladeversuche werden größere Anoden ($d = 3 \text{ cm}$) aus Standard-Elektrodenmaterial hergestellt und mit bifunktionellen Sauerstoff-Elektroden zu Ganzzellen zusammengebaut.

3.2.1 Herstellung der Anoden

Der Herstellungsprozess wird aus der Masterarbeit von Frau Julia Tschische „Untersuchungen an Zink/Luft Akkumulatoren“ übernommen [32]. Das Standard-Elektrodenmaterial setzt sich aus Zinkoxid (ZnO), Bleioxid (PbO) und Teflon (PTFE) zusammen. Die einzelnen Schritte der Elektrodenherstellung und deren Dauer sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Komponenten werden mittels Dispergator bei 8000 U/min gut durchmischt. Nach dem Eindampfen der Lösungsmittel im Trockenschrank bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Elektrodenmaterial mit einem Spatel homogenisiert und zu $\sim 2,2 \text{ g}$ portioniert. Aus dem hergestellten Elektrodenmaterial können vier Elektroden erzeugt werden. Die Pressung der Elektroden erfolgt mittels Pressstempel ($d = 3 \text{ cm}$) und einer Hydraulikpresse. Die Kupfer-Stromableiter werden in Ethanol mittels Ultraschallbad fünf Minuten gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Nach dem Aufpressen der Elektroden auf Kupfer-Stromableiter werden diese im Trockenschrank bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ für zwölf Stunden getrocknet.

Tabelle 5 Herstellungsprozess der Anoden für Ganzzellen

Arbeitsschritte	Dauer
1. ZnO + PbO + 170 mL dest. H ₂ O	3 Minuten
2. PTFE-Suspension	5 Minuten
3. 20 mL Aceton	10 Minuten
4. Eindampfen [$110 \text{ }^\circ\text{C}$]	ca. 10 Stunden
5. Homogenisieren mit Spatel	-
6. Portionierung: ca. 2,2 g	-
7. Verpressen: 1 x 1 t und 1 x 3 t – Pressling 1 x 2 t – Pressling auf Stromableiter	jeweils 1 Minute
8. Trocknen [$110 \text{ }^\circ\text{C}$]	12 Stunden

Die prozentuelle Zusammensetzung des Anodenmaterials ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Die genauen Einwaagen der einzelnen Komponenten sind im Anhang (Kapitel 6.6.2) zu finden.

Tabelle 6 Zusammensetzung des Anodenmaterials

Zusammensetzung	
ZnO [%]	78,7
PbO [%]	1,9
PTFE [%]	19,4

Es werden zusätzlich Versuche mit verzinnnten Kupfer-Stromableitern durchgeführt. Das Standard-Elektrodenmaterial wird dabei auf verzinnnte Stromableiter aufgespresst. Die Verzinnung der Stromableiter ist in Kapitel 3.5 beschrieben.

3.2.2 Verschweißen des Separators

Die Anoden für die Ganzzellen werden doppellagig im Polypropylen-Separator Celgard 3401 eingeschweißt. Ein Metallring ($d = 3,35 \text{ cm}$) wird mittels Heizplatte (ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$) erhitzt und anschließend mit Hilfe eines Teflon-Stempels, zum Schutz der Elektrode, auf den doppellagigen Separator für 1-2 Minuten gepresst. In Tabelle 7 sind die Eigenschaften des Separators zusammengefasst.

Tabelle 7 Separator Celgard 3401 [33]

Eigenschaften	
Dicke [μm]	25
Gurley (JIS) [s]	620
Porosität [%]	41
Porengröße [μm]	0,043
TD Schrumpfung bei $90 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Stunde}$ [%]	0
MD Schrumpfung bei $90 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ Stunde}$ [%]	5
Durchstoßfestigkeit [g]	450
MD Zugfestigkeit [kg/cm^2]	1420
TD Zugfestigkeit [kg/cm^2]	140

Bei durchsichtiger Schweißnaht sind die Anoden dicht in den Separator eingeschweißt (Abbildung 12). Der überschüssige Separator wird entlang der Schweißnaht mit einer Schere entfernt.

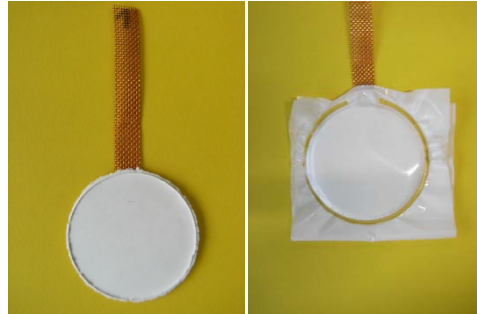


Abbildung 12 ZnO-Elektroden für Ganzzellen (*links: ohne Separator, rechts: in Separator eingeschweißt*)

3.2.3 Kathodenmaterial

Das Kathodenmaterial wird von der Firma Panergy Biofuels bereit gestellt. Dabei handelt es sich um eine bifunktionelle Sauerstoffelektrode. Aus den zur Verfügung gestellten größeren rechteckigen O₂-Elektroden werden die Kathoden (d = 3,7 cm) mit einem Ableiterstreifen (Höhe = 1 cm) ausgestanzt. Nach Entfernung des Aktivmaterials vom Ableiterstreifen wird ein Nickelblech (4 x 0,9 cm) mit Hilfe eines Punktschweißgeräts mit dem Gitter der bifunktionellen Sauerstoffelektrode verschweißt. Anschließend werden die Elektroden mittels Silikonkleber in eine Halterung aus Polysulfon eingeklebt. In Abbildung 13 ist die Innen- und Außenseite der O₂-Elektrode dargestellt.



Abbildung 13 O₂-Elektrode in Halterung (*links hydrophile Innenseite, rechts hydrophobe Außenseite*)

3.2.4 Bauteile der Ganzzellen

In Abbildung 14 sind die Bauteile der Ganzzellen dargestellt. Mit Hilfe von Schrauben werden die einzelnen Komponenten in der Reihenfolge Stahlring, O₂-Elektrode in Halterung, PTFE-Dichtung, Anode in Halterung, PTFE-Dichtung, Rückplatte mit Elektrolyteinlass und Stahlring zusammengesteckt, und mittels Drehmomentschlüssel (6 Nm) werden die Muttern angezogen. Die Zuordnung der in Abbildung 14 dargestellten Bauteile ist in Tabelle 8 zu finden.

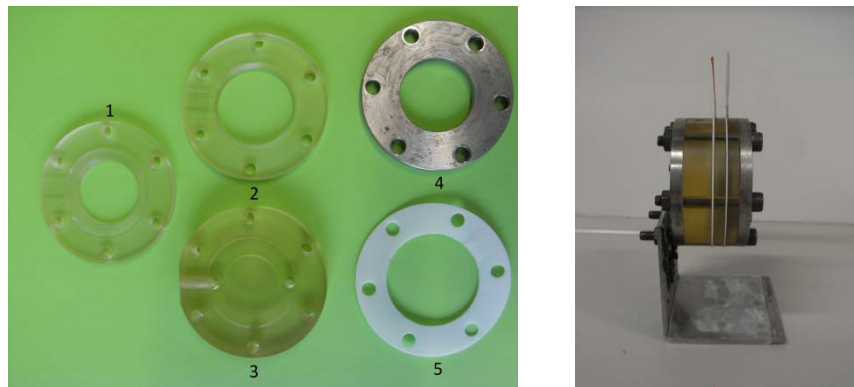


Abbildung 14 Bauteile der Ganzzelle (links einzelne Komponenten, rechts fertige Ganzzelle)

Vor der Formierung werden die fertig zusammengebauten Ganzzellen mit dem jeweiligen Elektrolyten (6 mL) gefüllt. Anschließend werden diese über Nacht (ca. 16 Stunden) bei Raumtemperatur stehen gelassen um eine optimale Benetzung der Elektroden mit Elektrolyt zu gewährleisten.

Tabelle 8 Zuordnung der Bauteile für Ganzzelle

Nummer	Bauteil
1	Halterung für Kathode (O ₂ -Elektrode)
2	Halterung für Anode (ZnO-Elektrode)
3	Rückplatte mit Elektrolyteinlass
4	Stahlring
5	PTFE-Dichtung

3.2.5 Messapparatur

Die Zyklisierung der Ganzzellen wird an einem Batterietestgerät der Firma BaSyTec durchgeführt. Es wird die Batterietestsoftware V 5.5.10.7 verwendet. In den Tabellen 9 und 10 sind die Einstellungen der Formierung bzw. Zyklisierung zusammengefasst.

Tabelle 9 Einstellungen des Batterietestgeräts für Formierung

Formierung	
Zyklenzahl	2
Lade-/Entladestrom [mA]	10
Abbruchkriterium Laden	Kapazität > 200 mAh Spannung > 2500 mV
Abbruchkriterium Entladen	Spannung < 900 mV
Pause zwischen Lade- und Entladeschritt [min]	15

Tabelle 10 Einstellungen des Batterietestgeräts für Zyklisierung

Zyklisierung	
Zyklenzahl	150
Lade-/Entladestrom [mA]	40
Abbruchkriterium Laden	Kapazität > 120 mAh Spannung > 2500 mV
Abbruchkriterium Entladen	Spannung < 900 mV
Pause zwischen Lade- und Entladeschritt [min]	15

3.3 Herstellung der Elektrolyte

In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung und Herstellung der verschiedenen Elektrolyte beschrieben.

3.3.1 Standardelektrolyt: 3,2 M KOH

Als Standardelektrolyt wird 3,2 M Kalilauge eingesetzt. Für die Herstellung wird die entsprechende Menge an KOH-Plätzchen eingewogen und in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird in einen Maßkolben überführt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.3.2 Elektrolyt 1: 8,5 M KOH + ZnO + PEG 600

Für Elektrolyt 1 wird eine 8,5 M Kalilauge hergestellt. Nach dem Abkühlen der KOH auf RT werden 25 g Zinkoxid pro Liter zugegeben und solange gerührt bis das Zinkoxid vollständig gelöst ist. Anschließend werden 3000 ppm an Polyethylenglykol 600, welches zuvor in etwas dest. H₂O gelöst wurde, zugegeben. Auf Grund der geringen Löslichkeit des PEG 600 in Kalilauge wird der Elektrolyt durchgehend stark gerührt, um eine Entmischung der beiden Phasen zu vermeiden.

3.3.3 Elektrolyt 2: 6 M KOH + ZnO gesättigt + SnCl₂ [34]

Zur 6 M ZnO-gesättigten KOH wird SnCl₂ zugegeben. Die Konzentration des SnCl₂ beträgt 0,24 g/L Sn²⁺. Der Elektrolyt wird jedoch nicht für die Zyklisierung eingesetzt, da sich der Elektrolyt bei den Vorversuchen mittels Cyclovoltammetrie als ungeeignet erweist.

3.3.4 Elektrolyt 3: 6 M KOH

Der Elektrolyt 3 ist eine 6 M Kalilauge. Die Herstellung dieses Elektrolyten erfolgt analog zu der Herstellung des Standardelektrolyten (Kapitel 3.3.1).

3.3.5 Elektrolyt 4: 3,2 M KOH + ZnO gesättigt

Zur Herstellung von Elektrolyt 4 wird zu einer 3,2 M Kalilauge ZnO bis zur Sättigung der Lösung zugegeben. Die Sättigung der 3,2 M KOH ist bei einer ZnO-Konzentration von 16,1 g/L, bei RT und mehreren Stunden rühren, erreicht.

3.3.6 Elektrolyt 5: 6 M KOH + ZnO gesättigt

Als Elektrolyt 5 wird eine ZnO-gesättigte 6 M Kalilauge eingesetzt. Die Sättigung der Lösung ist bei einer ZnO-Konzentration von 41,3 g/L, bei RT und mehreren Stunden rühren, erreicht.

3.3.7 Elektrolyt 6: 8,5 M KOH

Bei Elektrolyt 6 handelt es sich um 8,5 M Kalilauge. Die Herstellung erfolgt analog zur Herstellung des Standardelektrolyten (Kapitel 3.3.1).

3.3.8 Elektrolyt 7: 8,5 M KOH + PEG 600

Zur Herstellung von Elektrolyt 7 wird PEG 600 zu 8,5 M Kalilauge zugegeben. Die Zugabe erfolgt nach dem Abkühlen der KOH auf RT. Die Konzentration des PEG 600 beträgt 3000 ppm. Auf Grund der geringen Löslichkeit des PEG 600 in Kalilauge wird der Elektrolyt durchgehend stark gerührt, um eine Entmischung der beiden Phasen zu vermeiden.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Nach der Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie werden die getesteten Kleinelektroden mit dest. H₂O abgespült und bei RT getrocknet. Für die REM-Analyse wird der Steg des Stromableiters abgeschnitten und die gesamte Elektrode auf den REM-Probenhalter aufgebracht. Um die Leitfähigkeit der Proben zu erhöhen, werden diese mit Gold besputtert.

Die O₂-Elektroden werden nach der Zyklisierung der Ganzzellen ausgebaut und ohne weitere Behandlung im Trockenschrank bei 110 °C für einige Stunden getrocknet. Anschließend werden pro O₂-Elektrode vier Proben mit einem Stanzeisen (d = 8 mm) ausgestanzt. Durch den hohen Gehalt an Aktivkohle müssen die Proben der O₂-Elektrode nicht mit Gold besputtert werden. Die Aufnahmen werden mit einem Emissionsstrom von ca. 100 µA gemacht.

3.5 Verzinnen des Stromableiters

Die chemische Stabilität des Kupfer-Stromableiters kann durch Abscheidung einer dünnen Zinnschicht verbessert werden [35]. Aus diesem Grund werden in dieser Masterarbeit zusätzlich zu den Kupfer-Stromableitern auch verzinnte Stromableiter eingesetzt. Bei Vorversuchen wird beobachtet, dass nach 7,5 minütiger Abscheidung von Zinn teilweise noch an manchen Stellen das Kupfer des Stromableiters zu sehen ist. Mit einer Abscheidezeit von 15 Minuten ist die Verzinnung der Stromableiter gleichmäßig und vollständig.

Die Kupfer-Stromableiter für Kleinelektroden ($d = 8 \text{ mm}$) und Ganzzellen ($d = 3 \text{ cm}$) werden vor dem Verzinnen in Ethanol mittels Ultraschallbad fünf Minuten gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Um die Stromausbeute berechnen zu können, werden die Stromableiter vor und nach dem Verzinnen abgewogen. Zur Herstellung der Elektrolysebad-Lösung werden 60 mL dest. H_2O auf 44 °C erwärmt und mittels Temperaturfühler bei dieser Temperatur gehalten. Zuerst wird unter Rühren Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) zum dest. H_2O zugegeben. Anschließend werden die Weinsäure und die Gelatine gelöst, und zum Schluss wird Zinnchlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) zugegeben. Durch Zugabe des SnCl_2 wird die Lösung leicht trüb. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Lösung sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Der Stromableiter (Kathode) wird coplanar zum Platinblech, das als Gegenelektrode dient, angeordnet. Zinn wird mit einer Stromdichte von 2 mA/cm^2 für 15 Minuten ohne Rührung auf die Stromableiter elektrochemisch abgeschieden.

Tabelle 11 Badzusammensetzung [36]

Substanz	Konzentration [g/L]
$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	30
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	115
Weinsäure	7
Gelatine	0,4

Danach werden diese mit reichlich dest. H_2O und Ethanol abgespült und im Trockenschrank bei 60 °C für mindestens 30 Minuten getrocknet. Aus den Massendifferenzen wird die Stromausbeute berechnet. Die theoretischen und praktischen Stromausbeuten sind im Anhang (Kapitel 6.6.3) zusammengefasst. In Abbildung 15 sind der verzinnte Stromableiter und eine Kleinelektrode dargestellt.

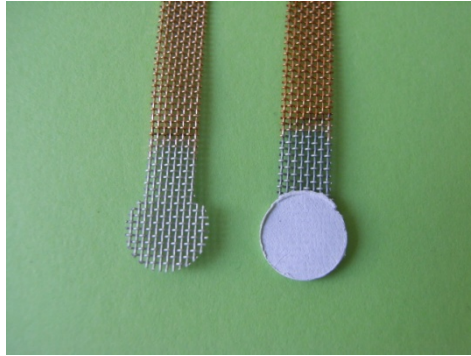


Abbildung 15 verzinnter Stromableiter und Kleinelektrode

3.6 Separator - Testzelle

Die Durchlässigkeit des Separators Celgard 3401 für Zinkationen wird mit Hilfe einer Testzelle untersucht [32]. Die aus PVC hergestellte Testzelle besteht aus zwei Kammern, die mittels Schrauben und Muttern fest zusammengehalten werden. Zwischen den beiden Kammern wird der Separator doppellagig eingespannt (Abbildung 16). Die Ausnehmungen für die Schrauben im Separator werden mit einem Stanzeisen ($d = 6 \text{ mm}$) gemacht. In der Masterarbeit von Frau Julia Tschische sind die Ergebnisse für die Durchlässigkeit von Zinkationen eines einlagig-eingespannten Separators nachzulesen [32]. Die Anoden der Ganzzellen sind jedoch doppellagig eingeschweißt, und aus diesem Grund wird der Versuch mit doppellagigem Separator wiederholt. In eine der Kammern werden $14 \text{ mL } 3,2 \text{ M KOH}$ gefüllt. Die zweite Kammer ist mit $14 \text{ mL } 3,2 \text{ M KOH} + 1,5 \text{ g ZnO pro } 100 \text{ mL}$ gefüllt. Nach 48 Stunden bei RT wird die anfangs nicht ZnO-haltige $3,2 \text{ M KOH}$ entnommen und mittels ICP-OES auf deren Zinkgehalt analysiert.



Abbildung 16 Separator-Testzelle

Zusätzlich zum Separator-Testzellen-Versuch wird die Durchlässigkeit des Separators für Zinkationen auch mit Hilfe eines Soakversuchs getestet. Dafür werden zwei vollständig zusammengebaute Ganzzellen (Kapitel 3.2) mit 3,2 M KOH (6 mL) gefüllt. Der Elektrolyt wird nach 16 Stunden bzw. 31 Tagen entnommen und dessen Zinkgehalt ebenfalls mittels ICP-OES untersucht.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Cyclovoltammetrie

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie zusammengefasst. Die Kleinelektroden werden aus einer Standardmischung hergestellt. Diese setzt sich aus ZnO, PbO und PTFE zusammen. Die Herstellung und prozentuelle Zusammensetzung der Kleinelektroden ist in Kapitel 3.1.1 zu finden. Mittels Cyclovoltammetrie werden die Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolyte auf das elektrochemische Verhalten untersucht. In Tabelle 12 sind die jeweiligen Kleinelektroden mit den dazugehörigen Elektrolyten zusammengefasst. Es werden pro Elektrolyt zwei CV-Messungen durchgeführt, um die Ergebnisse zu verifizieren. Die Cyclovoltammogramme der Kleinelektroden in Tabelle 12 sind in den Abbildungen 19 bis 24 dargestellt. Die Standardmischung wird zusätzlich zu den Kupfer-Stromableitern auch auf verzinnte Kupfer-Stromableiter aufgedrückt, um einen möglichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Kleinelektrode festzustellen.

Tabelle 12 Kleinelektroden und zugehörige Elektrolyte

Kleinelektrode	Elektrolyt	Elektrolytzusammensetzung	Stromableiter
CV 8.7	Standard	3,2 M KOH	Kupfer
CV 13.1	Standard	3,2 M KOH	verzinnt
CV 14.3	Elektrolyt 1	8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	Kupfer
CV 13.10	Elektrolyt 1	8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	verzinnt
CV 14.6	Elektrolyt 3	6 M KOH	Kupfer
CV 13.6	Elektrolyt 3	6 M KOH	verzinnt
CV 14.8	Elektrolyt 4	3,2 M KOH + ZnO ges.	Kupfer
CV 13.7	Elektrolyt 4	3,2 M KOH + ZnO ges.	verzinnt
CV 14.10	Elektrolyt 5	6 M KOH + ZnO ges.	Kupfer
CV 13.9	Elektrolyt 5	6 M KOH + ZnO ges.	verzinnt
CV 14.14	Elektrolyt 6	8,5 M KOH	Kupfer
CV 13.3	Elektrolyt 6	8,5 M KOH	verzinnt
CV 14.15	Elektrolyt 7	8,5 M KOH + PEG 600	Kupfer
CV 13.17	Elektrolyt 7	8,5 M KOH + PEG 600	verzinnt

Es werden fünf Cyclovoltammogramme pro CV-Messung im Potentialbereich von -400 mV bis -1800 mV nacheinander aufgenommen. Die Werte für die OCV sind im Anhang zu finden (Kapitel 6.6.1). Die Messung startet bei der offenen Zellspannung (OCV). Durch den Einsatz von ZnO wird das Potential zuerst in die negative Richtung (reduktiv) geführt. Nach Erreichen

des 1. Umkehrpotentials wird beim Rücklauf das Zink wieder oxidiert. Die Scan-Rate beträgt 1 mV/s.

In Abbildung 17 ist ein typisches Cyclovoltammogramm einer Standardelektrode in 3,2 M KOH dargestellt. Die Standardelektrode besteht aus dem aktiven Material (ZnO) und einem Binder (PTFE). Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit beträgt 1 mV/s. Der erste Zyklus wird als Formierungszyklus bezeichnet, da der kathodische Peak noch nicht vollständig ausgebildet ist. Ab dem 2. Scan kommt es beim negativen Potentialverlauf zur Ausbildung eines anodischen Peaks (A_2). Dieser Peak entsteht durch die Wiederaufnahme der Oxidation von Zink [37].

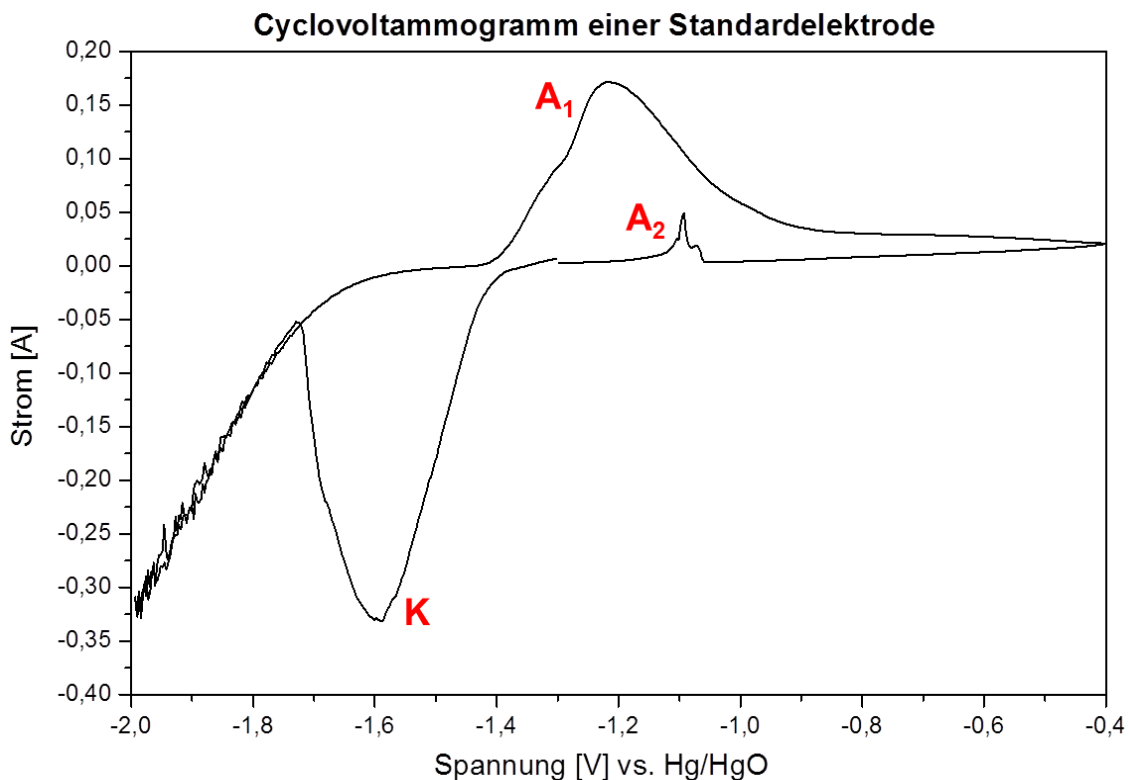
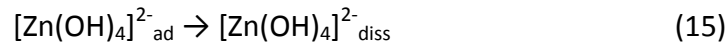
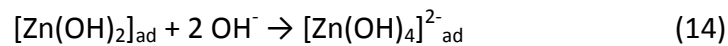
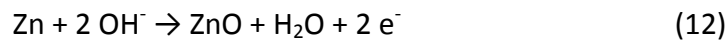


Abbildung 17 Cyclovoltammogramm einer Zinkoxid-Elektrode (2.Scan) [29]

R. Shivkumar et. al. untersuchten die Zugabe von verschiedenen Metalloxiden als Korrosionsinhibitoren zum Elektrodenmaterial [38]. Bei der Zugabe von HgO , TiO_2 und Pb_3O_4 werden im negativen Potentialverlauf ab dem 2. Scan zusätzlich zu A_2 noch zwei weitere anodische Peaks im negativen Potentialverlauf beobachtet. Als mögliche Begründung wird folgender Auflösungs-Mechanismus beschrieben.



