

Technische Universität Graz
Institut für Elektrische Anlagen



Konstruktion und Charakterisierung eines Zink- Luft-Akkumulators

Diplomarbeit

von

Florian Gebetsroither

zur Erlangung des akademischen Grades Diplomingenieur der
Studienrichtung Elektrotechnik/Energietechnik

2013

Beurteiler: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Fickert Lothar
Betreuer: Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hacker Viktor
(Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik)

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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit entstand von November 2011 bis Jänner 2013 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mir bei der Erstellung der Diplomarbeit so kräftig zur Seite standen. Im Besonderen möchte ich danken:

- Herrn Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker für die Schaffung der Rahmenbedingungen für meine Diplomarbeit im Labor für Brennstoffzellensysteme.
- Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Lothar Fickert für die Begutachtung meiner Diplomarbeit.
- Herrn Dipl.-Ing. Stephan Weinberger für seine professionelle Mithilfe bei meinen Arbeiten im Labor.
- Allen Arbeitskollegen vom Labor für Brennstoffzellensysteme für das angenehme Arbeitsklima.

Spezieller Dank gebührt jedoch
meinen Eltern,
die mir stets Rückhalt und finanzielle Unterstützung boten.

Diese Diplomarbeit war Teil des, vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) geförderten Projektes „Neue Materialien für die aufladbare Zink-Luft-Batterie“ (a3plus-Projekt: 824196) zur Weiterentwicklung von Zink-Luft-Batterien, das vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (TU Graz), in Kooperation mit dem Institut für Chemische Technologie von Materialien und der Firma Panergy Biofuels GmbH (Oberwart) durchgeführt wurde.

Kurzfassung

Titel: Konstruktion und Charakterisierung eines Zink-Luft-Akkumulators

Stichwörter: Metall-Luft-Batterie, Zinkelektrode, Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Zyklenstabilität, Kohlenstoffnanofasern (CNF), Perowskit

Die Zink-Luft-Batterie gehört zur Gattung der Metall-Luft-Batterien und wurde, als erste ihrer Art, im Jahr 1930 entwickelt. Sie besitzen eine hohe spezifische Energiedichte, eine nahezu horizontal verlaufende Entladekurve und sind günstig in der Herstellung. Heute werden diese hauptsächlich als Primärelemente für Hörgeräte verwendet. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften wurde die Anwendung als Sekundärelement oft diskutiert, zur Kommerzialisierung müssen aber noch einige Hürden überwunden werden. Die Entwicklung leistungsfähiger und langlebiger Sauerstoffelektroden, zyklenfester, formstabiler Zinkelektroden, sowie der effizienten Lademöglichkeit stellen nur einige Verbesserungspotentiale dar. Dennoch handelt es sich bei wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulatoren aktuell um eine der aussichtsreichsten Technologien für zukünftige elektrische Energiespeichersysteme.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Barrieren, einen elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulator zu konstruieren, zu fertigen und diesen im Anschluss einer elektrochemischen Charakterisierung zu unterziehen. Innovative Materialien, wie Kohlenstoffnanofasern, wurden auf ihre Anwendbarkeit als Elektrodenmaterial getestet, da sich ihre einzigartige Porenstruktur positiv auf die Leistung und Lebensdauer auswirkt. Als Katalysator für die Sauerstoffelektrode wird auf teure Edelmetalle verzichtet, dafür kommt ein günstiger Mischoxidtyp zum Einsatz. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie gibt Aufschluss über die in der Zelle ablaufenden Reaktionen und beschleunigt so den Entwicklungsprozess.

Abstract

Title: Construction and characterization of a rechargeable Zinc-Air-Battery

Keywords: metal-air-element, zinc electrode, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), carbon nanotubes (cnt), perovskite

The zinc-air-battery is a type of metal-air-batteries. It was the first of its kind that was commercially available and has already been developed in 1930. It exhibits a high specific energy density, an almost horizontal discharge curve and low costs of production. Today they are mainly applied as battery for hearing aids. Due to their performance, the use as a secondary cell was contemplated. Until it can be commercialized weak spots, such as the development of an efficient und durable oxygen electrode, a deep cycle rigid zinc electrode and efficient loading facilities, has to be smoothed out. Nevertheless, zinc-air batteries are one of the most promising technologies for future electrical energy storage systems.

The goals of this thesis are the construction and the manufacturing of an electrically rechargeable zinc-air-battery. Finally, the battery is characterized electrochemically. Performance and lifetime are improved by the use of innovative materials like carbon nanotubes. In place of precious metals, inexpensive mixed-oxides are used as catalysts. Electrochemical impedance spectroscopy provides information on the reactions in the cell and accelerates the development process.

THEORETISCHER TEIL

Allgemeines	8
Grundlagen galvanischer Elemente	8
Zink-Luft-Element	12
Arbeitsprinzip	14
Zink-Luft-Primärelement	15
Zinkelektrode	15
Sauerstoffelektrode	16
Elektrolyt	17
Separator und Kunststoffdichtring	17
Zink-Luft-Sekundärelement	17
Elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Akkumulator	17
Zinkelektrode	18
Sauerstoffelektrode	18
Elektrolyt	20
Separator	20
Mechanisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Akkumulator	21
Entwicklung galvanischer Elemente	22
Prozessablauf	22
Elektrochemische Charakterisierung	25
Kapazität und Energiedichte	27
Betriebsparameter	30
Spannungsverlauf bei Stromfluss	30
Ladeverfahren	33
Konstantspannungsladeverfahren	34
Konstantstromladeverfahren	34
Pulsadeverfahren	35
IU-Ladeverfahren (CCCV-Methode)	35
Wartung und Sicherheit	36
Messtechnische Bestimmung des Innenwiderstandes	36
Lebensdaueruntersuchung	37
Maximale Leistungsbereitstellung	38
Selbstentladung	38
Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	39

EXPERIMENTELLER TEIL

Entwicklung der Testzelle	43
Herstellung der Zinkelektroden	44
Herstellung der Sauerstoffelektrode	47
Elektrolyt	49
Entwicklung des Gehäuses	49
Bestimmung der Betriebsparameter	50

Weiterentwicklung der Testzelle	52
Wartung und Sicherheit	58
Elektrochemische Charakterisierung	58
Lade-/ Entladekurven	59
Spezifische und volumetrische Energiedichte	61
Energieeffizienz	64
Innenwiderstand	64
Selbstentladung	65
Leistung	66
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	67
Kenndaten der Testzelle	73
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	74
ANHANG	75
Bodediagramme	75
Konstruktionszeichnungen	78
Bilder der Testzelle	79
Messgeräte	83
Glossar	84
Literatur	86

Theoretischer Teil

Erklärungen und Definitionen zu den im Text *kursiv* hervorgehobenen Begriffen und Abkürzungen sind im Glossar vermerkt.

Allgemeines

Grundlagen galvanischer Elemente

Elektrochemische Energiequellen sind Energiewandler, die in der Lage sind chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Galvani (1789, „Froschschenkel-Versuch“) war es, der durch seine grundlegenden Experimente der „galvanischen Zelle“ zu ihrem Namen verhalf. Ein galvanisches Element wird auch Zelle genannt, mehrere in Serie oder parallel geschaltete Zellen ergeben eine sogenannte Batterie. 1812 entwickelte John Frederic Daniell das, nach ihm benannte, Zn/Cu Element, das als erste zuverlässige Stromquelle betrachtet werden kann. Mitte des 19. Jahrhunderts konnten von Robert Bunsen und William Grove Elemente hergestellt werden, denen beachtenswerte Ströme entnommen werden konnten. In der Weiterentwicklung von Wissenschaft und Technik spielten derartige Zellen eine wichtige Rolle, da sie dazumal die einzigen leistungsfähigen Stromquellen darstellten. Aber auch nach der Erfindung des dynamoelektrischen Prinzips verloren galvanische Elemente nicht an Bedeutung, nach und nach wurden leistungsfähigere Elemente entwickelt und so neue Einsatzgebiete erschlossen.

Heute kann man grundsätzlich drei wesentliche Einsatzzwecke nennen:

- Stromversorgung portabler oder mobiler Verbraucher (z.B. batteriebetriebene Elektrogeräte, Starter in Kraftfahrzeugen, Elektrofahrzeuge oder Raumfahrzeuge)
- Stromversorgung ortsfester Verbraucher, welche keinen Zugang zum elektrischen Netz haben. (z.B. Sendemasten auf Bergspitzen oder abgelegene Berghütten, Fluß- und Seebojen)
- Notstromversorgung von Einrichtungen, deren Betriebsbereitschaft auch bei Netzausfällen gewährleistet werden muss (z.B. Geräte und Beleuchtung von Krankenhäusern, Schutzbunkern oder Umspannwerken)

Elektrochemische Zellen bestehen im Wesentlichen aus zwei Elektroden, die in Kontakt mit einem ionenleitfähigen *Elektrolyten* stehen, einem Gehäuse und falls notwendig einem *Separator*. An den Elektroden laufen sogenannte Redoxreaktionen ab. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird Anode genannt, die, an der die Reduktion abläuft, Kathode. Die beiden Elektroden sind über den äußeren elektrischen Leiter verbunden, dabei fließen Elektronen von der Anode zur Kathode und verrichten dabei elektrische Arbeit [1].

Anhand des Daniell-Elements wird nun die Funktion galvanischer Elemente erläutert.

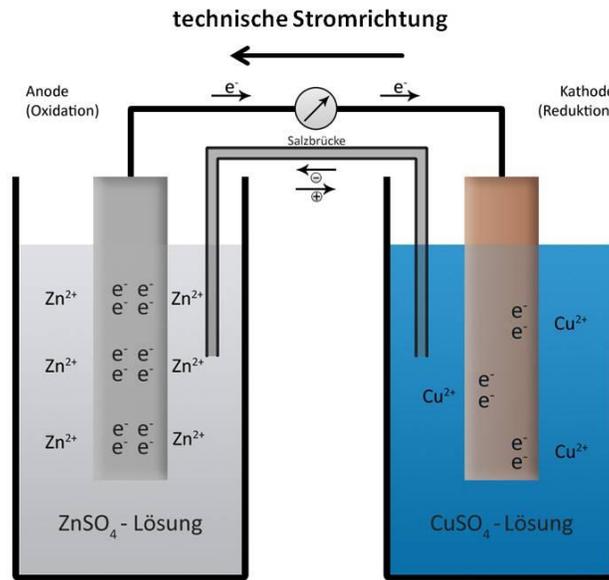
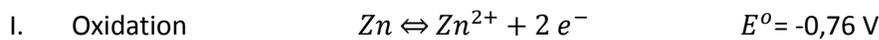
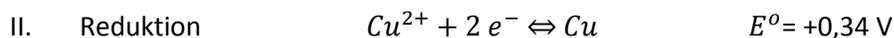


Abbildung 1: Daniell Element [2]

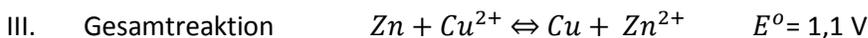
Abbildung 1 stellt den Entladevorgang dar, in diesem Fall tritt positive Ladung in Form von Zinkionen Zn^{2+} von der unedleren Zinkelektrode (Anode) in die Lösung ein. Es findet ein Oxidationsprozess statt, die zurückbleibenden Elektronen laden die Zinkelektrode negativ auf, oder es können, wie auf Abbildung 1 dargestellt, Elektronen an den äußeren elektrischen Leiter abgegeben werden. Je höher die Aktivität der oxidierten Spezies, desto höher sein Reduktionspotential. Ist die Aktivität aller an der Reduktionsreaktion beteiligten Spezies gleich eins, stellt sich das Standardelektrodenpotential E^0 ein. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht verschiedener Standardreduktionspotentiale.



Die Elektronen fließen über den elektrischen Leiter und die Last zur Kathode, dabei wird Arbeit verrichtet, die technische Stromrichtung ist entgegen dem Elektronenstrom definiert. Für die positive edlere Kupfer-Kathode gilt das Umgekehrte, an ihr findet ein Reduktionsprozess statt. Die Kathode gibt an die, im Elektrolyt (hier Schwefelsäure) gelösten, Kupferionen Cu^{2+} Elektronen ab. Die Kupferionen schlagen sich dabei als metallisches Kupfer Cu^0 an der Kathode nieder. Über einen Ladungsausgleich im Elektrolyten schließt sich dann der „Stromkreis“.



Sorgt man dafür, dass Oxidation und Reduktion an zwei voneinander entfernten Orten stattfinden, so kann man den, zwischen diesen Orten fließenden, Elektronen-Strom zur Verrichtung elektrischer Arbeit nutzen.



Bei dieser galvanischen Zelle lässt sich unter Standardbedingungen eine Spannung von 1,1 Volt messen. Die Zelle kann solange Arbeit verrichten, solange sich die Elektrodenpotentiale ausreichend unterscheiden.

Durch Anlegen einer Spannung, höher als die Gleichgewichtsgalvanispannung, kann die Reaktion umgekehrt werden, man spricht dabei von Elektrolyse. Elemente, die dafür ausgelegt sind, nennt man Sekundärelemente. Nach diesem sogenannten Ladevorgang steht die Zelle erneut zur Stromlieferung bereit. Galvanische Zellen, die die Reaktionsumkehr nicht, oder nur bedingt zulassen, heißen Primärelemente.

Jede chemische Reaktion strebt ein Minimum an freier Enthalpie an, die Arbeit, die dabei pro Formelumsatz frei wird, wenn alle Aktivitäten vor Beginn der Reaktion eins sind, wird über die freie Reaktionsenthalpie ΔG^o (auch Gibbs-Energie) angegeben. Laufen Reaktionen freiwillig ab, hat dies eine Abnahme der freien Enthalpie des Systems zur Folge. Die maximale Nutzarbeit beim chemischen Ablauf der Zellreaktion legt also die maximal erreichbare elektrische Arbeit eines galvanischen Elements fest. Da die Änderung der freien Enthalpie der Reaktionen aus Tabellen entnommen werden kann, kann die Zellspannung (Elektromotorische Kraft) unter Standardbedingungen (bei 25 °C; 101,3 kPa, Aktivitäten = 1) berechnet werden.

Gleichung 1.
$$\Delta G^o = -z * F * E^o$$

ΔG^o Änderung der Gibbs-Energie beim Ablauf der Reaktion [J]

z Elektrodenreaktionswertigkeit [/]

F Faraday Konstante [As/mol]

E^o Standardelektrodenpotential [V]

Die theoretische Spannung und Kapazität ergibt sich aus einer Funktion des Anoden- und Kathodenmaterials. Die elektrochemische Spannungsreihe, siehe Tabelle 1, zeigt die wichtigsten Standardelektrodenpotentiale, die Standardpotentiale edler Metalle zeichnen sich durch positive Vorzeichen aus, die der unedlen dagegen durch negative. Dabei ist Lithium mit dem niedrigsten Standardpotential das stärkste Reduktionsmittel, Fluor mit seinem sehr hohen Potential das stärkste bekannte Oxidationsmittel darstellt. Da grundsätzlich nur Potentialdifferenzen messbar sind, wurde das Potential der Standard-Wasserstoffelektrode als Nullpunkt definiert, da dies auf einfache Weise zuverlässig ermittelt werden kann (*Normalwasserstoffelektrode*).

Tabelle 1: Standardpotentiale [3]

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H_3O^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 4 H_2O(\ell)$	+1.77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4 H_3O^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 6 H_2O(\ell)$	+1.685
$MnO_4^-(aq) + 8 H_3O^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 12 H_2O(\ell)$	+1.52
$Au^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.360
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H_3O^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 21 H_2O(\ell)$	+1.33
$O_2(g) + 4 H_3O^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 6 H_2O(\ell)$	+1.229
$Br_2(\ell) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.08
$NO_3^-(aq) + 4 H_3O^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 6 H_2O(\ell)$	+0.96
$OCl^-(aq) + H_2O(\ell) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.89
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Hg(\ell)$	+0.855
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg(\ell)$	+0.789
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$O_2(g) + 2 H_2O(\ell) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.337
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2 H_3O^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 H_2O(\ell)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.25
$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq)$	-0.255
$PbSO_4(s) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.356
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
$2 H_2O(\ell) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.8277
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.714
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.925
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.045

Für ein galvanisches Element wird immer ein Reduktionsmittel und ein Oxidationsmittel benötigt, es wäre deshalb eine Vielzahl möglicher Elektrodenkombinationen denkbar. Für die meisten Anwendungen ist hohe Zellspannung sowie hohe spezifische Energiedichte wünschenswert, also eine große Differenz der Standardpotentiale, bei gleichzeitig niedriger Dichte der Reaktanten. Da an technisch brauchbare Systeme allerdings einige Forderungen gestellt werden, auf welche später noch genauer eingegangen wird, sind die Kombinationsmöglichkeiten begrenzt. Die Zellspannung hängt darüber hinaus noch von anderen Faktoren, wie z.B. der Ionenkonzentration und der Temperatur ab. Die entsprechenden Elektrodenpotentiale (E) werden mithilfe der Nernstgleichung (siehe Gleichung 2) und den Standardreduktionspotentialen berechnet (siehe Tabelle 1).

Gleichung 2.
$$E = E^{\circ} + \left(\frac{R * T}{z * F} \right) * \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right)$$

E° Standardelektrodenpotenzial [V]

E Elektrodenpotenzial [V]

c_{Ox} Ionenkonzentration der oxidierenden Spezies [mol/L]

c_{Red} Ionenkonzentration der reduzierenden Spezies [mol/L]

R Gaskonstante $\left[\frac{J}{mol * K} \right]$

T Absolute Temperatur [K]

Heute müssen galvanische Elemente den ständig steigenden Anforderungen, die aufgrund neuartiger Anwendungsgebiete an sie gestellt werden, gewachsen sein. Leistungsfähigere Elektrogeräte wie Smartphones sollen auch bei ständigem Gebrauch tagelang betrieben werden können, ohne jeden Tag geladen werden zu müssen. Akkumulatoren von Elektroautos haben die Auflage auch bei einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ genug Energie zur Verfügung zu stellen, um das Automobil zu beheizen und gleichzeitig einige Kilometer weit zu bewegen. Dargebotsabhängige Energieerzeugung aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen zeichnet sich oftmals durch kurzzeitige ortsgebundene Erzeugungsspitzenwerte aus, welche unter anderem mit effizienten Batteriespeichersystemen gedämpft werden könnten, um die Verteil- und Übertragungsnetze zu entlasten. All diese Punkte führen dazu, dass Forscher weltweit versuchen, leistungsfähigere und gleichzeitig preiswertere Batteriesysteme zu entwickeln.

Zink-Luft-Element

Zink-Luft-Batterien nutzen Sauerstoff aus der Umgebung, sowie Zink, um chemisch gebundene Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Sie besteht aus einer negativen Zinkelektrode, einer positiven Sauerstoffelektrode und einem alkalischen Elektrolyten. Durch die Zink-Sauerstoff-Reaktion entsteht eine Spannung von $1,65\text{ V}$. Die Betriebsspannung liegt bei ca. $1,2\text{ V}$, da die Sauerstoffreduktion stark gehemmt ist. Es liegen die Aktivmaterialien anodenseitig in fester, kathodenseitig in gasförmiger Form vor. Der Vorteil von Metall-Luft-Batterien besteht darin, dass Sauerstoff von der Umgebungsluft bezogen werden kann und nicht im System mitgeführt werden muss. Daher wird der Hauptanteil des Volumens von der negativen Aktivmasse eingenommen. Dies führt zu der hohen theoretischen Energiedichte von $1,35\text{ Wh/g}$ Zink, da Luft-Sauerstoff nicht zur Aktivmasse der Zelle gezählt wird. Noch höhere Energiedichten wären mit Lithium-Luft-Batterien möglich, welche sich aber noch in einem frühen Entwicklungsstadium befinden. Abbildung 2 bietet eine Übersicht über die theoretisch möglichen und praktisch erreichbaren Energiedichten einiger Batterietypen.

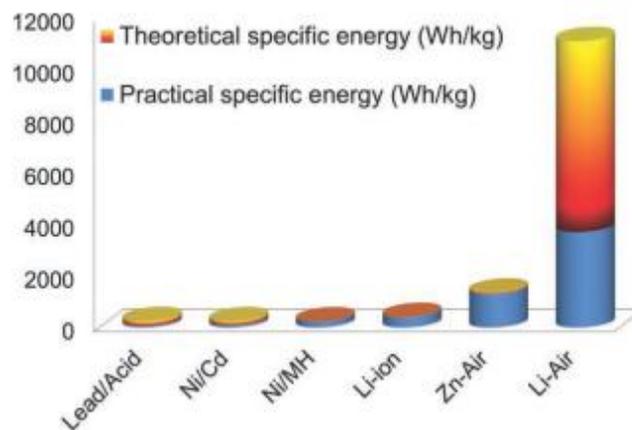


Abbildung 2: Übersicht Energiedichten [4]

Entwickelt wurde das Zink-Luft-Element von Heise und Schumacher im Jahre 1930, die Sauerstoffelektrode bestand damals aus porösen Kohlenstoffelektroden, die mit Wachs imprägniert wurden, um das Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern. Heute werden dünne, effizientere Sauerstoffelektroden verwendet, die vor allem durch Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Brennstoffzelle entwickelt werden konnten.

Als weitere Vorteile der Zink-Luft-Batterie sind außerdem die flache Entladecharakteristik sowie die günstigen, in der Natur ausreichend vorhandenen und gute Umweltverträglichkeit bietenden, Rohstoffe der Bestandteile (30 Euro pro kWh für ein Primärelement) zu nennen.

Für die Ausschöpfung dieser Vorteile gibt es mehrere Verbesserungsmöglichkeiten. Die derzeitigen Forschungsschwerpunkte liegen in der Verminderung der *Überspannungsverluste* an der Luftelektrode, der Erhöhung der Zyklusfestigkeit beider Elektroden, der Verbesserung des CO² Managements sowie dem Austrocknen der Zelle [5].

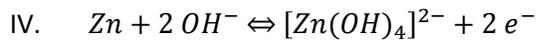
Die Eigenschaften der Zelle führen dazu, dass sie speziell für die Langzeitversorgung von Stromverbrauchern geringer Leistung eingesetzt wird. Folglich dienen Zink-Luft-Elemente derzeit hauptsächlich zur Energieversorgung von z.B. Baustellenbeleuchtungen, Weidedrahtzäunen oder Hörgeräten.

Kommerziell verfügbar sind bis heute allerdings nur Primärelemente.

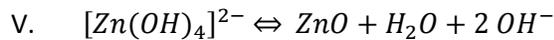
Arbeitsprinzip

Grundsätzlich werden Zink-Luft-Elemente im alkalischen Milieu betrieben, da unter diesen Bedingungen günstige Katalysatoren verwendet werden können und die für die Sekundärzelle wichtige Sauerstoffentwicklungsreaktion höhere Austauschstromdichten ermöglicht als im sauren. Innerhalb der alkalischen Zelle laufen folgende Reaktionen ab:

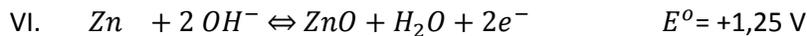
Zinkelektrode



Während des Entladevorganges wird Zink zunächst zu Zinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ oxidiert, dabei werden zwei Elektronen an den Stromableiter abgegeben.



Ist der Elektrolyt mit Kaliumtetrahydroxozinkat(II) gesättigt, fällt ZnO aus.



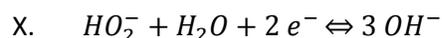
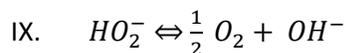
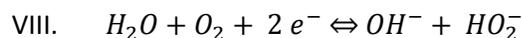
Beim Ladevorgang laufen die einzelnen Zwischenschritte in die andere Richtung ab und Zink wird abgeschieden.

Sauerstoffelektrode

Beim Entladevorgang findet an dieser Elektrode die Sauerstoffreduktion statt. Es ist noch nicht vollständig geklärt, nach welchem Mechanismus diese Reaktion abläuft. Diskutiert wird der sogenannte 4-Elektronen-Mechanismus, welcher durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Grundsätzlich läuft diese Reaktion sehr langsam und nur in Gegenwart von Katalysatoren mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Gegenüber Platin-Katalysatoren im sauren Milieu, welche den sogenannten 4-Elektronen-Mechanismus verfolgen, überwiegt bei Verwendung von Mischoxid-Katalysatoren vermutlich der 2-Elektronen-Mechanismus. Dabei läuft der Reduktionsvorgang über eine Peroxid Zwischenstufe ab.



Die Gesamtreaktion ergibt sich nun wie folgt:



Wie man sieht, verändert sich die Elektrolytkonzentration während des Reaktionsablaufs nicht. Da in erster Linie die Sauerstoffelektrode hohe Überspannungen zu überwinden hat, ergibt sich eine Nennentladespannung von ca. 1,2 Volt [6].

Zink-Luft-Primärelement

Zink-Luft-Primärzellen sind als Knopfzellen zur Energieversorgung von Hörgeräten weit verbreitet. Im Folgenden werden der Aufbau und die Zusammensetzung der Bestandteile anhand einer solchen beschrieben.

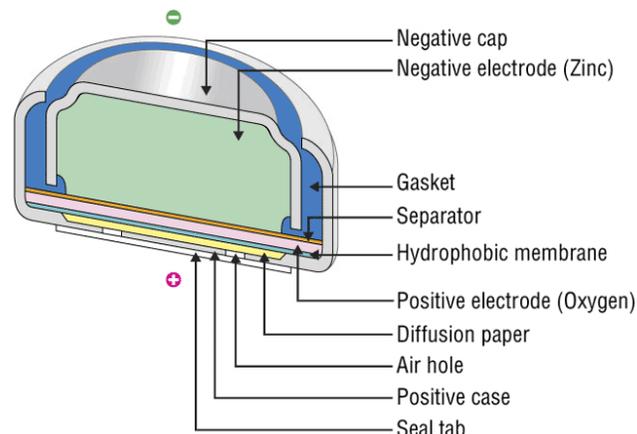


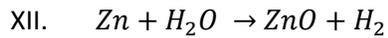
Abbildung 3: Querschnitt einer Zink-Luft-Knopfzelle [7]

Zinkelektrode

Wie im Bild ersichtlich, nimmt die, mit dem Gehäusedeckel leitend verbundene, Zinkelektrode den größten Teil des Volumens der Zink-Luft-Zelle ein, hohe spezifische Energiedichten sind daher möglich. Die Zinkelektrode besteht aus einer Mischung aus Zinkpartikeln und gelierten alkalischen Elektrolyt (meist Kaliumhydroxid), welcher für die notwendige Ionenleitfähigkeit sorgt. Hohe Ionenleitfähigkeit ist wichtig, da es sich um voluminöse Elektroden handelt und sich während des Entladevorganges Zinkoxid bildet, welches ein Halbleiter mit schlechter Leitfähigkeit ist. Der Umwandlungsprozess führt zu einer Erhöhung des Volumens der Partikel um ca. 27% [5], die Zinkmasse darf daher anfangs nicht zu fest

verpresst sein. Dieses zusätzliche freie Volumen innerhalb der Zelle wird mit Elektrolyt aufgefüllt, da während des Betriebs ohnehin das Austrocknen der Zelle durch Vorhaltung von Elektrolyt verhindert werden muss.