Der Peak A₂ wird durch die Entstehung von [Zn(OH)₂]_{ad} im Cyclovoltammogramm gebildet. In dieser Masterarbeit wird beobachtet, dass es beim Zusatz von PbO (Korrosionsinhibitor) zum Elektrodenmaterial ebenfalls zur Ausbildung von zusätzlichen anodischen Peaks im negativen Potentialverlauf kommt.

Für die Auswertung der Cyclovoltammogramme werden die Stromausbeute und die Reversibilität der Reaktion berechnet. Zur Berechnung der Stromausbeute (current efficiency, CE) wird folgende Gleichung verwendet:

$$\text{CE} [\%] = \frac{Q_A}{Q_K} \quad (16)$$

Q_A entspricht der anodischen Entladekapazität und Q_K der kathodischen Ladekapazität. Diese werden durch Integration der jeweiligen Peakfläche bestimmt. Die Reversibilität der Reaktion wird durch die Differenz der anodischen und kathodischen Peakpotentiale berechnet.

$$\Delta E_{A,K} = E_A - E_K \quad (17)$$

Je kleiner der Wert für ΔE_{A,K} ist, desto reversibler ist das System.

4.1.1 Grundstrommessung

Als Stromableiter wird ein Kupfer-Gitter eingesetzt. Zusätzlich zum Kupfer-Stromableiter, wird auch eine Grundstrommessung mit einem verzinnten Stromableiter durchgeführt. In Abbildung 18 ist die Grundstrommessung des Kupfer-Stromableiters und des verzinnten Stromableiters in 3,2 M KOH dargestellt.

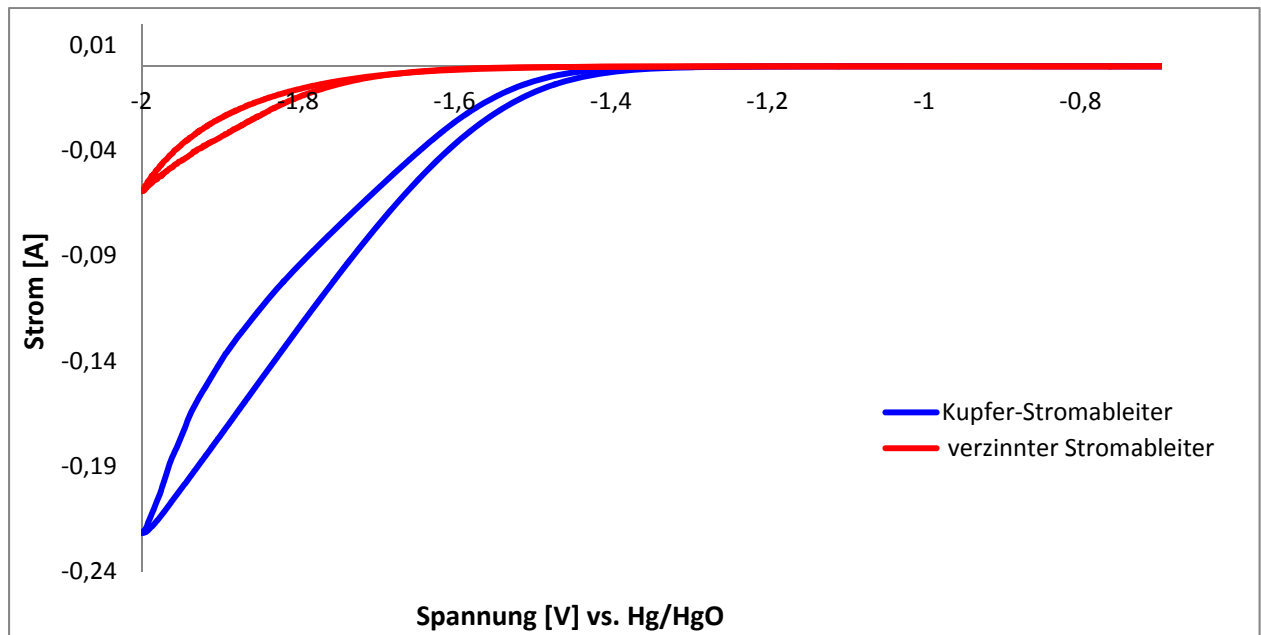


Abbildung 18 Grundstrommessung in 3,2 M KOH mit Kupfer-Stromableiter und verzinntem Stromableiter

Der Grundstrom der in 3,2 M KOH mit einem verzinnten Stromableiter detektiert wird, ist um einiges geringer als der Grundstrom mit einem Kupfer-Stromableiter. Beim verzinnten Stromableiter kommt es erst viel später zur Wasserstoffentwicklung. Die Kleinelektroden werden zusätzlich zum üblichen Stromableiter aus Kupfer auch mit verzinnten Stromableitern hergestellt und die Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten untersucht.

4.1.2 ZnO-freie Elektrolyte

Die Ergebnisse für ZnO-freie Elektrolyte sind in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt. Es wird jeweils der dritte Zyklus der CV-Messung gezeigt.

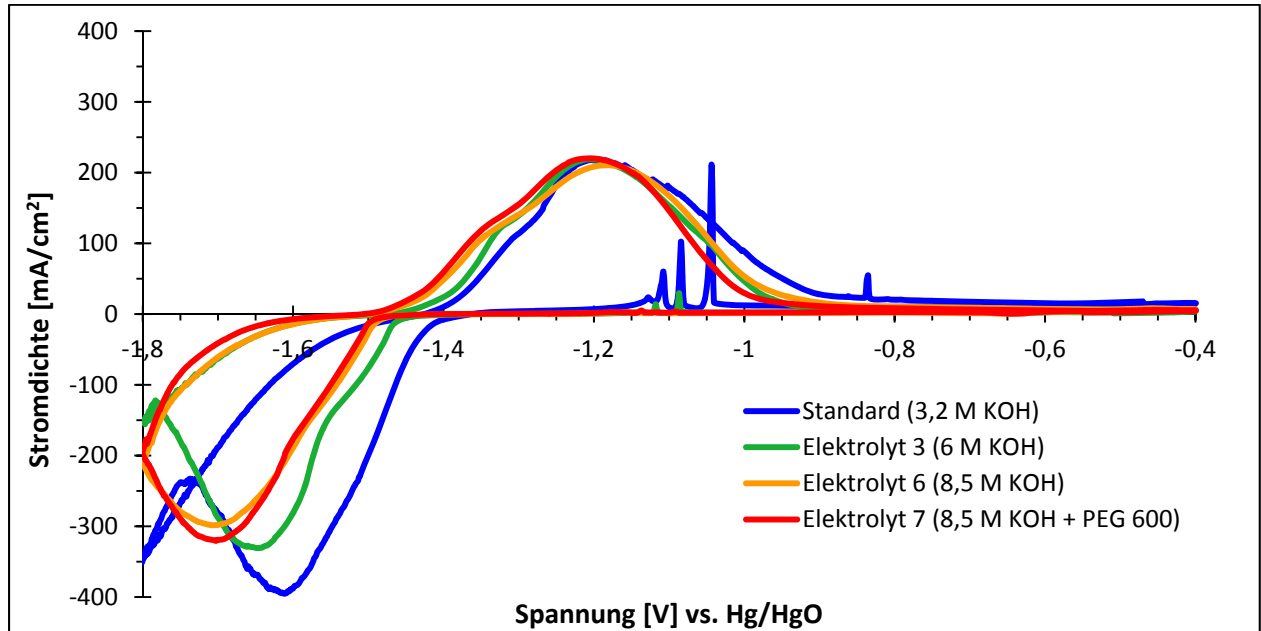


Abbildung 19 Cyclovoltammogramme der ZnO-freien Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan)

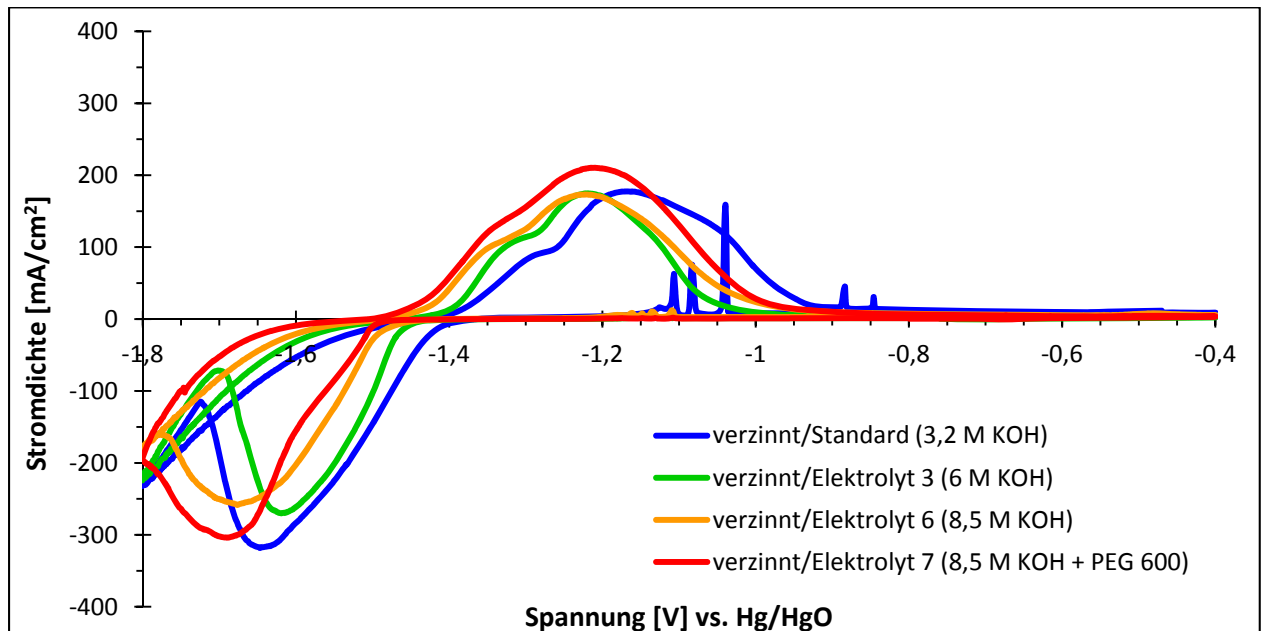


Abbildung 20 Cyclovoltammogramme der ZnO-freien Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter (3.Scan)

In Tabelle 13 und 14 sind die einzelnen Ergebnisse für die Stromausbeute (CE) und die Reversibilität des Systems ($\Delta E_{A,K}$) zusammengefasst. Im 1.Scan ist der kathodische Peak noch nicht gut ausgeprägt, und aus diesem Grund kann die Reversibilität und die Stromausbeute nicht bestimmt werden. Auch im 2.Scan ist die Bestimmung der Reversibilität teilweise schwierig. Die Ergebnisse für die Stromausbeute und die Reversibilität werden daher erst ab dem 3.Scan angegeben.

Tabelle 13 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-freie Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter

	Standard		Elektrolyt 3		Elektrolyt 6		Elektrolyt 7	
	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$
Scan 3	86,3	0,41	93,6	0,44	99,6	0,52	97,3	0,50
Scan 4	83,1	0,43	93,9	0,48	97,4	0,50	95,7	0,48
Scan 5	85,6	0,41	94,2	0,44	90,9	0,40	89,6	0,46

Tabelle 14 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-freie Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter

	Standard		Elektrolyt 3		Elektrolyt 6		Elektrolyt 7	
	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$
Scan 3	89,5	0,47	87,3	0,40	95,6	0,45	84,7	0,48
Scan 4	85,4	0,44	92,8	0,34	94,5	0,42	83,2	0,46
Scan 5	87,3	0,43	96,0	0,31	96,1	0,40	77,7	0,46

4.1.3 ZnO-haltige Elektrolyte

Die Ergebnisse für ZnO-haltige Elektrolyte sind in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt. Es wird jeweils der dritte Zyklus der CV-Messung gezeigt.

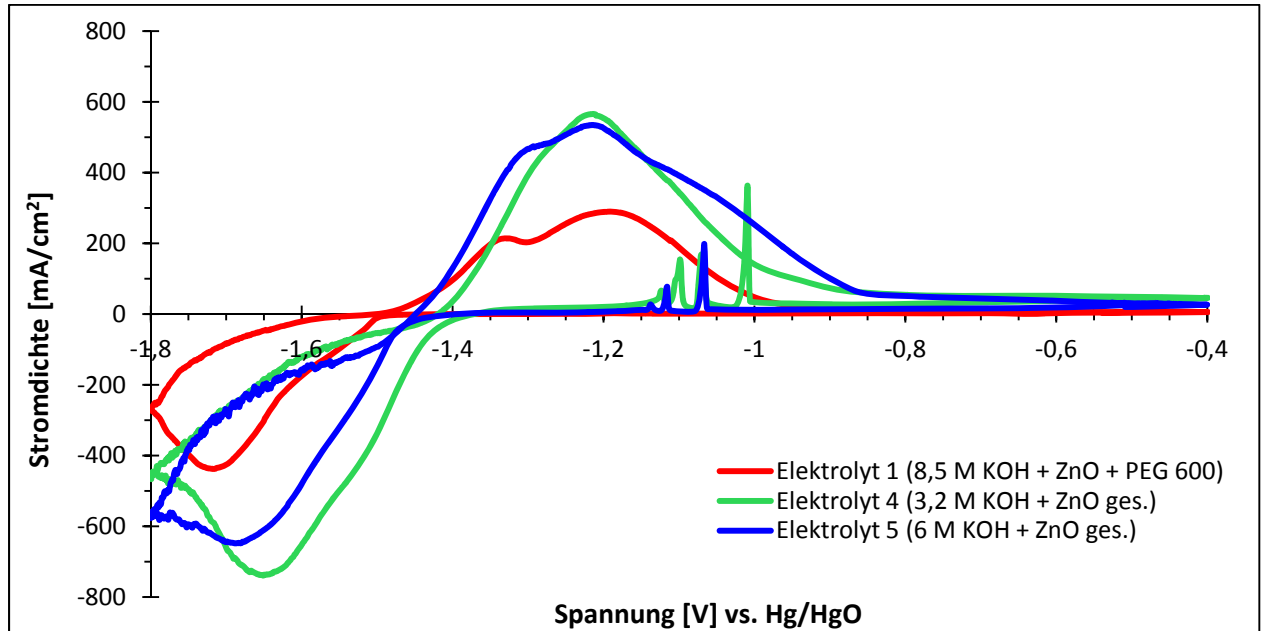


Abbildung 21 Cyclovoltammogramme der ZnO-haltigen Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan)

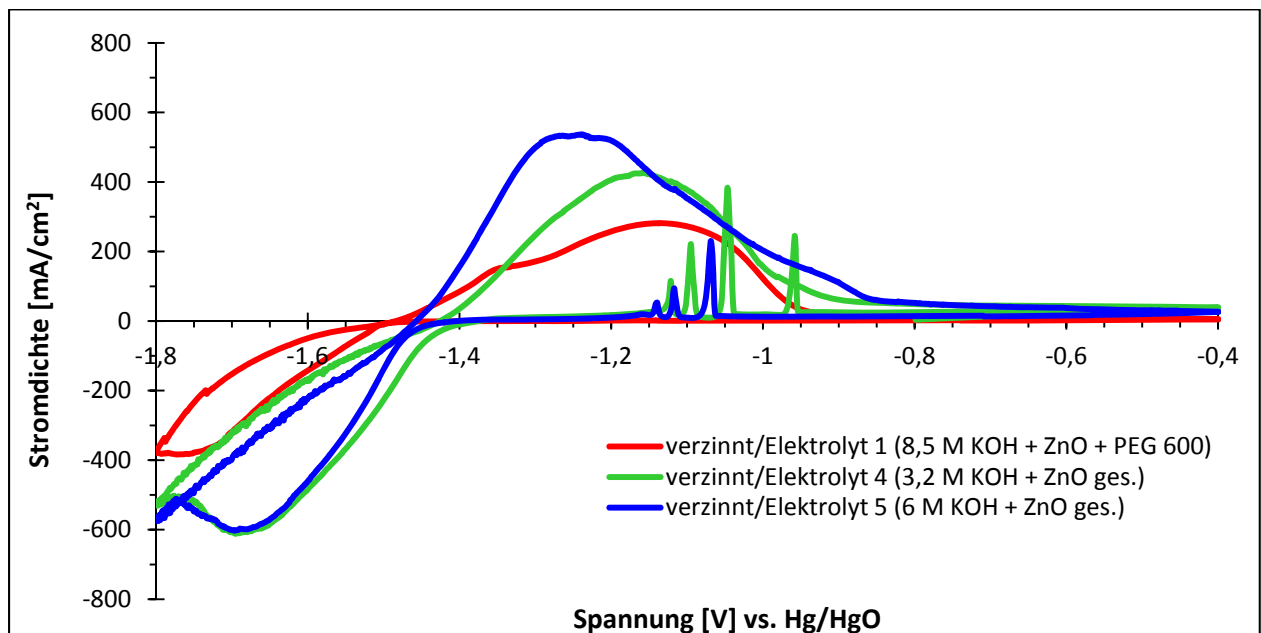


Abbildung 22 Cyclovoltammogramme der ZnO-haltigen Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter (3.Scan)

In Tabelle 15 und 16 sind die einzelnen Ergebnisse für die Stromausbeute (CE) und die Reversibilität des Systems ($\Delta E_{A,K}$) zusammengefasst. Im 1.Scan ist der kathodische Peak noch nicht gut ausgeprägt, und aus diesem Grund kann die Reversibilität und die Stromausbeute nicht bestimmt werden. Auch im 2.Scan ist die Bestimmung der Reversibilität teilweise schwierig. Die Ergebnisse für die Stromausbeute und die Reversibilität werden daher erst ab dem 3.Scan angegeben.

Tabelle 15 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-haltige Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter

	Elektrolyt 1		Elektrolyt 4		Elektrolyt 5	
	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$
Scan 3	101,6	0,53	96,0	0,44	131,0	0,47
Scan 4	96,9	0,50	89,9	0,44	113,1	0,45
Scan 5	97,7	0,50	93,0	0,41	112,4	0,43

Tabelle 16 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-haltige Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter

	Elektrolyt 1		Elektrolyt 4		Elektrolyt 5	
	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$	CE [%]	$\Delta E_{A,K}$
Scan 3	97,7	0,64	109,4	0,46	98,4	0,46
Scan 4	97,4	0,63	93,6	0,46	91,3	0,46
Scan 5	95,6	0,59	92,0	0,40	93,3	0,40

4.1.4 Vergleich aller Elektrolyte

Zum Vergleich der gesamten Elektrolyte werden in Abbildung 23 die Ergebnisse aller Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter und in Abbildung 24 die Ergebnisse aller Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter dargestellt. Es wird jeweils der dritte Zyklus abgebildet.

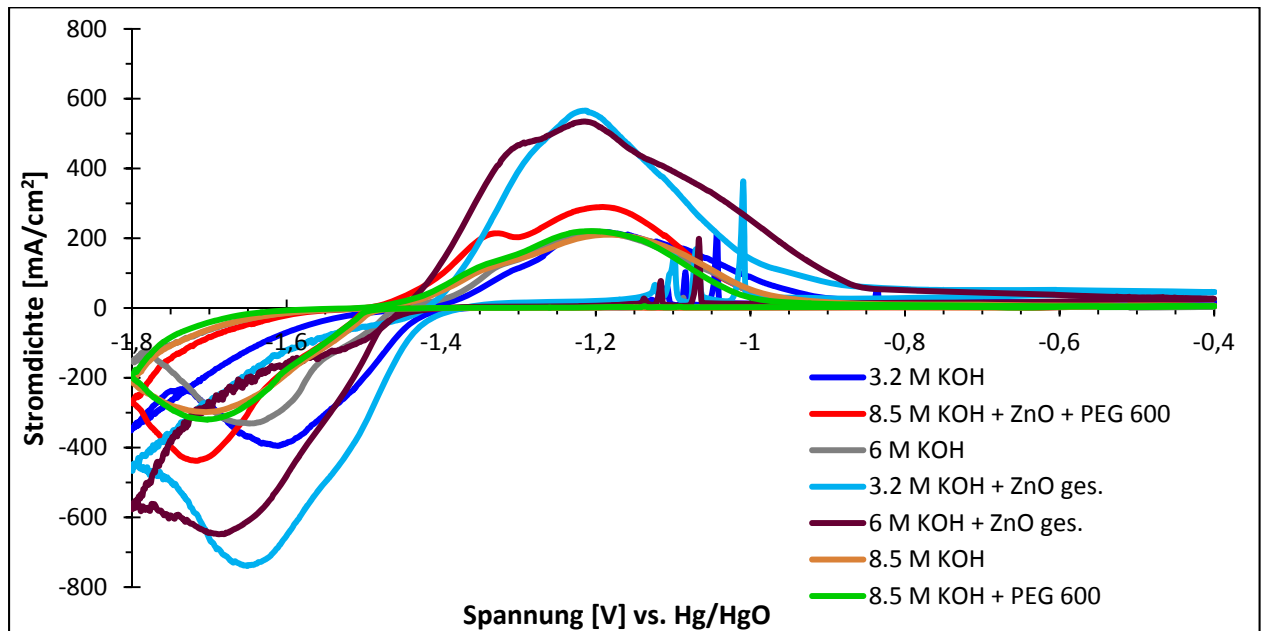


Abbildung 23 Cyclovoltammogramme aller Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan)

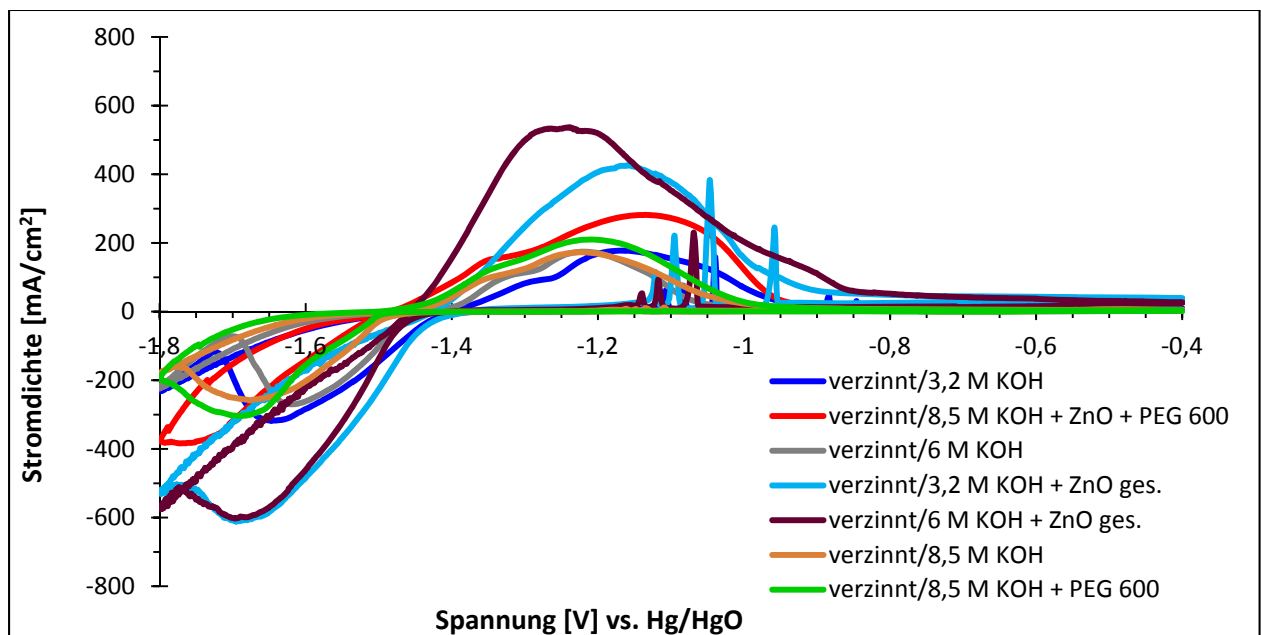


Abbildung 24 Cyclovoltammogramme aller Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter (3.Scan)

4.1.5 Schlussfolgerung

Bei den Cyclovoltammogrammen ist die Stromdichte mit Elektrolyt 4 (3,2 M + ZnO ges.) und 5 (6 M KOH + ZnO ges.) am höchsten. Der Grund dafür ist die zusätzliche Menge an ZnO, welches im Elektrolyten bereits in Lösung als Zinkation vorliegt. Bei den ZnO-freien Elektrolyten verändert sich die Stromdichte mit zunehmender Konzentration der Kalilauge kaum. Die durchschnittliche Stromausbeute (Scan 3-5) mit unverzinntem Stromableiter ist bei Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) und Elektrolyt 5 am höchsten. Im Fall von Elektrolyt 5 liegt die Stromausbeute unerklärlicherweise sogar über 100 %. Bei verzinnten Stromableitern wird die höchste Stromausbeute mit Elektrolyt 1 und Elektrolyt 4 erreicht. Generell liegt die durchschnittliche Stromausbeute (Scan 3-5), mit Ausnahme des Standardelektrolyten (3,2 M KOH) und des Elektrolyt 7 (8,5 M KOH + PEG 600), über 90 %. Im Fall des Standardelektrolyten liegt die Stromausbeute mit verzinntem und unverzinntem Stromableiter unter 90 %. Bei Elektrolyt 7 werden mit verzinntem Stromableiter etwa 80 % erreicht.