Die wichtigste Nebenreaktion, die an der Zinkelektrode auftritt, ist die Zinkkorrosion aufgrund des unedlen Charakters von Zink, welche zur Selbstentladung der Zelle führt.



Die hohen Überspannungen der Wasserstoffentwicklung an der Zinkelektrode verzögern die Selbstentladung weitestgehend. Durch Zusätze wie Quecksilber (wird heute nicht mehr verwendet), Blei, Bismut oder Indium wird die Überspannung weiter erhöht [5].

Sauerstoffelektrode

Die dünne Sauerstoffelektrode besteht aus zwei Teilen, der luftseitigen hydrophoben Gasdiffusionsschicht (Teflonfolie) und der elektrolytseitigen hydrophilen Aktivschicht, welche den Katalysator beinhaltet. Ein Stromableitgitter, meist aus Nickel, befindet sich zwischen diesen Schichten. Als Katalysatoren von Sauerstoffelektroden können in alkalischer Umgebung Edelmetalle, aber auch günstige Mischoxidtypen verwendet werden. Das Trägermaterial für den Katalysator bilden Kohlenstoffmaterialien (z.B. hochreiner Ruß), da diese in Kombination mit Polytetrafluorethylen als Bindemittel eine sehr große Oberfläche für Reaktionen bieten. Diese große Oberfläche ist unbedingt notwendig, um für eine großflächige 3-Phasengrenze zu sorgen, also ein Gebiet in dem Sauerstoff, Katalysator und Elektrolyt gemeinsam in Kontakt stehen. Wichtig hierbei ist, dass der Elektrolyt nicht aus der Sauerstoffelektrode entweichen kann. Dies verhindert die hydrophobe Gasdiffusionsschicht, gleichzeitig soll aber Sauerstoff möglichst widerstandsfrei und gleichmäßig durch diese diffundieren können. Der Stromableiter dient dem Zweck, die Elektronenleitfähigkeit zu erhöhen. Die Anzahl, Größe und Aufteilung der Luftlöcher im, mit der Sauerstoffelektrode leitend verbundenen, unteren Teil des Gehäusebechers, muss so gewählt werden, dass hohe Leistung und Lebensdauer der Zelle gewährleistet werden. Eine hohe Anzahl und große Fläche der Luftlöcher bewirkt einen guten Sauerstoffzugang und somit optimale elektrische Leistung der Zelle, gleichzeitig steigt aber auch die Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen. Hierbei muss vor allem das Austrocknen der Zelle bei niedriger Luftfeuchtigkeit und die Karbonatisierung des Elektrolyten bei Kontakt mit Kohlenstoffdioxid Beachtung finden. Die Luftlöcher werden gleich nach Fertigstellung der Zelle mit einem Sticker verschlossen, um Wasserein- bzw. austritt zu verhindern und um die Batterie vor Selbstentladung und Kohlenstoffdioxid zu schützen. Im Vergleich zu anderen Batteriesystemen nimmt die Kathode bei Zink-Luft-Zellen nur sehr wenig Volumen in Anspruch, da wie schon vorher beschrieben das Aktivmaterial von der Umgebung bezogen wird.

Elektrolyt

Als Elektrolyt wird meist flüssiges oder geliertes Kaliumhydroxid verwendet, da dies die höchste Leitfähigkeit unter den alkalischen Lösungen besitzt. Das Gelieren des Elektrolyten bietet zusätzlichen Auslaufschutz. Saure und neutrale Elektrolyte werden üblicherweise nicht verwendet, da diese die Zinkkorrosion fördern würden.

Separator und Kunststoffdichtring

Der Separator und der Kunststoffring unterbinden den direkten Kontakt der Anode und der Kathode, wirken also elektrisch isolierend. Der Kontakt würde zum Kurzschluss führen und die Zelle unkontrolliert und ohne Elektronenabgabe an den äußeren Leiterkreis entladen. Das Separatormaterial muss gute Ionenleitfähigkeit besitzen, hierfür werden in der Regel mikroporöse Kunststoffe wie Polypropylen verwendet [5].

Zink-Luft-Sekundärelement

Wiederaufladbare elektrochemische Elemente werden Sekundärelemente genannt. Beim Entladevorgang laufen die Reaktionen an den Elektroden analog zu den Primärelementen ab. Beim Ladevorgang laufen die Reaktionen $IV - X$ dann in die andere Richtung, Elektronen bewegen sich also von der positiveren Elektrode zur negativen Elektrode. Wobei auch in diesem Fall die Elektronenbewegung von der Anode zur Kathode verläuft. Sekundärzellen müssen also nach einem Entladeprozess nicht durch eine neue Zelle ersetzt werden, sondern können wiederverwendet werden. Deutliche Unterschiede bestehen bei den erreichbaren Energiedichten, dem Belastungsgrad und der Selbstentladung. Üblicherweise besitzen Primärelemente höhere Energiedichten, dafür stellen Sekundärelemente in der Regel höhere Ströme zur Verfügung.

Bei Sekundärelementen gibt es zwei Varianten, zum einen die elektrisch wiederaufladbare Zelle, welche in dieser Arbeit genau untersucht wurde, und zum anderen mechanisch wiederaufladbare Zink-Luft-Akkumulatoren.

Elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Akkumulator

Obwohl in der Vergangenheit schon einige funktionierende wiederaufladbarer Zink-Luft-Akkumulatoren entwickelt wurden, gibt es bis heute kein kommerziell verfügbares Modell auf dem Markt, da die Lebensdauer dieser Systeme bisher zu gering war. Eine wiederaufladbare Zink-Luft-Zelle ist dem Primärelement vom Aufbau her ähnlich, allerdings verlangen die höheren Betriebszeiten die Anpassung einiger Komponenten.

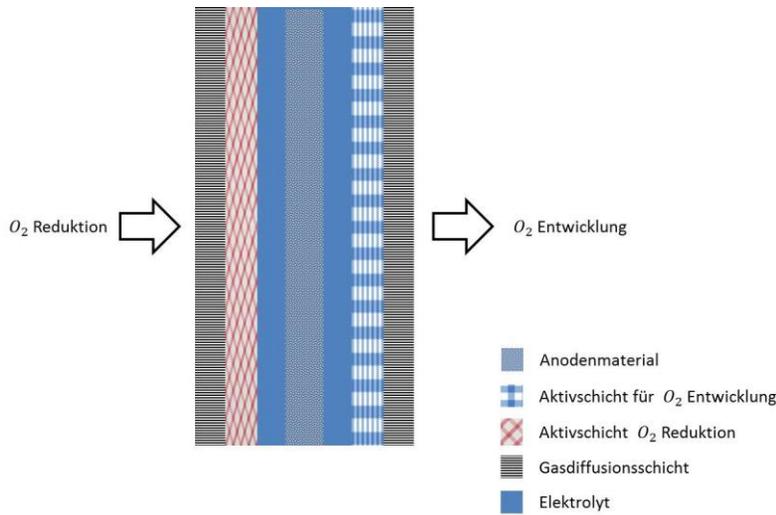
Zinkelektrode

Ein Hauptgrund für die geringe Lebensdauer der bisher entwickelten, sekundären Zink-Luft-Elemente stellt die Formstabilität der Zinkelektrode dar. Während des Entladevorganges geht Zink in Form von Zinkat in Lösung und lagert sich dann als Zinkoxid wieder an der Elektrode ab. Dieser Lösungs- und Ablagerungsprozess führt zur Formveränderung der porösen Zinkelektrode und zur Dendritenbildung. Dendriten können im schlimmsten Fall, wenn sie bis zur Sauerstoffelektrode reichen, zu Kurzschlüssen führen. Meist wird die Zinkelektrode hochporös ausgeführt, um hohe Stromstärken zu ermöglichen und die Stromdichten in der Zelle niedrig zu halten. Kurzschlüsse, wegen Dendritenwachstum, können mithilfe von Separatorfolien verhindert werden, die eng um die Zinkelektroden gelegt und verschweißt werden. Mit Elektroden bestehend aus Zink (oder Zinkoxid), Zellulosefasern, Bindemittel (PTFE) und Zusätzen wie Blei oder Antimon zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung, erzielte man bisher die besten Ergebnisse, konnte aber keine hohe Zyklenfestigkeit erreichen. Anders als bei Primärzellen kann bei Sekundärzellen nicht die gesamte Aktivmasse beim Entladeprozess umgewandelt werden, da es sonst schon nach einigen Lade-/Entladezyklen, durch beträchtliche Formveränderungen, zum Ablösen der Aktivmasse vom Stromableiter kommen würde und so der Weiterbetrieb nicht möglich wäre. Dies begrenzt die erreichbare spezifische Energiedichte [5].

Sauerstoffelektrode

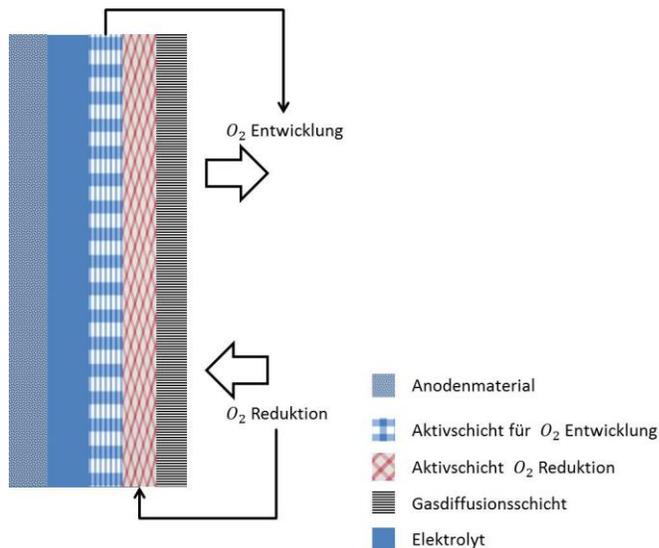
Die größte Herausforderung, die dem Zink-Luft-Akkumulator zur Kommerzialisierung jedoch noch bevor steht, ist die Entwicklung leistungsfähiger und zyklenstabiler Sauerstoffelektroden. Bei der Sekundärzelle ist bedeutend, dass die Sauerstoffelektrode so ausgelegt wird, dass sowohl die Sauerstoffreduktion als auch die Oxidationsreaktion der Hydroxid-Ionen an der 3-Phasengrenze katalysiert wird und die Elektrode trotzdem stabil bleibt. Die Elektroden bestehen aus einer hydrophoben Gasdiffusionsschicht und einer Aktivschicht mit Katalysator. Das Anbringen eines Stromableiters sorgt für eine höhere Elektronenleitfähigkeit. Als Trägermaterial für den Katalysator kann auch hier wieder Kohlenstoff, in verschiedenen Ausführungen mit zusätzlichen Bindemitteln Verwendung finden. Um auch den Ladeprozess zu ermöglichen, gibt es im Wesentlichen drei Ausführungsvarianten der Sauerstoffelektrode [5]:

I. Variante

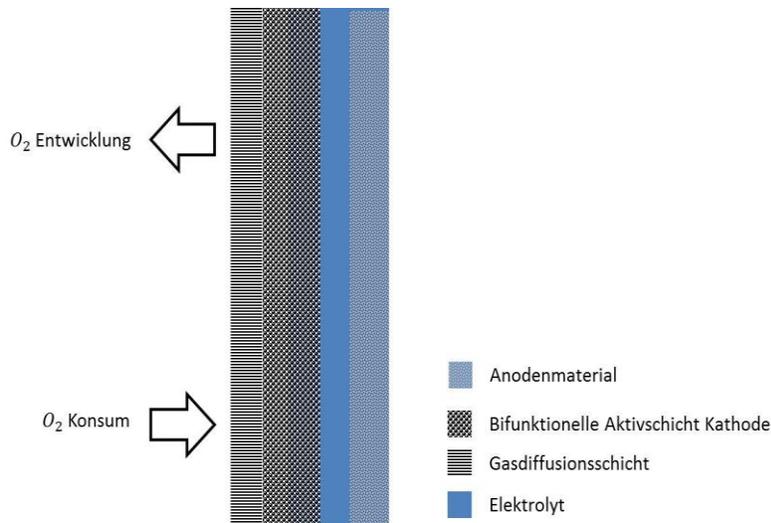


Bei dieser Variante sind 2 Elektroden notwendig, auf der einen Seite findet die Reduktion statt auf der anderen die Oxidation. Der Vorteil liegt darin, dass beide Aktivschichten in Bezug auf Leistung und Stabilität getrennt von einander optimiert werden können. Allerdings ist eine doppelt so große Reaktionsfläche für diese getrennt ablaufenden Reaktionen notwendig als bei der Verwendung einer der beiden anderen Varianten. Zu dem wird Zink während jedem Ladevorgang wieder an der, der „Ladeelektrode“ zugewandten Seite abgeschieden, was die Formveränderungen verstärkt [8].

II. Variante



Oxidation und Reduktion finden an zwei verschiedenen, allerdings miteinander verbundenen Schichten statt. Da hier nur eine Elektrode notwendig ist, kann eine insgesamt höhere Leistungsdichte erreicht werden. Die Herstellung ist allerdings komplexer als bei Variante III [8].



III. Variante

Hierbei spricht man von einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode. Sie ermöglicht sowohl die Oxidation als auch die Reduktion in nur einer Aktivschicht. Da nur eine Aktivschicht und ein Katalysator verwendet werden, bietet diese Variante wohl das größte Potential für zukünftigen Einsatz in Zink-Luft-Zellen [8].

Jede dieser drei beschriebenen Elektrodenausführungen erfordert einen individuell angepassten Katalysator, dessen optimale Wahl sich als schwierig darstellt. Edelmetalle, wie z.B. Platin würden im alkalischen Bereich die Reaktionen gut katalysieren, diese sind aber zu teuer. Unedle, und daher billigere, Katalysatortypen führen oft zu Stabilitätsproblemen während der Sauerstoffoxidation oder -reduktion.

Gute Erfolge wurden mit Mischmetalloxid-Katalysatoren der

- Perowskit-Struktur,
- Pyrochlor-Struktur oder
- Spinell-Struktur erzielt [5].

Elektrolyt

Auch bei Sekundärzellen wird Kaliumhydroxid als Elektrolyt verwendet. Einige Additive wie Kalziumhydroxid, Cadmium oder Phosphate können zugesetzt werden, um die Wasserstoffüberspannungen noch weiter zu erhöhen. Da Kaliumhydroxid bei Kontakt mit Kohlenstoffdioxid zu Karbonatbildung neigt, welche zum einen die Leitfähigkeit senken und zum anderen die Poren der Gasdiffusionsschicht blockieren kann, muss der Eintrag von CO² vermieden werden [5].

Separator

Der Separator muss bei Sekundärelementen zusätzlich Schutz gegen das Durchwachsen von Zink-Dendriten zur Sauerstoffelektrode bieten. Hier kommen Separatoren mit sehr niedrigem Porendurchmesser zum Einsatz [5].

Mechanisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Akkumulator

Auch bei dieser Variante des Zink-Luft-Akkumulators laufen im Wesentlichen dieselben Reaktionen wie bei Primärelementen ab. Da die elektrisch wiederaufladbaren Varianten noch an einigen Problemen wie z.B. der Dendritenbildung an der Zinkelektrode oder der geringen Lebensdauer kohlenstoffbasierter Lufterlektroden während der Sauerstoffentwicklung im Ladevorgang leiden, begann man bereits vor 30 Jahren damit, extensiv Forschung auf dem Gebiet der mechanisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulatoren zu betreiben. Bei mechanisch wiederaufladbaren Systemen wird die „verbrauchte“ Zinkelektrode mitsamt Elektrolyt physikalisch durch eine neue ersetzt. Entwickelt wurde diese Akkumulator-Variante speziell für mobile Anwendungen, da diese in ein paar Minuten wieder aufgeladen werden kann und der „Aufladevorgang“ dem der derzeitigen Verbrennungskraftmaschinen entspricht. Das beim Entladevorgang entstehende Zinkoxid kann später an einem anderen Ort wieder zu Zink aufbereitet werden. Durchsetzen konnte sich dieses Verfahren allerdings aufgrund seiner Wartungsintensität bis heute nicht.

Eine andere Möglichkeit ist es, den Akkumulator hydraulisch wieder aufzuladen, indem man Elektrolyt mit Zinkpartikeln kontinuierlich durch die Zelle pumpt und so mit neuem Aktivmaterial versorgt. Der Akkumulator kann immer in voll geladenem Zustand betrieben werden, sofern das Elektrolytreservoir groß genug dafür dimensioniert wurde. Diese Variante des wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulators wird aufgrund der kontinuierlichen Versorgung mit neuen Reaktionsprodukten und dem Abtransport von Reaktionsprodukten als Zink-Luft-Brennstoffzelle (teilweise Zink-Luft-Flowzelle) bezeichnet. Da für den Betrieb allerdings eine Peripherie, wie z.B. Pumpen oder Elektrolytbehälter, notwendig ist, ist dieser Akkumulatortyp aufgrund seiner geringen spezifischen Energiedichte eher für stationäre Anwendungen geeignet. Diese Form des Akkumulators könnte auch das Problem der Formveränderung der Zinkelektroden und das Stabilitätsproblem der Sauerstoffelektrode lösen, daher wird auch an diesen Systemen seit Jahrzehnten geforscht und Entwicklungsarbeit betrieben [5].

Entwicklung galvanischer Elemente

Intensive Forschung, vorangetrieben durch die steigenden Ansprüche der Verbraucher und Konsumenten, konnte immer leistungsfähigere Batterien und Akkumulatoren hervorbringen. Vor allem die spezifische und volumetrische Energie- und Leistungsdichte konnte so, bei gleichen Herstellungskosten und gleicher Betriebssicherheit, im Zuge des Weiterentwicklungsprozesses ständig erhöht werden.

Prozessablauf

Der Entwicklungsprozess einer neuen Batterie kann sich über Jahrzehnte erstrecken und startet üblicherweise mit den Überlegungen, welche Zellchemie verwendet werden soll und welche elektrische Performance mit der in Betracht gezogenen Elektrodenkombination zu erreichen ist. Es wird also mit grundlegender elektrochemischer Forschungsarbeit an den Elektrodenmaterialien und dem Elektrolyten begonnen. Abbildung 4 zeigt die einzelnen Bestandteile und wie sie üblicherweise miteinander in Kontakt stehen. Zentrales Element bildet der Elektrolyt, der mit praktisch allen Bestandteilen in Verbindung steht.

Bestandteile eines Akkumulators

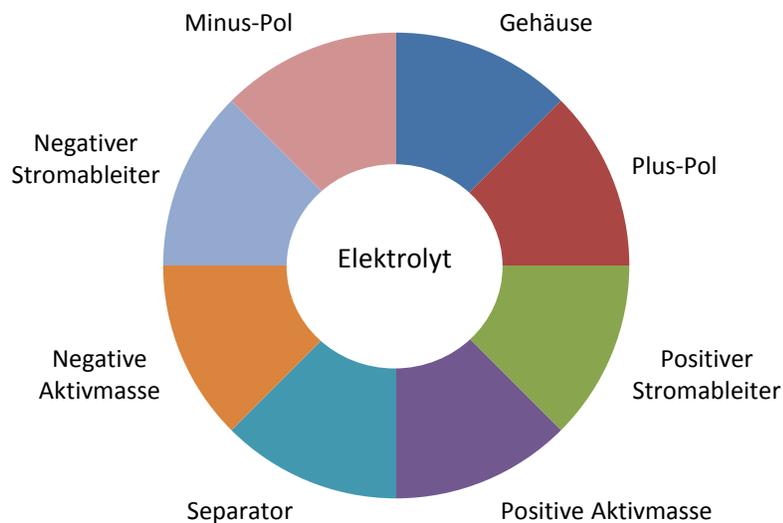


Abbildung 4: Akkumulator Bestandteile [5]

Die Arbeit an den einzelnen Bestandteilen liefert Ergebnisse, welche direkten Einfluss auf das Zelldesign nehmen. Ist dies festgelegt und die Elektrodenbeschaffenheit und Zusammensetzung bestimmt, kann mit den Tests, welche charakteristische Daten der einzeln getesteten Elektroden liefern, begonnen werden. Allein der Prozess, der zur optimal funktionierenden Elektrode führen soll, nimmt Jahre in Anspruch. Mithilfe der gewonnenen Daten kann der erste Prototyp gebaut werden und anhand dieser kann man die ersten wesentlichen Daten der Gesamtzelle erheben. Im Anschluss daran sind meist noch Designanpassungen notwendig, bevor mit dem Bau einer Pilotserie begonnen werden kann. Treten wesentliche Probleme einzelner Komponenten im Zellverbund auf, ist es häufig unerlässlich nochmals mit Grundlagenforschung an den jeweiligen betroffenen Komponenten zu beginnen.

Dieser gesamte Entwicklungsprozess kann nur wenige Monate in Anspruch nehmen, wenn es lediglich notwendig ist, das Design einer bereits existierenden, reichlich charakterisierten galvanischen Zelle anzupassen. Wird allerdings eine neuartige Elektrodenkombination verwendet, kann der Prozess je nach Komplexität mehrere Jahre, sogar Jahrzehnte, andauern. Wobei natürlich auch nach solch langer Entwicklungsphase ein späterer Erfolg des Produktes nicht garantiert ist.

Der typische Zeitplan, um eine neue Batterie zu konzipieren ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Entwicklungszeitplan für Akkumulatoren [5]

Aktivität	Richtzeit (Jahre)	Minimale Gesamtzeit (Jahre)	Maximale Gesamtzeit (Jahre)
Elektrochemische Forschungsarbeit	0 – 10	0	10
Zelldesign festlegen, Halbzellentests durchführen, Post mortem Analysen der Halbzellen	2 – 3	2	13
Prototypenbau, elektrochemische Charakterisierung	0 – 3	2	16
Designanpassungen, Entwicklung Herstellungsprozess für Serienproduktion	1 – 3	3	19

Jene Punkte, die bei der Entwicklung eines Akkumulators unbedingt Beachtung finden müssen, werden im Folgenden genauer erläutert:

Mechanische und chemische Stabilität (Sicherheit)

Für eine lange Lebensdauer des Akkumulators müssen die verwendeten Komponenten den chemischen sowie den äußeren mechanischen Belastungen, die während des Betriebs auftreten, standhalten. Nebenreaktionen, wie etwa Metallkorrosion in wässrigen Elektrolyten, müssen verhindert werden, trotzdem sollen die verwendeten Bestandteile umweltverträglich und wiederverwertbar sein.

Für Akkumulatoren mit wässrigem Elektrolyten ist die Materialauswahl grundsätzlich aus thermodynamischen Gesichtspunkten beschränkt, da ab einer Zellspannung von ca. 2,5 Volt der Metallkorrosion auch durch Elektrodenzusätze kein Einhalt mehr geboten werden kann.

In Punkto Sicherheit ist vor allem auf die Dichtheit des Systems zu achten, weder giftige Gase noch Elektrolyt darf während des Betriebes austreten, auch können zu hohe Stromentnahme, Überladung oder innere Kurzschlüsse zu erhöhten Temperaturen der Batterie und im Extremfall sogar zu Explosionen führen. Durch konstruktive Maßnahmen oder zusätzliche Überladeschutzelektronik müssen solche Vorfälle verhindert werden.

Leistung und Kapazität

Eine hohe Kapazität ist wünschenswert, diese kann durch eine geschickte Kombination von Anoden- und Kathodenmaterial erreicht werden. Die Leistung ist hauptsächlich eine Funktion der Elektrodenoberfläche, diese muss daher möglichst groß gehalten werden, um bei niedrigen Stromdichten insgesamt hohe Ströme zu ermöglichen. Entweder führt man die Elektroden hoch porös aus oder man versucht möglichst dünne Elektroden zu wickeln, um so hohe Oberfläche zu erreichen.

Ladedauer

Im entladenen Zustand sollte der Akkumulator in akzeptabler Zeit wieder geladen werden können. Je nach Anwendungsfall wird von einer Ladezeit von 3 – 10 Stunden gesprochen. Schnellladungsfähigkeit ist natürlich eine vorteilhafte Eigenschaft, beeinträchtigt allerdings gewöhnlich die Lebensdauer der Systeme.

Zyklenzahl und Lebensdauer

Die Lebensdauer eines Akkumulators wird üblicherweise durch die erreichbare Anzahl an kompletten Lade-/Entladezyklen definiert. Eine generelle Regel besagt, dass ein Akkumulator mindestens 300 dieser Zyklen erreichen und danach noch 80 % seiner Nennkapazität besitzen muss [5].

Ein Überlade- und Überentladeschutz muss ebenfalls vorgesehen werden.

Form der Entladekurve

So vielfältig Aktivmaterialien in galvanischen Elementen kombiniert werden können, so unterschiedlich verhalten sich auch ihre Entladecharakteristiken. Meist wird eine möglichst flache Entladekurve angestrebt, um lange eine hohe konstante Spannung für die jeweilige Anwendung liefern zu können. Eine steile Entladekurve bietet diese Vorteile nicht, allerdings kann man anhand der aktuellen Entladespannung Rückschlüsse auf die noch verfügbare Kapazität ziehen. Der aktuelle Ladezustand muss detektierbar sein, falls die Lade-/Entladekurve dies nicht zulässt, müssen externe Geräte zu Hilfe genommen werden.

Temperatur Arbeitsbereich

Ein Akkumulator soll grundsätzlich in einem möglichst großen Temperaturbereich seine Nennentladekapazität liefern. Typischerweise im Bereich von -20 °C bis $+40\text{ °C}$. Für Militäranwendungen oder im mobilen Bereich wird -50 °C bis $+85\text{ °C}$ als Arbeitsbereich definiert. Es gibt aber auch Spezialanwendungen bei denen kleinere Temperaturbereiche eingehalten werden (Herzschrittmacher).