Die durchschnittliche Reversibilität ($\Delta E_{A,K}$, Scan 3-5) des Systems wird durch den Einsatz von unterschiedlichen Elektrolyten im Vergleich mit dem Standardelektrolyten (3,2 M KOH) nicht stark verändert. Diese ist mit Kupfer-Stromableitern beim Standardelektrolyten am höchsten. Im Fall der verzinnten Stromableiter findet man den kleinsten Wert für $\Delta E_{A,K}$ bei Elektrolyt 3 (6 M KOH). Es wird beobachtet, dass im Fall der verzinnten Stromableiter die Reversibilität bei allen Elektrolyten mit der Scan-Zahl zunimmt. Die Werte für die Reversibilität liegen jedoch sehr nahe beieinander, sodass sich für alle Elektrolyte kein Trend erkennen lässt.

Durch den Einsatz von PbO als Korrosionsinhibitor kommt es ab dem 2. Scan beim kathodischen Hinlauf zur Ausbildung von zusätzlichen anodischen Peaks im Cyclovoltammogramm, was auch beim Zusatz anderer Metalloxide in der Literatur [38] beschrieben wurde (Kapitel 4.1). Es wird beobachtet, dass die Stromdichte dieser kleinen Peakmaxima mit steigender Konzentration der Kalilauge abnimmt. Unabhängig vom Elektrolyten werden die Peakmaxima dieser zusätzlichen anodischen Peaks mit zunehmender Scanzahl kleiner. Bei der Verwendung von PEG 600-haltigen Elektrolyten kommt es zu keiner Ausbildung von anodischen Peaks im negativen Potentialverlauf. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass durch die Adsorption des PEG 600 an der Elektrodenoberfläche keine Passivierungsschicht gebildet wird, die die Oxidation eines Teils des Zinks im negativen Potentialverlauf ermöglicht.

4.2 Zyklisierung

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der galvanostatischen Lade- und Entladeversuche zusammengefasst. Die Anoden für alle Ganzzellen werden aus einer Standardmischung hergestellt. Diese setzt sich aus ZnO, PbO und PTFE zusammen. Die Herstellung und prozentuelle Zusammensetzung der Anoden ist in Kapitel 3.2.1 zu finden. Mittels Zyklisierung werden die Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolyte auf die Kapazität und Lebensdauer der Ganzzelle getestet. In Tabelle 17 sind die jeweiligen Ganzzellen mit den dazugehörigen Elektrolyten zusammengefasst. Die Standardmischung wird für zwei Ganzzellen auf verzinnete Kupfer-Stromableiter aufgepresst und mit dem Standardelektrolyt (3,2 M KOH) zyklisiert. Die Ganzzellen werden vor der Formierung mit dem jeweiligen Elektrolyt (6 mL) befüllt und über Nacht stehen gelassen. Während der Zyklisierung kann es zur Elektrolytzersetzung und zum Verlust einer kleinen Menge an Elektrolyt durch Gasentwicklung und Undichtheit der Ganzzellen kommen. Um das Austrocknen der Ganzzellen zu vermeiden, wird der jeweilige Elektrolyt nachgefüllt. Eine Ausnahme bilden dabei die beiden Ganzzellen Z 9.1 und Z 9.2. Diese werden vor der Formierung mit Elektrolyt 1 (6 mL) befüllt. Während der Zyklisierung wird bei Verlust an Elektrolyt jedoch 8,5 M KOH zugegeben.

Tabelle 17 Ganzzellen und zugehörige Elektrolyte

Ganzzelle	Elektrolyt	Elektrolytzusammensetzung	Stromableiter
Z 5.1/Z 5.2	Elektrolyt 4	3,2 M KOH + ZnO gesättigt	Kupfer
Z 5.3/Z 5.4	Elektrolyt 3	6 M KOH	Kupfer
Z 6.1/ Z 6.2	Standardelektrolyt	3,2 M KOH	verzinntes Kupfer
Z 8.1/Z 8.2	Standardelektrolyt	3,2 M KOH	Kupfer
Z 9.1/Z 9.2	Elektrolyt 1	8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	Kupfer
Z 10.1/Z 10.2	Elektrolyt 5	6 M KOH + ZnO gesättigt	Kupfer
Z 11.1/Z 11.2	Elektrolyt 6	8,5 M KOH	Kupfer

Die Zyklisierung wird als Dauerbetrieb durchgeführt. Das bedeutet, dass 150 Lade- und Entladezyklen ohne Unterbrechung durchgeführt werden. Die Zyklisierung der Ganzzellen wird bei einer Entladekapazität von unter 40 mAh abgebrochen. Die Ergebnisse sind für jeden einzelnen Elektrolyten (pro Elektrolyt zwei Ganzzellen) in den nächsten Kapiteln zusammengefasst.

4.2.1 Formierung der Ganzzellen

Jede Ganzzelle wird vor der Zyklisierung für zwei Zyklen formiert. Bei der Formierung werden die Ganzzellen mit 10 mA geladen und entladen (Einstellungen siehe Kapitel 3.2.5). Die Ergebnisse der Formierung für alle Zellen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18 Ergebnisse der Formierung

Ganzzelle	Zyklus	Ladekapazität [mAh]	Entladekapazität [mAh]
Z 5.1	1	200	97,9
	2	200	88,4
Z 5.2	1	200	80,6
	2	200	73,2
Z 5.3	1	200	125,7
	2	200	157,6
Z 5.4	1	200	42,9
	2	200	74,8
Z 6.1	1	200	85,7
	2	200	172,5
Z 6.2	1	200	99,9
	2	200	109,7
Z 8.1	1	200	88,7
	2	200	108,3
Z 8.2	1	200	52,2
	2	200	93,8
Z 9.1	1	200	159,7
	2	200	181,2
Z 9.2	1	200	78,9
	2	200	112,6
Z 10.1	1	200	95,5
	2	200	96,9
Z 10.2	1	200	24,3
	2	200	64,7
Z 11.1	1	200	149,7
	2	200	157,3
Z 11.2	1	200	96,4
	2	200	115,8

Die Entladekapazitäten bei den beiden Zyklen der Formierung variieren stark innerhalb der Ganzzellen mit dem gleichen Elektrolyten.

4.2.2 Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

Die Ergebnisse, die mit dem Einsatz von 3,2 M KOH erzielt werden, sind in Tabelle 19 zusammengefasst. In den Abbildungen 25 und 26 ist der Verlauf der Lade- und Entladekapazität für beide Ganzzellen mit der Zyklenzahl dargestellt.

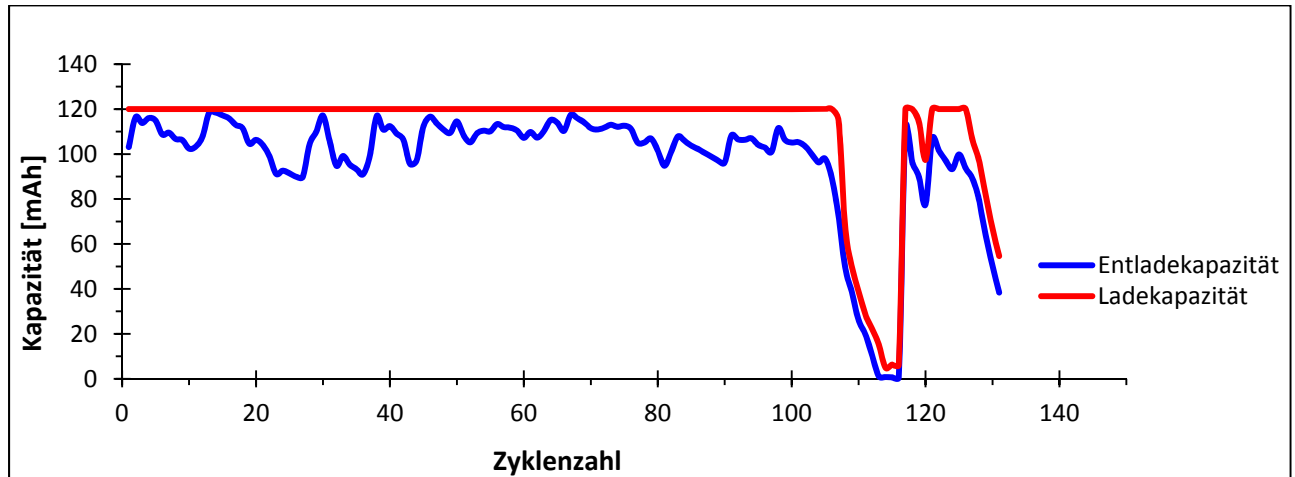


Abbildung 25 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 8.1 mit Standardelektrolyt

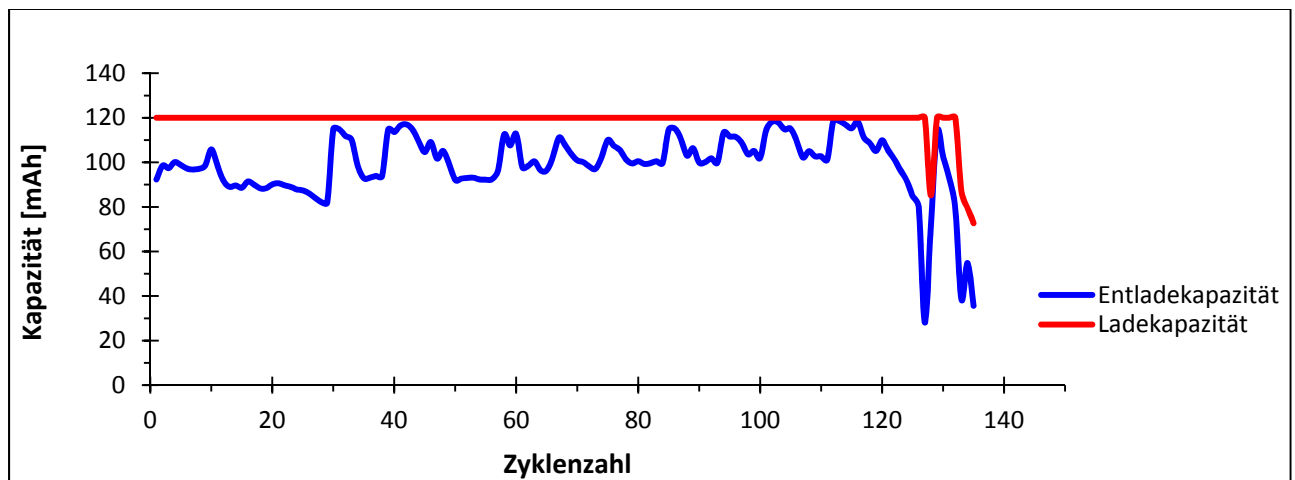


Abbildung 26 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 8.2 mit Standardelektrolyt

Beim Einsatz von 3,2 M KOH kommt es bei höheren Zyklenzahlen (> 100) zum vorzeitigen Abbruch im Ladezyklus. Dadurch wird die Ladekapazität von 120 mAh nicht erreicht und die Entladekapazität ist deutlich geringer. Die Schwankungen der Entladekapazität werden durch den Verlust an Elektrolyt während der Zyklisierung erklärt. Durch das Nachfüllen des Elektrolyten während des Ladezyklus kommt es zum raschen Anstieg der Entladekapazität im darauffolgenden Entladezyklus.

Tabelle 19 Ergebnisse der Zyklisierung mit Standardelektrolyt

Ganzzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 8.1	131	12789,4
Z 8.2	135	13420,3

4.2.3 Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600)

In Tabelle 20 sind Zyklenzahl und kumulative Entladekapazität der Zyklisierung von Ganzzellen mit Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) zusammengefasst. Der Verlauf der Lade- und Entladekapazität mit der Zyklenzahl ist in Abbildung 27 und 28 dargestellt.

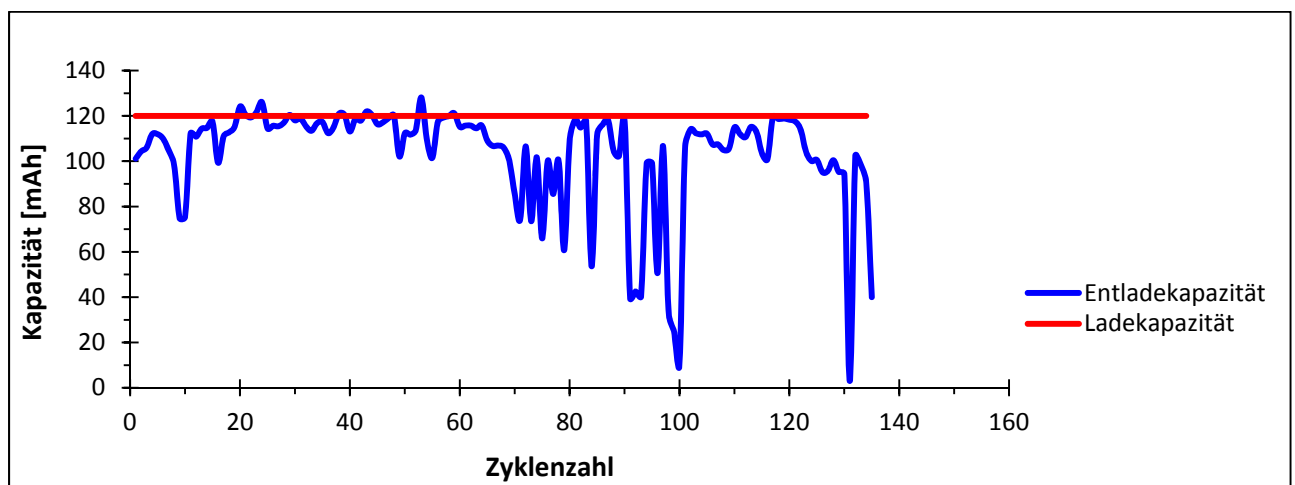


Abbildung 27 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 9.1 mit Elektrolyt 1

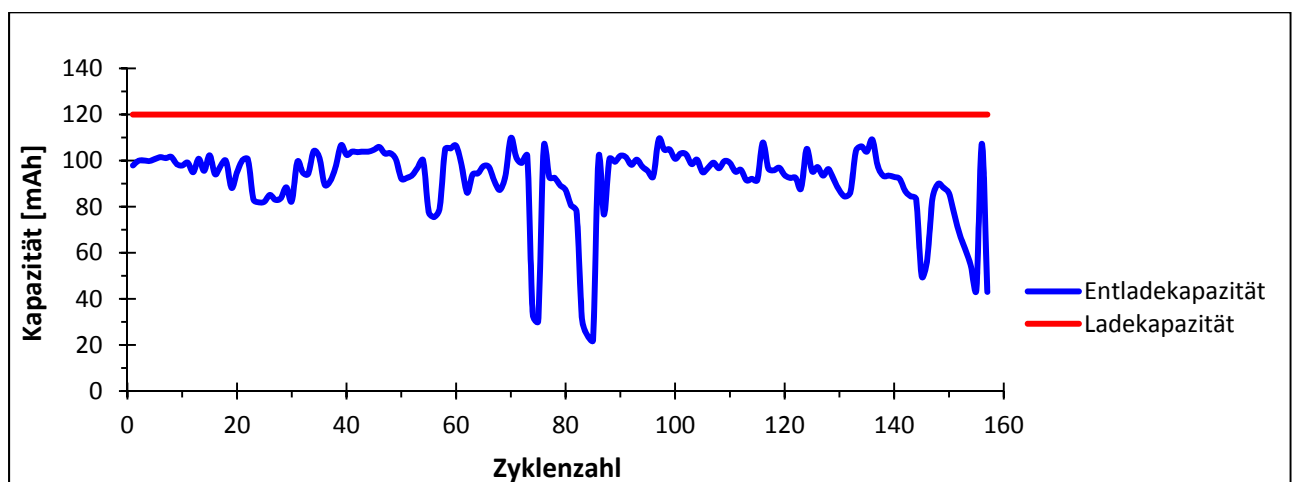


Abbildung 28 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 9.2 mit Elektrolyt 1

Die Entladekapazitäten von Z 9.1 erreichen in den ersten 60 Zyklen rund 120 mAh (fast 100 % der Ladekapazität). Teilweise liegen die Entladekapazitäten nach dem Auffüllen der Ganzzelle mit Elektrolyt über der Ladekapazität. Zwischen Zyklus 70 und 100 kommt es zu starken Schwankungen der Entladekapazität, da die Spannung der Ganzzelle während des Entladezyklus teilweise plötzlich unter 900 mV (Abbruchkriterium) fällt. Der Verlauf der Entladekapazität der Ganzzelle Z 9.2 ist im Vergleich zu Z 9.1 stabiler und liegt meistens zwischen 80-100 mAh. Bei beiden Ganzzellen wird die Ladekapazität (120 mAh) bis zum Abbruch der Zyklisierung erreicht.

Tabelle 20 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 1

Ganzzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 9.1	135	13958,4
Z 9.2	158	14395,3

4.2.4 Elektrolyt 3 (6 M KOH)

Als Elektrolyt 3 wird 6 M KOH eingesetzt. Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Tabelle 21 und in den Abbildungen 29 und 30 zusammengefasst.

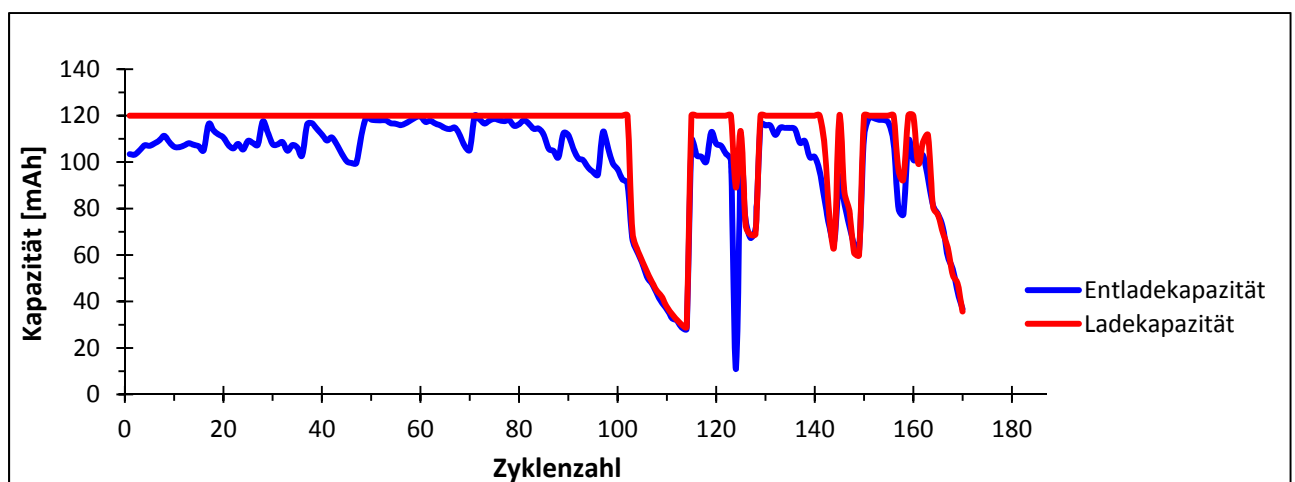


Abbildung 29 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.3 mit Elektrolyt 3

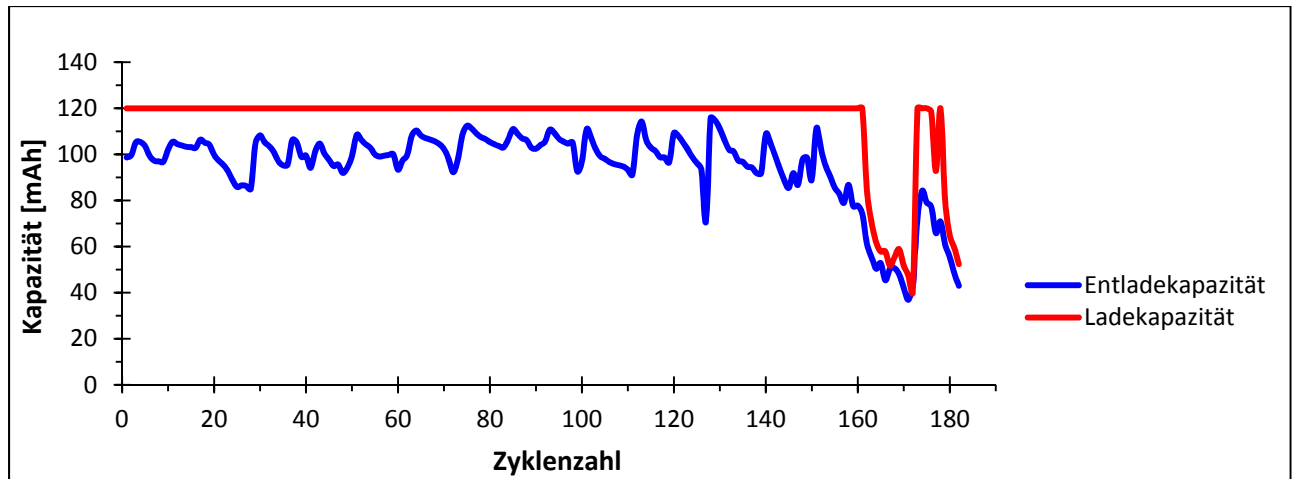


Abbildung 30 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.4 mit Elektrolyt 3

Der Verlauf der Entladekapazität beider Ganzzellen ist relativ gleichmäßig. Durch den Einsatz von 6 M KOH als Elektrolyt kommt es jedoch im Fall von Z 5.3 ab Zyklus 100 teilweise zum vorzeitigen Abbruch im Ladezyklus, was infolge dessen auch im Entladeverhalten ersichtlich ist. Die Ladekapazität der Ganzzelle Z 5.4 bleibt bis Zyklus 160 konstant.