Bei galvanischen Elementen mit flüssigen Elektrolyten nimmt die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen in der Regel zu. Hohe Temperaturen erhöhen daher die Leistungsfähigkeit der Zelle, Temperaturen unter 0 °C führen hingegen zu erheblichen Leistungseinbußen.

Herstellungskosten

Um einen Akkumulator konkurrenzfähig am Markt platzieren zu können, muss eine gewisse Kostenstruktur eingehalten werden, das heißt Kosten müssen in einem vernünftigen Verhältnis zur Leistung stehen, dies ist jedoch stark von der jeweiligen Anwendung abhängig. Eine einfache Energiequelle von portablen Elektrogeräten muss möglichst niedrige Kosten haben, bei medizinischen oder militärischen Geräten spielen Kosten meist eine nebensächliche Rolle, hier stehen die Leistung oder die Kapazität als Entscheidungskriterien im Vordergrund.

Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung dient dazu, die Leistungsfähigkeit eines galvanischen Elements zu ermitteln und anhand der wichtigsten Kenngrößen zu veranschaulichen. Hierfür ist es notwendig, zuerst die Betriebsparameter festzulegen und mithilfe verschiedener Berechnungs- und Messmethoden zu bestimmen, da diese die Kenngrößen beeinflussen. Ebenfalls kann mittels Impedanzspektroskopie ein elektrisches Ersatzschaltbild des zu untersuchenden galvanischen Elements erstellt werden. Ersatzschaltbilder ermöglichen es, Reaktionen, die in einer Batterie ablaufen, besser zu verstehen und so die Optimierungen an der Zellstruktur zu erleichtern. Zudem ermöglichen Impedanzmessungen die komfortable Messung und Aufspaltung des Innenwiderstandes der Zelle, welcher wiederum Aufschluss über den Gesundheitszustand (State of Health) geben kann.

Tabelle 3 bietet eine Übersicht über die wichtigsten Kenndaten und Eigenschaften dreier Akkumulatortypen. Diese und ergänzende Kenndaten sollen im Anschluss auch von der gefertigten Zink-Luft-Zelle ermittelt werden.

Tabelle 3: Übersicht Kenndaten Akkumulatortypen [5] [9]

Akkumulatortechnologie	Lithium-Ionen/Polymer	Nickel Metallhydrid	Blei-Säure
Zell-Spannung [V]	3,6	1,2	2,0
Spezifische Energie [Wh/kg]	90 – 110	50 – 80	20 - 35
Volumetrische Energiedichte [Wh/ltr.]	120 – 350	200 – 300	60 - 100
Entladeschlussspannung [V]	2,5	0,8	1,7
Ladeschlussspannung [V]	4,1 – 4,2	nicht definiert	2,4
Zyklusfestigkeit bei 100% Entladegrad [/]	500 - 1500	300 – 500	200 - 300
Innenwiderstand [$m\Omega$]	25 - 100	200 – 300	< 100 für 12 V Akkumulator
Energie Effizienz [%]	80 – 90	70 - 75	60 - 70
Verlauf der Entladespannung bei Belastung	nahezu waagrecht	gering fallend	stark fallend
Entladerate (x-fache der Nennkapazität)	3	10	10
Empfohlener Ladezustand bei Lagerung	80 % geladen	geladen	geladen
Selbstentladung pro Monat bei 20°C [%]	2 – 5	15 – 100	10
Mechanische Belastbarkeit	sehr gering	mittel	hoch
Preis	sehr teuer	teuer	günstig

Kapazität und Energiedichte

Die Kapazität eines Akkumulators bezieht sich auf die Entladekapazität, also jene Ladungsmenge die entnommen werden kann bis die Entladeschlussspannung erreicht ist. Sie wird üblicherweise in Amperestunden [Ah] angegeben.

Die theoretische spezifische Kapazität eines Akkumulators kann anhand der Elektrodenreaktionswertigkeit und der Molmasse der aktiven Massen bestimmt werden.

Gleichung 3.
$$C_s^{th} = z * F / M$$

C_s^{th} theoretische spezifische Kapazität [Ah/kg]

z Elektrodenreaktionswertigkeit [/]

F Faraday Konstante [As/mol]

M Molmasse [kg/mol]

In weiterer Folge kann daraus direkt die theoretische spezifische Energie bzw. Energiedichte errechnet werden, indem man die theoretische spezifische Kapazität mit der Nennspannung des Elements multipliziert.

Gleichung 4.
$$C_s^{th} * E^o = E_s^{th}$$

E^o Nominale Spannung [Volt]

E_s^{th} Theoretische spezifische Energie [Wh/kg]

Bei Akkumulatoren kann allerdings nur ein bestimmter Prozentsatz der aktiven Masse für Redoxreaktionen verwendet werden, da es bei jedem Lade-/Entladezyklus zu einer Formveränderung der Elektrode kommt. Diese Formveränderung kann bis zum Ablösen der Anodenmasse vom Stromableiter führen oder zur Minderung der Porosität der Elektrode und somit zu einer geringeren Zyklenzahl. In handelsüblichen Akkumulatoren werden gewöhnlich zwischen 35% und 50% des Aktivmaterials während eines Entlade-/ oder Ladevorgangs umgesetzt. Zusätzlich sind für den Betrieb eines Akkumulators auch passive Komponenten notwendig (siehe Abbildung 4), welche zum Gesamtgewicht der Zelle beitragen und so die erreichbare spezifische Energiedichte verringern. Kennt man das Gesamtgewicht des Akkumulators und die Masse des Aktivmaterials, das für Reaktionen verwendet wird, kann man daraus die gravimetrische Energiedichte [Wh/kg], auch spezifische Energie genannt, berechnen. Diese liegt bei Akkumulatoren zwischen 10% und 25% der theoretischen erreichbaren Werte [9].

Gleichung 5.
$$C_s^{th} * m_{AM} = C$$

Gleichung 6.
$$C * \eta_{AM} = C_N$$

Gleichung 7. $C_N/m_Z = C_S$

C Gesamtkapazität der Aktivmasse [Ah]

η_{AM} Nutzungsgrad der Aktivmasse [%]

m_{AM} Aktivmasse [g]

C_N Nennkapazität [Ah]

m_A Akkumulator Gesamtgewicht [g]

C_S Spezifische Kapazität [Ah/kg]

Gleichung 8. $C * U_{dE} = E$

Gleichung 9. $E/m_a = E_S$

U_{dE} Durchschnittliche Entladespannung [V]

E Energieinhalt [Wh]

E_S Spezifischer Energieinhalt [Wh/kg]

Für die Berechnung der volumetrischen Energiedichte, sind die Abmessungen des Akkumulators notwendig.

Gleichung 10. $E/v_a = E_V$

v_A Akkumulator Volumen [L]

E_V Volumetrischer Energieinhalt [Wh/ltr.]

Die praktische erzielbare spezifische und volumetrische Energie hängt aber auch von Faktoren wie Temperatur, Entladerate, Entladeschlussspannung, Alter und dem Design der Zelle ab.

Hohe Entladeraten verschlechtern grundsätzlich die Coulombeffizienz (Ladungseffizienz) und den energetischen Wirkungsgrad. Es verringert sich also die Entladekapazität. Grund dafür ist ein steigender Spannungsabfall infolge des Innenwiderstandes (siehe Lade/Entladekurven).

Gleichung 11. $C_{EL}/C_L = \eta_C$

η_C Coulombeffizienz [%]

C_{EL} Entladekapazität [Ah]

C_L Ladekapazität [Ah]

Bei Entladeraten spricht man vor allem von Angaben, wie 1 C oder 0,2 C:

1 C : Die gesamte Kapazität wird innerhalb einer Stunde umgesetzt

0,2 C : Die Kapazität wird innerhalb von 5 Stunden umgesetzt

Liegt die aktuelle Entladekapazität vor, ermöglicht dies die Berechnung einer häufig verwendeten Betriebskenngröße, dem Gesundheitszustand eines Akkumulators (engl. State of Health, SoH). Diese Kenngröße gibt Aufschluss über die aktuelle Energiebereitstellung im vollgeladenen Zustand, sie ist deshalb verwandt mit der Coulombeffizienz. Der SoH kann allerdings auch Werte über 100% erreichen, da neuwertige Akkumulatoren meist eine geringfügig höhere Kapazität besitzen, als die vom Hersteller angegebene Nennkapazität.

Gleichung 12. $C_{AEL}/C_N = SoH$

SoH Gesundheitszustand [%]

C_{AEL} Aktuelle Entladekapazität [Ah]

C_N Nennkapazität [Ah]

Wichtiger als die Coulombeffizienz ist aber für die meisten Anwendungen die Energieeffizienz (energetischer Wirkungsgrad) eines Akkumulators in Abhängigkeit der Lade- und Entladerate sowie der Temperatur. Diese gibt Aufschluss darüber, wieviel der aufgewendeten Energie während eines Lade- und Entladevorganges in Wärme umgewandelt wird und somit für die elektrischen Verbraucher verloren geht. Die Bestimmung des energetischen Wirkungsgrades ist durch Aufzeichnung des Strom- und Spannungsverlaufs während eines Lade- und Entladevorganges möglich.

Gleichung 13. $\eta_E = \frac{W_E}{W_L} = \frac{\int_0^{T_E} u_{E(t)} * i_{E(t)} dt}{\int_0^{T_L} u_{L(t)} * i_{L(t)} dt} = U_{dE}/U_{dL} * \eta_C$

η_E Energieeffizienz [%]

U_{dL} Durchschnittliche Ladespannung [V]

Die verfügbare Kapazität eines Akkumulators ist stark temperaturabhängig. Überspannungen erhöhen sich bei niedrigen Temperaturen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten abnehmen (*Gesetz von Arrhenius*). Die Leitfähigkeit, vor allem bei flüssigen Elektrolyten, sinkt bei niedrigen Temperaturen und führt so zur Abnahme der verfügbaren Kapazität. Es ist daher wichtig bei Kapazitäts- oder Energieangaben, auf die Angabe der Umgebungstemperatur zu achten. (Während des Entladevorganges wird sich üblicherweise auch die Innentemperatur der Zelle ändern, höhere Temperaturen wirken sich positiv auf die Entladekapazität aus.)

Betriebsparameter

Zu den Betriebsparametern zählen vor allem die Lade-/Entladerate, die Lade-/Entladeschlussspannung und der Entladegrad (engl. Deep of Discharge, DoD). Da praktisch jede Variation der Faktoren Einfluss auf wichtige Kenngrößen wie Coulombeffizienz, Ladedauer, Entladeleistung und Lebensdauer nimmt, muss das Optimum für jede spezifische Akkumulatorausführung meist empirisch ermittelt werden.

Spannungsverlauf bei Stromfluss

Bei Stromfluss ändert sich die Klemmenspannung eines Akkumulators aufgrund des Innenwiderstandes. Das theoretische Spannungsverhalten in Abhängigkeit der Stromstärke ist in Abbildung 5 dargestellt. Da jede reale Spannungsquelle einen spezifischen Innenwiderstand besitzt, ist die Spannung während eines Ladevorganges immer höher als die offene Klemmspannung und während eines Entladevorganges immer niedriger als diese. Die Differenz der sich einstellenden Klemmenspannung bei Stromfluss und dem theoretischen Ruhepotential nennt man Überspannung.

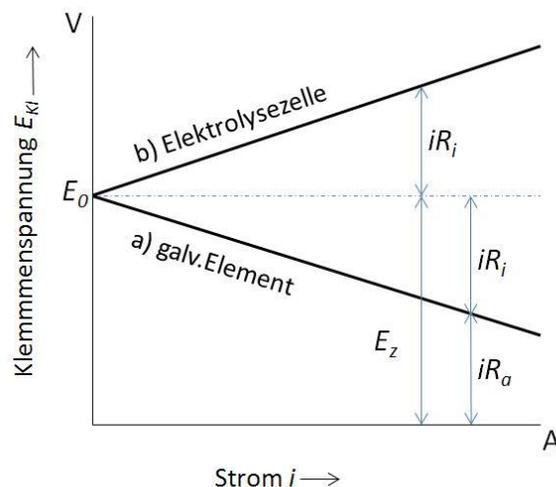


Abbildung 5: Theoretischer Kennlinienverlauf galvanischer Elemente und Elektrolysezellen [1]

Gleichung 14. $E_O = i * R_i + i * R_a$

Gleichung 15. $E_{Kl} = E_O - i * R_i$

E_O Klemmspannung ohne Belastung [V]

E_{Kl} Klemmspannung bei Stromfluss [V]

i Strom [A]

R_i Innenwiderstand [Ω]

R_a Lastwiderstand [Ω]

Das tatsächliche Spannungsverhalten bei unterschiedlichen Strombelastungen ist allerdings nicht nur durch einen rein ohmschen Innenwiderstand bestimmt, sondern auch durch sich nichtlinear verhaltende Widerstände. Die sich dadurch einstellenden Überspannungen können in einzelne Anteile gegliedert und individuellen Kennlinienbereichen zugeordnet werden. Ein typischer Kennlinienverlauf ist in Abbildung 6 dargestellt.

Gleichung 16. $\eta = E_o - E_{Kl}$

Gleichung 17. $\eta = \eta_a + \eta_o + \eta_d$

E_O Klemmspannung ohne Belastung [V]

E_{Kl} Klemmspannung bei Stromfluss [V]

η_a Aktivierungsüberspannung [V]

η_o Ohmsche Überspannung [V]

η_d Diffusionsüberspannung [V]

1) Aktivierungsüberspannung (Ladungsdurchtrittsüberspannung) - η_a

Sie wird hauptsächlich durch kinetische Vorgänge während des Ladungsübertritts innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht (der 3-Phasenzone der Sauerstoffelektrode) bestimmt, und verursacht bei niedrigen Stromdichten den Großteil der Überspannungsverluste. Den Zusammenhang zwischen den Stromdichten und den auftretenden Überspannungen beschreibt die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung. Wobei der erster Teil der Gleichung den anodischen, der zweite den kathodischen Teilstrom beschreibt [1].

$$\text{Gleichung 18.} \quad j = j_o \left\{ e^{\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T} \right]} - e^{\left[- \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T} \right]} \right\}$$

j_o Austauschstromdichte [A/cm²]

α Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$) [/]

2) Ohmsche Überspannung - η_o

Die ohmschen Überspannungen ergeben sich aus dem entnommenen Strom und dem ohmschen Gesamtwiderstand der Zelle. Dieser Widerstand setzt sich aus den elektrischen Einzelwiderständen von Elektrode, Kontakten, Stromableiter und Elektrolyt zusammen, wobei der Letztgenannte den größten Beitrag leistet.

$$\text{Gleichung 19.} \quad \eta_o = i \cdot R_o$$

$$\text{Gleichung 20.} \quad R_o = R_{EL} + R_E + R_K + R_{AB}$$

R_o Ohmscher Gesamtwiderstand [Ω]

R_{EL} Ohmscher Elektrodenwiderstand [Ω]

R_E Elektrolytwiderstand [Ω]

R_K Kontaktwiderstand [Ω]

R_{AB} Stromableitwiderstand [Ω]

3) Diffusionsüberspannung und Konzentrationsüberspannung - η_d

Bei großen Stromstärken wird deutlich, dass der ohmsche Spannungsverlust den Verlauf der Kennlinie nicht mehr angemessen beschreibt, in diesem Bereich werden Diffusionsüberspannungen dominant. Durch zu langsame Diffusion verarmt die Schicht vor der Elektrodenoberfläche an Reaktanden und Produkte häufen sich an. Dies führt zunächst zu erhöhten kinetischen Verlusten bei der Hinreaktion (vgl. konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung). Der entsprechende Überspannungsanteil wird als Konzentrationsüberspannung bezeichnet. Wird der Strom weiter erhöht, geht die Konzentration der Edukte in der Schicht, aus der der Durchtritt erfolgt, gegen null. Jedes Edukteilchen wird an der Elektrode sofort umgesetzt. Die sich einstellende Überspannung wird Diffusionsüberspannung genannt, Diffusionsüberspannungen können mittels des *ersten Fick'schen Gesetz* beschrieben werden.

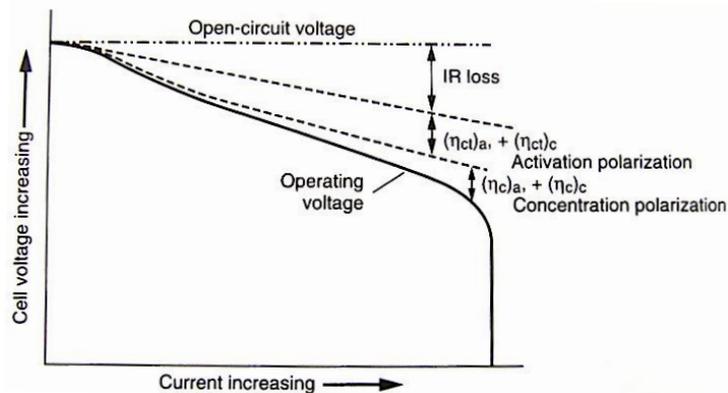


Abbildung 6: Aufgliederung der Überspannungen [9]

Der Spannungsverlauf während des Ladebetriebes ist ebenfalls an Überspannungsverluste gebunden, die sich aufgrund von Diffusionshemmungen, Reaktionshemmungen und ohmschen Verlusten ergeben. Die Ladespannung wird so in Abhängigkeit der Stromstärke erhöht. Es muss deshalb ein Ladeverfahren gewählt werden, welches Überspannungen nicht unnötig in die Höhe treibt, denn Überspannungen führen unweigerlich zu Wirkungsgradverlusten.

Ladeverfahren

Da jeder Akkumulatortyp eine eigene charakteristische Ladekurve besitzt, stellt das optimale Ladeverfahren den Schlüssel für lange Lebensdauer und hohen Wirkungsgrad des Akkumulators dar. Wichtig ist vor allem die maximale Laderate. Es gibt verschiedene Verfahren einen Akkumulator zu laden, die meisten basieren auf der Konstantspannung- oder der Konstantstrommethode.

Konstantspannungsladeverfahren

Bei diesem Verfahren wird die Ladespannung über eine gewisse Zeit konstant gehalten, der Ladestrom nimmt während dieser Zeit idealerweise bis auf null ab, wenn der Akkumulator voll geladen ist. Praktisch wird der Ladestrom jedoch nie null, da minimale Selbstentladung dafür sorgt, dass immer ein gewisser Reststrom fließt. Abgebrochen wird der Ladevorgang sobald der Ladestrom unter einen bestimmten Wert sinkt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Ladespannung nie über einen definierten Wert steigt. Als Nachteil ist anzuführen, dass der Strom beim Start des Ladevorganges hohe Werte annehmen kann und so Beschädigungen am Akkumulator möglich sind (siehe Abbildung 7).

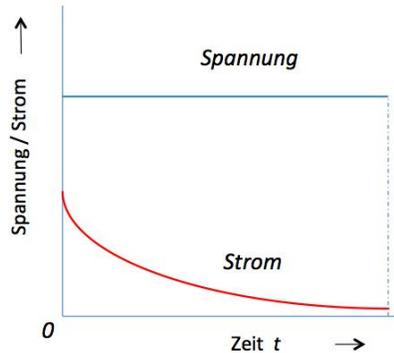


Abbildung 7: Strom- und Spannungsverlauf beim Konstantspannungsladeverfahren

Konstantstromladeverfahren

Diese Lademethode ist eine der einfachsten, denn wie der Name schon sagt, wird hierbei ein konstanter Strom vorgegeben und solange geladen, bis die Ladekapazität oder eine gewisse Ladeendspannung erreicht ist. Dies ermöglicht es, die Laderate direkt vorzugeben (siehe Abbildung 8).

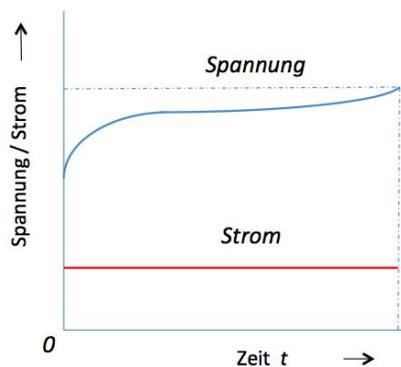


Abbildung 8: Strom- und Spannungsverlauf beim Konstantstromladeverfahren

Pulsladeverfahren

Beim Pulsladeverfahren wird mit konstanten Strompulsen gearbeitet. Der Vorteil gegenüber dem Konstantstromverfahren ist, dass in den stromlosen Pausen die aktuelle Ladespannung gemessen werden kann, ohne dass Überspannungen zur Fehlinterpretation führen (siehe Abbildung 9).

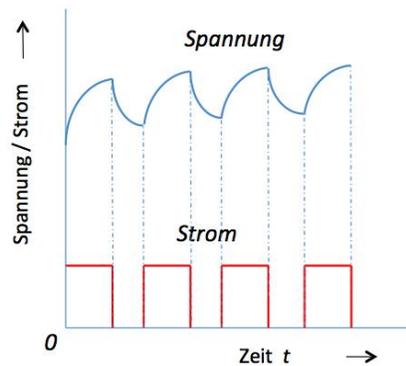


Abbildung 9: Strom- und Spannungsverlauf beim Pulsladeverfahren

IU-Ladeverfahren (CCCV-Methode)

Hierbei wird der Akkumulator zuerst mit einem konstanten Strom geladen, bis die Zellspannung den Maximalwert erreicht, danach wird bei konstanter Spannung weitergeladen, bis der Ladestrom unter eine gewisse Grenze sinkt. Gegenüber dem Konstantspannungsverfahren wird am Anfang des Ladeprozesses verhindert, dass der Ladestrom über einen zulässigen Wert steigt.

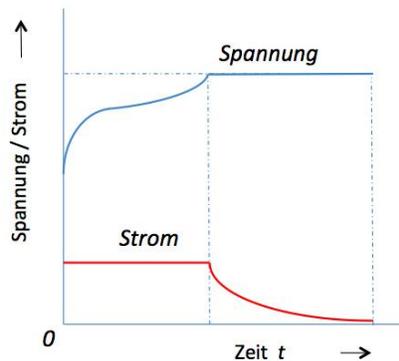


Abbildung 10: Strom- und Spannungsverlauf beim IU-Ladeverfahren

Im Anschluss an eines dieser vier beschriebenen Verfahren kann eine sogenannte Erhaltungsladung durchgeführt werden, diese dient dazu, der Selbstentladung entgegen zu wirken und den Ladezustand des Akkumulators auf konstantem Niveau zu halten. Erhaltungsladung kann mit niedrigem Konstantladestrom, oder mit kurzen Strom- oder Spannungspulsen erfolgen. Da die Gefahr der Dendritenbildung durch kurze Strom- oder Spannungspulse minimiert wird, wird heute meist dieses Verfahren verwendet.

Wartung und Sicherheit

Der Wartungsaufwand ergibt sich bei offenen Systemen mit flüssigem Elektrolyt infolge der Verdunstung des Lösungsmittels (meist Wasser). Ähnlich dem Blei-Säure-Akkumulator muss deshalb nach gewisser Zeit Wasser zugegeben werden. Je nach Größe der Elektrodenfläche, die mit der Umgebungsluft in Kontakt steht, kann der Wartungsaufwand bei Zink-Luft-Zellen sehr hoch sein.

Aus Sicherheitsgründen muss der Austritt von Kaliumhydroxid unbedingt verhindert werden.

Messtechnische Bestimmung des Innenwiderstandes

Der Innenwiderstand eines Akkumulators gibt über die Leistungsfähigkeit Auskunft. Häufig kann über den Betrag des Innenwiderstandes auf den Alterungsfortschritt des Akkumulators geschlossen werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten und Verfahren den Innenwiderstand messtechnisch zu ermitteln. Die älteste und gängigste Variante ist es, mithilfe von definierten Stromimpulsen die Änderung der Spannung zu detektieren. Aus dieser Änderung kann der differentielle Widerstand errechnet werden.

Gleichung 21.
$$r = \frac{\Delta u}{\Delta i} = \frac{(V_1 - V_2)}{(I_1 - I_2)}$$

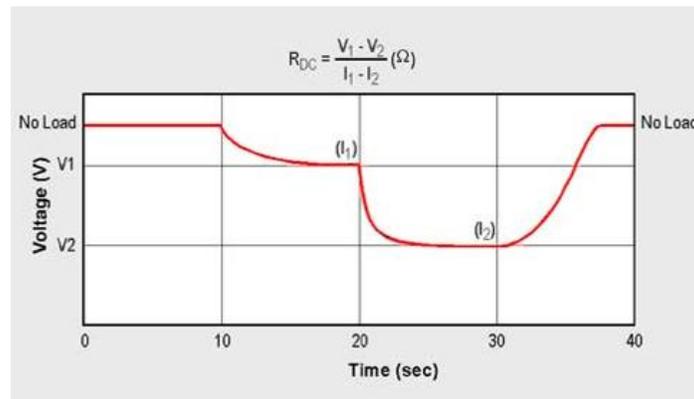


Abbildung 11: Pulsbelastungsmethode [10]

Mit der Pulsbelastungsmethode ist es allerdings nur möglich, den rein ohmschen Widerstand (Gleichung 18) zu bestimmen. Da sich der Innenwiderstand eines galvanischen Elements aber aus Resistanz und Reaktanz zusammensetzt (Abbildung 12 zeigt das einfach gestaltete Randles-Modell) muss für exakte Bestimmung des Innenwiderstandes die Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt werden. Dies ist unter anderem mit der sogenannten elektrochemischen Impedanzspektroskopie möglich (Siehe dazu Kapitel Elektrochemische Impedanzspektroskopie).

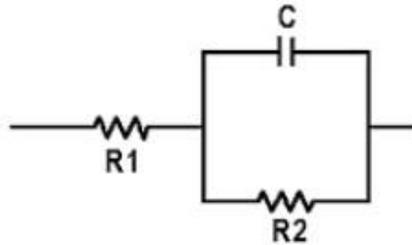


Abbildung 12: Ersatzschaltung nach Randles [11]

Lebensdaueruntersuchung

Bei Sekundärelementen nimmt die Leistungsfähigkeit mit steigender Lebensdauer ab. Gründe dafür sind Degradationsprozesse an den Elektroden und am Elektrolyt, welche zu höherem Innenwiderstand führen. Die Lebensdauer eines Akkumulators ist nicht klar definiert, sie kann anhand von verschiedenen Parametern ermittelt werden.

In den meisten Fällen wird das Sinken der Coulombeffizienz auf 80% als Indiz für das Ende der Lebensdauer gewertet. Aber auch andere Parameter, wie die Selbstentladerate, die Ladespannung oder der Innenwiderstand werden manchmal zur Bestimmung herangezogen.

Die Lebensdauer selbst wird üblicherweise anhand der Anzahl möglicher Lade-/Entladezyklen definiert, welche stark von der Entladetiefe (DoD) abhängig ist. Je niedriger die Entladetiefe und somit der Ladungsdurchsatz pro Zyklus, desto mehr Zyklen sind mit dem jeweiligen Akkumulator möglich. In Abbildung 13 ist exemplarisch die Zyklenfestigkeit eines Blei-Gel-Akkumulators (Sonnenschein A600 Solar) in Abhängigkeit der Entladetiefe dargestellt.

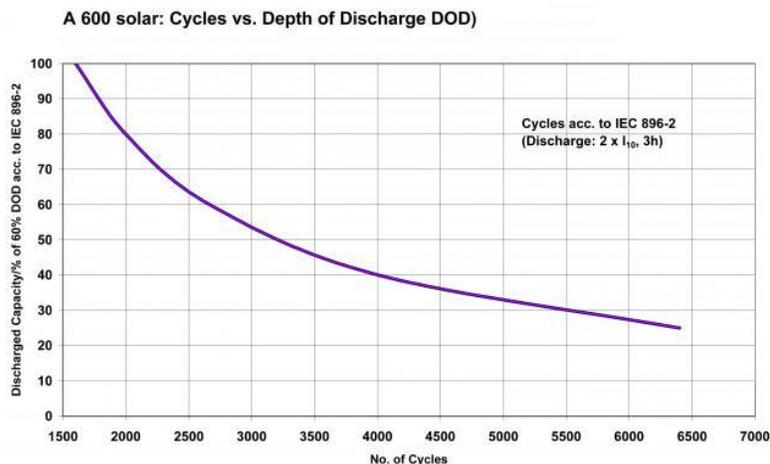


Abbildung 13: Zyklenfestigkeit in Abhängigkeit des Entladegrades [12]

Maximale Leistungsbereitstellung

Die Leistung eines Akkumulators ergibt sich aus dem entnommenen Strom und der Zellspannung. Sie ist abhängig von seinem Innenwiderstand und dem aktuellen Ladezustand. Speziell in der Autoindustrie begann man diese Werte zu ermitteln, da in diesem Bereich häufige Kurzzeitbelastungen auftreten (z.B. Startvorgang von Verbrennungsmotoren, Elektroautos bei Beschleunigungsvorgängen). Die maximale kurzzeitige Leistungsbereitstellung wird durch kurze, meist 10 Sekunden lange Belastungen bei verschiedenen Ladezuständen ermittelt.

Selbstentladung

Selbstentladung senkt die elektrische Leistungsfähigkeit einer elektrochemischen Energiequelle, ohne dass der Zelle über den äußeren Leiterkreis Strom entnommen wird. Hervorgerufen wird Selbstentladung durch die hohe freie Enthalpie des Aktivmaterials. Es ist daher nicht verwunderlich, dass diese Materialien danach trachten, mit anderen Zellkomponenten zu reagieren, um so die freie Enthalpie des Systems zu senken. Der Elektrolyt, die Stromableitgitter, der Separator oder Verschmutzungen können solche Reaktionspartner sein oder Selbstentladungsreaktionen katalysieren. Bei Akkumulatoren mit flüssigem Elektrolyten ist es vor allem die Wasserstoffentwicklung (Metallkorrosion) an der Anode, die die Selbstentladung hervorruft. Zu beachten ist, dass Selbstentladung stark temperaturabhängig ist, bei niedrigen Temperaturen wird diese massiv verlangsamt. Es ist also immer notwendig, die Selbstentladerate bei einer bestimmten Temperatur zu definieren.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die EIS ist ein mächtiges Werkzeug, mit dessen Hilfe man wichtige Informationen über die komplexen Reaktionsabläufe in elektrochemischen Systemen gewinnen kann. Impedanzspektroskopie ermöglicht es, adäquate Ersatzschaltbilder von galvanischen Elementen zu erstellen, welche zur Abschätzung des Verhaltens während des Betriebs dienen (siehe Abbildung 14). Zusätzlich sind einige Kenngrößen, wie der ohmsche Widerstand des Elements, direkt vom Impedanzspektrum abzulesen [13].

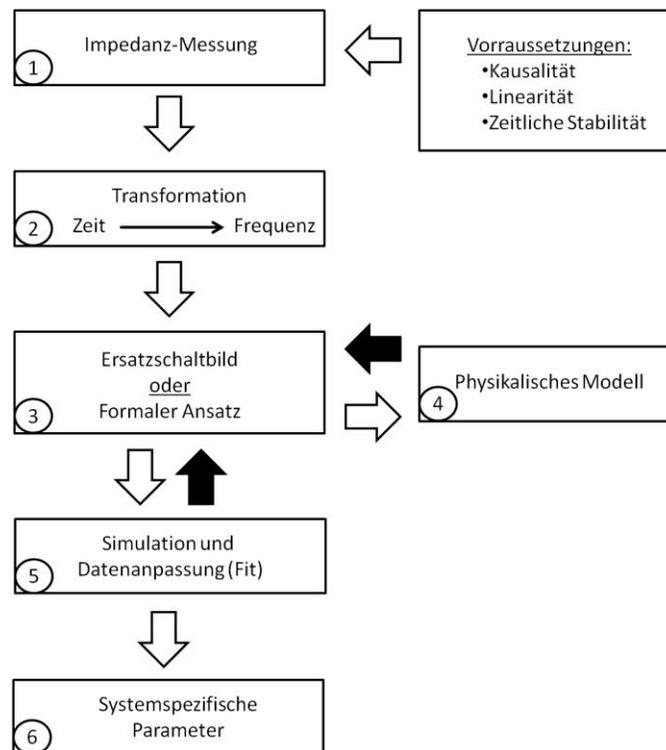


Abbildung 14: Ablaufplan zur Erstellung von Ersatzschaltbildern [14]

Bei diesem Verfahren wird das zu messende System mit einem Wechsignal unterschiedlicher Frequenz (1mHz – 1MHz) beaufschlagt und das jeweilige Antwortsignal gemessen. Es kann entweder ein Stromsignal vorgegeben und der Verlauf des Spannungssignals gemessen werden, oder umgekehrt. So ist es möglich, die differentielle Impedanz zu bestimmen. Diese hat eine höhere Aussagekraft als der rein ohmsche Widerstand, der bei der Innenwiderstandsbestimmung durch die Pulsmethode ermittelt wird (siehe Kapitel Messtechnische Bestimmung des Innenwiderstandes). Die Übertragungsfunktion eines Batteriesystems verhält sich nichtlinear (siehe Abbildung 15), deshalb muss die Amplitude des gewählten Eingangssignals klein sein (zwischen 1 mV und 10 mV), um zu vermeiden, dass das System nichtlinear beeinflusst wird. Bei Batterien oder Brennstoffzellen wird üblicherweise die *galvanostatische Messmethode* angewendet, dabei ist es möglich durch Gleichstromvorgabe einen

gewissen Betriebspunkt zu wählen und den Wechselstromanteil aufzuaddieren. Aus dem erhaltenen Wechselspannungssignal wird die Übertragungsfunktion innerhalb des quasilinearen Bereichs bestimmt. Die Übertragungsfunktion wird Impedanz genannt und kann wie folgt dargestellt werden.

Gleichung 22.
$$\underline{Z} = \frac{\hat{u} e^{j(\omega t + \varphi_u)}}{\hat{i} e^{j(\omega t + \varphi_i)}} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} = |Z| e^{j\varphi}$$

Durch Variation der Frequenz des Wechselstromes können so Impedanzspektren aufgezeichnet werden. Die Auswertung der EIS Daten ist zwar komplex, da praktisch jeder Batterietyp spezielle Eigenschaften aufweist und so kein standardisiertes Auswertetool verwendet werden kann, jedoch ist der Informationsgewinn höher als bei anderen Charakterisierungsmethoden.

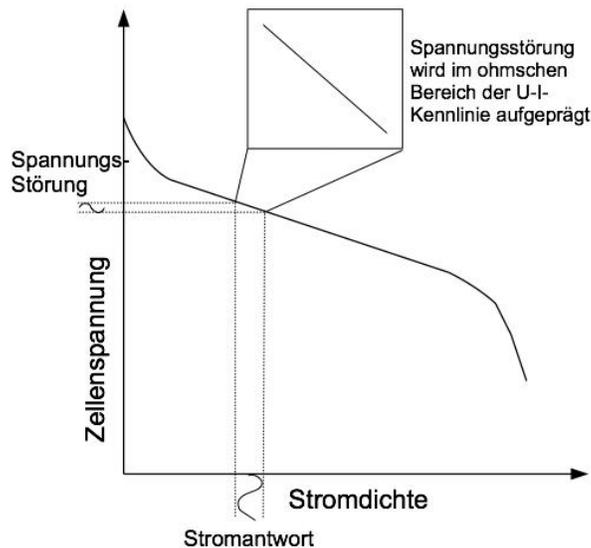


Abbildung 15: Spannungsverlauf bei Strombelastung

Man erhält für jeden der gemessenen Frequenzpunkte Werte für Phase und Betrag der Impedanz. Die erhaltenen Werte der Impedanz können dann in Real- und Imaginärteil gesplittet werden. Im Nyquistdiagramm werden diese als Ortskurve aufgetragen (siehe Abbildung 16 A). Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz muss bei dieser Darstellungsmethode jedoch zusätzlich aufgetragen werden. Eine andere Möglichkeit bietet das Bodediagramm (siehe Abbildung 16 B), bei welchem der Betrag der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen wird, hier geht der Phasenverlauf des Signals verloren. Aus diesem Grund wird der Phasenverlauf meist in einem eigenen, nebenliegenden, Diagramm aufgetragen.

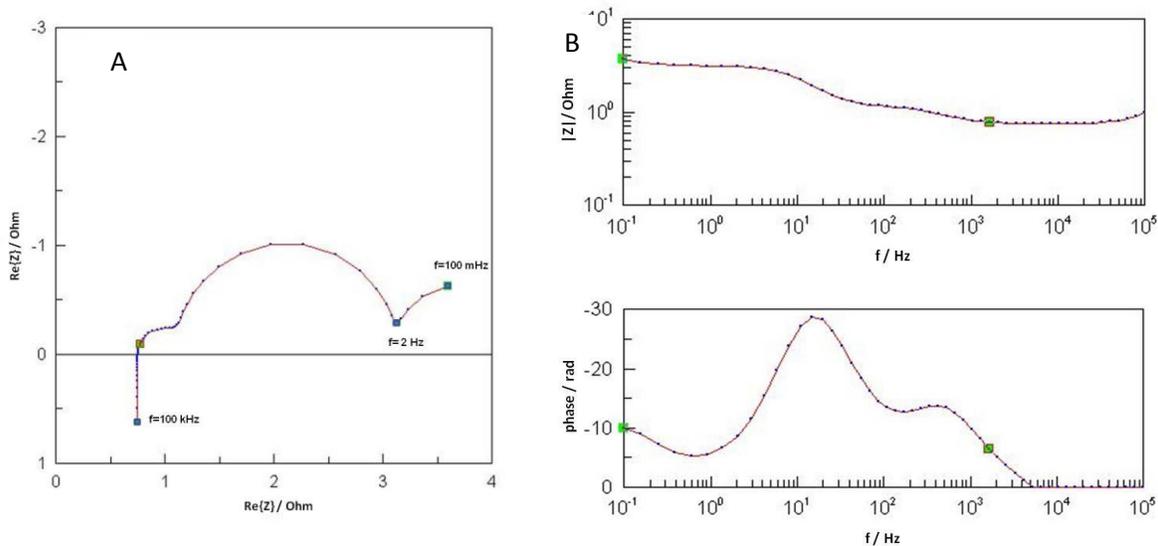


Abbildung 16: Nyquistdiagramm (A), Bodediagramm (B)

Leistungsverluste können durch das Impedanzspektrum einzelnen Prozessen oder Komponenten zugeordnet werden. Es gilt nun entweder, einen formalen Ansatz zu finden und über ein physikalisches System die Parameter anzupassen, oder die Anpassung über ein Ersatzschaltbild zu vollziehen. In unserem Fall kommt nur die Anpassung über das Ersatzschaltbild in Frage, da formale Ansätze solch komplexer Reaktionen aufwändig sind und dazu bereits genaue Reaktionsschemata bekannt sein müssen.

Bei der Modellerstellung gilt es, den Verlauf der Kurve einzelnen, den Verlusten angepassten, Elementen zuzuordnen (siehe Tabelle 4). Begonnen wird meist mit dem klassischen Randles-Modell (siehe Abbildung 17), es gibt jedoch auch viele andere Modelle [13]. Beim Randles-Modell besteht der gesamte Batteriewiderstand aus einem rein ohmschen, einem induktiven und einem kapazitiven Widerstand, wobei der induktive meist vernachlässigt wird, da dieser nur im hochfrequenten Bereich zum Tragen kommt. Ausgehend von diesem Ersatzschaltbild werden dann einzelne Elemente hinzugefügt, wobei bei der elektrochemischen Interpretation von Impedanzverläufen vorsichtig vorgegangen werden muss. Die erstellten Ersatzschaltbilder können mit speziellen Programmen angepasst (gefittet) und anschließend simuliert werden. Diese angepassten Ersatzschaltbilder erlauben es dann z.B. dynamische Simulationen von Akkumulatorsystemen durchzuführen (Automobilindustrie).

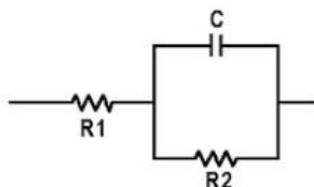


Abbildung 17: Randles-Modell [11]

Tabelle 4: Elektrochemische Ersatzschaltungselemente [14]

Element	Z	Symbol	Beschreibung
Widerstand	R		Hinderung des Elektronendurchtritts
Spule	$j\omega L$		Meist zu Vernachlässigen (nur bei hohen Frequenzen wirksam)
Kondensator	$\frac{1}{j\omega C}$		Zur Simulation von Doppelschichten an Elektroden
Konstantphasenelement (CPE)	$\frac{1}{T(j\omega)^P}$		Verteilung von Kapazitäten
Warburg 1	$R \frac{\tanh[(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P}$		Transport durch Pore mit Durchtrittsreaktion am Porenende
Warburg 2	$R \frac{\coth[(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P}$		Transport durch Pore Kein Durchtritt am Porenende
Gerischer	$\frac{1}{Y_0\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 + K_a}{\omega^2 + K_a^2}} - j \sqrt{\frac{\omega^2 + K_a^2 - K_a}{\omega^2 + K_a^2}} \right)$		vorgelagerte chemische Reaktion oder poröse Elektrode

Experimenteller Teil

Entwicklung der Testzelle

Es wurde ein Prototyp des wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulators konstruiert und gefertigt. Da es in der Vergangenheit schon einige Versuche gab, Zink-Luft-Akkumulatoren zu entwickeln, konnte auf dieses Vorwissen zurückgegriffen werden [5]. Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Verbesserung sind:

- Verhinderung des Auslaufens von Elektrolyt am Gehäuse, den Sauerstoffelektroden und Stromableitern.
- Einschränkung der Formveränderung der Zinkelektroden.
- Unterbinden der Karbonatisierung des Elektrolyten.

Zusätzlich konnten die Ergebnisse zweier Diplomarbeiten für diese Arbeit genutzt werden:

- Entwicklung von Zink-Elektroden für aufladbare Zink-Luft-Batterien [15]
- Elektrochemische Charakterisierung bifunktionaler Gasdiffusionselektroden für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen [16]

Um das Akkumulatordesign festlegen zu können, muss zuerst die Arbeitsweise der Sauerstoffelektrode bestimmt werden. Die zur Verfügung stehenden Optionen wurden im Kapitel Zink-Luft-Sekundärelemente - Sauerstoffelektrode näher ausgeführt. Da Variante 3 – Verwendung bifunktionaler Luftporen-Elektroden die höchsten Potentiale zugesprochen werden, wurde diese gewählt [5]. Um eine möglichst große Oberfläche für die Sauerstoffreaktionen zur Verfügung zu haben, wurde das Zelldesign so ausgelegt, dass zwei Sauerstoffelektroden mit einer dazwischen liegenden Zinkelektroden einen Zellverbund bilden (siehe Abbildung 18).

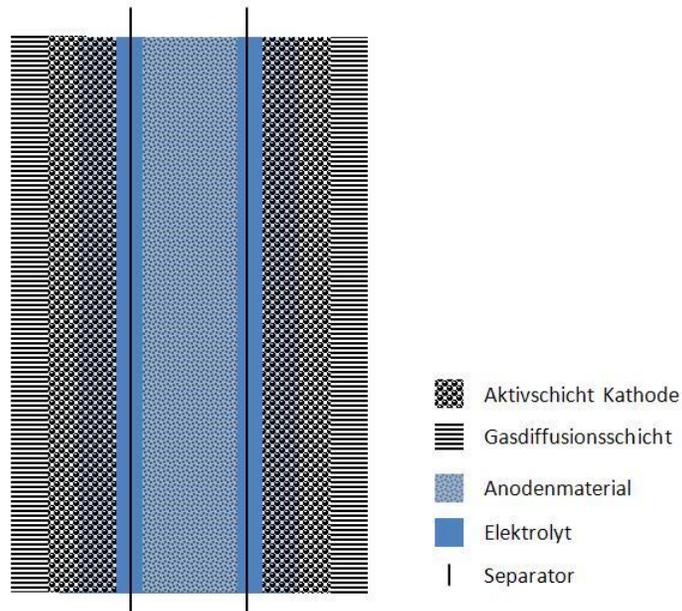


Abbildung 18: Elektrodenanordnung Sekundärelement

Herstellung der Zinkelektroden

Zinkelektroden wurden vom Institut für Chemische Technologie von Materialien zur Verfügung gestellt. Diese wurden in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Die Elektrodengröße war durch die zur Verfügung stehenden Werkzeuge vorgegeben. Die Zinkelektrode setzt sich wie folgt zusammen:

Tabelle 5: Zusammensetzung Zinkelektrode

Zusammensetzung	ZnO [Gew%]	PbO [Gew%]	PTFE [Gew%]	Zusatz [Gew%]	Beschreibung
1	73,8	1,8	24,3	---	"Standard" ohne Zusätze

Da Zinkoxid einfacher zu verarbeiten und günstiger in der Anschaffung ist, wurde als Aktivmaterial Zinkoxid anstatt Zink verwendet, das heißt der Akkumulator befindet sich nach der Herstellung in komplett entladene Zustand. Selbstentladung ist direkt nach der Herstellung also ausgeschlossen. Bleioxid wird dabei als Inhibitor zur Erhöhung der Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion und Teflon als Bindemittel eingesetzt.

Eine wässrige Suspension, bestehend aus Zinkoxid, Bleioxid und einer Teflonsuspension wurde sorgfältig vermischt, vorgetrocknet und zu einem Pressling verpresst (Durchmesser = 30 mm, Pressdruck = 3 t). Pro Zinkelektrode sind zwei dieser Presslinge notwendig. Der erste Teil wurde von der einen Seite auf den Cu-Stromableiter gepresst (Pressdruck = 2 t), der zweite Pressling von der anderen Seite (Pressdruck = 2 t). Abbildung 19 zeigt eine, nach diesem Verfahren hergestellte, Zinkelektrode [15].

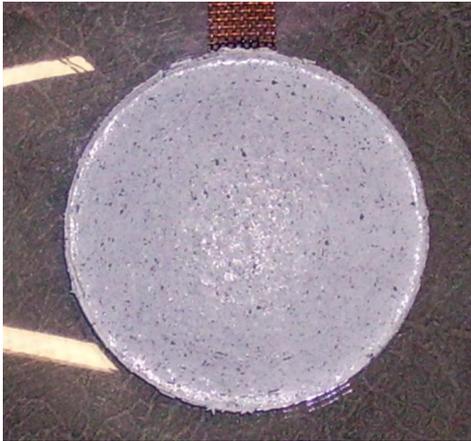


Abbildung 19: Zinkelektrode



Abbildung 20: Zinkelektrode mit Separatorfolie

Als Separatormaterial wurde ein mikroporöser Separator aus Polypropylen der Firma Celgard (Celgard 3401) verwendet, da dieser alle gestellten Anforderungen erfüllt:

- Chemische Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyten
- Elektrochemische Beständigkeit gegenüber den Elektrodenpotentialen
- Gute Benetzbarkeit
- Homogene Porenstruktur
- Hohe mechanische Festigkeit

Die Separatorfolie wurde zweilagig um die Zinkelektrode gewickelt und die Ränder wurden sorgfältig verschweißt. Das Einschweißen erfolgte mit einem Metallring, dessen Durchmesser auf den Elektrodendurchmesser von 30 mm abgestimmt war und der mittels einer Heizplatte auf ca. 240 °C erhitzt wurde. Abbildung 20 zeigt eine fertig verschweißte Elektrode. Das gesamte Verfahren ist in Abbildung 21 dargestellt. Für weitere Details zur Herstellung und Leistungsfähigkeit der Zinkelektrode wird auf weiterführende Literatur verwiesen [15].

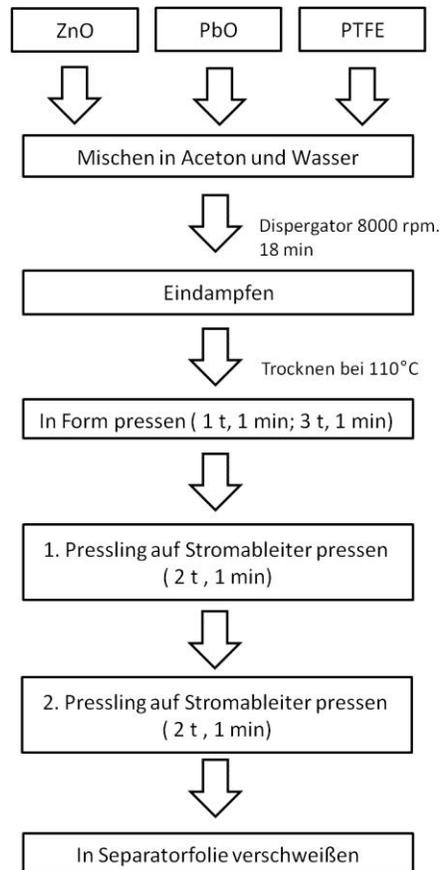


Abbildung 21: Schema des Herstellungsverfahrens von Zinkelektroden [15]

Herstellung der Sauerstoffelektrode

Für die Zink-Luft-Zelle ist eine bifunktionelle Sauerstoffelektrode notwendig, hierfür wurden die vielversprechendsten Materialien für eine stabile und leistungsfähige Elektrode ausgewählt. Außerdem wurde auf die Umweltverträglichkeit der Bestandteile sowie auf geringe Herstellungskosten geachtet.

- $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ -Perowskit (hergestellt mittels der Citrat-Methode,[17])
- PTFE (aus 63,3 Gew% Suspension)
- Kohlenstoffnanofasern des Typs HTF150 FF LHT der Fa. Electrovac
- Nickel-Stromableitgitter (NI. 99,2) Maschenweite = 1,06 mm, Drahtstärke = 0,18 mm der Fa. Haver & Böcker
- Toray Paper (TP-090T, Dicke 0,28 mm, Teflongehalt von 20 (+/- 5) Gew%)

Für die Herstellung der Sauerstoffelektroden kommen verschiedene Verfahren in Frage [18]:

- Walzverfahren
- Sedimentierverfahren
- Sprühverfahren

Da die Elektroden eine gewisse mechanische Festigkeit aufweisen sollten, muss eine entsprechende Elektrodengesamtstärke erreicht werden. Da das Walzverfahren das einzige Verfahren ist, das kontinuierlich betrieben werden kann und bei dem die Schichtdicke pro Herstellungsdurchlauf nicht begrenzt ist, wurde zur Elektrodenherstellung das Walzverfahren verwendet [18].

Die Sauerstoffelektrode setzte sich aus mehreren Schichten zusammen (siehe Abbildung 22). Als Gasdiffusionsschicht und Trägermaterial für die Aktivschicht (Zusammensetzung laut Tabelle 6) diente Kohlenstoffpapier der Firma Toray. Um hohe Ströme zu ermöglichen, wurde ein Stromableiter vorgesehen. Mehrere Versuche, das Stromableitgitter direkt an der Gasdiffusionsschicht anzubringen, scheiterten, auch das elektrolytseitige Anbringen an der Aktivschicht ermöglichte keinen dauerhaften Kontakt. Deshalb wurde der Nickel-Stromableiter zwischen zwei Lagen Aktivschicht verpresst.

Tabelle 6: Zusammensetzung Aktivschicht

Zusammensetzung	CNF [Gew%]	Kat [Gew%]	PTFE [Gew%]	Zusatz [Gew%]	Beschreibung
1	50	30	20	---	"Standard" ohne Zusätze

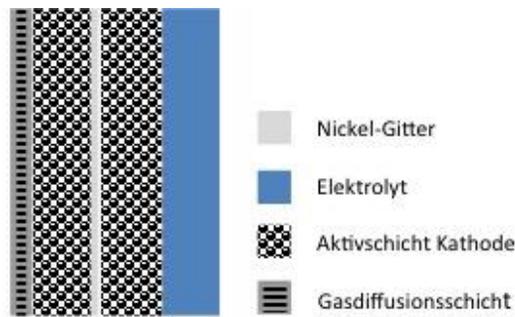


Abbildung 22: Aufbau der Sauerstoffelektrode

Bevor mit dem Fertigungsprozess begonnen werden konnte, wurden die Kohlenstoffnanofasern einer Vorbehandlung unterzogen. Ziel dieser Vorbehandlung war es, die herstellungsbedingten Metallrückstände der Fasern zu entfernen, sowie die Schaffung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Fasern [19].

Herstellung der Sauerstoffelektrode (Kurzbeschreibung)

Aktivschicht

Es werden vorbehandelte Kohlenstoff-Nanofasern und Perowskit mithilfe eines Spatels in ein 100 ml Becherglas eingewogen. Nun wird die Teflonsuspension mithilfe einer Kolbenhubpipette in ein 25-ml-Becherglas eingewogen. Diese Suspension wird den Fasern hinzugefügt und das Becherglas mit 2-Propanol nachgewaschen. Schließlich wird weiteres 2-Propanol unter Rühren zugegeben bis die Masse eine teigige, homogene Konsistenz aufweist.