Tabelle 21 Ergebnisse der Zyklierung mit Elektrolyt 3

Ganzzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 5.3	170	16947,8
Z 5.4	182	17287,4

4.2.5 Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO gesättigt)

Die Ergebnisse der Zyklierung mit 3,2 M KOH, welche mit ZnO gesättigt ist, sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Der Verlauf der Lade- und Entladekapazität für die beiden Ganzzellen ist in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt.

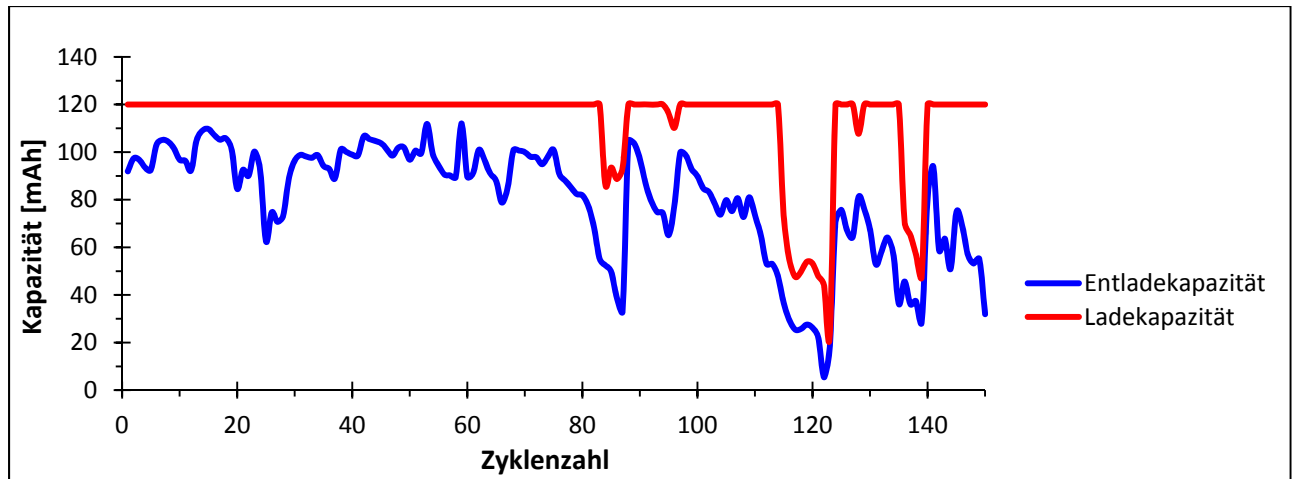


Abbildung 31 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.1 mit Elektrolyt 4

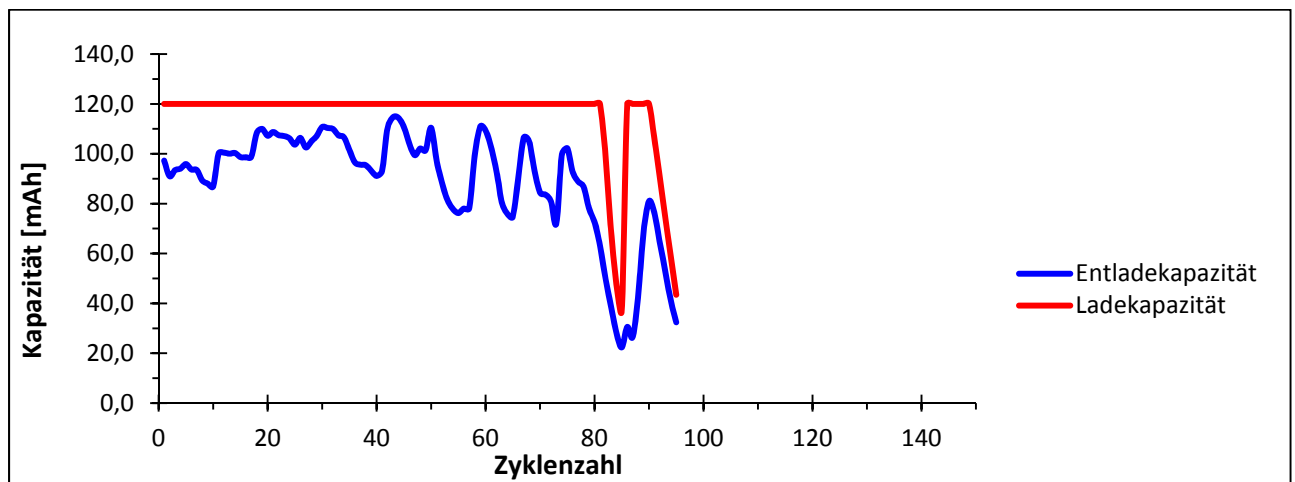


Abbildung 32 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.2 mit Elektrolyt 4

Durch den Einsatz von ZnO gesättigter 3,2 M KOH kommt es zu starken Schwankungen der Entladekapazität im Laufe der Zyklisierung. Die Ladung beider Ganzzellen wird ab Zyklus 80 teilweise vorzeitig abgebrochen. Die Zyklisierung von Z 5.2 muss daher knapp unter 100 Zyklen abgebrochen werden.

Tabelle 22 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 4

Ganzelle	Zykluszahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 5.1	150	12004,2
Z 5.2	95	8455,7

4.2.6 Elektrolyt 5 (6 M KOH + ZnO gesättigt)

Die Zyklenzahl sowie die kumulative Entladekapazität, welche durch den Einsatz von ZnO-gesättigter 6 M KOH erreicht wird, sind in Tabelle 23 zusammengefasst. In Abbildung 33 und 34 ist der Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 10.1 und Z 10.2 dargestellt.

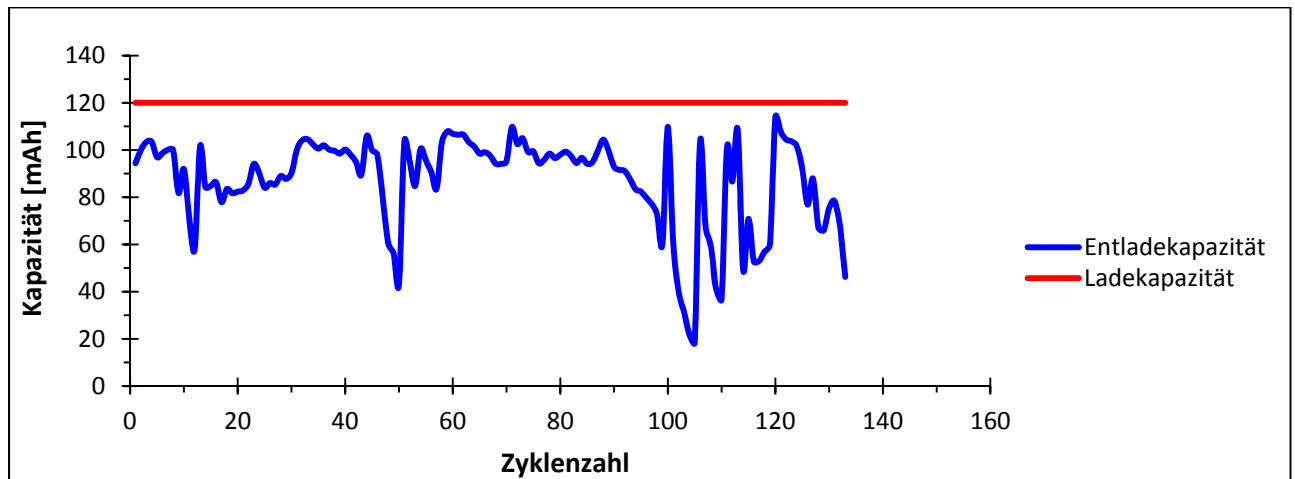


Abbildung 33 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 10.1 mit Elektrolyt 5

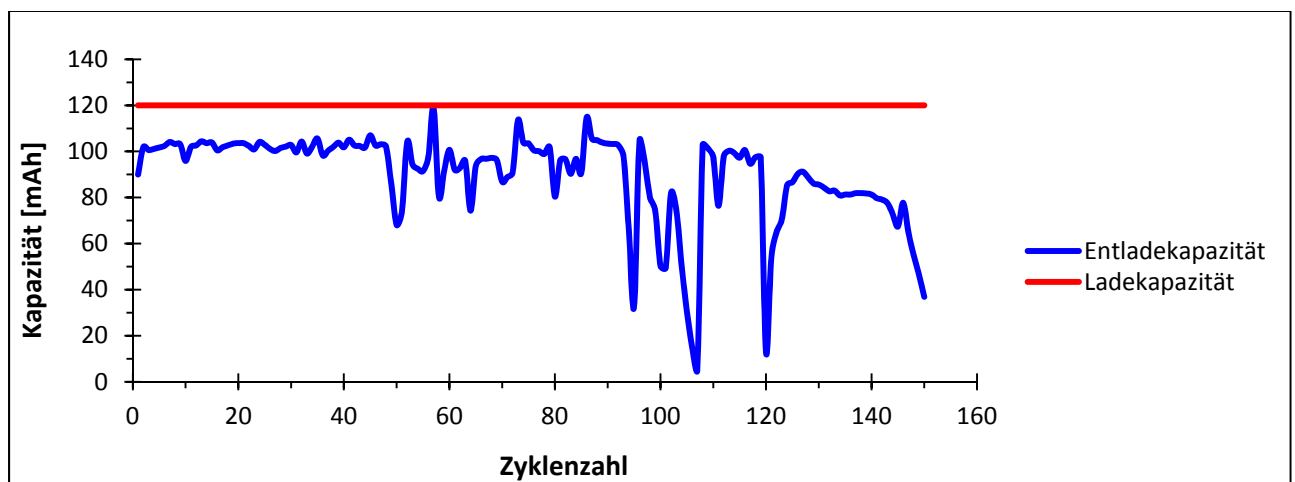


Abbildung 34 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 10.2 mit Elektrolyt 5

Die Ladekapazität bleibt bei Verwendung von ZnO gesättigter 6 M KOH über die gesamte Zyklierung konstant. Es kommt jedoch ab Zyklus 90 bei beiden Ganzzellen zu starken Schwankungen der Entladekapazität.

Tabelle 23 Ergebnisse der Zyklierung mit Elektrolyt 5

Ganzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 10.1	134	11590,6
Z 10.2	150	13476,3

4.2.7 Elektrolyt 6 (8,5 M KOH)

Als Elektrolyt 6 wird 8,5 M KOH eingesetzt. Die Ergebnisse der Zyklierung sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Lade- und Entladekapazität gegen die Zyklenzahl für die Ganzzellen sind in den Abbildungen 35 und 36 aufgetragen.

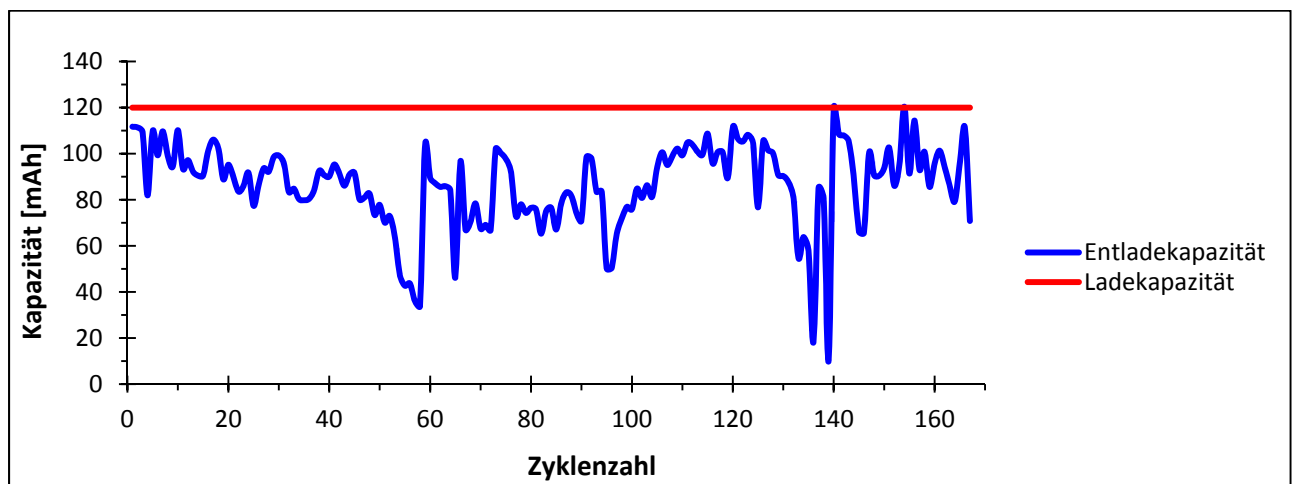


Abbildung 35 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 11.1 mit Elektrolyt 6

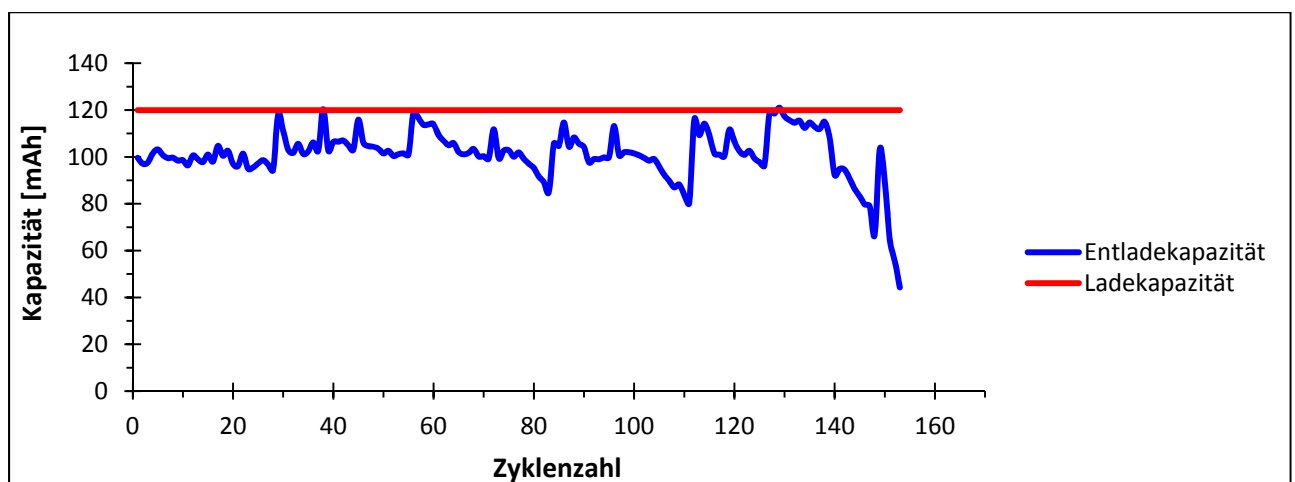


Abbildung 36 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 11.2 mit Elektrolyt 6

Die Entladekapazität der Ganzzelle Z 11.1 weist starke Schwankungen im Verlauf der Zyklisierung auf. Im Zyklus 72 wird daher die Zyklisierung gestoppt, und eine neue O₂-Elektrode eingebaut, um die Entladekapazität der Ganzzelle eventuell zu verbessern. Die Entladekapazität der Ganzzelle Z 11.2 ist im Laufe der Zyklisierung relativ konstant und liegt zwischen 100 und 120 mAh. Trotz sehr hoher Zyklenzahl kommt es bei beiden Zellen zu keinem vorzeitigen Abbruch der Ladekapazität.

Tabelle 24 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 6

Ganzzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 11.1	168	14443,9
Z 11.2	154	15496,8

4.2.8 Verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

Die beiden Ganzzellen Z 6.1 und Z 6.2 unterscheiden sich von den übrigen Ganzzellen dadurch, dass der Anoden-Stromableiter vor dem Aufpressen des Elektrodenmaterials verzinkt wurde. Als Elektrolyt wird 3,2 M KOH eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 sowie in Abbildung 37 und 38 zusammengefasst.

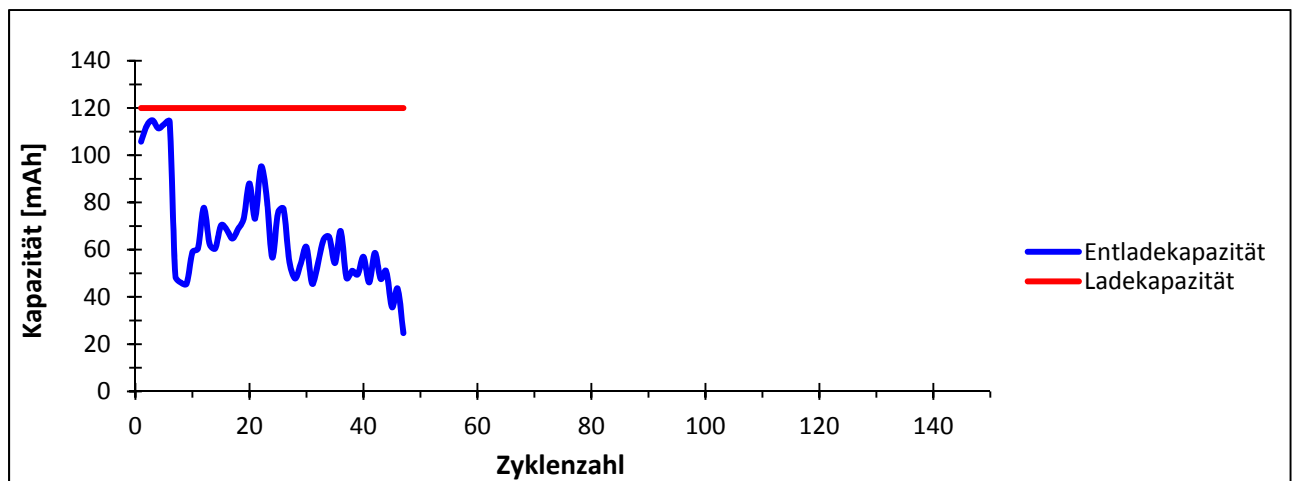


Abbildung 37 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 6.1 mit Standardelektrolyt

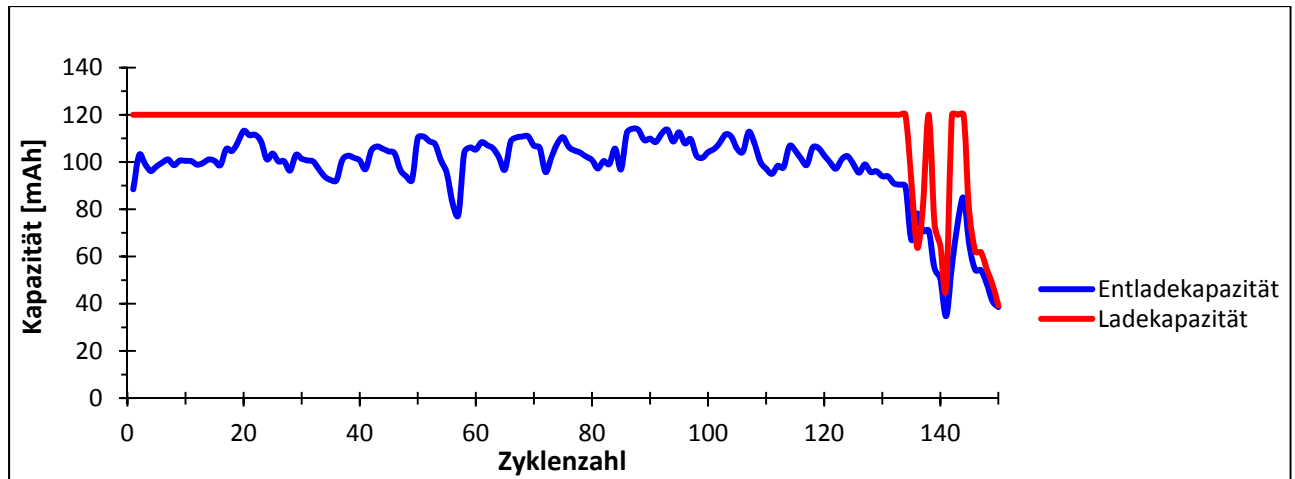


Abbildung 38 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 6.2 mit Standardelektrolyt

Bei der Zyklisierung von Z 6.1 kommt es nach nur wenigen Zyklen zum starken Einbruch der Entladekapazität. Der Grund für die geringe Zyklenzahl dieser Ganzzelle wird durch die Post-Mortem Analyse ermittelt (siehe Kapitel 4.3.7). Der Verlauf der Entladekapazität von Z 6.2 ist sehr regelmäßig. Ab Zyklus 135 kommt es zum vorzeitigen Abbruch des Ladezyklus und zum Absinken der Entladekapazitäten.

Tabelle 25 Ergebnisse der Zyklisierung mit verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

Ganzzelle	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]
Z 6.1	47	3109,8
Z 6.2	150	14670,9

4.2.9 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten

Die kumulativen Entladekapazitäten von jeweils zwei Ganzzellen werden für jeden einzelnen Elektrolyten dargestellt (Abbildung 39-45). Abschließend werden die Ergebnisse der besten Ganzzellen für alle Elektrolyte in einem gemeinsamen Diagramm (Abbildung 46) miteinander verglichen. In Tabelle 26 sind alle kumulativen Entladekapazitäten mit dem jeweilig eingesetzten Elektrolyt und der benötigten Elektrolytzugabe während der Zyklisierung zusammengefasst.