Walzverfahren

Die vorab zugeschnittene Gasdiffusionsschicht (Toray Paper) wird auf die Walzunterlage gelegt und die Kohlenstoffmasse mittig darauf platziert. Links und rechts von der Gasdiffusionsschicht werden Abstandhalter befestigt. Zuerst wird die Aktivschicht mit einem Spatel aufgetragen, dann zweimal bei einem Abstand von 2 mm gewalzt (vor und zurück), das Arrangement um 90° gedreht und erneut zweimal gewalzt. Danach wird das Stromableitgitter aus Nickel auf die Gasdiffusionsschicht gelegt und die zweite Aktivschicht auf dem Gitter gleichmäßig verstrichen. Auf einen weiteren Walzvorgang wird aus praktischen Gründen verzichtet.

Pressen

Diese Schichten werden für 10 Minuten bei 290 °C in die Press- und Sintermaschine gelegt, wobei die Platten nicht ganz geschlossen werden (druckloses Erhärten). Danach wird die Presse geschlossen und die Elektroden mit 1 KN/cm² Elektrodenfläche gepresst. Nun wird die Gasdiffusionsschicht für weitere 20 Minuten gesintert. Im Anschluss werden die Sauerstoffelektroden auf Maß zugeschnitten.

Im Labor konnten immer 2 Elektroden parallel hergestellt werden, mit diesem Verfahren könnte auch Fließbandfertigung realisiert werden.

Elektrolyt

Als Elektrolyt kam 6 molare KOH zum Einsatz, da bei dieser Konzentration das Leitfähigkeitsmaximum liegt. Etwaige Zusätze ergaben keine erkennbaren Vorteile [15].

Entwicklung des Gehäuses

Um mit dem ersten Batteriegehäuse wiederholt unterschiedliche Elektrodenzusammensetzungen vermessen zu können, wurde eine Variante mit Schraubverbindungen gewählt (siehe Abbildung 23). Bei der Auswahl der Materialien wurde speziell auf Langzeitbeständigkeit gegenüber dem stark alkalischen Elektrolyten, auf einfache Verarbeitbarkeit und auf günstige Anschaffungskosten geachtet. Dies schränkte die Auswahlmöglichkeiten dementsprechend ein. Das Gehäuse besteht aus einem transparenten Material, um Einblick in den Füllstandsbehälter zu ermöglichen. Dieses Elektrolytreservoir ist notwendig, da es sich um ein offenes System handelt und dadurch Wasser verdunsten kann. Dieses Gehäuse wurde mit dem Programm Pro-Engineer konstruiert und im Anschluss in der Werkstätte des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik gefertigt.



Abbildung 23: Zelle 1

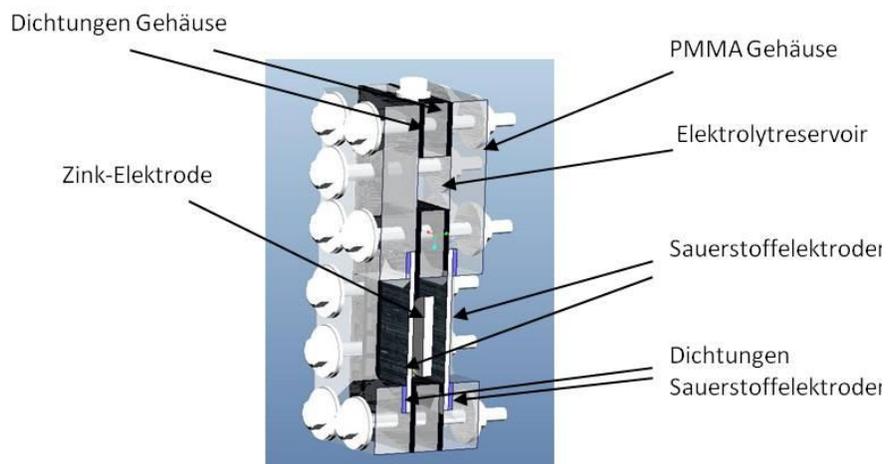


Abbildung 24: Querschnitt Zelle 1

Wie in Abbildung 24 ersichtlich, bestand die erste Version (Zelle 1) des Zink-Luft Akkumulators aus insgesamt drei PMMA (Polymethylmethacrylat) Gehäuseteilen. PMMA bietet die geforderte chemische Stabilität, ist preiswert und einfach zu bearbeiten. Die Dichtungen bestehen aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer) Elastomer, diese wurden in Plattenform erworben und auf Maß zugeschnitten.

Zur Kontaktierung diente eine Messingschraube, die an der Zelleninnenseite leitend mit dem Kupferstromableiter der Zinkelektrode verbunden wurde. Die Sauerstoffelektroden bestehen, wie zuvor beschrieben, aus einer Gasdiffusionsschicht und zwei Aktivschichten (Zusammensetzung siehe Tabelle 6) mit einem dazwischen liegenden Stromableitgitter aus Nickel. Da die Anodengröße

vorgegeben war, wurde die Kathodengröße dementsprechend angepasst. Bei Zelle 1 beträgt die aktive Elektrodenfläche 3,7 cm x 3,7 cm. Die Sauerstoffelektroden sollten eine konstante Dicke von 2 mm aufweisen, um eine Klemmung zwischen den Dichtungen zu ermöglichen. Die Gehäuseschrauben bestehen aus chemisch beständigem hochfesten Stahl und wurden mit 5 Nm Drehmoment festgezogen. Im Anschluss wurde die Zelle mit Elektrolyt befüllt und 12 Stunden lang stehen gelassen. In diesen 12 Stunden kann Elektrolyt in die Elektrodenporen dringen. Wird diese Wartezeit nicht eingehalten, laufen die Reaktionen vorwiegend im Randbereich der Elektroden ab, dies kann zu hohen lokalen Stromdichten führen und so die Zyklenstabilität mindern.

Bestimmung der Betriebsparameter

An dieser Zelle konnte nun mit dem ersten Ladevorgang begonnen werden. Zuvor musste die Kapazität der zur Verfügung stehenden Aktivmasse berechnet werden. Bei Zink-Luft-Akkumulatoren wird die Kapazität nur von der Zinkmasse bestimmt, da Luftsauerstoff praktisch grenzenlos aus der Umgebung bezogen werden kann. Pro Elektrode wurde 3,64 g Zinkoxid verarbeitet, mittels Gleichung 3 ergibt sich eine Kapazität von 2,397 Ah.

$$C_s^{th} = \frac{z \cdot F}{M} = \frac{2 \cdot 96485 \text{ [As/mol]}}{81,39 \text{ [g/mol]}} = 2371 \text{ [As/g]} = 658 \text{ [Ah/kg]}$$

$$C_s^{th} \cdot m_{AM} = C = 0,658 \text{ [Ah/g]} \cdot 3,64 \text{ [g]} = 2,397 \text{ [Ah]}$$

Da in Sekundärelementen nur ein gewisser Prozentsatz des Aktivmaterials genutzt wird, um die Formveränderung gering zu halten und somit möglichst hohe Zyklenstabilität zu gewährleisten, werden 120 mAh der Kapazität der Aktivmasse zum Zyklisieren verwendet. Um die Zink-Anode vor der eigentlichen Zyklisierung zu aktivieren, wurde eine Formierung mit 3 Zyklen vorgeschaltet. Hierbei wurde galvanostatisch mit Strömen von 10 mA und einer Kapazität von 200 mAh gearbeitet. Das Abbruchkriterium für den Ladevorgang war das Überschreiten der Spannung von 2500 mV, da ansonsten die Gefahr der Wasserstoffentwicklung besteht, und für den Entladevorgang das Unterschreiten der Spannung von 900 mV, da in diesem Bereich die Entladespannung schnell sinkt und so nahezu keine Energieabgabe mehr möglich ist.

Die Ladespannung wird sich im Laufe der Zyklisierung erhöhen, dies ergaben Halbzellenmessungen im Vorfeld [15][16]. Gründe dafür sind abermals Degradationsprozesse an den Elektroden, sowie dem Elektrolyten. Da also keine fixe Ladeschlussspannung existiert, kann das Konstantspannungsladeverfahren hier nicht angewendet werden. Gewählt wurde deshalb das Konstantstromverfahren.

Nach den Formierungszyklen wurden einige Lade- und Entladeversuche mit konstanten Strömen durchgeführt, wobei hier mit einer Entladekapazität von 120 mAh gearbeitet wurde. Es zeigte sich, dass im Ladebetrieb ohne nennenswerten Wirkungsgradverlust Stromstärken von 120 mA erreicht werden, dies entspricht einer Laderate von 1 C (siehe Kapitel Elektrochemische Charakterisierung – Kapazität und Energiedichte). Die Zyklenfestigkeit der Zinkelektrode leidet allerdings stark darunter, weshalb der

Ladestrom auf 40 mA begrenzt wurde. Bei der Entladung der Zelle führten 40 mA Entladestrom zu ausreichender Zyklenfestigkeit sowie ausreichendem Entladewirkungsgrad. Dieser Strombereich stellt also den Kompromiss zwischen Zyklisierbarkeit und elektrischer Leistung dar. Bei höheren Entladeströmen bewirken die steigenden Überspannungen an der Sauerstoffelektrode das frühzeitige Erreichen der Entladeschlussspannung und in weiterer Folge einen schlechten energetischen Wirkungsgrad [15].

Tabelle 7 Bedingungen zur Zyklisierung von Zelle 1

Test-programm	Strom [mA]	Ladepkapazität [mAh]	Abbruchkriterium	Entladekapazität [mAh]	Abbruchkriterium
			Spannung [mV]		Spannung [mV]
Formierung	10	200	> 2500	200	< 900
Zyklisierung	40	120	> 2500	120	< 900

Die unter diesen Bedingungen erreichte Zyklenzahl betrug:

Tabelle 8: Erreichte Zyklenzahl von Zelle 1

Zelle 1	
Zyklenzahl (Entladekapazität >80%)	48

Während des Betriebs von Zelle 1 und im Zuge der späteren *Post Mortem* Untersuchungen konnten folgende Ansatzpunkte zur Verbesserung gefunden werden:

1. Elektrolytaustritt an den Stromableitern, an einigen Stellen der Dichtungen sowie an den Sauerstoffelektroden (siehe Abbildung 60, Abbildung 61 und Abbildung 63).
2. Bei verschlossener Zelle entstand vor allem beim Ladevorgang ein geringfügig erhöhter Innendruck, der dazu führte, dass sich an der Außenseite der Sauerstoffelektrode Elektrolyttropfen bildeten (Elektrolytdurchtritt).
3. An den Lufterlektroden kam es aufgrund der Sauerstoffentwicklungsreaktion elektrolytseitig zur Erosion des Aktivmaterials (siehe Abbildung 62 und Abbildung 64).
4. Der Innenwiderstand war durch den hohen Elektrodenabstand von 5 mm beträchtlich.
5. Der Separator hat die Zinkelektrode am Stromableiter nicht vollständig umschlossen, dies führte zu Zinkablagerungen am Zellenboden, Kurzschlüsse und Selbstentladung sind denkbar (siehe Abbildung 66).

Weiterentwicklung der Testzelle

Es wurde anschließend an die oben beschriebenen Schritte ein neues Gehäuse mit vereinfachtem Design entwickelt. Da unter Verwendung von EPDM Dichtungen kein dauerhafter Auslaufschutz der Zelle gewährleistet war, konnte auf Dichtmasse nicht mehr verzichtet werden. Recherchen ergaben, dass nur ein Dichtmassenhersteller bei einem seiner Produkte KOH Beständigkeit garantiert (Dichtmasse WEDI 610).

Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, war es unerlässlich, den Elektrodenabstand zu verringern. Aus diesem Grund wurden nur mehr 2 Gehäuseteile verwendet und der Elektrodenabstand somit auf ca. 1 mm gesenkt. Der Kupferstromableiter der Zinkelektrode musste nun direkt aus dem Gehäuse geführt und mit Dichtmasse abgedichtet werden (siehe Abbildung 26). Die Sauerstoffelektroden konnten nun in das Gehäuse geklebt und daher auch dünner gefertigt werden (Dicke 1,2 – 1,5 mm). An der Gehäuseaußenseite wurden im Bereich der Sauerstoffelektroden Luftkanäle gefräst, diese sollten dafür sorgen, dass die Sauerstoffzufuhr auch bei Serienschaltung, bei der die einzelnen Zellen platzsparend aneinandergereiht werden, gewährleistet wird (siehe Abbildung 27).

Angriffspunkte für die Erosion von Aktivmaterial stellten vor allem CNF Konglomerate dar, welche jetzt durch eine zusätzliche Siebung der Kohlenstoffnanofasern vor der Verarbeitung (Maschenweite 300 μm) abgetrennt werden.

Um den entstehenden Innendruck abzubauen, wurde ein Stück des Gasdiffusionsmaterials an der Oberseite des Gehäuses vorgesehen.

Aufgrund der Zinkablagerungen, die während des Betriebs am Boden der ersten Zelle auftraten, sind schon nach einigen Zyklen Kurzschlüsse denkbar. Für die neue Variante wurde deshalb ein zusätzliches Vlies (Typ 2225) zwischen den Elektroden angebracht. Dieses verhindert interne Fein- oder Kurzschlüsse und im Weiteren die Selbstentladung der Zelle. Ein leicht erhöhter Innenwiderstand wurde dafür in Kauf genommen.

Zur äußeren Kontaktierung des Akkumulators wurden die Ableitgitter der Elektroden mit Kupferplatten verbunden und an das Gehäuse geschraubt.

Ansonsten wurden die verwendeten Materialien, sowie die Größen der Elektroden nicht geändert.



Abbildung 25: Zelle 2

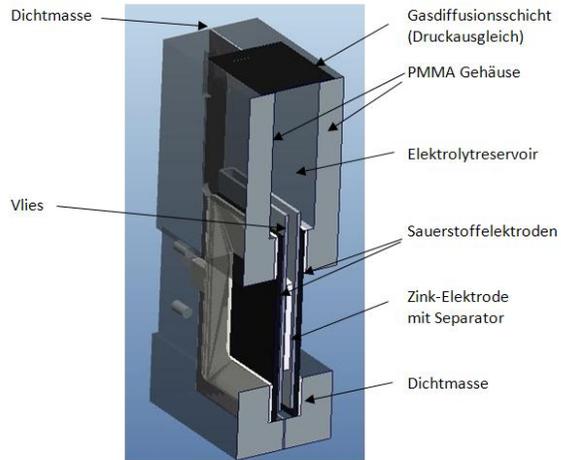


Abbildung 26: Querschnitt Zelle 2

Durch das planare Zelldesign ist eine horizontale Stapelung der Zellen möglich. Je nach gewünschtem Spannungsniveau ist serielle oder parallele Schaltung der Zellen realisierbar.

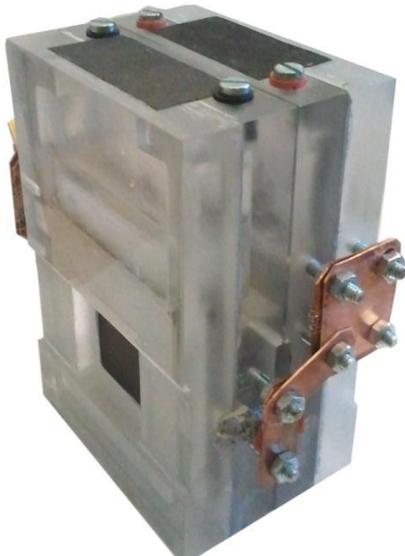


Abbildung 27: Serienschaltung

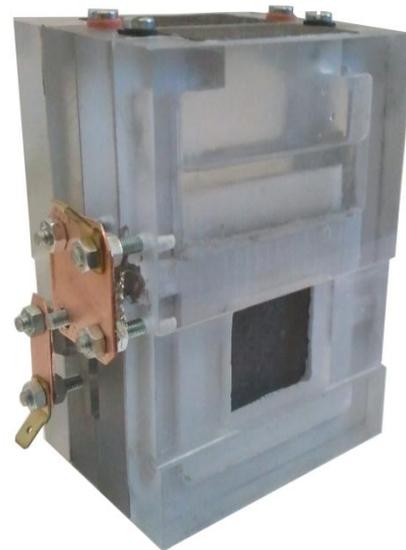


Abbildung 28: Serienschaltung

Nachdem die zweite Zellversion gefertigt war, wurde die Zyklfestigkeit anhand des üblichen Testplans, siehe Tabelle 7, ermittelt.

Zyklenzahl der Zelle 2

Tabelle 9: Erreichte Zyklenzahl von Zelle 2	
Zelle 2	
Zyklenzahl (Entladekapazität >80%)	63

Bei der zweiten Version der Testzelle konnte ebenfalls Elektrolytaustritt an den Lufterlektroden festgestellt werden. Dies lässt sich durch den häufig genannten Hydrophobizitätsverlust erklären [20]. Diesem Effekt wurde durch eine Umgestaltung der Lufterlektrode entgegengewirkt. Eine zusätzliche hydrophobe Zwischenschicht verhindert den Elektrolytaustritt. Um diese Zwischenschicht ausreichend hydrophob gestalten zu können, wird ein möglichst hoher PTFE Anteil angestrebt. Eine Testreihe von Elektroden mit hydrophoben Zwischenschichten, unterschiedlichen PTFE Gehaltes (50 Gew%, 60 Gew% und 70 Gew%), ergaben keine nennenswerten elektrochemischen Funktionsunterschiede. Bei einem hohen PTFE Gehalt von 70 % entstanden allerdings Probleme während des Pressvorganges, da sich das mit PTFE getränkte Trägermaterial der Aktivschicht nicht mehr zerstörungsfrei von den Pressplatten lösen lies. Eine Zusammensetzung von 60 % PTFE und 40 % Kohlenstoffnanofasern wurde deshalb als optimal betrachtet und für die nächste Testzelle verwendet. Die Zusammensetzung der Aktivschicht blieb dabei unverändert. Der Aufbau der Sauerstoffelektrode ist in Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29: Aufbau der Sauerstoffelektrode ab Zelle 2.1

Beim Übergang des Betriebs von Zelle 1 zur Zelle 2 wurde außerdem aufgrund des kleineren Elektrolytvolumens die Herauswaschung von Katalysatorresten, welche aus der Herstellung der Kohlenstoffnanofasern stammen, erkannt [21]. Diese zeigen sich infolge der schlechten Löslichkeit als rötliche Suspension im Elektrolyten und zusätzlich durch Abnahme der Entladekapazität aufgrund von Wasserstoffentwicklung. Schwenken oder der Austausch des Elektrolyten regeneriert die Zelleistung. Als weiterführende Lösung wurde die Reinigungsvorschrift der Kohlenstoffnanofasern verbessert und die Entfernung von Katalysatorrückständen aus der Kohlenstoffnanofaser-Herstellung, welche offensichtlich die Wasserstofferzeugung an der Zinkelektrode katalysieren und so zur Zinkkorrosion führen, angestrebt. Der Vorbehandlungsprozess wurde daraufhin statt mit Salpetersäure (67 %), mit

Königswasser (Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure, Verhältnis 3:1), welches höheres Oxidationspotential bietet, durchgeführt.

Der zuvor ausgearbeitete Fertigungsprozess für die Sauerstoffelektrode wurde durch die zusätzliche Zwischenschicht um einen weiteren Schritt ergänzt. Der endgültige Ablauf der Sauerstoffelektroden-Herstellung, der bei den Zellen 2.1 und 2.2 Verwendung fand, wird folgend kurz präsentiert.

Herstellung der Sauerstoffelektrode (Kurzbeschreibung)

Hydrophobe Zwischenschicht

Die hydrophobe Zwischenschicht besteht aus Kohlenstoff-Nanofasern, welche mit einem Spatel in ein 100 ml Becherglas eingewogen werden. Nun wird die Teflonsuspension mithilfe einer Kolbenhubpipette in ein 25-ml-Becherglas eingewogen. Diese Suspension wird den Fasern hinzugefügt und das Becherglas mit 2-Propanol nachgewaschen. Danach wird weiteres 2-Propanol unter Rühren zugegeben bis die Masse eine teigige homogene Konsistenz aufweist.

Aktivschicht

Es werden vorbehandelte Kohlenstoff-Nanofasern und Perowskit mit einem Spatels in ein 100 ml Becherglas eingewogen. Nun wird die Teflonsuspension mithilfe einer 5 ml Kolbenhubpipette in ein 25 ml Becherglas eingewogen. Diese Suspension wird den Fasern hinzugefügt und das Becherglas mit 2-Propanol nachgewaschen. Danach wird weiteres 2-Propanol unter Rühren zugegeben bis die Masse eine teigige homogene Konsistenz aufweist.

Walzverfahren

Die vorab zugeschnittene Gasdiffusionsschicht (Toray Paper) wird auf die Walzunterlage gelegt und die hydrophobe Kohlenstoffmasse mittig darauf platziert. Links und rechts von der Gasdiffusionsschicht werden die Abstandhalter befestigt. Zuerst wird die Gasdiffusionsschicht mit einem Spatel aufgetragen und zweimal in einem Abstand von 2 mm gewalzt (vor und zurück), dann das Arrangement um 90° gedreht und erneut zweimal gewalzt. Danach wird das Stromableitgitter aus Nickel auf die hydrophobe Kohlenstoffmasse gelegt und die Aktivschicht auf dem Gitter gleichmäßig verstrichen

Pressen

Diese Schichten werden für 10 Minuten bei 290°C in die Press- und Sintermaschine gelegt, wobei die Platten nicht ganz geschlossen werden (druckloses Erhärten). Danach wird die Presse geschlossen, wobei eine Presskraft von 1 KN/cm² Elektrodenfläche aufgewendet wird. Nun wird die Gasdiffusionsschicht für weitere 20 Minuten gesintert. Daraufhin werden die Sauerstoffelektroden auf Maß zugeschnitten.

Der Fertigungsprozess kann grundsätzlich in Elektrodenfertigung und Fertigung der Gehäuseteile eingeteilt werden. Danach erfolgt die Assemblierung der Einzelteile nach dem in Abbildung 30 dargestellten Ablaufplan.

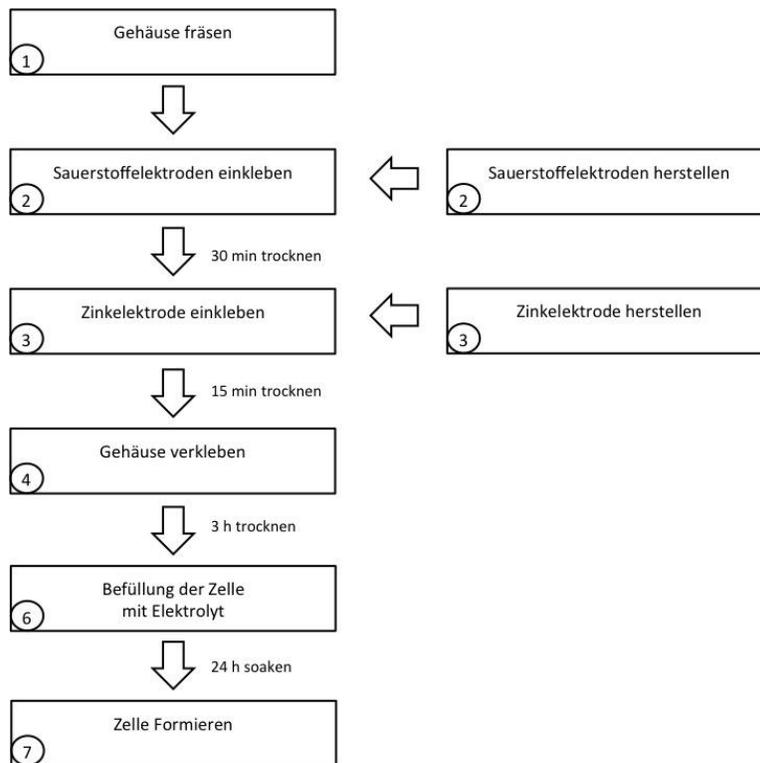


Abbildung 30: Fertigungsablauf ab Zelle 2

Zyklusstabilität mit zusätzlicher Gasdiffusionsschicht (Zelle 2.1)

Die modifizierte Kleinserienzelle wurde ebenfalls Zyklisierungsversuchen unterzogen. Dabei wurden erneut dieselben Testbedingungen wie bei den vorigen Zellen verwendet.

Tabelle 10: Erreichte Zyklenzahl der Zelle 2.1

Zelle 2.1	
Zyklenzahl (Entladekapazität >80%)	118

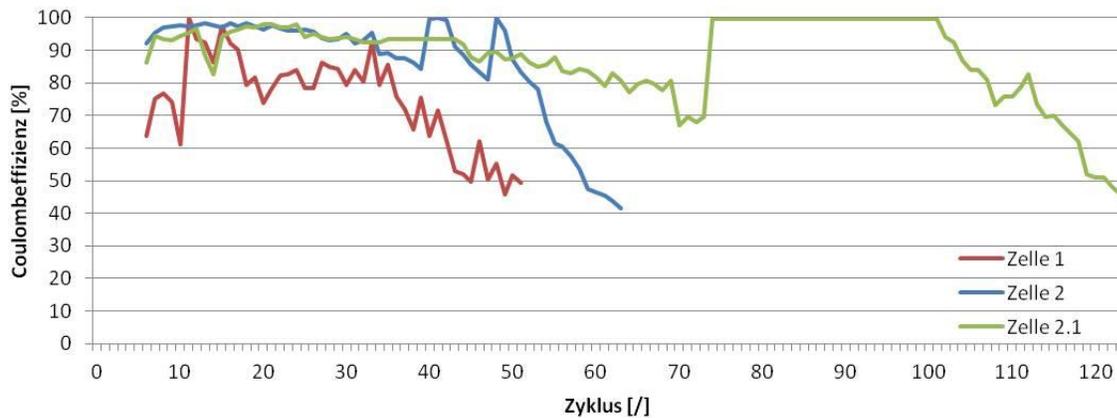


Abbildung 31: Verlauf der Coulombeffizienz der Zyklisierung über die Lebensdauer

Ein Vergleich von Zelle 1, Zelle 2 und Zelle 2.1 zeigt die erzielte Steigerung der Zyklenstabilität im Verlauf des Entwicklungsprozesses (siehe Abbildung 31).

4) **Rote Kurve – Zelle1:**

Es ergab sich durchwegs niedrigere Coulombeffizienz aufgrund des hohen Elektrodenabstandes. Durch den Elektrolytaustritt und die folgende Erneuerung des Elektrolyten wurde kein Effekt der Herauswaschung von Katalysatorresten beobachtet. Die Zyklenfestigkeit war hier hinsichtlich der Erosion des Aktivmaterials der Sauerstoffelektrode gering.

5) **Blaue Kurve – Zelle2:**

Durch den verringerten Elektrodenabstand wurde die Coulombeffizienz gesteigert. Infolge des Einsatzes von Dichtmasse konnte der Elektrolytaustritt an den Stromableitern verringert werden. Es konnte die Herauswaschung von Katalysatorresten beobachtet werden. Die Durchmischung des Elektrolyten führte zur vorübergehenden Regeneration der Entladeeffizienz (siehe Zyklus 39 und 47). Nach 63 Zyklen wurde der Elektrolyt erneuert, dies führte jedoch zu keiner Steigerung der Entladekapazität.

6) **Grüne Kurve – Zelle2.1:**

Das Einbringen der hydrophoben Zwischenschicht wirkte sich positiv auf die Zyklenstabilität aus. Die Erneuerung des Elektrolyten führte zur Regeneration der Entladeeffizienz (siehe Zyklus 75). Bei dieser Zelle konnte bis zu Zyklus 95 kein Elektrolytaustritt festgestellt werden. Ab Zyklus 95 bildeten sich auch bei Zelle2.1 an der Außenseite der Sauerstoffelektrode kleine Elektrolyttröpfchen.

Wartung und Sicherheit

Während der ersten Betriebszyklen war der Wartungsaufwand gering und nur durch die Verdunstung von Wasser bedingt. Später musste häufiger Elektrolyt hinzugefügt werden, da auch an den Sauerstoffelektroden Elektrolyt verloren ging. Wöchentlich wurden durchschnittlich 7 ml Wasser, später dann direkt Elektrolyt, nachgefüllt. Verbessern könnte man den Wartungsaufwand durch eine dickere hydrophobe Zwischenschicht und durch Verringerung der Sauerstoffelektrodenfläche, welche mit Umgebungsluft in Kontakt steht, um dadurch die Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu minimieren (siehe Kapitel Zink-Luft-Primärelement - Sauerstoffelektrode).

Sicherheitstechnisch stellt der Austritt von 6 molare Kalilauge ein großes Risiko dar, Körperkontakt muss unbedingt verhindert werden.

Elektrochemische Charakterisierung

Wie im Theorieteil erwähnt, hängen die Ergebnisse der Messungen an galvanischen Elementen stark von der Umgebungstemperatur ab. Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit, der Leistungsfähigkeit, konnte mangels Klimakammer nicht durchgeführt werden. Die Temperatur betrug während der Messungen zwischen 18°C und 24°C. In diesem Bereich ist nicht mit erhöhten Lade- oder Entladeverlusten zu rechnen.

Zur Illustration der sinkenden Entladekapazitäten von Zink-Luft-Elementen bei Temperaturabnahme siehe Abbildung 32. Je nach Entladerate steht z.B. bei 0 °C nur noch 50 % der Nennkapazität zur Verfügung.

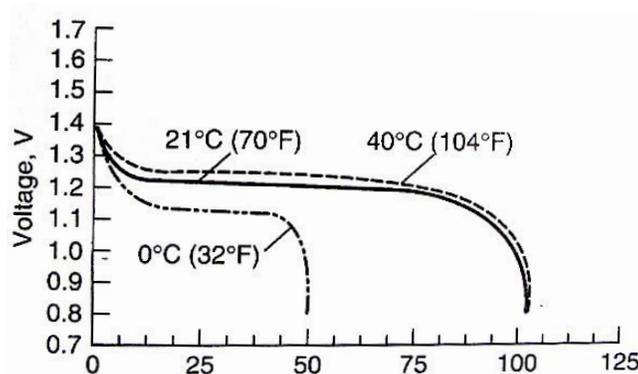


Abbildung 32: Entladekurven Zink-Luft Primärelement [9]

Hinsichtlich der geringen Leistungsaufnahme und -abgabe des Akkumulators konnte die Temperaturerhöhung bei Stromfluss nicht ermittelt werden.

Lade-/ Entladekurven

Der Entladekurve kommt die höhere Bedeutung zu, da sie auf die für einen Akkumulator wichtige Leistungsabgabe Einfluss nimmt. Abbildung 33 zeigt drei aussagekräftige Entladekurven einer Zelle, die zum Zeitpunkt der Messung 50 Zyklen absolviert hatte und einen ohmschen Innenwiderstand von $3,3 \Omega$ aufwies. Den Zellen wurde jeweils die Nennkapazität entnommen, daraus ergeben sich die Entladezeiten von 1,5 Stunden für 80 mA, 3 Stunden für 40 mA und 24 Stunden für 5 mA Entladestrom. Deutlich ersichtlich ist, dass die Spannung vor dem Entladevorgang höher als die der eigentlichen Zink-Sauerstoff-Reaktionsspannung, von theoretisch 1,65 Volt, ist. Hierfür ist vor allem die hoch poröse Sauerstoffelektrode verantwortlich, die sich im elektrisch nicht leitenden Elektrolyten kapazitiv auflädt. Diese Kapazität führt auch zum charakteristischen, kondensatorähnlichen, Entladeverlauf im ersten Entladedrittel, siehe Kennlinie 40 mA (*kapazitiver Strom*). Erst während der Entladung dieser Kapazität beginnt nach und nach die Redox-Reaktion (*Faraday-Strom* fließt).

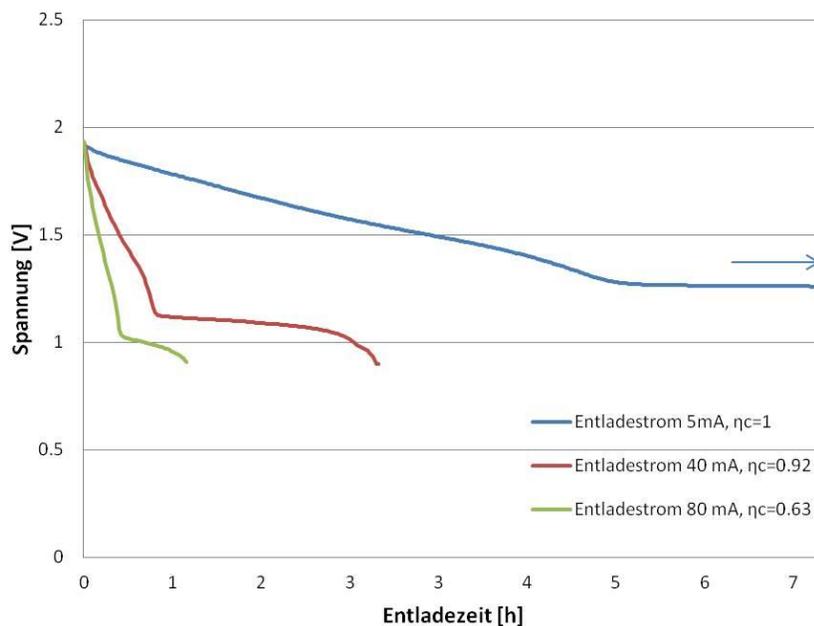


Abbildung 33: Entladekurven

Während der Zyklierung konnte man aufgrund von Degradationsprozessen eine Veränderung der Entladekurven erkennen. Hierzu wurden drei Entladekurven bei 40 mA von Zellen mit unterschiedlicher absolviertes Zyklenzahl verglichen. Abbildung 34 zeigt, wie sich das Entladeplateau, im Zuge der Innenwiderstandserhöhung, während der Zyklierung nach unten verlagert. Dies führt auf Dauer dazu, dass nur noch ein kapazitiver Umladeprozess stattfindet.

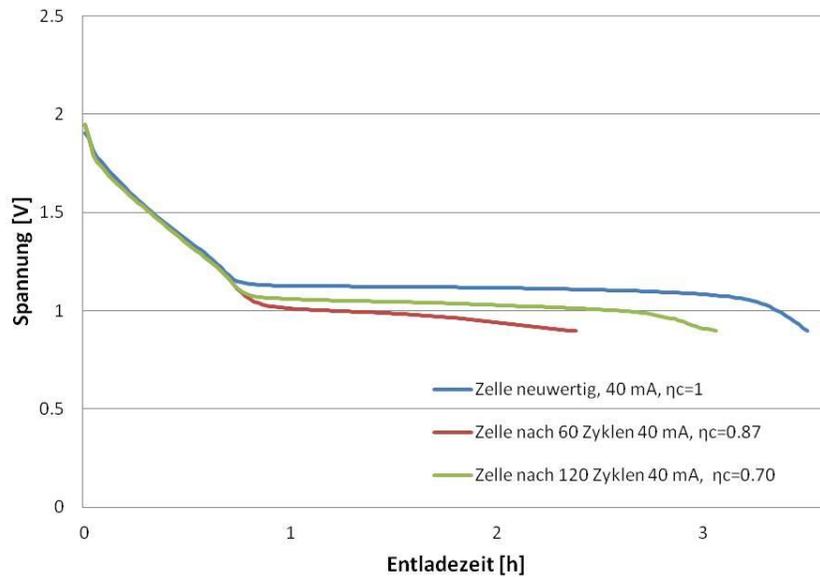


Abbildung 34: Entladekurven bei 40 mA

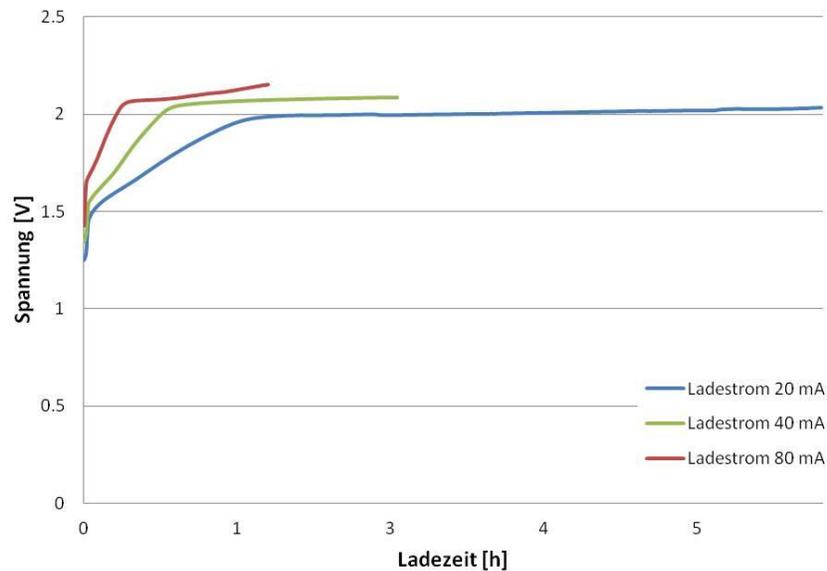


Abbildung 35: Ladekurven

Abbildung 35 zeigt drei Ladekurven, die bei unterschiedlichen Stromstärken aufgenommen wurden. Auch hier zeigt sich zuerst der charakteristische kondensatorähnliche Ladeverlauf, bevor der eigentliche Ladevorgang einsetzt. Im Ladebetrieb erhöht sich die Spannung bei Alterung der Zelle, die Zellspannung darf einen Wert von 2,5 Volt nicht übersteigen. Über 2,5 Volt kommt es an der Zinkelektrode bereits unter Wasserstoffentwicklung zur Zersetzung von Wasser, außerdem könnte die hohe Spannung zur elektrochemischen Oxidation der Kohlenstoffnanofasern der Sauerstoffelektrode

führen. Bei einem Ladestrom von 40 mA wurde auch nach 130 Zyklen (Testzelle 2.1) eine Ladespannung von 2,22 Volt nie überschritten (siehe Abbildung 36).

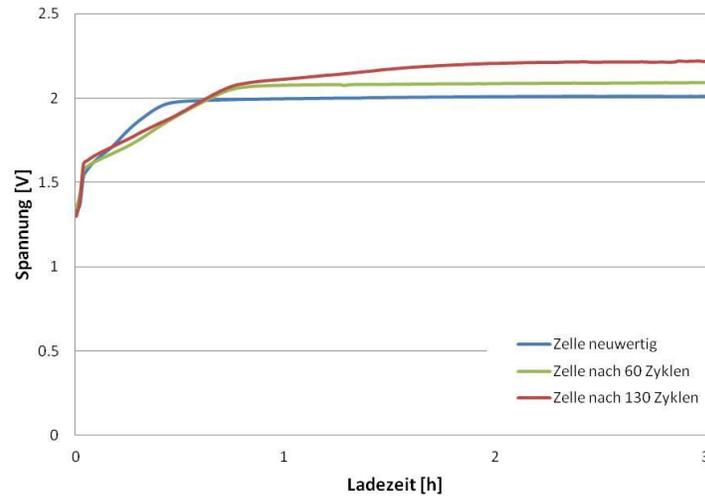


Abbildung 36: Ladepotential bei 40 mA

Spezifische und volumetrische Energiedichte

Die bereits ermittelte Nennkapazität von 120 mAh und die Gesamtmasse der Zink-Luft-Testzelle ermöglichten es, die spezifische Energie zu berechnen. Da es sich in diesem Fall um eine handgefertigte Testzelle handelt, ergaben sich keine konkurrenzfähigen Energiedichten im Vergleich zu anderen, kommerziell verfügbaren, Akkumulatoren. Die Ermittlung des Gesamtgewichts und die Aufschlüsselung der einzelnen Gewichtskomponenten, gibt Aufklärung über das mögliche Verbesserungspotential geben (Tabelle 11).

Tabelle 11: Gewichtsverteilung

Bauteil	Gewicht [g]	Anteil vom Gesamtgewicht [%]
Gehäuse	210	72.3
Sauerstoffelektrode	9	3.1
Zinkelektrode	5.4	1.9
Flies	0.6	0.2
Elektrolyt	25	8.6
Dichtmasse	15	5.2
Pheripherie (Schrauben, Muttern,...)	25.4	8.7
Gesamtgewicht	290.4	

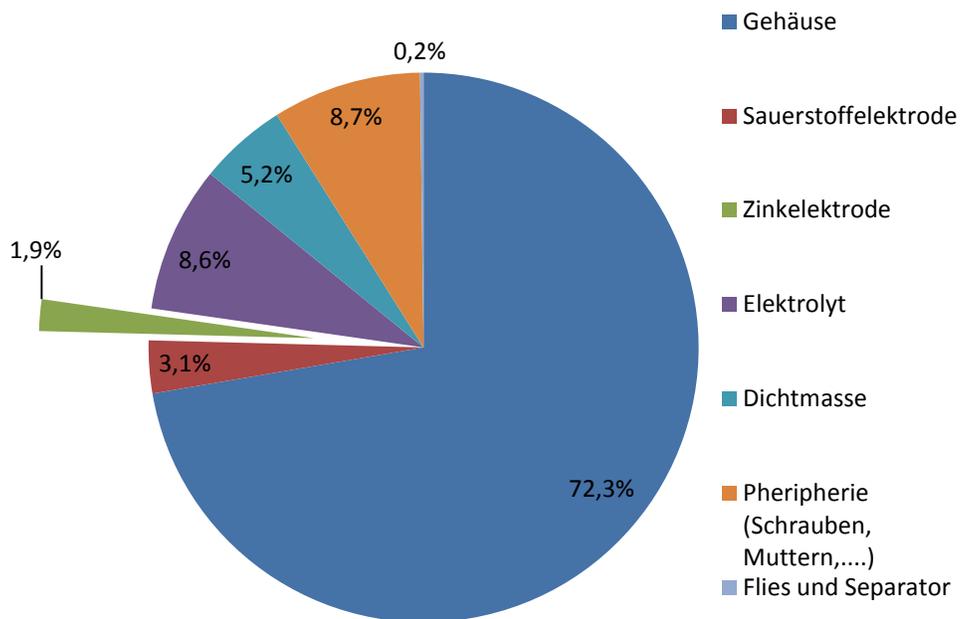


Abbildung 37: Gewichtsverteilung

Aus Abbildung 37 ist deutlich ersichtlich, dass das Gehäuse den Hauptanteil am Gesamtgewicht einnimmt und so auch das größte Einsparpotential liefert. Um das Gewicht wesentlich zu verringern, muss auf ein anderes Herstellverfahren des Gehäuses umgestellt werden. Hier bieten sich vor allem thermische Umformverfahren wie z.B. Spritzgiesen an. Als Material würde PVC in Frage kommen, welches transparent verfügbar ist und auch in schlanker Ausführung noch über genügend Zähigkeit und Härte für die Weiterverarbeitung verfügt. Die, die Kapazität bestimmende, Zinkmasse nimmt nur einen kleinen Teil der Gesamtmasse der Testzelle ein. Mithilfe von Gleichung 8 und 9, kann die spezifische Energie berechnet werden.

$$E = C \cdot U_{dE}$$

$$E = 120 \text{ [mAh]} \cdot 1,15 \text{ [V]} = 138 \text{ [mWh]}$$

$$E_S \text{ [mWh/kg]} = E \text{ [mWh]} / m_a \text{ [kg]}$$

$$E_S = 138 \text{ [mWh]} / 0,2904 \text{ [kg]} = 475 \text{ [mWh/kg]}$$

Mit einer Nennkapazität von 120 mAh und einer durchschnittlichen Entladespannung von 1,15 V (ermittelt bei 40 mA Entladestrom), ergibt sich so bei einem Gesamtgewicht der Zelle von 0,2904 kg eine spezifische Energiedichte von 475 [mWh/kg].

Die volumetrische Energiedichte wird wie folgt berechnet

$$E_V = E / v_A$$

$$v_A = \text{Länge} \cdot \text{Breite} \cdot \text{Höhe}$$

$$v_A = 0,12 \text{ m} \cdot 0,032 \text{ m} \cdot 0,08 \text{ m} = 3,072 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$$

$$138 \text{ [mWh]} / 3,072 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]} = 449,2 \cdot 10^3 \text{ [mWh/m}^3\text{]} = 449,2 \text{ [mWh/ltr.]}$$

Energieeffizienz

Die Energieeffizienz konnte anhand der gemessenen Daten für jeden Zyklus bestimmt werden. Hier werden überblicksmäßig einige Ergebnisse von Zelle 2.1 präsentiert, um die Stromabhängigkeit der Energieeffizienz darzustellen.

Tabelle 12: Übersicht Energieeffizienz

Bestimmungszeitpunkt	Lade- /Entladestrom [mA]	Durchschnittslade- /entladespannung [V]	Coulombeffizienz [%]	Energieeffizienz [%]
Nach 30 Zyklen	20/20	1,94/1,19	100	61,5
Nach 30 Zyklen	40/40	1,99/1,17	90	53,3
Nach 30 Zyklen	80/80	2,04/1,15	64,4	36,1
Nach 30 Zyklen	20/5	1,94/1,32	100	67,8
Nach 5 Zyklen	40/40	1,97/1,17	98	58,2
Nach 130 Zyklen	40/40	2,05/1,12	76	41,5

Aus den oben angeführten Betriebsbedingungen (Stromstärken) ergibt sich, bedingt durch hohe Überspannungen im Lade- und Entladebetrieb, die Energieeffizienz von maximal 67,8 %. Die durchschnittliche Energieeffizienz, über die gesamte Lebensdauer ermittelt, liegt bei ca. 50 %. Während des Betriebs geht demnach die Hälfte der Energie in Form von Wärme verloren.

Innenwiderstand

Der Innenwiderstand wurde per Impulsverfahren während jedes 5. Zyklus ermittelt (siehe Abbildung 38). Durch definierte Stromimpulse konnte so der differentielle ohmsche Innenwiderstand berechnet werden. Die Spannungsänderung während der Impulsbelastung ist in Abbildung 38 ersichtlich.

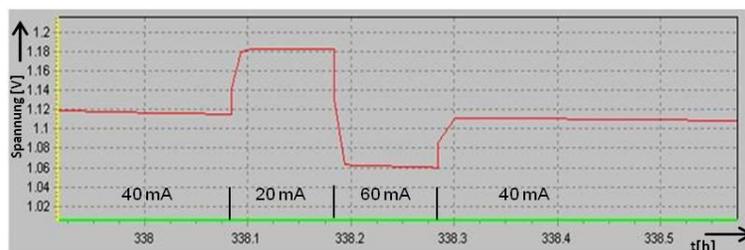


Abbildung 38: Spannungsverlauf während der Impulsbelastung

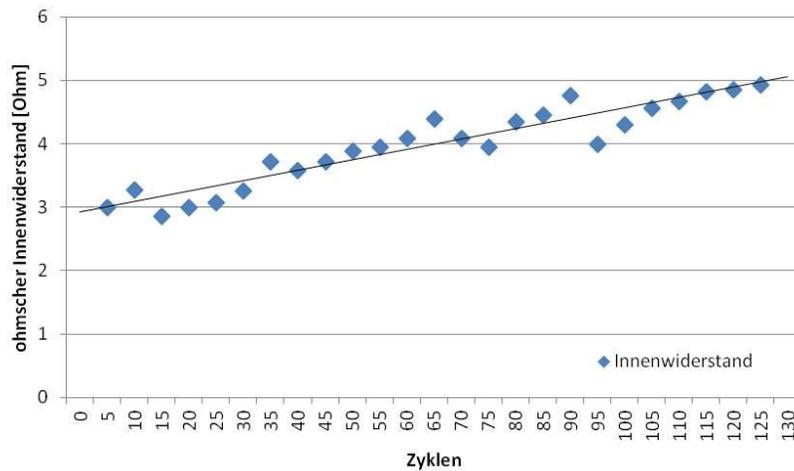


Abbildung 39: Innenwiderstandsentwicklung während der Zyklisierung

Ein konstanter Anstieg des Innenwiderstandes ist in Abbildung 39 deutlich erkennbar. Die leichten Unregelmäßigkeiten (Zyklus 12, 37, 67, 92) erklären sich aufgrund der herausgewaschenen Katalysatorreste aus der Kohlenstoffnanofaserherstellung. Weiters kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Karbonatisierung des Elektrolyten zusätzlich zum Anstieg des Innenwiderstandes geführt hat. Nach dem Tausch des Elektrolyten sinkt der Innenwiderstand kurzzeitig um etwa 0,5 Ω . Zum Vergleich wurde die Impedanz mit der Impedanzspektroskopie Methode bestimmt (siehe Kapitel EIS). Durch den hohen Innenwiderstand konnte in der Zelle ab Zyklus 130 keine Energie mehr elektrochemisch umgesetzt werden, da die Entladeschlussspannung schon bei kurzer Strombelastung erreicht wird.

Selbstentladung

Anhand dreier Selbstentladungsmessungen konnte ein Wert von 3,3 % pro Tag ermittelt werden. Für den Selbstentladetest wurde eine neue Zelle 3 mal gezykelt, dann daraus die durchschnittliche Coulombeffizienz bestimmt, damit abgeschätzt werden konnte, welche Entladekapazität der nächste Entladeladezyklus ergeben würde. Nach einem neuerlichen Ladezyklus wurde die Zelle nicht direkt wieder entladen, sondern eine Pause eingelegt (Pausenzeiten 1, 4 und 12 Tage) und erst dann mit dem Entladeprozess begonnen. Mit der dabei erreichten Entladekapazität konnte die Selbstentladung der Zelle, pro Tag, abgeschätzt werden. Da die Entladekapazität während der Zyklisierung starken Schwankungen unterlag, stellt der ermittelte Wert für die Selbstentladung lediglich einen Richtwert dar. Dieser sehr hohe Wert ist durch die Herauswaschung von Katalysatorresten aus den Sauerstoffelektroden erklärbar, welche offensichtlich die Wasserstofferzeugung an der Zinkelektrode katalysieren und so keine vollständige Aufladung der Zelle mehr zulassen. Der Reinigungsprozess der Fasern, vor Verarbeitung zur Elektrode, muss daher weiter verbessert werden. Weiters kann nicht ausgeschlossen werden, dass Sauerstoff während des Ladeprozesses von der Sauerstoffelektrode zur Zinkelektrode diffundiert und dort direkt oxidiert wird.

Leistung

Bei der Leistungsbestimmung gilt es, zuerst den Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom entnommenen Stromfluss zu ermitteln. Der Kurvenverlauf gibt Aufschluss über die auftretenden Überspannungen. Bei Akkumulatoren mit geringem Innenwiderstand geht man üblicherweise so vor, dass man den Akkumulator in vollgeladenem Zustand kurzzeitig (zwischen 1 s und 10 s) belastet und die sich einstellende Spannung aufnimmt. Bei Zink-Luft-Akkumulatoren ergibt sich aufgrund der hohen Doppelschichtkapazität und des hohen Innenwiderstandes ein träges Antwortverhalten der Klemmenspannung auf einen Stromimpuls, deshalb wurde die Spannung nach 10-sekündiger Belastung ermittelt. 2 Messungen wurden durchgeführt, wie in Abbildung 40 ersichtlich, hat der Akkumulator im voll geladenen Zustand eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit. Das Kondensator-Entladeverhalten zu Beginn der Entladung ermöglicht die hohe Entladeleistung von 720 mW bei einem Entladestrom von 960 mA.

Ist die Doppelschichtkapazität entladen, sinkt die Leistungsfähigkeit signifikant ab. Die grüne Kurve stellt die Leistungsfähigkeit der Zelle bei einem Ladezustand von 50 % dar. Hier liegt die maximale Leistung bei 235 mW (siehe Abbildung 40).

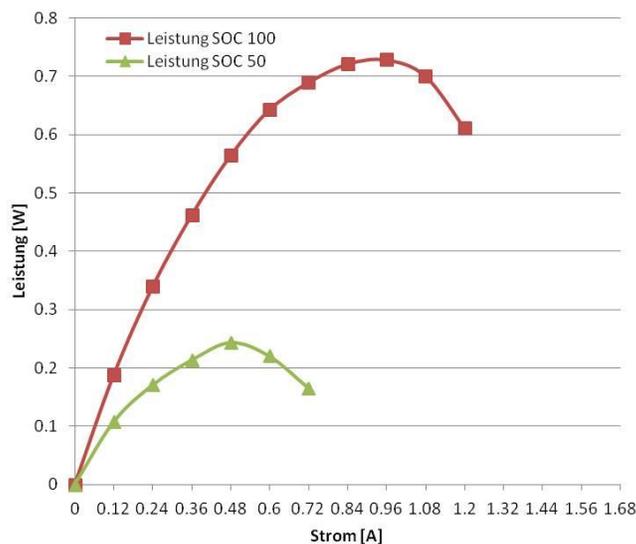


Abbildung 40: Leistungsermittlung durch 10-sekündige Strombelastung

In weiterer Folge wurden vollständige Entladungen bei unterschiedlichen Stromstärken durchgeführt und die Durchschnittsentladespannung in Abbildung 41 aufgetragen. Hier ergibt sich ein charakteristischer Kennlinienverlauf bedingt durch auftretende Überspannungen (siehe dazu Kapitel Spannungsverlauf bei Stromfluss). Die rote Kennlinie stellt den Verlauf einer bereits gealterten Zelle dar, hierbei sinkt aufgrund des höheren Innenwiderstandes die Spannungskurve ab und wandert Richtung Nullpunkt.