Tabelle 26 Kumulative Entladekapazitäten und Zyklenzahlen aller Ganzzellen

Ganzzelle	Elektrolytzusammensetzung	Zyklenzahl	Kumulative Entladekapazität [mAh]	Elektrolytzugabe [mL]
Z 5.1	3,2 M KOH + ZnO gesättigt	150	12004,2	23,0
Z 5.2	3,2 M KOH + ZnO gesättigt	150	8950,2	18,0
Z 5.3	6 M KOH	170	16947,8	15,0
Z 5.4	6 M KOH	183	17297,4	21,0
Z 6.1*	3,2 M KOH	55	3324,1	7,0
Z 6.2*	3,2 M KOH	150	14670,9	24,3
Z 8.1	3,2 M KOH	131	12789,4	20,0
Z 8.2	3,2 M KOH	135	13420,3	21,3
Z 9.1	8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	135	13958,4	11,3
Z 9.2	8,5 M KOH + ZnO + PEG 600	158	14395,3	17,5
Z 10.1	6 M KOH + ZnO gesättigt	134	11590,6	15,5
Z 10.2	6 M KOH + ZnO gesättigt	158	13670,1	17,8
Z 11.1	8,5 M KOH	168	14443,9	18,8
Z 11.2	8,5 M KOH	154	15496,8	21,5

*Stromableiter der Zn-Elektrode ist verzinkt

Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

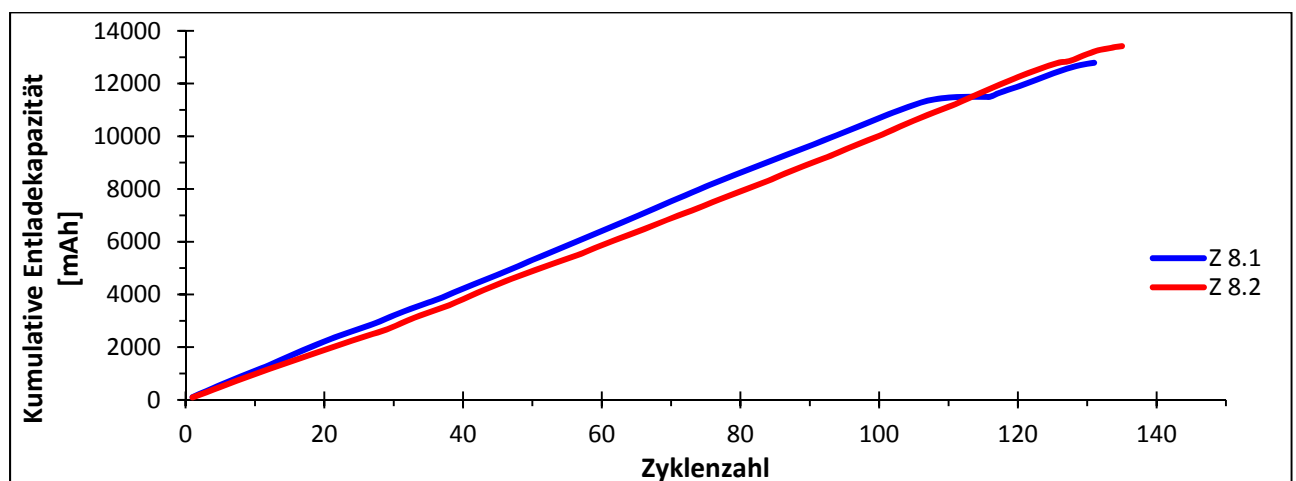


Abbildung 39 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 8.1 und Z 8.2 mit Standardelektrolyt

Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600)

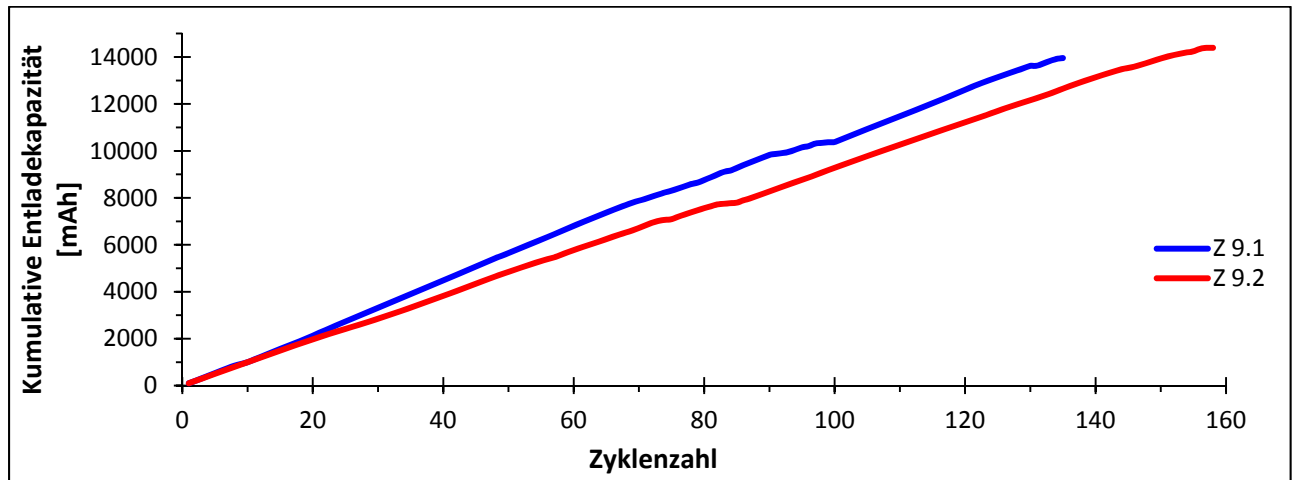


Abbildung 40 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 9.1 und Z 9.2 mit Elektrolyt 1

Elektrolyt 3 (6 M KOH)

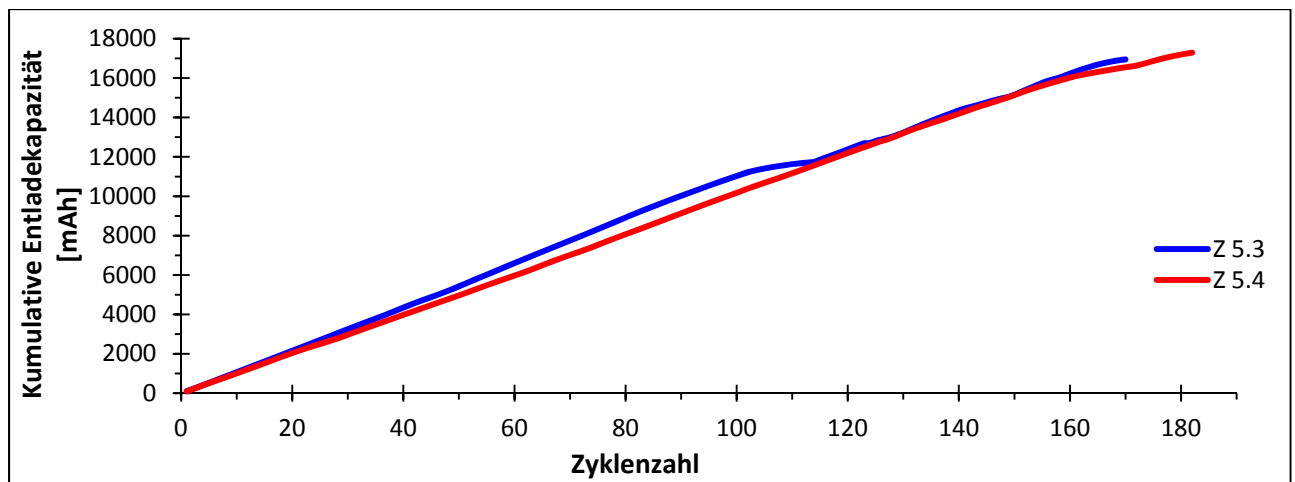


Abbildung 41 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 5.3 und Z 5.4 mit Elektrolyt 3

Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO ges.)

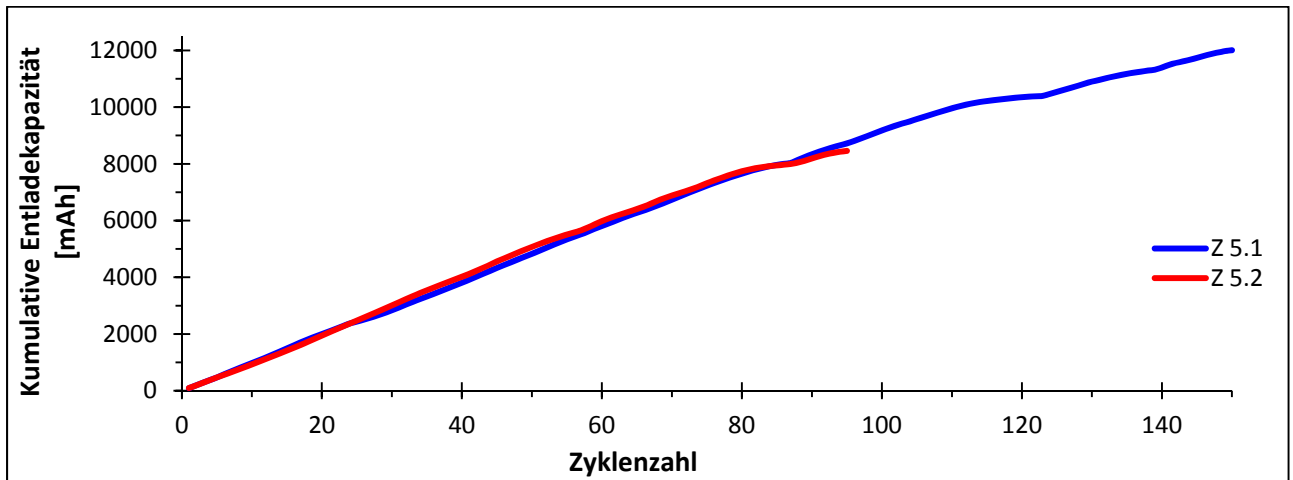


Abbildung 42 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 5.1 und Z 5.2 mit Elektrolyt 4

Elektrolyt 5 (6 M KOH + ZnO ges.)

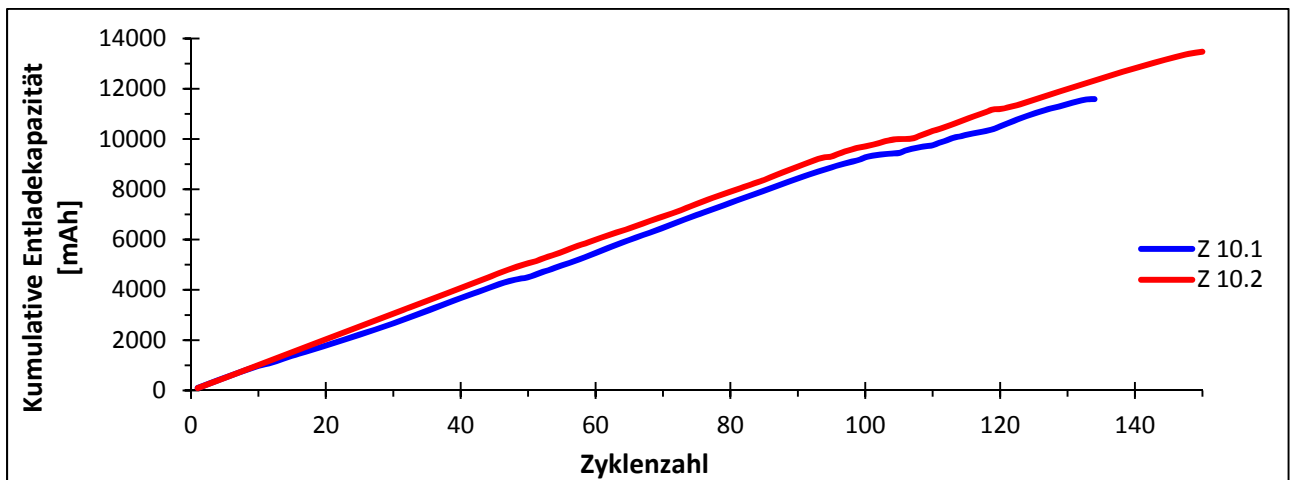


Abbildung 43 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 10.1 und Z 10.2 mit Elektrolyt 5

Elektrolyt 6 (8,5 M KOH)

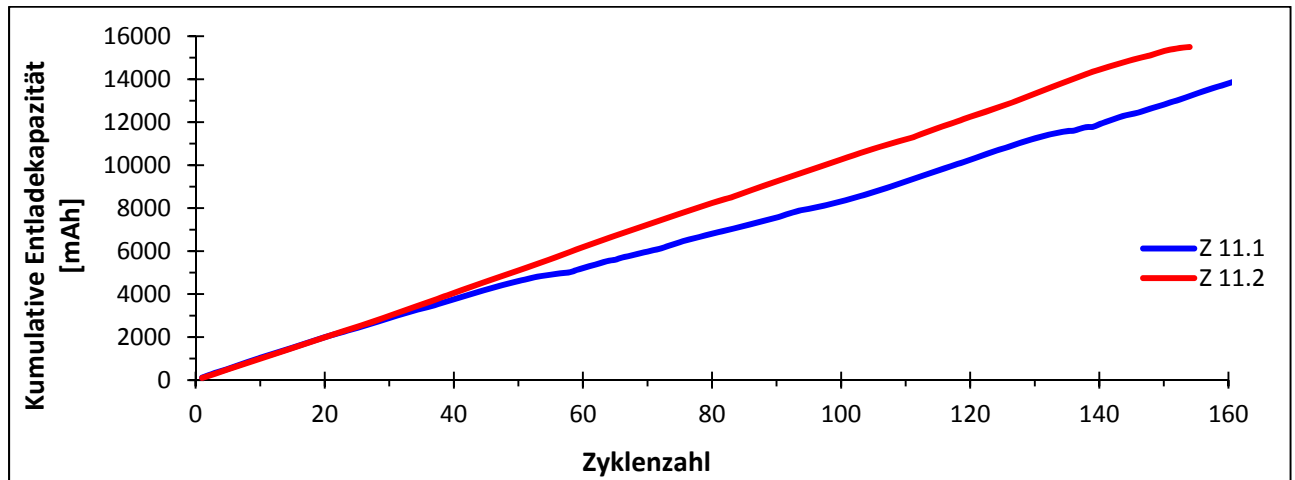


Abbildung 44 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 11.1 und Z 11.2 mit Elektrolyt 6

Verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

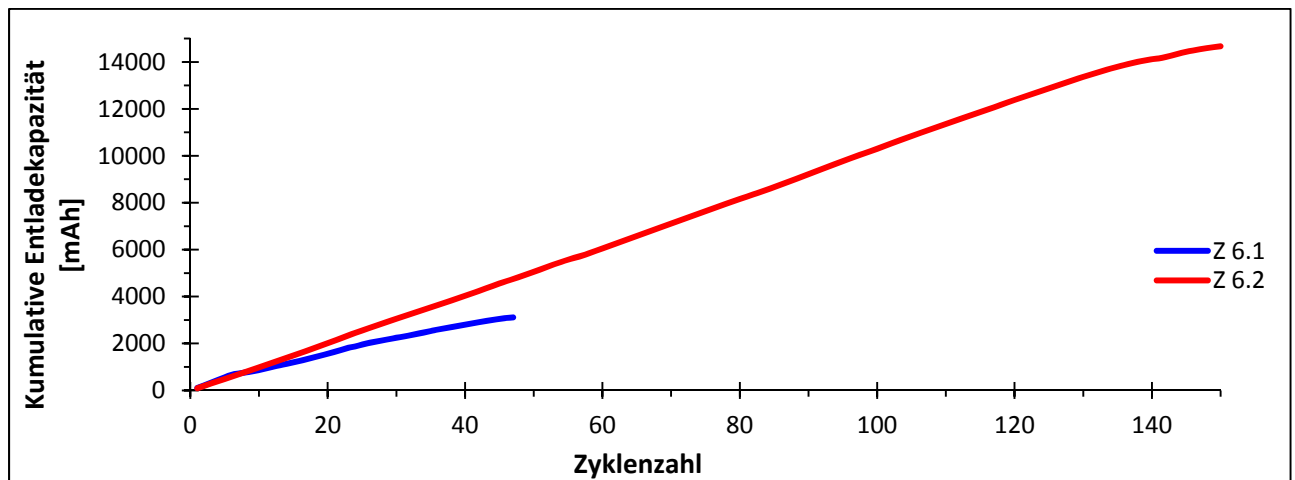


Abbildung 45 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 6.1 und Z 6.2 mit verzinntem Stromableiter/Standardelektrolyt

Vergleich aller Elektrolyte

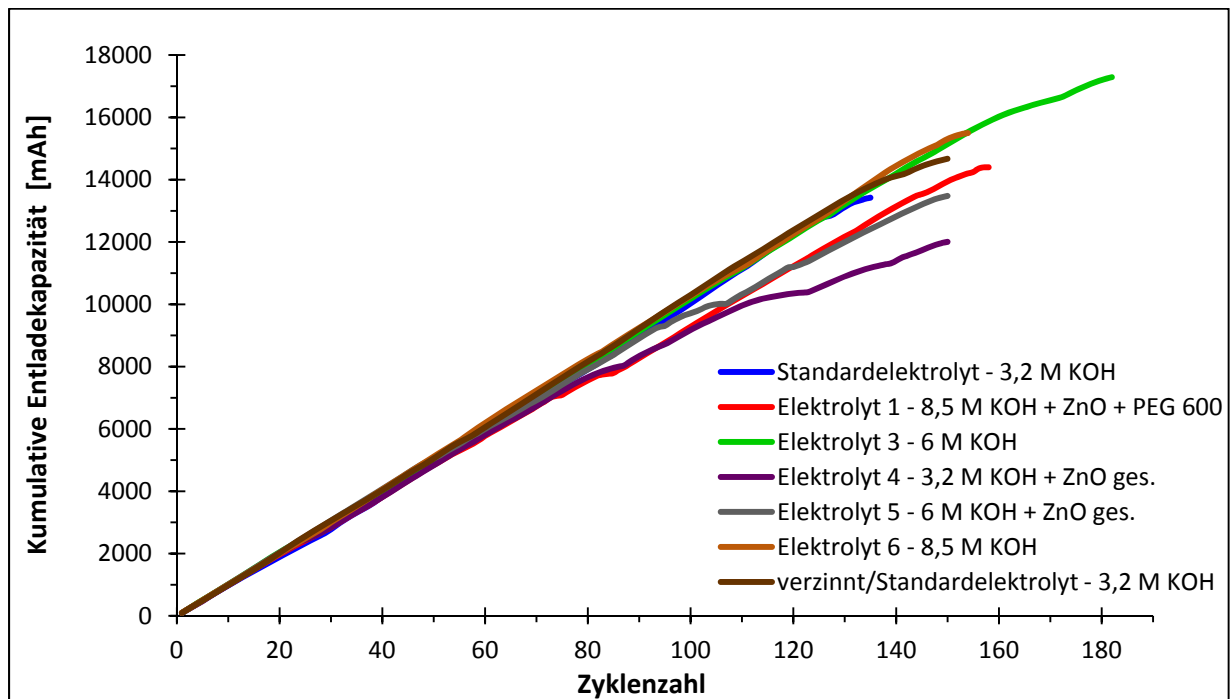


Abbildung 46 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten der jeweils besten Ganzzellen für alle Elektrolyte

4.2.10 Schlussfolgerung

Die besten Ergebnisse der Zyklisierung von Ganzzellen werden im Vergleich zum Standardelektrolyten (3,2 M KOH) mit Elektrolyt 3 (6 M KOH) erzielt. Durch den Einsatz dieses Elektrolyten liegt die kumulative Entladekapazität bei rund 17000 mAh. Es wird beobachtet, dass die Ladekapazität bei höheren Konzentrationen der Kalilauge stabiler ist. Bei Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600), 5 (6 M KOH + ZnO ges.) und 6 (8,5 M KOH) wird die Ladekapazität von 120 mAh auch nach mehr als 130 Zyklen noch erreicht. Eine Verbesserung der Zykluszahl bzw. kumulativen Entladekapazität durch die Verwendung von verzinneten Stromableitern in 3,2 M KOH wird nicht festgestellt. Die geringe Zykluszahl der Ganzzelle Z 6.1 kann durch teilweise aufgeplatzten Separator erklärt werden (siehe Kapitel 4.3.7). Durch Elektrolytverbrauch und auf Grund der Konstruktion der Ganzzellen kommt es während der Zyklisierung immer wieder zum Verlust kleiner Elektrolytmengen. Aus diesem Grund muss Elektrolyt nachgefüllt werden, um das Austrocknen der Ganzzelle zu vermeiden. Es wird beobachtet, dass für Elektrolyte mit zunehmender Konzentration an Kalilauge weniger Elektrolyt zum Nachfüllen benötigt wird (Tabelle 26).

4.3 Post-Mortem Analysen

Nachdem die Zyklisierung der Ganzzellen beendet ist, werden diese auseinander gebaut und die Anoden mit dest. H_2O abgespült. Nach der Entfernung des Separators werden die Veränderungen der Anoden mittels Fotos dokumentiert. Die Ergebnisse der Post-Mortem Analysen werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

4.3.1 Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

Der Separator beider Ganzzellen ist intakt und an keiner Stelle aufgeplatzt. Durch die Verwendung von 3,2 M KOH kommt es zur Morphologieveränderung der ZnO-Elektroden (Abbildung 47 und 48). Die unteren zwei Drittel sind stark gewölbt. An der Rückseite der Elektroden kommt es zu grauen und grünen Abscheidungen. Der Stromableiter ist bei beiden Elektroden punktuell abgehoben. Es kommt zu keinen Veränderungen der O_2 -Elektroden.



Abbildung 47 Z 8.1 mit Standardelektrolyt nach 131 Zyklen (links: Vorderseite, rechts: Rückseite)

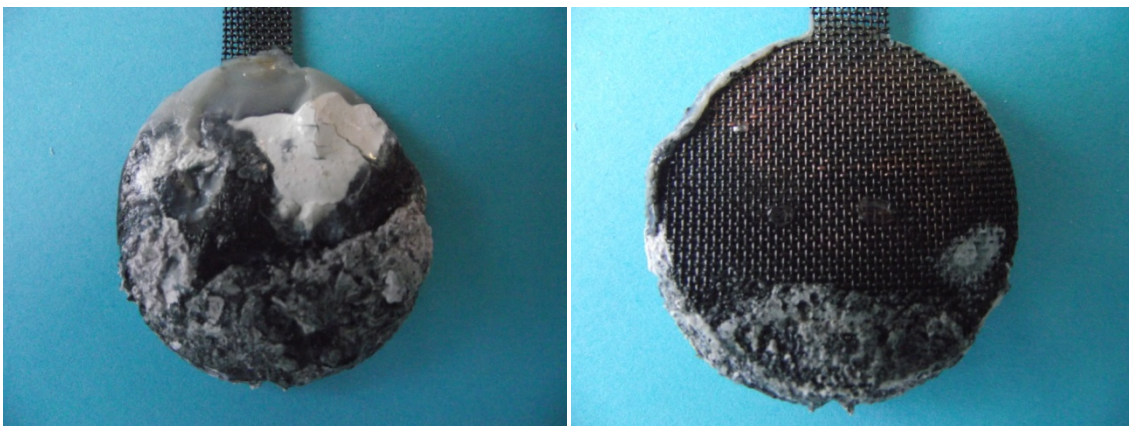


Abbildung 48 Z 8.2 mit Standardelektrolyt nach 135 Zyklen (links: Vorderseite, rechts: Rückseite)

4.3.2 Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600)

Als Elektrolyt 1 wird 8,5 M KOH mit ZnO und PEG 600 verwendet. Durch den Einsatz von PEG 600 kommt es nur zu einer geringen Veränderung der Morphologie der Anoden (Abbildung 49 und 50). Das Elektrodenmaterial ist nur sehr leicht gewölbt. Auf der Rückseite der Elektroden befinden sich größere Mengen an schwarzen und hellgrauen Abscheidungen. Der Stromableiter ist bei beiden Elektroden noch gut mit dem Elektrodenmaterial verpresst. Der Separator beider Zellen ist ebenfalls intakt. Es kommt jedoch zu einem starken Aufblähen der O₂-Elektroden auf der Innenseite, was zur Abhebung des Stromableiters am Rand der Elektroden führt (siehe Kapitel 4.3.8).

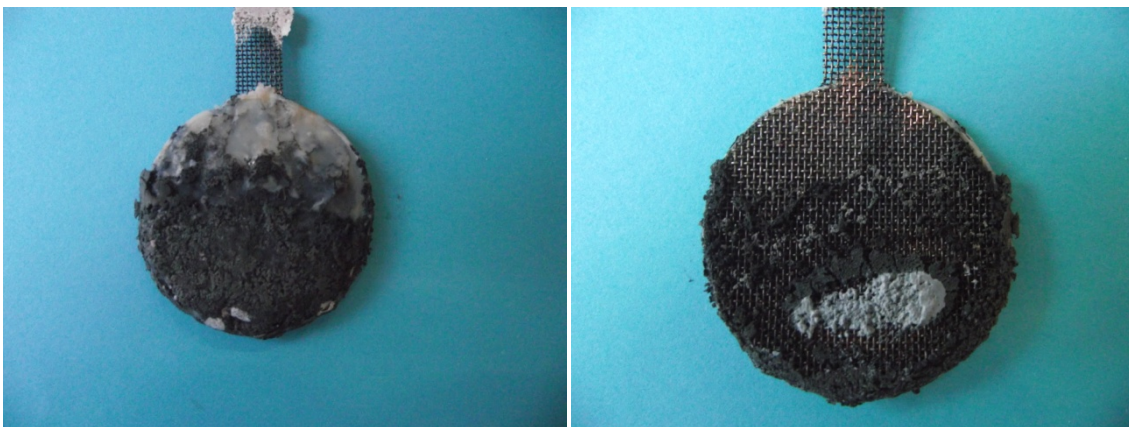


Abbildung 49 Z 9.1 mit Elektrolyt 1 nach 135 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)



Abbildung 50 Z 9.2 mit Elektrolyt 1 nach 158 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.3 Elektrolyt 3 (6 M KOH)

Der Separator beider Zellen ist nach der Zyklisierung an keiner Stelle aufgeplatzt. Durch den Einsatz von 6 M KOH kommt es zur starken Wölbung der unteren zwei Drittel der Elektrode (Abbildung 51 und 52). Die Morphologie des Elektrodenmaterials verändert sich, und es kommt zu dunkelgrauen Abscheidungen auf der Rückseite im Fall von Z 5.3. Der Stromableiter beider Zellen hat sich teilweise abgehoben. Die O₂-Elektroden verändern sich durch die Zyklisierung morphologisch nicht.