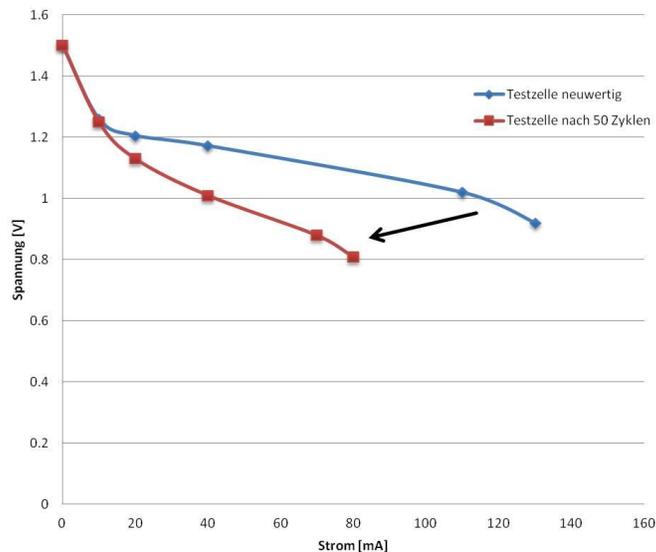


Abbildung 41: Durchschnittsentladespannung bei unterschiedlichen Entladeströmen

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Es wurden mehrere Impedanzmessungen an den verschiedenen Testzellen durchgeführt. Dabei wurden Parameter wie Entlade-/Ladestrom sowie der Ladezustand verändert und die bereits absolvierte Zyklenanzahl der Zelle berücksichtigt. Gezeigt werden hier immer die Ortskurven der Impedanzspektren, da diese einfacher auszuwerten sind. Die dazugehörigen Bodediagramme befinden sich im Anhang. Abbildung 42 zeigt eine typische Ortskurve der wiederaufladbaren Zink-Luft Zelle. Das Spektrum wurde an Testzelle 2.2 nach 27 absolvierten Zyklen aufgezeichnet. Dazu wurde die *galvanostatische Messmethode* gewählt, so war es möglich, durch Vorgabe eines konstanten Stromes den Entladebetrieb (selbiges gilt für den Ladebetrieb) aufrecht zu erhalten und so den Messpunkt entlang der Entladekurve vorzugeben. Die Spannung muss während der Messung annähernd konstant sein, um Nichtlinearitäten ausschließen zu können. Da die Messung der Impedanzen, speziell im niederfrequenten Bereich, viel Zeit in Anspruch nimmt und sich die Zellspannung bei Stromfluss in Abhängigkeit vom Ladezustand ändert, wurde als unteres Frequenzlimit 10 mHz, als oberes 100 kHz gewählt. Bei höheren Messfrequenzen werden keine wesentlichen Informationen zu elektrochemischen Energiespeichern ausgelesen.

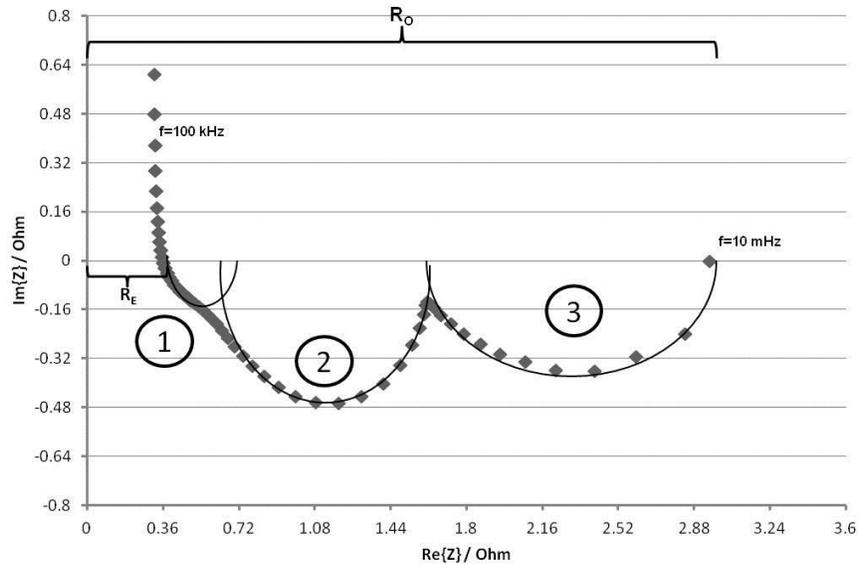


Abbildung 42: Ortskurve Testzelle 2.2

Aus dem Verlauf der Ortskurve ergeben sich drei, für Akkumulatoren typische, Halbkreis ähnliche Kurven. Halbkreis 1 kann den Abläufen an der Zinkelektrode zugeordnet werden, dieser geht im Falle der Zink-Luft Zelle direkt in Halbkreis 2 über, welcher durch die Sauerstoffelektrodenvorgänge definiert wird. Da die Zeitkonstanten der beiden Abläufe ähnlich sind, ist keine Auftrennung möglich. Halbkreis 3 ist der Diffusion zuzuordnen. Im hochfrequenten Messbereich zeigt sich das induktive Verhalten der Messkabel, der Imaginärteil nimmt hier positive Werte an. An dem Punkt, an dem die Ortskurve die Realachse schneidet, kann der Elektrolytwiderstand (R_E) abgelesen werden. Hierbei ist zu beachten, dass der Schnittpunkt im hochfrequenten Teil des Spektrums nicht den Elektrolytwiderstand allein darstellt, es sind auch andere ohmsche Widerstände eingeschlossen, wie z.B. der, der Messkabel. Diese zusätzlichen Widerstände sind aber gegenüber dem Elektrolytwiderstand vernachlässigbar klein.

Weiters ist es möglich, den ohmschen Gesamtwiderstand (R_o) abzulesen, dieser ergibt sich aus dem Realteil der niederfrequenten Impedanz. Der Vergleich der ermittelten Werte, des ohmschen Gesamtwiderstand, bestimmt durch die Impedanzspektroskopie und durch die im Anschluss durchgeführte Impulsmethode, ergab folgendes Ergebnis:

Tabelle 13: Ohmscher Gesamtwiderstand der Zelle 2.2 nach 27 Zyklen

Bestimmungsmethode	Innenwiderstand [Ω]
Impedanzspektroskopie	2,95
Impulsmethode	3,12

Da die Messung allerdings, im Zuge des großen Messbereiches, sehr zeitintensiv war (Messdauer 50 min) wurde der Messbereich für die meisten Messungen auf 100 mHz (untere Frequenzgrenze) begrenzt. Folglich verkürzten sich die Messzeiten auf ca. 5 min, der Diffusionshalbkreis (siehe Abbildung 42 – Halbkreis 3) wurde dadurch hingegen nicht mehr vollständig aufgezeichnet (siehe Abbildung 43).

Durch die Möglichkeit, den Elektrolytwiderstand direkt abzulesen, konnte dieser von Zelle 1 mit den späteren Testzellen, die verringerten Elektrodenabstand und veränderte Stromableiterkontaktierung aufweisen, verglichen werden, um so den positiven Effekt des verbesserten Designs zu verifizieren. Abbildung 43 zeigt den Vergleich der Ortskurven der Zellen und bestätigt die Reduktion des Innenwiderstandes. Die Ortskurven der beiden Zellen unterscheiden sich stark, da die Elektrodenfläche bei Zelle 1 größer und die Sauerstoffelektroden deutlich dicker waren.

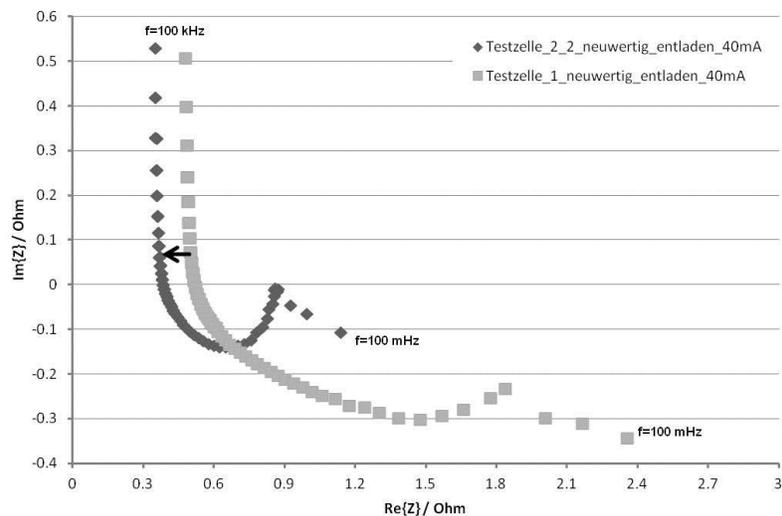


Abbildung 43: EIS Vergleich Zelle 1 zu Zelle 2.2

Während der Zyklisierung traten durch Degradationsprozesse an den Elektroden und am Elektrolyt bedingte Veränderungen des Impedanzspektrums auf. Wie auch bei der Innenwiderstandsbestimmung durch die Impulsmethode ermittelt, erhöhte sich der ohmsche Widerstand der Zelle (siehe Abbildung 44).

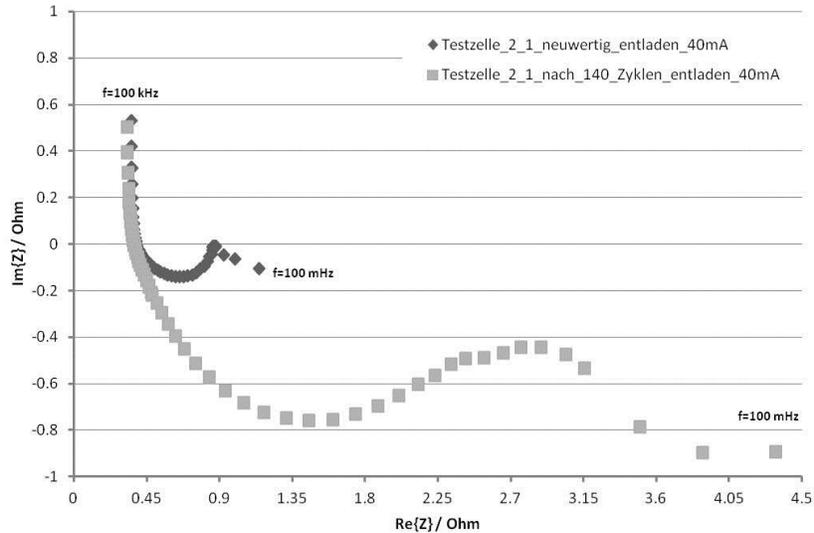


Abbildung 44: Vergleich der Ortskurven einer neuwertigen und einer defekten Zelle

Bei zunehmender Stromstärke verringert sich der Durchtrittswiderstand der Elektroden, dies führte zu betragsmäßig kleiner werdenden Impedanzen, siehe Abbildung 45.

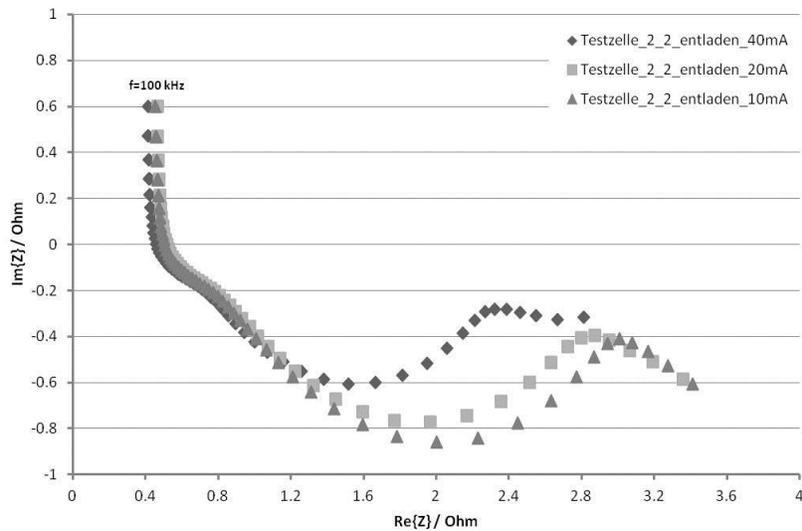


Abbildung 45: Vergleich von Ortskurven bei unterschiedlichen Entladeströmen

Selbiges gilt im Ladebetrieb (siehe Abbildung 46), allerdings sind hier die Impedanzwerte bei betragsmäßig gleich großen Stromstärken deutlich geringer, dies ergibt sich durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen während der Sauerstoffreduktion und der Oxidation der Hydroxid-Ionen.

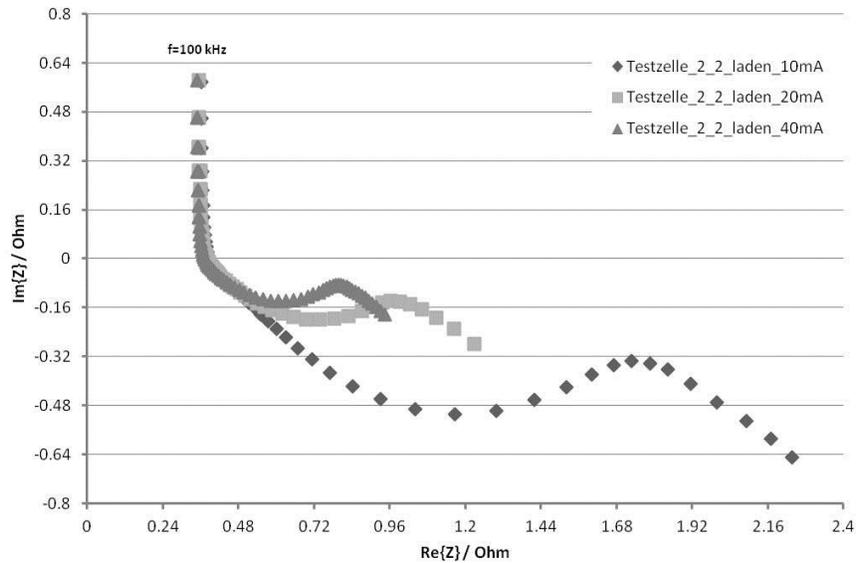


Abbildung 46: Vergleich von Ortskurven bei unterschiedlichen Ladeströmen

Mithilfe der Impedanzspektren konnte ein Ersatzschaltbild erstellt werden, welches den Impedanzverlauf qualitativ nachbildet, siehe Abbildung 47. Dies ermöglicht es, das Verhalten der Zelle bei Strombelastung zu simulieren. Da es eine Vielzahl an Möglichkeiten gibt, einen bestimmten Impedanzverlauf mit Ersatzschaltungen zu erreichen, wurde speziell darauf geachtet, komplexe Elemente zu meiden, um so das Schaltbild möglichst einfach zu gestalten. Gute Ergebnisse wurden mit dem Modell in Abbildung 47 erzielt, welches aus ohmschen Widerständen, Impedanzen und Konstantphasenelementen (dienen zur Nachbildung von nichtidealen Kondensatoren, siehe Tabelle 4) besteht.

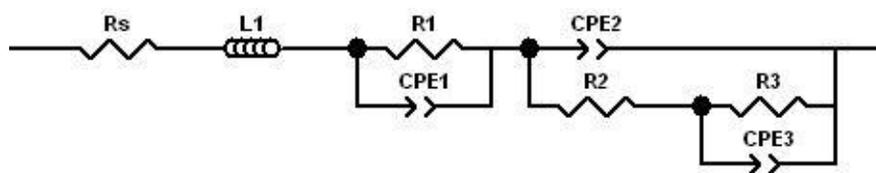


Abbildung 47: Ersatzschaltbild der Testzelle

Um die Ersatzschaltung universell einsetzen zu können, müssen während der Zyklierung Anpassungen der Parameter der Ersatzschaltelemente vorgenommen werden. Tabelle 14 zeigt die Änderung im Verlauf der Zyklierung.

Tabelle 14: Parameter der Ersatzschaltglieder (Testzelle 2.2)

Element	Wert bei neuwertiger Zelle	Wert nach 130 Zyklen	Bedeutung
Rs [Ω]	0,51953	0,62201	Elektrolytwiderstand
L1 [H]	1,00*10 ⁻⁷	1,00*10 ⁻⁷	Impedanz der Messkabel
R1 [Ω]	0.5675	1.244	Durchtrittswiderstand der Zinkelektrode
CPE1-T [F]	0.0075928	0.0031491	Doppelschichtkapazität der Zinkelektrode
CPE1-P [/]	1.081	0.88656	Zusätzlicher Parameter des Konstantphasenelements (siehe Tabelle 4)
R2 [Ω]	0,89339	2.076	Durchtrittswiderstand der Sauerstoffelektrode
CPE2-T [F]	0,058171	0,10549	Doppelschichtkapazität der Sauerstoffelektrode
CPE2-P [/]	0.46809	0.44712	Zusätzlicher Parameter des Konstantphasenelements (siehe Tabelle 4)
R3 [Ω]	1.096	1,329	Diffusiver Widerstand der Sauerstoffelektrode
CPE3-T [F]	2.076	0.80222	Diffusive Kapazität der Sauerstoffelektrode
CPE3-P [/]	0.8761	1.051	Zusätzlicher Parameter des Konstantphasenelements (siehe Tabelle 4)

Zusätzlich wurde versucht Impedanzspektren bei verschiedenen Ladezuständen aufzunehmen, um diese anhand der Messergebnisse abschätzen zu können. Infolge stark schwankender Messergebnisse, war es im Zuge der Diplomarbeit nicht möglich, einen Auswertalgorithmus zur Abschätzung des Ladezustands zu entwickeln.

Kenndaten der Testzelle

Tabelle 15 zeigt eine Übersicht der ermittelten Kenndaten der Messzelle ab Version 2.1.

Tabelle 15: Übersicht der ermittelten Kenndaten ab Testzelle 2.1

Akkumulatortechnologie	Zink-Luft
Zell-Spannung [V]	1,15
Spezifische Energie [mWh/kg]	475
Volumetrische Energiedichte [mWh/ltr.]	449,2
Entladeschlussspannung [V]	0,9
Ladeschlussspannung [V]	2,5
Zyklusfestigkeit bei 100% Entladegrad und [/]	ca. 120
Innenwiderstand [Ω]	3 – 6
Energie Effizienz [%]	< 70
Verlauf der Entladespannung bei Belastung	gering fallend
Entladerate (x-fache der Nennkapazität)	1
Empfohlener Ladezustand bei Lagerung	entladen
Selbstentladung pro Monat bei 20°C [%]	100
Mechanische Belastbarkeit	gering
Preis	günstig

Zusammenfassung und Ausblick

Zink-Luft Batterien sind, als derzeit einzig verfügbare Metall-Luft-Batterien am Markt, eine interessante Akkumulator-Zukunftstechnologie mit hoher Energiedichte. Da es derzeit noch Optimierungspotential, wie die Erhöhung der Formstabilität der Zinkelektrode, die Verbesserung der Verdunstungserscheinungen des Elektrolyten oder der Auslaufsicherheit der Zelle gibt, sind Zink-Luft-Akkumulator aktuell nicht kommerziell verfügbar.

Ziel dieser Arbeit war es, einen elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Akkumulator zu konstruieren, zu fertigen und anschließend elektrochemisch zu charakterisieren. Zur Ausschöpfung der Energiedichte wurde während der Konstruktion speziell auf die bisherigen Hindernisse eingegangen und Lösungsmöglichkeiten ermittelt. Aus diesem Grund fanden innovative Materialtechnologien, wie Kohlenstoffnanofasern Verwendung, um die Leitfähigkeit sowie die Lebensdauer zu verbessern. Auf teure Edelmetallkatalysatoren wurde verzichtet und stattdessen ein Perowskit-Mischoxidkatalysator verwendet. Im Zuge der Diplomarbeit konnte die Zyklenfestigkeit und Leistungsfähigkeit der Testzelle sukzessive verbessert werden. Allerdings gilt es, bis zur Marktreife noch weitere Hürden zu überwinden. Zu gering ist die derzeit erreichte Lebensdauer/Zyklenfestigkeit, die verfügbare Aktivmasse in Bezug auf die Gesamtaktivmasse, und die mögliche Stromdichte der Sauerstoffelektroden, ohne Entwicklung hoher Überspannungen.

Um weiterführend die Marktreife zu erreichen, ist es notwendig, das Herstellverfahren des Gehäuses auf Spritzguss umzustellen, dadurch wird ein schlankes und leichtes Design erreicht. Bei gleichbleibendem Zellenformat finden so größere Sauerstoffelektroden Platz. Die spezifische Energie sowie Leistungsdichte wird dadurch erhöht. Gleichzeitig ist es nötig die Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu senken, indem das Verhältnis der Fläche der Sauerstoffelektrode, die mit Umgebungsluft in Kontakt steht, zur Gesamtelektrodenfläche verringert wird. So kann der Wartungsaufwand, der durch die Verdunstung des Elektrolyten entsteht, minimiert werden. Zusätzlich wird die Karbonatbildung des Elektrolyten gemindert. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung neuer Katalysatoren, um die Überspannungen während des Betriebs zu senken und die Energieeffizienz zu erhöhen. Auch die Struktur der Zinkelektrode ist neu zu überdenken, da das Zinkoxid bereits bei geringer Zyklenzahl den Kontakt zum Stromableiter verliert. Der Einsatz von Kohlenstoffnanofasern führte zu hoher Leitfähigkeit der Elektroden, hatte somit positiven Effekt auf den Wirkungsgrad, es ist allerdings unerlässlich, den Vorbehandlungsprozess noch weiter zu optimieren. Die Impedanzspektroskopie konnte während des Entwicklungsprozesses erfolgreich als in-situ Charakterisierungsmethode eingesetzt werden, um Informationen über die komplexen Reaktionsabläufe zu gewinnen.

In der Metall-Luft-Technologie schlummert aktuell also noch riesiges Potential, das genutzt werden will.