Abbildung 51 Z 5.3 mit Elektrolyt 3 nach 170 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

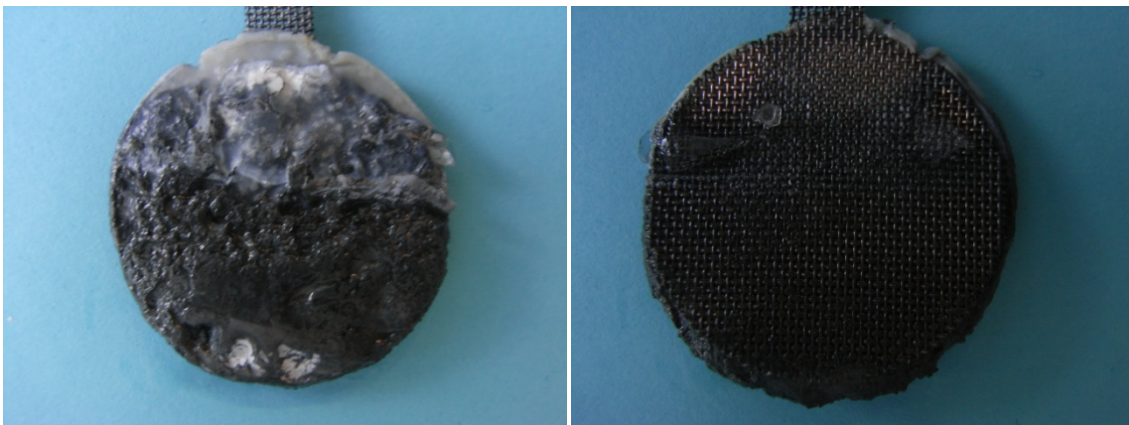


Abbildung 52 Z 5.4 mit Elektrolyt 3 nach 182 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.4 Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO gesättigt)

Als Elektrolyt 4 wird eine ZnO gesättigte 3,2 M KOH eingesetzt. Der Separator beider Zellen ist nach 150 Zyklen intakt und gut verschweißt. Es kommt zur Änderung der Morphologie und zur starken Wölbung der Elektroden (Abbildung 53 und 54). Auf der Rückseite kommt es zu hellgrauen und braunen Abscheidungen. Der Stromableiter beider Ganzzellen ist punktuell an mehreren Stellen abgehoben. Die Morphologie der O₂-Elektroden verändert sich nicht. Die Abscheidung von PbO, welches als Korrosionsinhibitor eingesetzt wird, könnte vermutlich für die Gelbfärbung im mittleren Bereich der ZnO-Elektrode Z 5.2 verantwortlich sein.

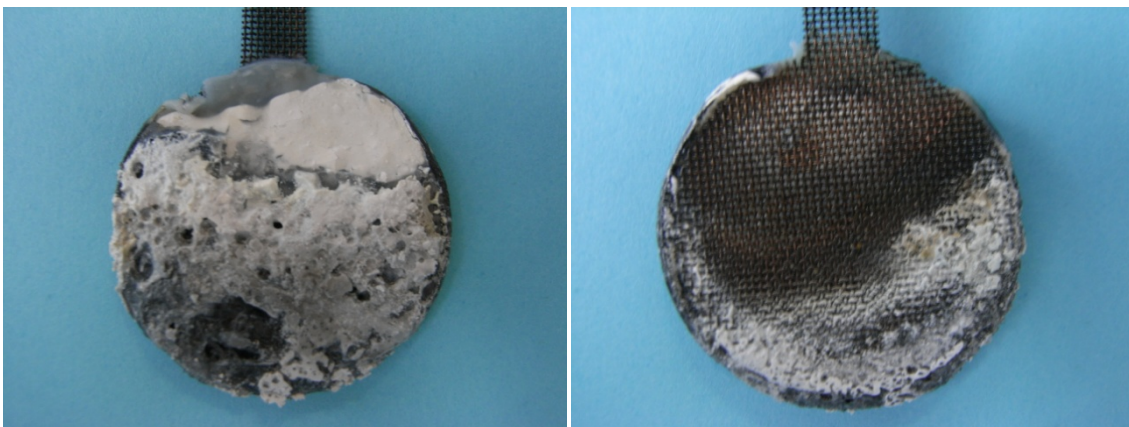


Abbildung 53 Z 5.1 mit Elektrolyt 4 nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)



Abbildung 54 Z 5.2 mit Elektrolyt 4 nach 95 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.5 Elektrolyt 5 (6 M KOH + ZnO gesättigt)

Der Separator beider Zellen ist intakt. Durch den Einsatz von ZnO gesättigter 6 M KOH kommt es zur leichten Wölbung der unteren Hälfte des Elektrodenmaterials (Abbildung 55 und 56). Die Rückseite von Z 10.1 ist mit dunkelgrauen Abscheidungen bedeckt. Der Stromableiter ist in beiden Fällen teilweise vom Elektrodenmaterial abgehoben. Die Innenseite der O₂-Elektroden ist ebenfalls stark gewölbt und der Stromableiter am Rand abgehoben (siehe Kapitel 4.3.8).



Abbildung 55 Z 10.1 mit Elektrolyt 5 nach 134 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)



Abbildung 56 Z 10.2 mit Elektrolyt 5 nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.6 Elektrolyt 6 (8,5 M KOH)

Durch die Verwendung von 8,5 M KOH sind die Wölbung der Elektrode und die Veränderung der Morphologie sehr gering (Abbildung 57 und 58). Der Separator ist im Fall von Z 11.2 intakt und nicht aufgeplatzt. Der Separator der Ganzzelle Z 11.1 ist am unteren Rand an einer kleinen Stelle aufgeplatzt. Auf der Rückseite befinden sich hell- und dunkelgraue Abscheidungen und der Stromableiter ist bei beiden Ganzzellen teilweise vom Elektrodenmaterial abgehoben. Die O₂-Elektroden beider Ganzzellen sind stark gewölbt (siehe Kapitel 4.3.8).

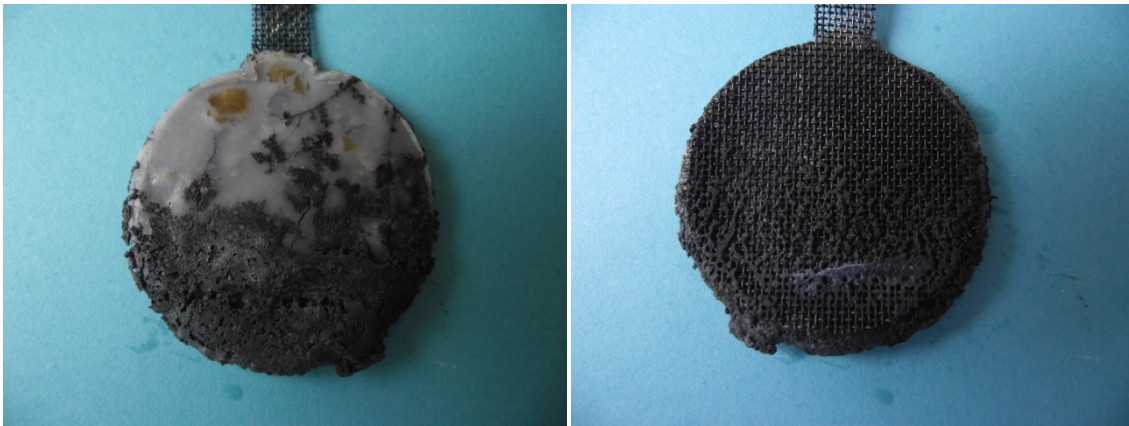


Abbildung 57 Z 11.1 mit Elektrolyt 6 nach 168 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

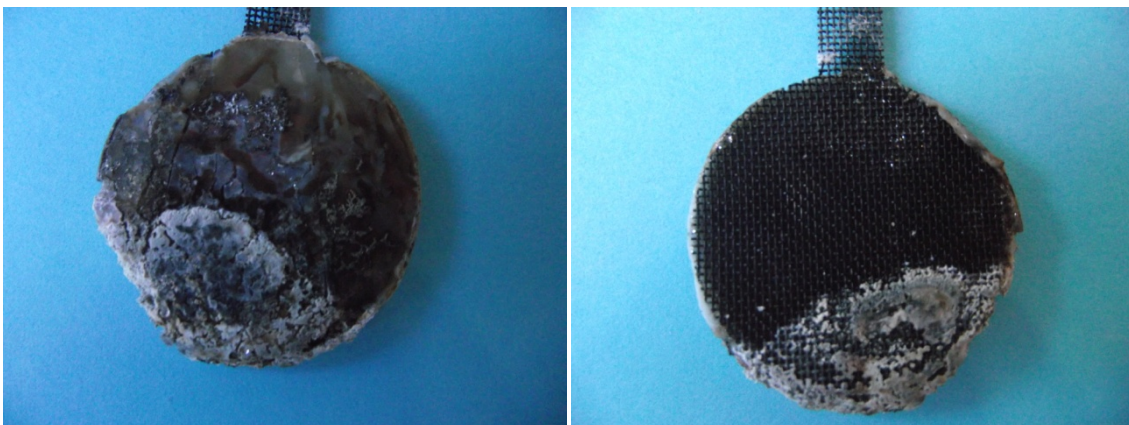


Abbildung 58 Z 11.2 mit Elektrolyt 6 nach 154 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.7 Verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH)

Die Wölbung und morphologische Veränderung der Elektrode im Fall von Z 6.1 sind gering (Abbildung 59). Der Grund dafür ist die niedrige Zyklenzahl, welche diese Ganzzelle erreicht hat. Der Separator von Z 6.1 ist an mehreren Stellen am unteren Rand der Elektrode aufgeplatzt. Der Separator der Ganzzelle Z 6.2 ist intakt. Die untere Hälfte des Elektrodenmaterials ist stark gewölbt (Abbildung 60). Auf der Rückseite beider Elektroden befinden sich hellgraue Abscheidungen, und der Stromableiter ist bei beiden Ganzzellen teilweise vom Elektrodenmaterial abgehoben. Die Morphologie der O₂-Elektroden wird durch die Verwendung von 3,2 M KOH nicht verändert.



Abbildung 59 Z 6.1 mit verzinntem Stromableiter und Standardelektrolyt nach 47 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)



Abbildung 60 Z 6.2 mit verzinntem Stromableiter und Standardelektrolyt nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*)

4.3.8 O₂-Elektroden

Durch die Zyklisierung der Ganzzellen mit den Elektrolyten 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600), 5 (6 M KOH + ZnO ges.) und 6 (8,5 M KOH) kommt es zur morphologischen Veränderung der O₂-Elektroden. In Abbildung 61 sind die Veränderungen einer dieser O₂-Elektroden (Z 11.1) dargestellt.

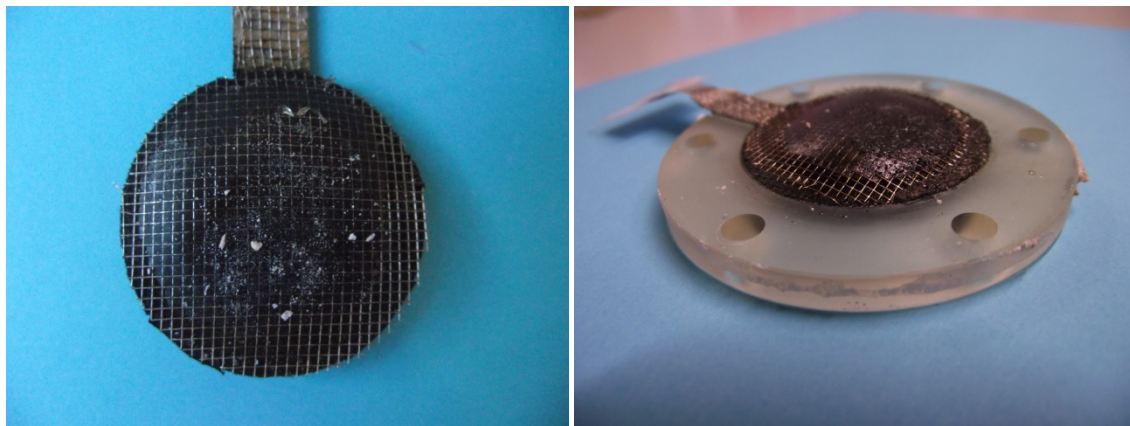


Abbildung 61 Hydrophile Innenseite der O₂-Elektrode (Z 11.1) nach der Zyklisierung

4.3.9 Schlussfolgerung

Durch die Verwendung der Elektrolyte 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600), 5 (6 M + ZnO ges.) und 6 (8,5 M KOH) wird die morphologische Veränderung der Oberfläche der ZnO-Elektrode stark minimiert. Jedoch bläht sich die hydrophile Innenseite der O₂-Elektrode bei diesen Elektrolyten stark auf. Die morphologische Änderung (shape change) der ZnO-Elektrodenoberfläche kann jedoch durch die Verwendung von 6 M KOH nicht verringert werden. Es kommt auch zu einer starken Morphologieveränderung der ZnO-Elektroden mit dem Standardelektrolyt (3,2 M KOH) und mit Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO ges.). Die geringe Zyklenzahl der Ganzzelle Z 6.1 (verzinnter Stromableiter/3,2 M KOH) kann durch den an mehreren Stellen aufgeplatzten Separator erklärt werden. Der Stromableiter der Anoden ist punktuell bei allen Ganzzellen abgehoben, mit Ausnahme von Ganzzellen Z 9.1 und Z 9.2, welche mit Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) befüllt sind.

4.4 ICP-OES

Die Durchlässigkeit des Separators Celgard 3401 für Zinkationen wird mittels Soakversuch und Separator-Testzelle untersucht. Die Durchführung der Versuche sind im Kapitel 3.6 zu finden. In Tabelle 27 sind die Ergebnisse des Soakversuchs und in Tabelle 28 die Ergebnisse der Separator-Testzelle zusammengefasst. 1,5 g Zinkoxid (ZnO) entsprechen 1,2 g Zink (Zn).

Tabelle 27 ICP-OES Ergebnisse des Soakversuchs

Probe	Ergebnis
3,2 M KOH 16 Stunden	12200 ± 200 mg/L Zn
3,2 M KOH 31 Tage	15100 ± 400 mg/L Zn

Tabelle 28 ICP-OES Ergebnisse der Separator-Testzelle

Probe	Ergebnis
3,2 M KOH + 1,5 g ZnO/100 mL	12400 ± 400 mg/L Zn
3,2 M KOH/Celgard 3401/48 Stunden	6500 ± 200 mg/L Zn

Durch die Ergebnisse der ICP-OES Analyse wird die Durchlässigkeit des Separators Celgard 3401 für Zinkationen ersichtlich. Im Fall des Soakversuchs sind schon nach 16 Stunden über 12000 g/L Zn durch den Separator diffundiert. Nach 31 Tagen liegt der Wert der diffundierten Zinkationen nur etwas über dem Ergebnis für 16 Stunden. Mittels Testzelle wird ermittelt, dass innerhalb von 48 Stunden ungefähr die Hälfte des Zinks durch den doppellagigen Separator diffundiert. Das bedeutet, dass es innerhalb von 48 Stunden zum Konzentrationsausgleich des Zinks in den Lösungen der beiden Kammern der Testzelle kommt. Durch die Ergebnisse der ICP-OES kann angenommen werden, dass es bei einer Langzeit-Zyklisierung zu einer massiven Diffusion von Zinkationen durch den Separator kommt. Dies kann zu einer Limitierung der Zyklisierbarkeit von Ganzzellen führen.

Bei der Post-Mortem Analyse der ZnO-Elektroden wird eine Morphologieänderung des Elektrodenmaterials durch die Zyklisierung festgestellt. Vor allem im oberen Bereich der Elektrode hat das Elektrodenmaterial eine plastische Beschaffenheit. Um ermitteln zu können, ob es während der Zyklisierung zur ungleichmäßigen Abscheidung des Zinks kommt, werden die ZnO-Elektroden von Z 8.1 (3,2 M KOH) und Z 9.1 (8,5 M KOH + PEG 600 +ZnO) ebenfalls mittels ICP-OES untersucht. Die Elektroden werden geviertelt und jeder Teil

separat in 1 M HCl (20 mL) unter Rühren (mehrere Stunden und bei RT) aufgelöst. In Abbildung 62 ist die Zerteilung der ZnO-Anode zur Bestimmung des Zinkgehalts mittels ICP-OES dargestellt. Die Nummerierung der Elektrodenanteile dient zur Beschriftung der einzelnen Proben.



Abbildung 62 Zerteilung der Elektrode für ICP-OES Analyse

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in den folgenden Tabellen 29 und 30 zusammengefasst.

Tabelle 29 Ergebnisse der ICP-OES Analyse von ZnO-Elektrode der Ganzzelle Z 8.1

Z 8.1	
Probe	Ergebnis
1	9,1 ± 0,5 g/L Zn
2	7,9 ± 0,2 g/L Zn
3	22,9 ± 0,5 g/L Zn
4	22,9 ± 0,5 g/L Zn

Tabelle 30 Ergebnisse der ICP-OES Analyse von ZnO-Elektrode der Ganzzelle Z 9.1

Z 9.1	
Probe	Ergebnis
1	1,95 ± 0,03 g/L Zn
2	1,17 ± 0,02 g/L Zn
3	20,4 ± 0,4 g/L Zn
4	13,6 ± 0,3 g/L Zn

Durch die ICP-OES Analyse wird deutlich, dass es im Laufe der Zyklisierung bevorzugt in der unteren Hälfte der Elektrode zur Abscheidung des Zinks kommt (shape change). Im Fall von Z 9.1 liegt der Zinkgehalt der oberen Hälfte unter zwei Prozent. Die obere Hälfte besteht somit hauptsächlich aus dem Bindermaterial Teflon, was die plastische Beschaffenheit des Elektrodenmaterials in diesem Bereich erklärt (Abbildung 49). Der Zinkgehalt der oberen Hälfte von Z 8.1 liegt zwischen acht und neun Prozent. Die untere Hälfte der Zinkanode dieser Ganzzelle enthält jedoch mehr als das Doppelte an Zink als die obere Hälfte.

4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eingesetzt, um Veränderungen der Elektrodenoberfläche durch die Cyclovoltammetrie bzw. Zyklisierung zu bestimmen. Die Kleinelektroden werden vor und nach der Cyclovoltammetrie im REM untersucht. Zusätzlich zu den Kleinelektroden werden auch Aufnahmen der O₂-Elektroden nach der Zyklisierung gemacht und die chemische Zusammensetzung mittels EDX bestimmt. Die Beschaffenheit der Zinnabscheidung auf die Kupfer-Stromableiter wird ebenfalls im REM untersucht.

4.5.1 Kleinelektroden

In Abbildung 63 ist die Oberfläche einer Kleinelektrode vor der Cyclovoltammetrie bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Bei 200- und 1000-facher Vergrößerung sind rillenartige Vertiefungen in der Elektrodenoberfläche erkennbar. Bei 5000-facher Vergrößerung weist die Elektrode eine glatte und gleichmäßige Oberfläche auf.

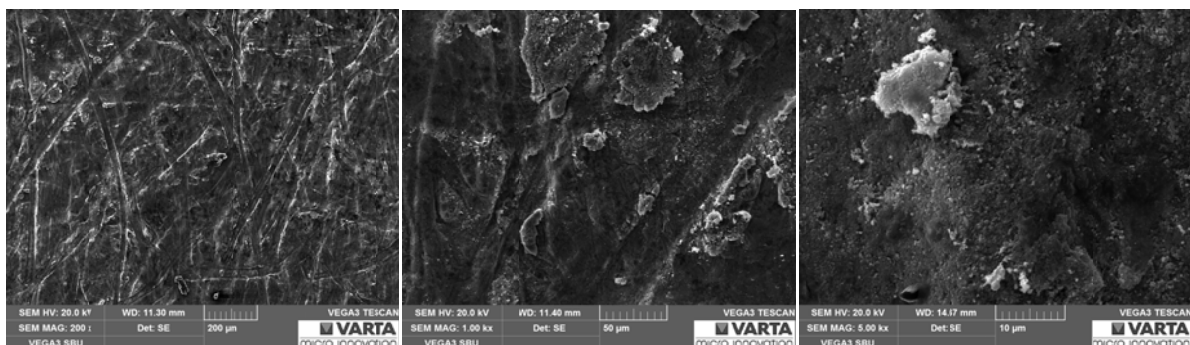


Abbildung 63 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 2.2 bei unterschiedlichen Vergrößerungen
(links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)

Die Abbildung 64 zeigt die Oberfläche einer Kleinelektrode nach der cyclovoltammetrischen Untersuchung (5 Scans) mit dem Standardelektrolyten (3,2 M KOH) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

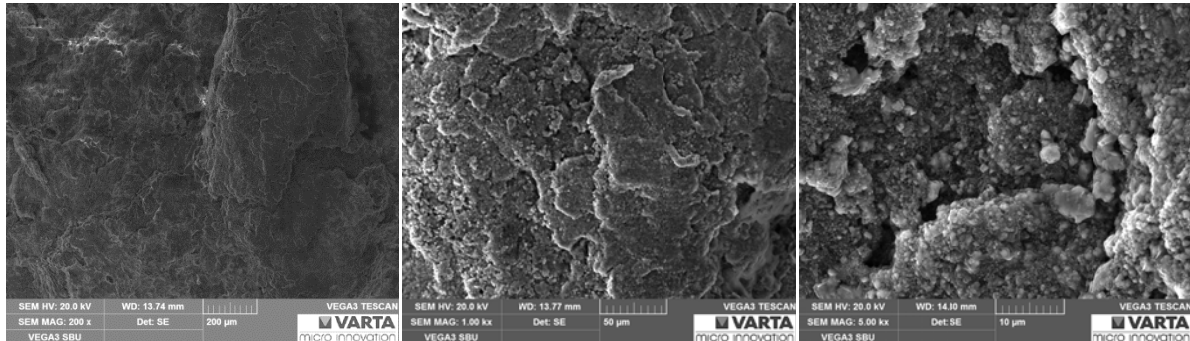


Abbildung 64 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 2.1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)

Die Veränderung der Elektrodenoberfläche durch die Cyclovoltammetrie ist durch die Aufnahmen mittels REM deutlich sichtbar. Durch die wiederholte Reduktion und Oxidation des Zinks kommt es zu einer unregelmäßigen Abscheidung des Zinks (Abbildung 64).

In den REM-Aufnahmen der Kleinelektrode vor der CV-Messung sind Rillen in der Elektrodenoberfläche sichtbar (Abbildung 63). Zuerst wird angenommen, dass diese vom Pressstempel verursacht werden. Da das Polieren des Presswerkzeuges zu keiner Veränderung der Elektrodenoberfläche im REM führt, wird daraufhin das Backtrennpapier mittels REM untersucht. In Abbildung 65 sind die fadenartigen Erhebungen, welche die Rillen in der Elektrodenoberfläche verursachen, deutlich zu erkennen.

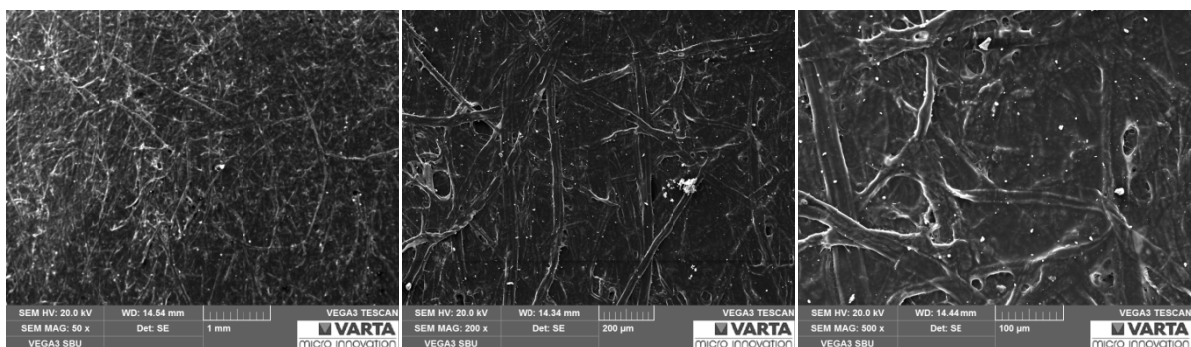


Abbildung 65 Backtrennpapier bei unterschiedlichen Vergrößerungen (links :50-fach, Mitte: 200-fach, rechts: 500-fach)

In Abbildung 66 ist die Elektrodenoberfläche einer Kleinelektrode nach der Cyclovoltammetrie (5 Scans) dargestellt. Die Abbildung 67 zeigt die Elektrodenoberfläche einer Kleinelektrode mit verzinntem Stromableiter nach der CV-Messung (5 Scans). Bei beiden Kleinelektroden wird der Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) verwendet.

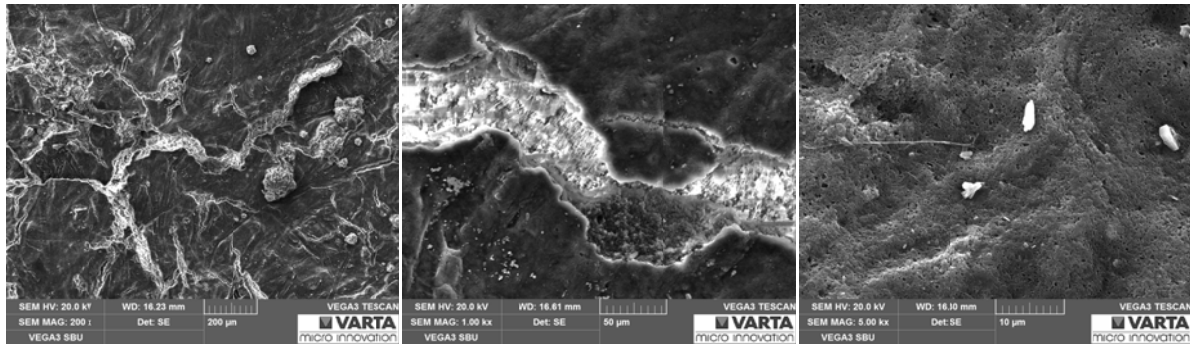


Abbildung 66 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 14.3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)

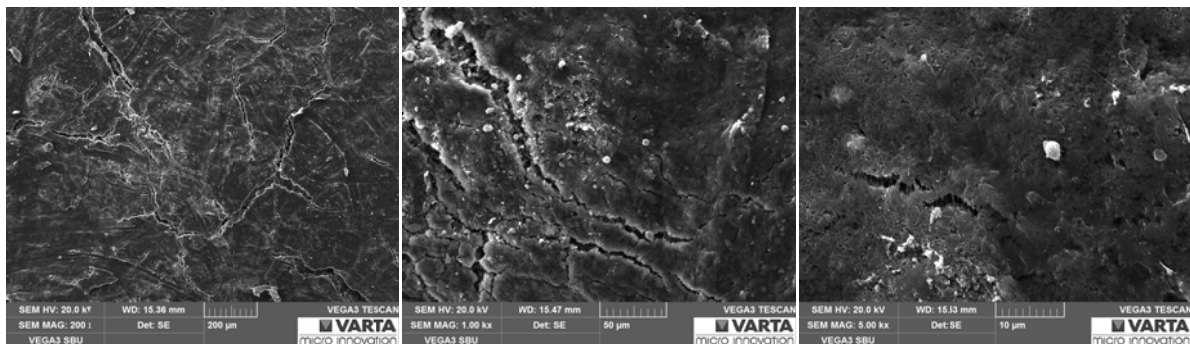


Abbildung 67 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 13.10 mit verzinntem Stromableiter bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)

Durch die Aufnahmen der Kleinelektroden nach der Cyclovoltammetrie wird ersichtlich, dass der PEG 600-haltige Elektrolyt (Elektrolyt 1) zu einer Verringerung der morphologischen Änderung (shape change) der Elektrodenoberfläche führt. Bei 200- und 1000-facher Vergrößerung sind teilweise Risse in der Elektrodenoberfläche erkennbar. Die Oberfläche wirkt bei 5000-facher Vergrößerung relativ glatt und feinporig. Durch den Einsatz von Elektrolyt 1 kommt es zu einer gleichmäßigeren Abscheidung des Zinks. Ein Unterschied der Elektrodenoberfläche von Kleinelektrode CV 13.10 mit verzinntem Stromableiter und CV 14.3 mit Kupfer-Stromableiter wird nicht beobachtet (Abbildung 66 und 67).

4.5.2 O₂-Elektroden

Auf Grund der Durchlässigkeit des Separators (Celgard 3401) für Zinkationen, wird die hydrophile Innenseite von O₂-Elektroden nach der Zyklisierung im REM untersucht. Die O₂-Elektroden werden nach der Zyklisierung aus der Ganzzelle ausgebaut und ohne Abspülen im Trockenschrank (24 Stunden, 110 °C) getrocknet. Danach werden aus der jeweiligen O₂-Elektrode vier Proben ausgestanzt und im REM sowie mittels EDX untersucht. In Abbildung 68 ist eine O₂-Elektrode nach der Zyklisierung (170 Zyklen) mit Elektrolyt 3 (6 M KOH) dargestellt.

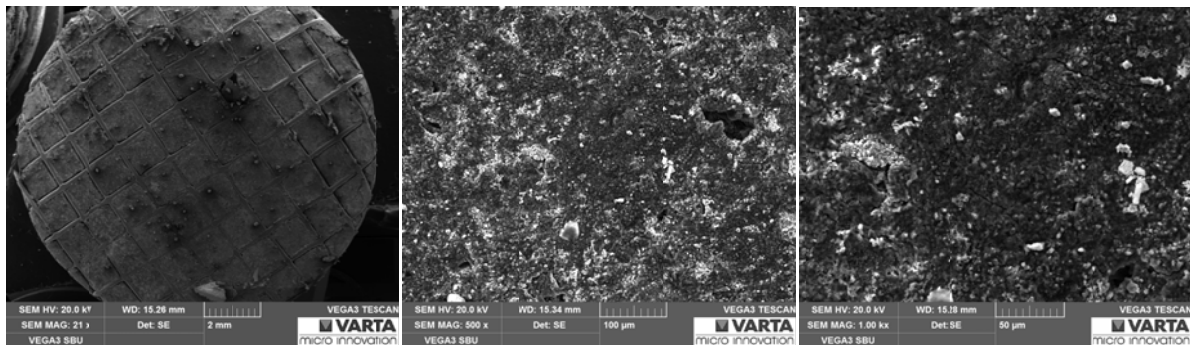


Abbildung 68 REM-Aufnahme der O₂-Elektrode von Z 5.3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen
(links: 21-fach, Mitte: 500-fach, rechts: 1000-fach)

Bei 21-facher Vergrößerung ist der Stromableiter der hydrophilen Innenseite der O₂-Elektrode deutlich sichtbar. Die Oberfläche ist relativ glatt und homogen, an manchen Stellen sind grobkörnige Abscheidungen zu erkennen. Es befinden sich helle Abscheidungen auf der Oberfläche, die bei höheren Vergrößerungen ersichtlich sind (Abbildung 68).

Abbildung 69 zeigt eine O₂-Elektrode nach der Zyklisierung (150 Zyklen) mit Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO ges.).

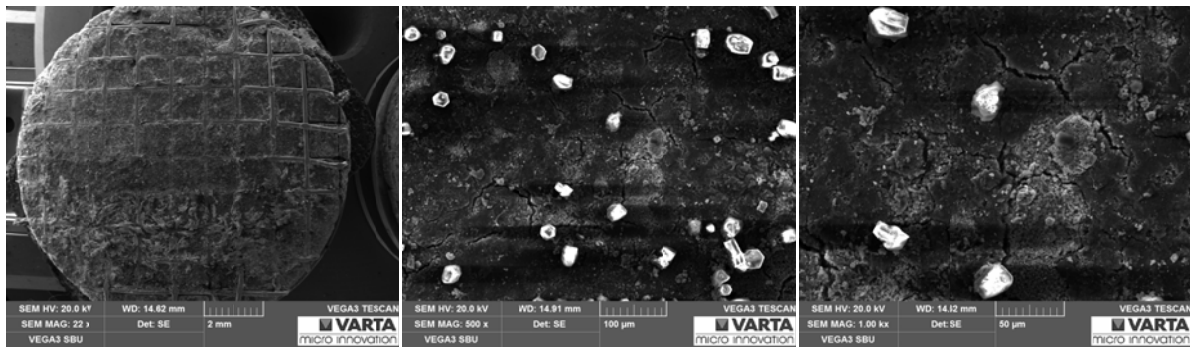


Abbildung 69 REM-Aufnahme der O₂-Elektrode von Z 5.1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen
(links: 22-fach, Mitte: 500-fach, rechts: 1000-fach)

Es befinden sich feinstrukturierte Abscheidungen im unteren Bereich bei 22-facher Vergrößerung. Bei 500- und 1000-facher Vergrößerung sind grobkörnige Abscheidungen an der Elektrodenoberfläche erkennbar (Abbildung 69). Bei den grobkörnigen Abscheidungen handelt es sich möglicherweise um Kalilauge.

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen wird eine Analyse des Zink-Anteils auf der Elektrodenoberfläche mittels EDX durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Die breite Streuung der Ergebnisse ergibt sich dadurch, dass mehrere Spektren an mehreren Stellen der O₂-Elektrode aufgenommen werden.

Tabelle 31 Ergebnisse der EDX Analyse für Z 5.1 und Z 5.3

EDX	
O ₂ -Elektrode	Zn [Atom%]
Z 5.1	1,26 - 7,65
Z 5.3	0,71 - 2,79

Der Zinkgehalt der O₂-Elektrodenoberfläche von Z 5.1 ist auf Grund der Verwendung von ZnO gesättigter 3,2 M KOH größer als bei der Ganzzelle Z 5.3, bei der 6 M KOH als Elektrolyt eingesetzt wird.

In Abbildung 70 ist ein EDX-Spektrum einer O₂-Elektrode, welches mit Point-ID aufgenommen wurde, dargestellt.

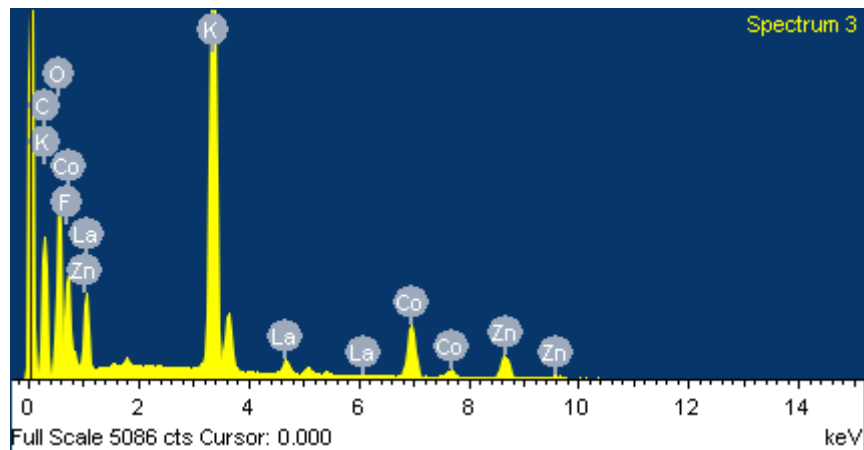


Abbildung 70 EDX-Spektrum der O₂-Elektrode von Z 5.3

Das EDX-Spektrum zeigt die chemische Zusammensetzung der hydrophilen Innenseite (Aktivschicht) der O₂-Elektrodenoberfläche. Diese setzt sich aus den Elementen Kohlenstoff (C), Kobalt (Co), Lanthan (La), Fluor (F), Kalium (K), Sauerstoff (O) und Zink (Zn) zusammen. La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃ wurde bereits als Katalysator in der Masterarbeit von Frau Julia Tschische identifiziert [32]. Als Träger für den Katalysator wird ein Kohlenstoffmaterial und als Binder PTFE eingesetzt. Einen Hauptanteil der chemischen Zusammensetzung bildet das Kalium, da die Elektroden vor der EDX-Analyse nicht abgespült werden und der Elektrolyt (KOH) an der Oberfläche haftet.

Die Ergebnisse in Tabelle 31 zeigen, dass sich im Laufe der Zyklisierung Zink an der O₂-Elektrode abscheidet. Durch die Zink-Abscheidung an der Oberfläche kann es zu einer verminderten Aktivität des Katalysators, welcher für die Beschleunigung der Reduktion und Oxidation von O₂ eingesetzt wird, kommen. Dies wiederum kann zu einer geringeren Kapazität und Lebensdauer der Ganzzellen führen.

Die O₂-Elektroden mancher Ganzzellen weisen eine starke Wölbung nach der Zyklisierung auf (siehe Kapitel 4.3.8). Durch diese Wölbung hat sich der Stromableiter abgehoben und im Inneren der Elektrode sind weiße Abscheidungen sichtbar. Die Elektroden von Z 9.2 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) und Z 11.2 (8,5 M KOH) werden ohne Abspülen im Trockenschrank (110 °C) getrocknet. Anschließend wird nach dem Entfernen des Stromableiters pro Elektrode eine runde Scheibe (d = 8 mm) ausgestanzt und auf den Probenhalter platziert. Die weißen Abscheidungen werden mittels EDX auf ihren Zink- und

Kalium-Anteil untersucht. In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse dieser weißen Abscheidungen von Z 9.2 und Z 11.2 zusammengefasst. Es werden mehrere Spektren aufgenommen und ein Durchschnittswert der Atomprozent für das jeweilige Element berechnet. In Abbildung 71 ist eine Point-ID der weißen Abscheidungen dargestellt.

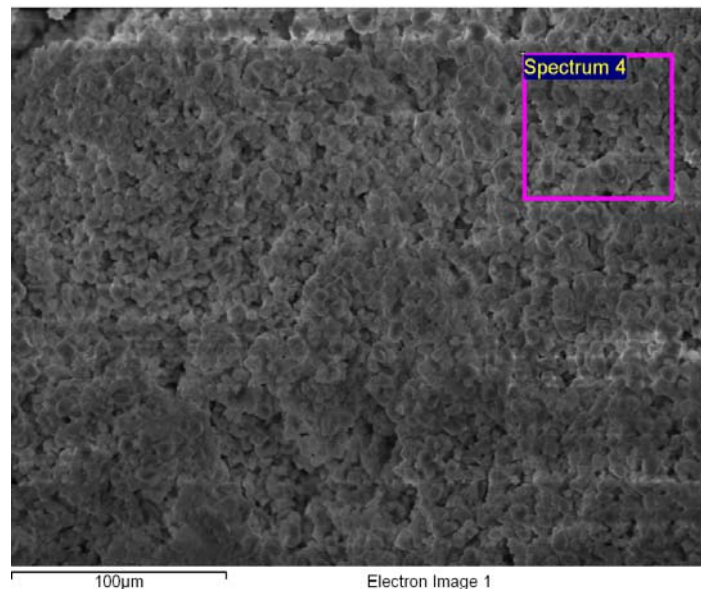


Abbildung 71 Point-ID der weißen Abscheidungen im Inneren der O₂-Elektrode von Z 9.2

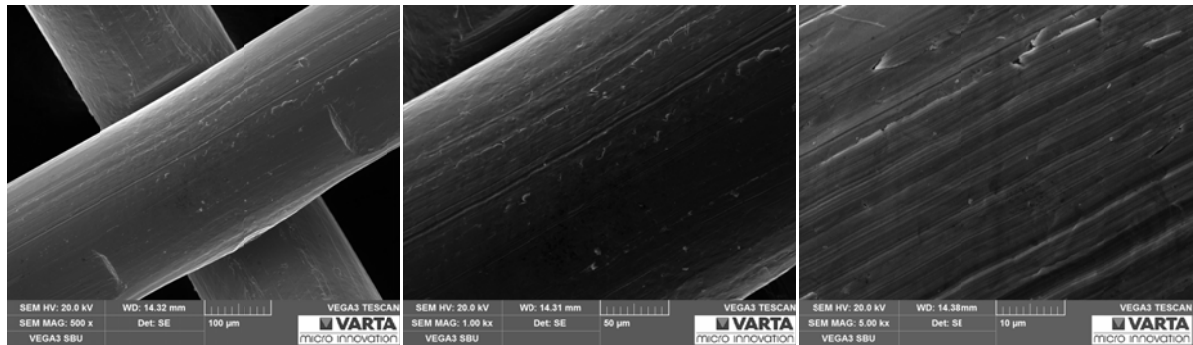
Tabelle 32 EDX-Analyse der O₂-Elektroden von Z 9.2 und Z 11.2

EDX		
O ₂ -Elektrode	K [Atom%]	Zn [Atom%]
Z 9.2	50,4	2,8
Z 11.2	36,3	4,4

Die Abscheidungen bestehen bei beiden O₂-Elektroden hauptsächlich aus Kalilauge und eine kleine Menge an Zink hat sich ebenfalls im Inneren der Elektrode abgeschieden. Zusätzlich zu den Elementen Kalium und Zink, werden auch die Elemente Kohlenstoff (Trägermaterial) und Fluor (im Binder PTFE) detektiert.

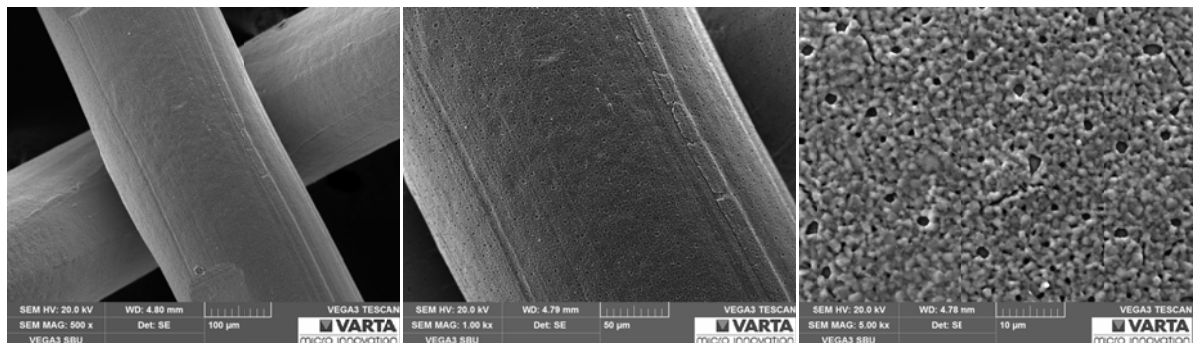
4.5.3 Verzinnte Stromableiter

Die Abbildung 72 zeigt die Oberfläche eines unverzinneten Kupfer-Stromableiters bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Der Kupfer-Stromableiter in Abbildung 73 ist 15 Minuten verzinkt worden. Die Verzinnung des Stromableiters ist in Kapitel 3.5 beschrieben.



**Abbildung 72 REM-Aufnahme eines Kupfer-Stromableiters bei unterschiedlichen Vergrößerungen
(links: 500-fach ,Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)**

Die Oberfläche des Kupfer-Stromableiters ist relativ glatt und gleichmäßig. Durch die REM-Aufnahme werden feine Rillen in der Oberfläche sichtbar. Diese stammen vermutlich von der Herstellung des Gitters (Abbildung 72).



**Abbildung 73 REM-Aufnahme eines verzinnten Stromableiters bei unterschiedlichen Vergrößerungen
(links: 500-fach ,Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach)**

Die Oberfläche des verzinnten Stromableiters ist sehr glatt und regelmäßig. Das Zinn ist gleichmäßig auf dem Stromableiter abgeschieden. Die Zinnabscheidung weist eine feine Strukturierung bei 5000-facher Vergrößerung auf. Durch die REM-Aufnahmen wird gezeigt, dass sich das Zinn auf dem Kupfer-Stromableiter gleichmäßig und flächendeckend abscheidet (Abbildung 73).

4.5.4 Schlussfolgerung

Kleinelektroden werden vor und nach der Cyclovoltammetrie im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Es wird beobachtet, dass es zu einer starken Änderung der Oberflächenmorphologie mit dem Standardelektrolyten (3,2 M KOH) durch die Cyclovoltammetrie kommt. Bei der Verwendung von Elektrolyt 1 (8,5 M + ZnO + PEG 600) ist die Morphologieänderung sehr gering und die Abscheidung des Zinks deutlich gleichmäßiger. Die Rillen in der Oberfläche der Kleinelektroden werden durch das beim Pressvorgang verwendete Bactrennpapier verursacht.

Auf Grund der Durchlässigkeit des Separators (Celgard 3401) für Zinkationen werden Aufnahmen der O₂-Elektroden von Ganzzellen nach der Zyklisierung mit REM gemacht. Es werden weiße Abscheidungen auf der O₂-Elektrodenoberfläche beobachtet. Diese werden auf ihren Zinkgehalt mittels EDX analysiert. Während der Zyklisierung kommt es zur Abscheidung von Zink (0,7 – 8 %) an der O₂-Elektrode.

Die Oberflächen eines Kupfer-Stromableiters und eines verzinnnten Kupfer-Stromableiters werden ebenfalls mittels REM angeschaut. Beide Stromableiter weisen eine relativ glatte Oberfläche auf. Im Fall des verzinnnten Kupfer-Stromableiters wird beobachtet, dass die Abscheidung des Zinns sehr regelmäßig und feinstrukturiert ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der verschiedenen Elektrolyte mittels Cyclovoltammetrie ergibt, dass die höchste Stromausbeute mit Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) und 5 (6 M KOH + ZnO ges.) bei unverzinneten Stromableitern erzielt wird. Bei verzinneten Stromableitern wird die höchste, durchschnittliche Stromausbeute mit Elektrolyt 1 und Elektrolyt 4 (3,2 M KOH + ZnO gesättigt) erreicht. Die Werte für die Reversibilität des Systems unterscheiden sich durch den Einsatz von verschiedenen Elektrolyten kaum. Bei der Verwendung von verzinneten Stromableitern wird keine Verbesserung der Stromausbeute und Reversibilität beobachtet. Durch das Additiv PEG 600 werden im negativen Potentialverlauf keine anodischen Peaks beobachtet.

Die Zyklisierung von Ganzzellen mit unterschiedlichen Elektrolyten zeigt, dass die besten Ergebnisse für die kumulative Entladekapazität und die Zyklenzahl mit Elektrolyt 3 (6 M KOH) erzielt werden. Der Einsatz von Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) und Elektrolyt 6 (8,5 M KOH) zeigt ebenfalls eine Verbesserung der Kapazität und Lebensdauer im Vergleich zum Standardelektrolyten (3,2 M KOH). Die morphologische Veränderung (shape change) der ZnO-Elektrodenoberfläche wird ebenfalls durch Elektrolyt 1 und 6 stark verringert. Zusätzlich wird beobachtet, dass bei höheren KOH-Konzentrationen das Austrocknen der Ganzzelle durch Zusatz von kleineren Elektrolytmengen im Vergleich zum Standardelektrolyten verhindert werden kann.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche der Elektroden sowie der unbehandelte und verzinnete Stromableiter untersucht. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es mit Elektrolyt 1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) an der Oberfläche der Kleinelektroden zu einer gleichmäßigeren Abscheidung des Zinks kommt. Es wird beobachtet, dass die Rillen in der Elektrodenoberfläche der Kleinelektroden durch das beim Pressen verwendete Bactrennpapier verursacht werden. Zusätzlich zur Rasterelektronenmikroskopie wird der Zinkgehalt an der Oberfläche von O₂-Elektroden mittels EDX-Analyse nach der Zyklisierung untersucht. Es wird gezeigt, dass es im Laufe der Zyklisierung zur Abscheidung von Zink (0,7 - 8 %) an der O₂-Elektrode kommt.

Die Durchlässigkeit des Separators Celgard 3401 wird durch den Soakversuch und mittels Separator-Testzelle untersucht. Durch die ICP-OES-Analyse wird gezeigt, dass der Separator für Zinkationen äußerst durchlässig ist. Nach 48 Stunden diffundieren bereits 50 % der Zinkationen durch den Separator. Es wird auch beobachtet, dass es im Laufe der Zyklisierung zu einer starken Wölbung der unteren Hälfte der ZnO-Elektroden kommt (shape change). Durch die Analyse des Zn-Gehalts der Zink-Elektroden von Z 8.1 (3,2 M KOH) und Z 9.1 (8,5 M KOH + ZnO + PEG 600) mittels ICP-OES wird festgestellt, dass es während der Zyklisierung bei diesen beiden Ganzzellen zu einer vermehrten Abscheidung von Zink auf der unteren Hälfte der Zn-Elektrode kommt.