Anhang

Bodediagramme

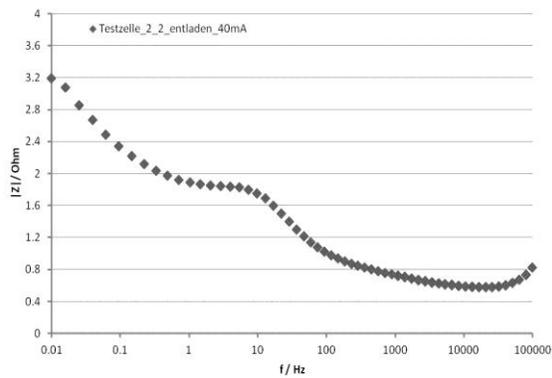


Abbildung 48: Betragsgang der Impedanz von Testzelle 2.2

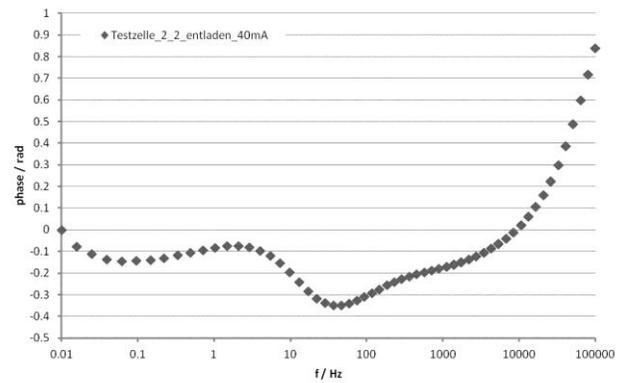


Abbildung 49: Phasengang der Impedanz von Testzelle 2.2

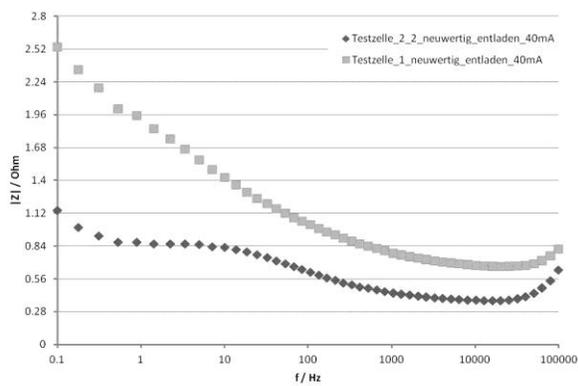


Abbildung 50: Vergleich des Betragsgangs der Impedanz von Zelle 1 und Zelle 2.2

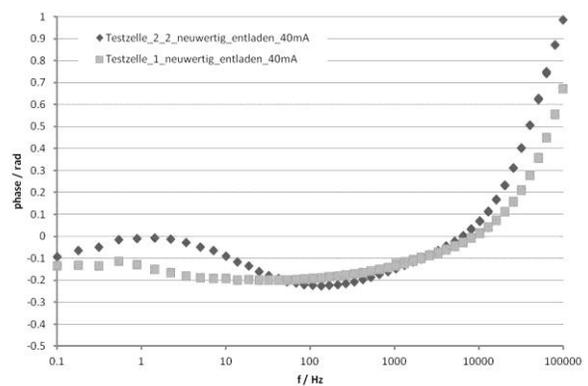


Abbildung 51: Vergleich des Phasengangs der Impedanz von Zelle 1 und Zelle 2.2

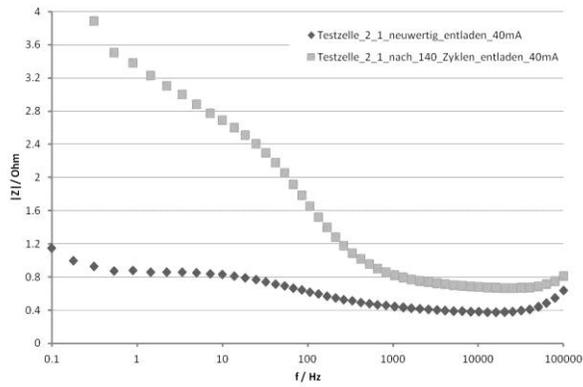


Abbildung 52: Vergleich des Betragsgangs der Impedanz einer neuwertigen und einer defekten Zelle

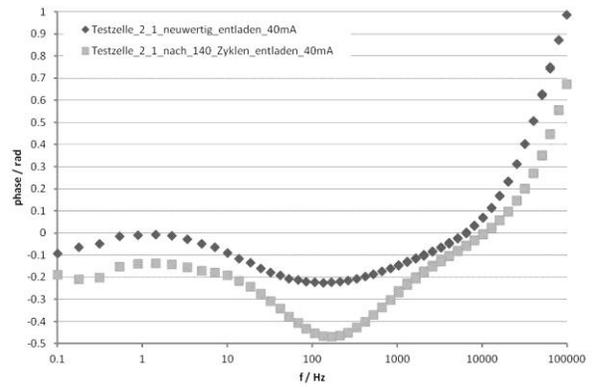


Abbildung 53: Vergleich des Phasengangs der Impedanz einer neuwertigen und einer defekten Zelle

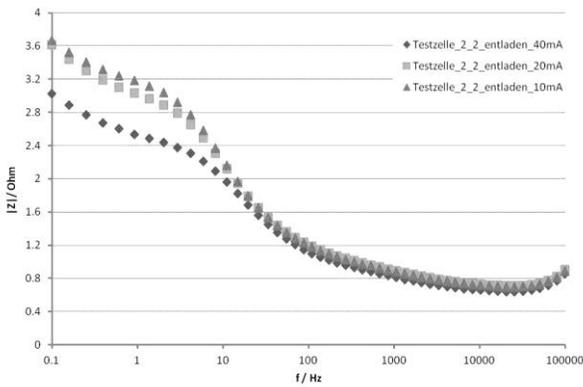


Abbildung 54: Vergleich des Betragsgangs der Impedanz bei unterschiedlichen Entladeströmen

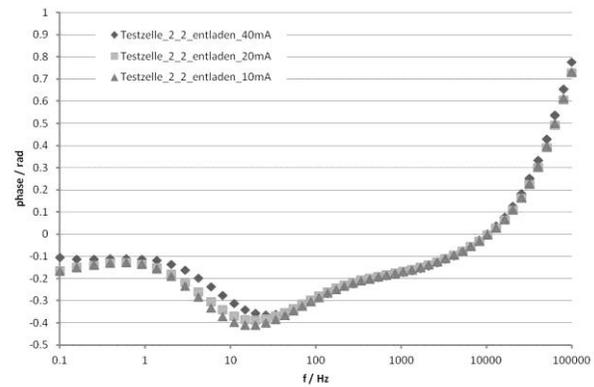


Abbildung 55: Vergleich des Phasengangs der Impedanz bei unterschiedlichen Entladeströmen

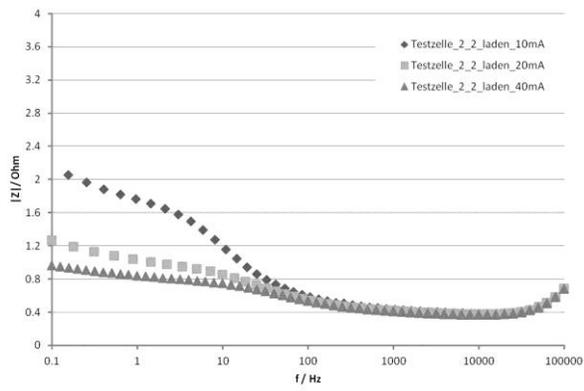


Abbildung 56: Vergleich des Betragsgangs der Impedanz bei unterschiedlichen Ladeströmen

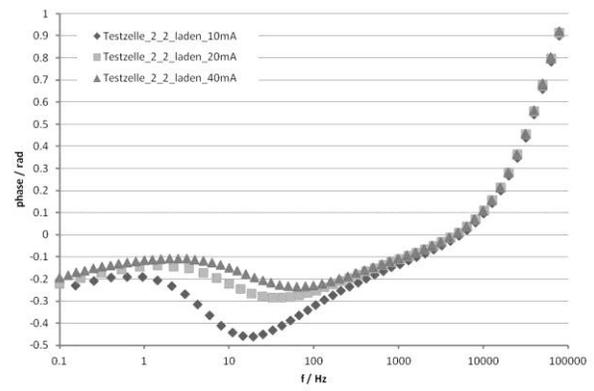


Abbildung 57: Vergleich des Phasengangs der Impedanz bei unterschiedlichen Ladeströmen

Konstruktionszeichnungen

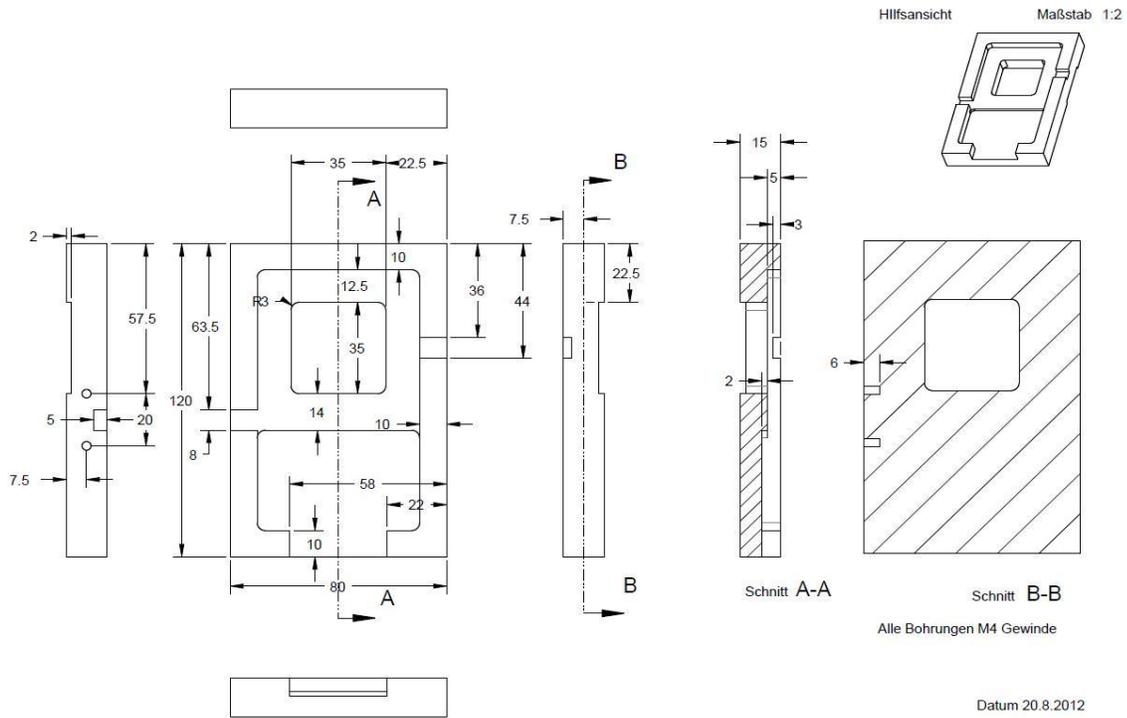


Abbildung 58: Gehäuseteil 1 ab Zelle 2

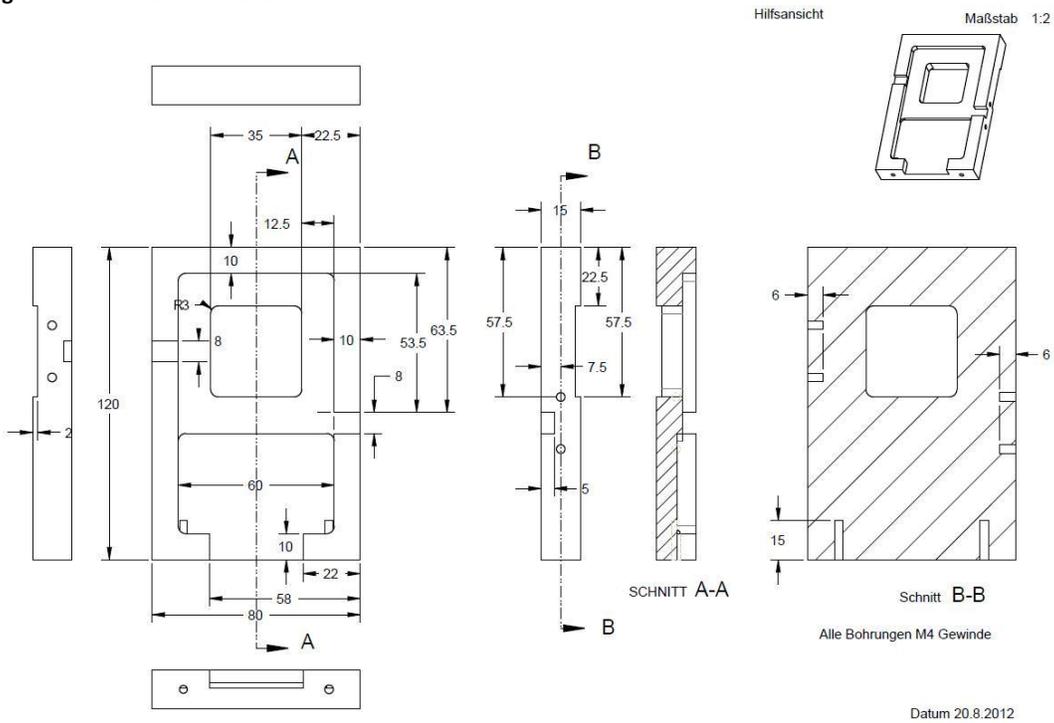


Abbildung 59: Gehäuseteil 2 ab Zelle 2

Bilder der Testzelle

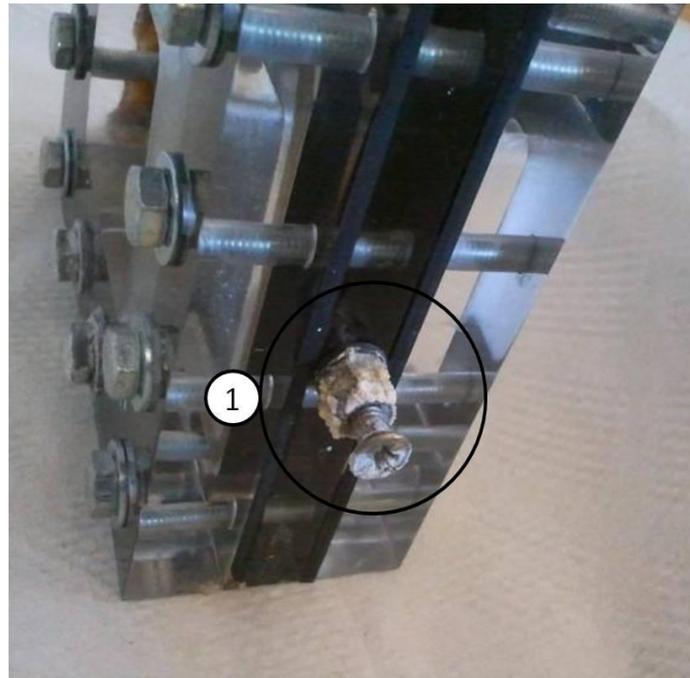


Abbildung 60: Elektrolytaustritt am Stromableiter führt zu Karbonatbildung (1)



Abbildung 61: Elektrolytaustritt an der Sauerstoffelektrode (1)



Abbildung 62: Sauerstoffentwicklung an der Innenseite der Elektrode (1)

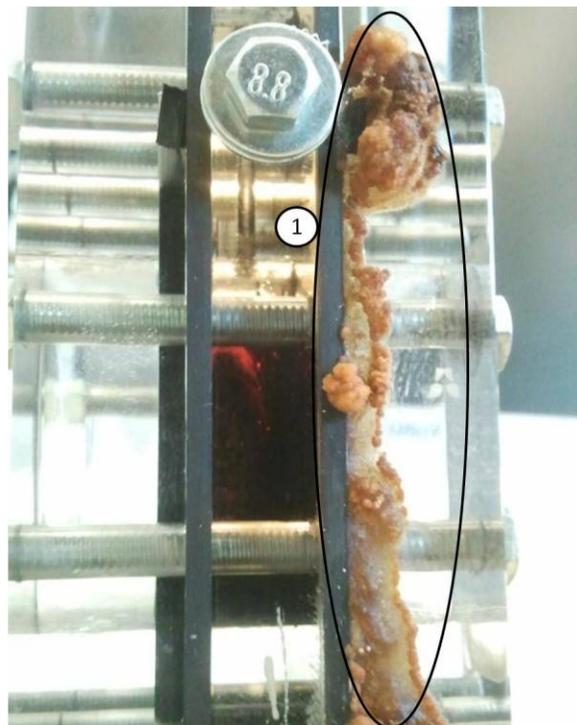


Abbildung 63: Karbonatbildung durch Elektrolytaustritt (1)

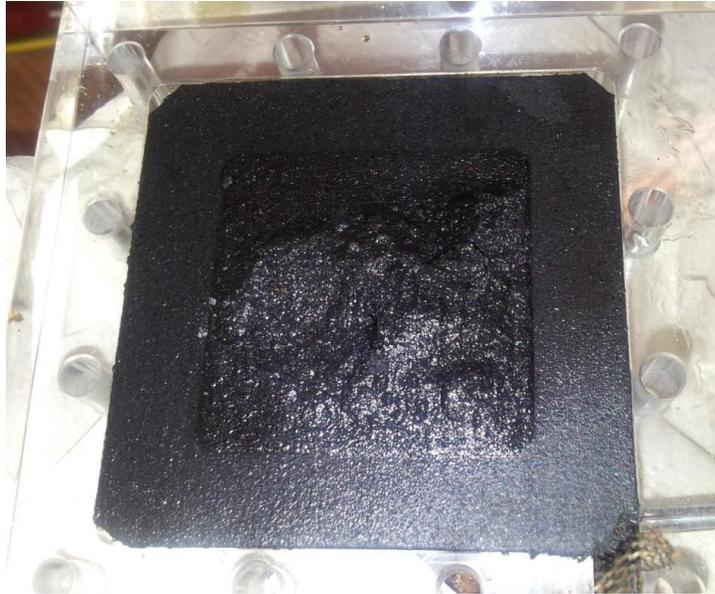


Abbildung 64: Post mortem Analyse Sauerstoffelektrode Zelle 1



Abbildung 65: Post mortem Analyse Sauerstoffelektrode Zelle 2

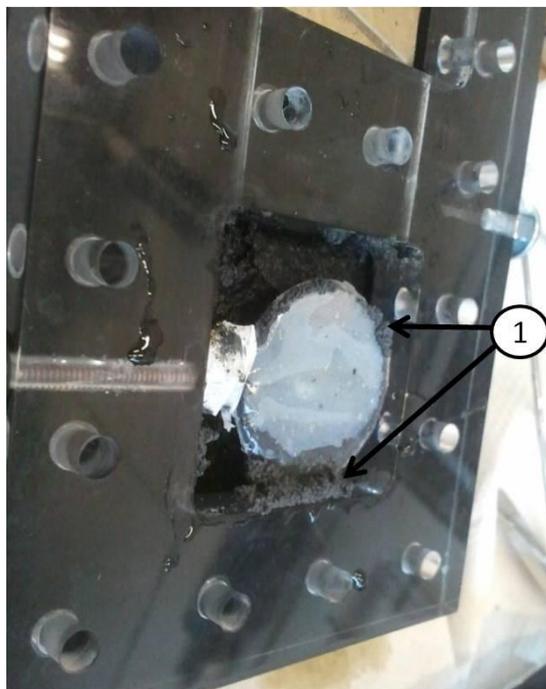


Abbildung 66: Post mortem Analyse, Zinkablagerungen (1)



Abbildung 67: Post mortem Analyse der Zinkelektrode

Messgeräte

- Batterietestgerät BaSyTec Battery-Test-System CTS Serie
- Impedanzmessgerät Zahner IM6ex

Einstellungen am Impedanzmessgerät

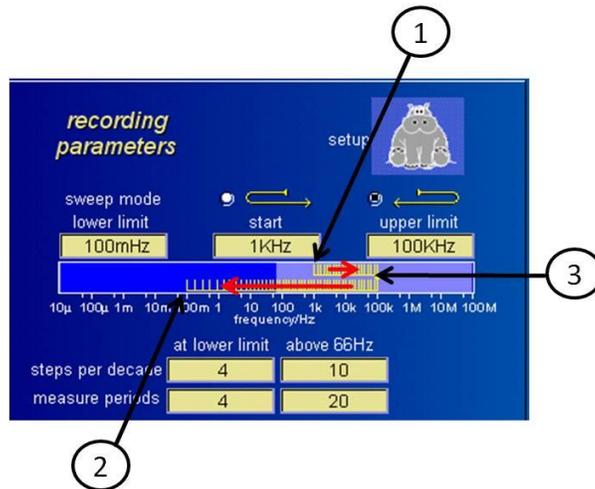


Abbildung 68: Benutzeroberfläche für die Einstellung der Startfrequenz (1), der höchsten (3) und niedrigsten Messfrequenz (2)

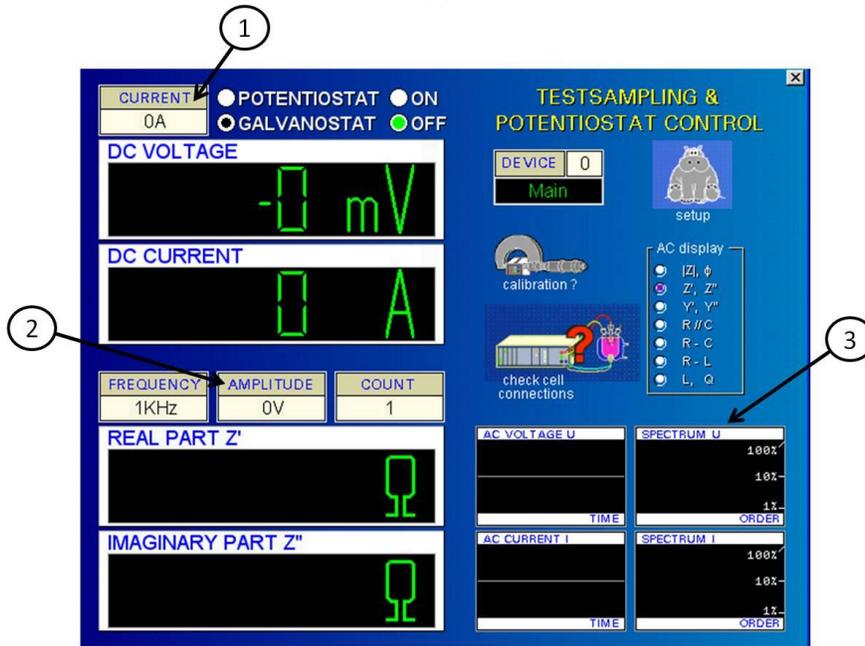


Abbildung 69: Ausschnitt aus der Benutzeroberfläche, in welcher Entladerrate (1) und Amplitude des Messsignals (2) gewählt werden können. Im Anzeigefeldfeldern (3) wird das Frequenzspektrum gezeigt, dies dient zum Erkennen von nichtlinearen Verzerrungen.

Glossar

[1], [5], [22]

Halbzelle

Halbzellen stellen eine Hälfte eines galvanischen Elements dar, also z.B. ein Metall in seiner entsprechenden Elektrolytlösung. Halbzellentests werden durchgeführt um die Charakteristik einzelner Elektroden zu ermitteln.

Elektrolyt

Als Elektrolyt bezeichnet man eine Verbindung, die im flüssigen, festen oder gelösten Zustand zu Ionen dissoziiert. Die beweglichen Ionen übernehmen in der elektrochemischen Zelle den Ladungstransport zwischen den Elektroden, aus diesem Grund nennt man sie Ionenleiter.

Faradayscher Strom

Wird zwischen zwei Elektroden eine Spannung angelegt, so fließt Strom. Dieser Strom kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann es sich um den Austausch von Elektronen zwischen der Elektrode und Substanzen in der Lösung handeln, das heißt es kommt zum Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und Lösung. In diesem Fall spricht man von einem Faradayschen Strom. Die andere Ursache ist die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht (kapazitiver Strom).

Fick'sches Gesetz

Das erste Fick'sche Gesetz besagt, dass die Diffusionsstromdichte (Teilchenstromdichte) proportional dem Konzentrationsgradienten ist.

Gleichung 23. $J = -D * \frac{\partial c}{\partial x}$

J	Teilchenstromdichte $[\text{mol}/\text{m}^2 * \text{s}]$
D	Diffusionskonstante $[\text{m}^2/\text{s}]$
c	Konzentration $[\text{mol}/\text{l}]$
x	Weg $[\text{m}]$

Galvanostatische Messmethode

Bei der galvanostatischen Messmethode wird ein konstanter Strom an die elektrochemische Zelle angelegt und während der Messung konstant gehalten.

Gesetz von Arrhenius

Die Arrheniusgleichung beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur.

Gleichung 24. $k = A * e^{-E_A/R*T}$

E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
A	Frequenzfaktor [/]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [/]

Kapazitiver Strom

An der Phasengrenze Elektrode/Lösung bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus. Ist die Elektrode beispielsweise negativ geladen, so werden sich in der Lösung vor der Elektrode vorwiegend die positiv geladenen Kationen anreichern. Die elektrolytische Doppelschicht ist mit einem Kondensator vergleichbar. Wird das Potential der Elektrode verändert, fließt wie bei der Aufladung eines Kondensators ein kapazitiver Strom. Im Gegensatz zum Faradayschen Strom kommt es beim kapazitiven Strom zu keinem Ladungsdurchtritt Elektrode/Lösung.

Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE,SHE)

Die Normal-Wasserstoff-Elektrode besteht aus einem platinieren Platinblech, das bei der Normaltemperatur von 298 K in eine Säure eintaucht (Protonenaktivität von 1 mol/l) und von Wasserstoff mit 101325 Pa Druck umspült wird. Das Standardpotential der Normal-Wasserstoff-Elektrode wird definitionsgemäß gleich 0 V gesetzt und dient als Bezugspunkt für die elektrochemische Potentialskala. Der Zusatz „vs. NHE“ oder „vs. SHE“ kennzeichnet Elektrodenpotentiale, die bezüglich der Normal-Wasserstoff-Elektrode angegeben sind.

Post mortem Untersuchung

Die Post mortem Analyse wird nach Erreichen der Lebensdauer durchgeführt. Durch Öffnen der Zelle können Rückschlüsse auf Degradationsprozesse getroffen werden, und so Verbesserungsansätze definiert werden.

Separator

Ein Separator hat die Aufgabe, Anode und Kathode räumlich und elektrisch von einander zu trennen um Kurzschlüsse zu verhindern. Gleichzeitig muss er aber Ionentransport ermöglichen (Ionenleiter). Üblicherweise kommen mikroporöse Kunststoffe, Vliese oder Polyethylen zum Einsatz.

Überspannung

Die Überspannung ist die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential bei Stromfluss aufgrund des Innenwiderstandes des galvanischen Elements. Ursachen für die Überspannung können Hemmungen des Ladungsdurchtritts, des Stofftransportes und gekoppelter chemischer Reaktionen sein. Überspannungen führen immer zu Verlusten.

Literatur

- [1] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 2005, p. 662.
- [2] "Daniell Element," *Wikipedia*, 2013. [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Daniell-Element>. [Accessed: 26-Jan-2013].
- [3] "Standardreduktionspotentiale." [Online]. Available: <http://ch302.cm.utexas.edu/echem/selector.php?name=echem-cells>. [Accessed: 04-Feb-2013].
- [4] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, and J. Cho, "Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 34–50, Jan. 2011.
- [5] J. Garche, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009.
- [6] J. O. M. Bockris and T. Otagawa, "The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites," no. May 2012.
- [7] J. Gosselin, "Zink-Luft Schnittbild." [Online]. Available: <http://www.ecotechninja.com/eco-technology-industry-news/zinc-air-batteries-ftw/>. [Accessed: 12-Oct-2012].
- [8] L. Jörissen, "Bifunctional oxygen/air electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 1, pp. 23–32, Apr. 2006.
- [9] D. R. T. B. Linden, *Handbook of Batteries, 3rd Edition*. 2002.
- [10] Isidor Buchmann, "Innenwiderstandsbestimmung Pulstromverfahren," *Battery University*. [Online]. Available: <http://batteryuniversity.com/parttwo-41-german.htm>. [Accessed: 11-Aug-2012].
- [11] I. Buchmann, "Randles-Modell," *Battery University*. [Online]. Available: <http://batteryuniversity.com/parttwo-42-german.htm>. [Accessed: 04-Feb-2013].
- [12] G. Bakosch, "Bleiakkumulator," *Das Installations-MAGAZIN*, 2000. [Online]. Available: <http://i-magazin.at/kolumnen/batterien/batterien--zyklenfestigkeit-kolumne-teil-7.html>. [Accessed: 10-Jan-2013].
- [13] M. Orazem and T. Bernard, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008, p. 523.
- [14] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Second Edi. 2005, p. 595.
- [15] S. Schutting, "Entwicklung von Zink-Elektroden für aufladbare Zink-Luft-Batterien." 2011.
- [16] S. Weinberger, "Elektrochemische Charakterisierung bifunktionaler Gasdiffusionselektroden für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen." 2012.

- [17] Y.-M. Chang, P.-W. Wu, C.-Y. Wu, and Y.-C. Hsieh, "Synthesis of La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃ perovskite for bi-functional catalysis in an alkaline electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 1003–1007, Apr. 2009.
- [18] E. Wallnöfer, "Herstellung von Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden für Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit flüssigen und festen Elektrolyten," 2008.
- [19] V. Hacker, E. Wallnöfer, W. Baumgartner, T. Schaffer, J. O. Besenhard, H. Schröttner, and M. Schmied, "Carbon nanofiber-based active layers for fuel cell cathodes – preparation and characterization," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 4, pp. 377–382, Apr. 2005.
- [20] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, and N. Iwashita, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation.," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 10, pp. 3904–51, Oct. 2007.
- [21] M. Bödecker, "Neues Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff - Nanoröhren und ihre Charakterisierung mit dem STM," Universität Dortmund, 1999.
- [22] K.-M. Mangold, "Glossar." [Online]. Available: http://www.dechema.de/kwi_media/Downloads/ec/Studententext_Grundbegriffe+der+Elektrochemie.pdf. [Accessed: 12-Dec-2012].