Um den Zink/Luft-Akkumulator in weiteren Arbeiten zu optimieren, müssen andere Separator-Materialien getestet werden. Der Separator sollte gegenüber Zinkationen nicht durchlässig sein, um eine Ablagerung von Zink an der hydrophilen Innenseite von O₂-Elektroden und den Verlust an Aktivmaterial der Anode zu vermeiden. Die Zellkonstruktion sollte ebenfalls verbessert werden, um den Elektrolytverlust während der Zyklisierung so gering wie möglich zu machen. Zusätzlich zu dem Additiv PEG 600 gibt es in der Literatur auch andere vielversprechende Additive, die getestet werden könnten. J. Zhu et. al. untersuchten perfluorierte oberflächenaktive Stoffe, um das Dendritenwachstum und die Morphologieänderung der Zinkoberfläche zu verringern [20].

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] R. Holze, "Leitfaden der Elektrochemie", Teubner, Stuttgart, Kapitel 2, (1998).
- [2] R. Bunsen, *Annalen der Physik*, **Vol. 130**, 417-430, (1841).
- [3] M. Hilder, B. Winther-Jensen, N. B. Clark, *Electrochimica Acta*, **Vol. 69**, 308 - 309, (2012).
- [4] O. Haas, J. Van Wesemael, in: J. Garche et. al. (eds.) *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, **Vol. 4**, 385, (2009).
- [5] D. Linden, T. B. Reddy, in: T. B. Reddy (ed.) *Linden's Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, **Vol. 4**, chapter 8, (2011).
- [6] J. Passaniti, D. Carpenter, R. McKenzie, in: T. B. Reddy (ed.) *Linden's Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, **Vol. 4**, chapter 13, (2011).
- [7] E. Deiss, F. Holzer, O. Haas, *Electrochimica Acta*, **Vol. 47**, 3995, (2002).
- [8] O. Haas, S. Müller, K. Wiesener, *Chemie Ingenieur Technik*, **Vol. 68**, 524-525, (1996).
- [9] X. G. Zhang, *Journal of Power Sources*, **Vol. 163**, 591, (2006).
- [10] C. Chakkaravarthy, A. K. Abdul Waheed, H. V. K. Udupa, *Journal of Power Sources*, **Vol. 6**, 204, (1981).
- [11] S. Müller, F. Holzer, O. Haas, *Journal of Applied Electrochemistry*, **Vol. 28**, 896, (1997).
- [12] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, H. S. Kim, M. S. Yun, *Journal of Power Sources*, **Vol. 160**, 161, (2006).
- [13] Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe, *Journal of the Electrochemical Society*, **Vol. 137**, 3430, (1990).
- [14] G. E. Blomgren, in: T. B. Reddy (ed.) *Linden's Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, **Vol. 4**, chapter 7, (2011).
- [15] V. K. Nartey, L. Binder, K. Kordesch, *Journal of Power Sources*, **Vol. 52**, 217, (1994).

- [16] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, H. S. Kim, M. S. Yun, *Journal of Power Sources*, **Vol. 159**, 1475, (2006).
- [17] X. G. Zhang, "Corrosion and Electrochemistry of Zinc", Plenum Press, New York, chapter 14, (1996).
- [18] R. N. Snyder, J. J. Lander, *Electrochemical Technology*, **Vol. 3**, 161-166, (1965).
- [19] E. Frackowiak, M. Kiciak, *Electrochimica Acta*, **Vol. 33**, 441, (1988).
- [20] J. Zhu, Y. Zhou, C. Gao, *Journal of Power Sources*, **Vol. 72**, 231-235, (1998).
- [21] Y. Ein-Eli, M. Auinat, D. Starosvetsky, *Journal of Power Sources*, **Vol. 114**, 330-337, (2003).
- [22] G. Henze, R. Neeb, "Elektrochemische Analytik", Springer, Berlin, Kapitel 2, (1986).
- [23] R. Holze, "Leitfaden der Elektrochemie", Teubner, Stuttgart, Kapitel 4, (1998).
- [24] J. Heinze, *Angewandte Chemie*, **Vol. 96**, 823-828, (1984).
- [25] S. Schutting, Masterarbeit, TU Graz, Juni, 2011.
- [26] R. Geier, *Skriptum LU aus Molekularer Analytik und Spektroskopie*, Übung T, S.7, (2013).
- [27] P. F. Schmidt, "Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse", Expert, Renningen-Malmsheim, (1994).
- [28] http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/Schema_REM.jpg am 02.02.2014 um 17:36
- [29] M. Otto, "Analytische Chemie", Wiley-VCH, Weinheim, 4.Auflage, (2011).
- [30] <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/atom-emissionsspektroskopie/884> am 02.02.2014 um 19:28
- [31] J. Nölte, "Fehlerfrei durch die ICP Emissionsspektrometrie", Wiley-VCH, Weinheim, (2012).

- [32] J. Tschische, Masterarbeit, TU Graz, November, 2012.
- [33] Datenblatt Celgard 3401, Celgard LLC, (2009).
- [34] Y. F. Yuan, J. P. Tu, H. M. Wu, S. F. Wang, W. K. Zhang, H. Huang, *Journal of Applied Electrochemistry*, **Vol. 37**, 249, (2007).
- [35] P. A. Barbic, L. Binder, S. Voss, F. Hofer, W. Grogger, *Journal of Power Sources*, **Vol. 79**, 271, (1999).
- [36] B. Gollas, M. Naderer, W. Taucher-Mautner, *Arbeitsanleitung Lab Course Renewable Resources*, S. 1-5, (2011).
- [37] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, *Journal of Power Sources*, **Vol. 55**, 53, (1995).
- [38] R. Shivkumar, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, *Journal of Power Sources*, **Vol. 75**, 90, (1998).

6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Herstellungsprozess der Kleinelektroden.....	18
Tabelle 2 Zusammensetzungen der Kleinelektroden.....	18
Tabelle 3 Theoretische Kapazität der Kleinelektroden	19
Tabelle 4 Einstellungen des AUTOLAB	20
Tabelle 5 Herstellungsprozess der Anoden für Ganzzellen.....	21
Tabelle 6 Zusammensetzung des Anodenmaterials	22
Tabelle 7 Separator Celgard 3401 [33].....	22
Tabelle 8 Zuordnung der Bauteile für Ganzzelle	24
Tabelle 9 Einstellungen des Batterietestgeräts für Formierung	25
Tabelle 10 Einstellungen des Batterietestgeräts für Zyklisierung.....	25
Tabelle 11 Badzusammensetzung [36]	28
Tabelle 12 Kleinelektroden und zugehörige Elektrolyte	31
Tabelle 13 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-freie Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter	36
Tabelle 14 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-freie Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter	36
Tabelle 15 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-haltige Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter	38
Tabelle 16 CE und $\Delta E_{A,K}$ für ZnO-haltige Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter.....	38
Tabelle 17 Ganzzellen und zugehörige Elektrolyte	42
Tabelle 18 Ergebnisse der Formierung.....	43
Tabelle 19 Ergebnisse der Zyklisierung mit Standardelektrolyt.....	45
Tabelle 20 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 1	46
Tabelle 21 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 3	47
Tabelle 22 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 4	48
Tabelle 23 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 5	50
Tabelle 24 Ergebnisse der Zyklisierung mit Elektrolyt 6	51
Tabelle 25 Ergebnisse der Zyklisierung mit verzinnter Stromableiter/ Standardelektrolyt (3,2 M KOH).....	52
Tabelle 26 Kumulative Entladekapazitäten und Zyklenzahlen aller Ganzzellen	53
Tabelle 27 ICP-OES Ergebnisse des Soakversuchs.....	66
Tabelle 28 ICP-OES Ergebnisse der Separator-Testzelle	66
Tabelle 29 Ergebnisse der ICP-OES Analyse von ZnO-Elektrode der Ganzzelle Z 8.1	67
Tabelle 30 Ergebnisse der ICP-OES Analyse von ZnO-Elektrode der Ganzzelle Z 9.1	67

Tabelle 31 Ergebnisse der EDX Analyse für Z 5.1 und Z 5.3	72
Tabelle 32 EDX-Analyse der O ₂ -Elektroden von Z 9.2 und Z 11.2	74

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Verlauf des Potential bei der Cyclovoltammetrie [23]	8
Abbildung 2 Dreielektrodenanordnung [25].....	9
Abbildung 3 Cyclovoltammogramm eines reversiblen Systems [24].....	9
Abbildung 4 Cyclovoltammogramme für a) reversibles , b) quasireversibles, und c) irreversibles System [26].....	12
Abbildung 5 Formierung der Ganzzelle (Z 10.1).....	13
Abbildung 6 Zyklisierung der Ganzzelle (Z 6.1)	13
Abbildung 7 REM-Aufbau [28].....	14
Abbildung 8 Aufbau der AES [30]	15
Abbildung 9 Aufbau eines ICP-OES [31]	16
Abbildung 10 Presstempel (d = 8mm) zur Herstellung der Kleinelektroden	18
Abbildung 11 Messanordnung der Elektroden für die Cyclovoltammetrie.....	20
Abbildung 12 ZnO-Elektroden für Ganzzellen (<i>links: ohne Separator, rechts: in Separator eingeschweißt</i>)	23
Abbildung 13 O ₂ -Elektrode in Halterung (<i>links hydrophile Innenseite, rechts hydrophobe Außenseite</i>).....	23
Abbildung 14 Bauteile der Ganzzelle (<i>links einzelne Komponenten, rechts fertige Ganzzelle</i>).....	24
Abbildung 15 verzinnter Stromableiter und Kleinelektrode.....	29
Abbildung 16 Separator-Testzelle	30
Abbildung 17 Cyclovoltammogramm einer Zinkoxid-Elektrode (2.Scan) [29].....	32
Abbildung 18 Grundstrommessung in 3,2 M KOH mit Kupfer-Stromableiter und verzinntem Stromableiter	34
Abbildung 19 Cyclovoltammogramme der ZnO-freien Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan).....	35
Abbildung 20 Cyclovoltammogramme der ZnO-freien Elektrolyte mit verzinntem Stromableiter (3.Scan).....	35
Abbildung 21 Cyclovoltammogramme der ZnO-haltigen Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan).....	37
Abbildung 22 Cyclovoltammogramme der ZnO-haltigen Elektrolyte mit verzinntem Stromableiter (3.Scan).....	37
Abbildung 23 Cyclovoltammogramme aller Elektrolyte mit Kupfer-Stromableiter (3.Scan) ..	39

Abbildung 24 Cyclovoltammogramme aller Elektrolyte mit verzinnem Stromableiter (3.Scan)	39
Abbildung 25 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 8.1 mit Standardelektrolyt	44
Abbildung 26 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 8.2 mit Standardelektrolyt	44
Abbildung 27 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 9.1 mit Elektrolyt 1	45
Abbildung 28 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 9.2 mit Elektrolyt 1	45
Abbildung 29 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.3 mit Elektrolyt 3	46
Abbildung 30 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.4 mit Elektrolyt 3	47
Abbildung 31 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.1 mit Elektrolyt 4	48
Abbildung 32 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 5.2 mit Elektrolyt 4	48
Abbildung 33 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 10.1 mit Elektrolyt 5	49
Abbildung 34 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 10.2 mit Elektrolyt 5	49
Abbildung 35 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 11.1 mit Elektrolyt 6	50
Abbildung 36 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 11.2 mit Elektrolyt 6	50
Abbildung 37 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 6.1 mit Standardelektrolyt	51
Abbildung 38 Verlauf der Lade- und Entladekapazität für Z 6.2 mit Standardelektrolyt	52
Abbildung 39 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 8.1 und Z 8.2 mit Standardelektrolyt	53
Abbildung 40 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 9.1 und Z 9.2 mit Elektrolyt 1	54
Abbildung 41 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 5.3 und Z 5.4 mit Elektrolyt 3	54
Abbildung 42 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 5.1 und Z 5.2 mit Elektrolyt 4	55
Abbildung 43 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 10.1 und Z 10.2 mit Elektrolyt 5	55
Abbildung 44 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 11.1 und Z 11.2 mit Elektrolyt 6	56
Abbildung 45 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten von Z 6.1 und Z 6.2 mit verzinnem Stromableiter/Standardelektrolyt	56
Abbildung 46 Vergleich der kumulativen Entladekapazitäten der jeweils besten Ganzzellen für alle Elektrolyte	57

Abbildung 47 Z 8.1 mit Standardelektrolyt nach 131 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 58

Abbildung 48 Z 8.2 mit Standardelektrolyt nach 135 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 58

Abbildung 49 Z 9.1 mit Elektrolyt 1 nach 135 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) .. 59

Abbildung 50 Z 9.2 mit Elektrolyt 1 nach 158 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) .. 59

Abbildung 51 Z 5.3 mit Elektrolyt 3 nach 170 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) .. 60

Abbildung 52 Z 5.4 mit Elektrolyt 3 nach 182 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) .. 60

Abbildung 53 Z 5.1 mit Elektrolyt 4 nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) .. 61

Abbildung 54 Z 5.2 mit Elektrolyt 4 nach 95 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 61

Abbildung 55 Z 10.1 mit Elektrolyt 5 nach 134 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 62

Abbildung 56 Z 10.2 mit Elektrolyt 5 nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 62

Abbildung 57 Z 11.1 mit Elektrolyt 6 nach 168 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 63

Abbildung 58 Z 11.2 mit Elektrolyt 6 nach 154 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 63

Abbildung 59 Z 6.1 mit verzinnem Stromableiter und Standardelektrolyt nach 47 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 64

Abbildung 60 Z 6.2 mit verzinnem Stromableiter und Standardelektrolyt nach 150 Zyklen (*links: Vorderseite, rechts: Rückseite*) 64

Abbildung 61 Hydrophile Innenseite der O₂-Elektrode (Z 11.1) nach der Zyklisierung..... 65

Abbildung 62 Zerteilung der Elektrode für ICP-OES Analyse 67

Abbildung 63 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 2.2 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*) 68

Abbildung 64 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 2.1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (*links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*) 69

Abbildung 65 Baktrennpapier bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links :50-fach, Mitte: 200-fach, rechts: 500-fach*)..... 69

Abbildung 66 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 14.3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (*links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*) 70

Abbildung 67 REM-Aufnahmen der Kleinelektrode CV 13.10 mit verzinnem Stromableiter bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach der CV-Messung (*links :200-fach, Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*)..... 70

Abbildung 68 REM-Aufnahme der O₂-Elektrode von Z 5.3 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links: 21-fach, Mitte: 500-fach, rechts: 1000-fach*) 71

Abbildung 69 REM-Aufnahme der O₂-Elektrode von Z 5.1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links: 22-fach, Mitte: 500-fach, rechts: 1000-fach*) 72

Abbildung 70 EDX-Spektrum der O₂-Elektrode von Z 5.3..... 73

Abbildung 71 Point-ID der weißen Abscheidungen im Inneren der O₂-Elektrode von Z 9.2... 74

Abbildung 72 REM-Aufnahme eines Kupfer-Stromableiters bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links: 500-fach ,Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*) 75

Abbildung 73 REM-Aufnahme eines verzinnem Stromableiters bei unterschiedlichen Vergrößerungen (*links: 500-fach ,Mitte: 1000-fach, rechts: 5000-fach*) 75

6.4 Geräteverzeichnis

Dispergator → Janke & Kunkel

IKA-Labortechnik
ULTRA-TURRAX T 25

Magnetrührer → Janke & Kunkel

IKA-Labortechnik
RCT basic

Waage → Mettler Toledo

EL 204-IC

Trockenschrank → Heraeus

T 5042

Hydraulikpresse → CARVER

212041

Ultraschallbad → Emag-Germany

Emmi-4

Cyclovoltammetrie → AUTOLAB

PGSTAT 128N
Potentiostat Galvanostat
Programm: GPES Manager

Zyklisierung → BaSyTec

Battery Test System
Programm: Batterietestsoftware V 5.5.10.7

Punktschweißgerät → Unitek-Equipment

Dual Pulse 125 – stored energy power supply
Model No.: 1-199-02

Rasterelektronenmikroskop → Oxford Instruments; INCA x-act Penta FET Precision

TESCAN Vega 3 SBU

EDX-Detektor → Oxford Instruments; Energy 250XT

Sputter → Cressington Sputter Coater 108auto

Programm: Auto-Cycle
Dauer: 90 Sekunden
Druck:
Coating material: Gold

ICP-OES → Spectro Ciros Viseon EOP

6.5 Chemikalienverzeichnis

- ZnO → Merck, Index-No : 030-013-00-7
ACS, Reag. Ph Eur
pro analysi
1.08849.1000
Charge/Lot K41596149 141
- PbO → Merck, Index-No : 082-001-00-6
Emsure
for analysis
1.07401.0250
- KOH → Merck, Index-No : 019-002-00-8 85 % KOH
CAS 1310-58-3
Emsure
pellets for analysis
1.05033.1000
Lot B0748833 209
- PTFE-Suspension → Dyneon, TF5032Z PTFE
CM: 310 A 1028 [1 kg]
Dyneon GmbH
- Aceton → Sigma-Aldrich
Acetone, Chromasolv
Plus, for HPLC, ≥ 99,9 %
650501-1L
CAS 67-64-1
Batch: MKBD3520
- Ethanol → Austria Hefe
Ethanol absolut z. A.
pro analysi
1 Liter
- PEG 600 → Polyethylene glycol 600
B21798 LOT: 10154470
CAS: 25322-68-3
Alfa Aesar GmbH & Co KG
- SnCl₂ → Tin (II) chloride dehydrate
208035-500G LOT: STBC4666V
CAS: 10025-69-1
SIGMA-ALDRICH

Gelatin → Gelatine from porcine skin
48722 LOT: 416485/1
Fluka BioChemika

Weinsäure → L (+) –Weinsäure
pro analysi
1.00804 A865704603
MERCK

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ → Sodium pyrophosphate decahydrate
ACS reagent, ≥ 99 %
CAS: 13472-36-1
SIGMA-ALDRICH

Separator → Celgard
Celgard 3401 (25µm Microporous Membrane (PP))

Kupfer-Gitter → Kupfer (Cu) Netz
Goodfellow
LS 392088 Y W

Nickel-Blech → Nickel (Ni) Foil
Goodfellow
LS 378268 VCS

6.6 Rohdaten

6.6.1 Cyclovoltammetrie

Einwaagen zur Herstellung von ca. 15 Elektroden

Zur Herstellung der Kleinelektroden wird als Binder Teflon verwendet. Es wird in Form einer PTFE-Suspension zugegeben.

Der Gehalt an Teflon in der Suspension wurde bereits in der Masterarbeit von Frau Julia Tschische in einer Dreifachbestimmung ermittelt. Die PTFE-Suspension besteht zu ungefähr 60 wt. % aus Teflon. In 2 mL PTFE-Suspension sind 1,79 g Teflon enthalten [29]. Zur Herstellung von CV 2, CV 8 und CV 13 werden 268 μL und für CV 14 804 μL an PTFE-Suspension zugegeben.

CV 2	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	738,5	73,7
PbO	23,9	2,4
PTFE	240	23,9

CV 8	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	740,2	74
PbO	20,2	2
PTFE	240	24

CV 13*	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	740,3	74
PbO	20,2	2
PTFE	240	24

*Elektrodenmaterial wird auf verzinnte Cu-Stromableiter gepresst

CV 14**	Einwaagen [mg]	wt. %
ZnO	2220,2	74
PbO	60	2
PTFE	720	24

** Teilmenge zur Herstellung von ca. 45 Kleinelektroden

OCV-Werte der Kleinelektroden

Kleinelektrode	OCV [V]
CV 8.7	-0,47
CV 13.1	-0,73
CV 14.3	-0,54
CV 13.10	-0,74
CV 14.6	-0,51
CV 13.6	-0,76
CV 14.8	-0,46
CV 13.7	-0,50
CV 14.10	-0,51
CV 13.9	-0,71
CV 14.14	-0,53
CV 13.3	-0,54
CV 14.15	-0,55
CV 13.17	-0,80

6.6.2 Zyklisierung

Einwaagen zur Herstellung von vier Elektroden

Zur Herstellung der Kleinelektroden wird als Binder Teflon verwendet. Es wird in Form einer PTFE-Suspension zugegeben.

Der Gehalt an Teflon in der Suspension wurde bereits in der Masterarbeit von Frau Julia Tschische in einer Dreifachbestimmung ermittelt. Die PTFE-Suspension besteht zu ungefähr 60 wt. % aus Teflon. In 2 mL PTFE-Suspension sind 1,79 g Teflon enthalten [29].

Teig 1-5	Einwaagen [g]	wt.%
ZnO	7,2801	78,7
PbO	0,1802	1,9
PTFE	1,791	19,4

Alle ZnO-Elektroden für Ganzzellen haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Pro Teig erhält man vier ZnO-Elektroden und aus diesem Grund werden mehrere Ansätze separat hergestellt. Es wird ein Mittelwert der Einwaagen für die Ansätze gebildet, da sich die Einwaagen nur sehr gering (1/10 mg) unterscheiden.

Zelle	Zusammensetzung	Separator	Teststand-Kanal	Formierung	Zyklisierung
Z 5.1	Teig 1	Celgard 3401	II/K04 (5V/3A)	I	A
Z 5.2	Teig 1	Celgard 3401	II/K05 (5V/3A)	I	A
Z 5.3	Teig 1	Celgard 3401	II/K00 (5V/3A)	I	A
Z 5.4	Teig 1	Celgard 3401	II/K02 (5V/3A)	I	A
Z 6.1	Teig 2	Celgard 3401	II/K01 (5V/3A)	I	A
Z 6.2	Teig 2	Celgard 3401	II/K03 (5V/3A)	I	A
Z 7.1	Teig 2	Celgard 3401	Soakversuch	I	A
Z 7.2	Teig 3	Celgard 3401	Soakversuch	I	A
Z 8.1	Teig 3	Celgard 3401	II/K04 (5V/3A)	I	A
Z 8.2	Teig 3	Celgard 3401	II/K05 (5V/3A)	I	A
Z 9.1	Teig 3	Celgard 3401	II/K00 (5V/3A)	I	A
Z 9.2	Teig 4	Celgard 3401	II/K02(5V/3A)	I	A
Z 10.1	Teig 5	Celgard 3401	I/K04 (5V/2A)	I	A
Z 10.2	Teig 4	Celgard 3401	I/K03 (5V/2A)	I	A
Z 11.1	Teig 4	Celgard 3401	II/K01 (5V/3A)	I	A
Z 11.2	Teig 4	Celgard 3401	II/K03 (5V/3A)	I	A

I	
Zyklenzahl	2
Lade-/Entladestrom [mA]	10
Abbruchkriterium Laden	Kapazität > 200 mAh Spannung > 2500 mV
Abbruchkriterium Entladen	Spannung < 900 mV
Pause zwischen Lade- und Entladeschritt [min]	15

A	
Zyklenzahl	150
Lade-/Entladestrom [mA]	40
Abbruchkriterium Laden	Kapazität > 120 mAh Spannung > 2500 mV
Abbruchkriterium Entladen	Spannung < 900 mV
Pause zwischen Lade- und Entladeschritt [min]	15

6.6.3 Verzinnung des Stromableiters

In der Tabelle werden die Dauer der Verzinnung, die Abscheidungs- und die Stromausbeute zusammengefasst.

Stromableiter	Ansatz	Verzinnung [min]	Abscheidung [mg]	Stromausbeute [%]	Kleinelektrode/REM
3	1	15	0,67	120,3	CV 13.1
12	2	7,5	0,27	97,1	CV 13.3
20	4	15	0,43	77,2	REM
24	5	15	0,4	71,8	CV 13.6
25	5	15	0,44	79,0	CV 13.7
27	5	15	0,35	62,8	CV 13.9
29	5	15	0,47	84,4	CV 13.17
30	6	15	0,42	75,4	CV 13.10

Die Einwaagen der einzelnen Ansätze für das Elektrolysebad zur Zinnabscheidung unterscheiden sich kaum (1/10 mg). Aus diesem Grund werden die Werte gemittelt.

Ansatz 1-6	Einwaagen [g]
SnCl ₂ *2 H ₂ O	1,8001
Na ₄ P ₂ O ₇ *10 H ₂ O	6,9002
Weinsäure	0,4202
Gelatine	0,0242