

# **Zink/Luft-Mikrobrennstoffzelle – ZiLuZell**

BMBF/VDI-VDE

**Rahmenprogramm: „Leitinnovation-Mikrobrennstoffzelle“**

Projektdauer: 01.10.2007 - 30.06.2011

Verbundnummer: V3MBZ002

Förderkennzeichen: 16SV3661

## **Schlussbericht zum Teilvorhaben**

### **„Elektrochemische Untersuchungen zur Kathoden- bzw. Anodenentwicklung“**

Projektkoordinator: efm systems GmbH, Stuttgart

Projektleiter: Dr.-Ing. Jean-François Drillet

Verfasser: Dr.-Ing. Jean-Francois Drillet  
Prof. Dr. Volkmar M. Schmidt  
Dipl.-Ing (FH) Alexander Herter

Datum: 07. Dezember 2011



---



<b>1</b>	<b>Aufgabestellung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Wissenschaftlicher und technischer Stand der Zink/Luft-Technologie</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Allgemeine Ziele und Strategie</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse des Teilvorhabens</b>	<b>12</b>
5.1	Luft-Kathode	12
5.1.1	Gasdiffusionsschicht	12
5.1.1.1	GDE-Charakterisierung mit Vier-Elektroden-Widerstand-Messung	12
5.1.1.2	Bestimmung der Porengrößenverteilung von SiOC-GDE	14
5.1.1.3	KOH-Beständigkeit des SiOC-Materials	18
5.1.2	Reaktionsschicht	19
5.1.2.1	Herstellung und Charakterisierung von MnO <sub>2</sub>	19
5.1.2.2	Herstellung und Charakterisierung von La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub>	21
5.2	Polymerelektrolyt	23
5.2.1	Zielsetzung	23
5.2.2	Herstellung von Polymerelektrolyten	24
5.2.2.1	Herstellung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen	24
5.2.2.2	Modifizierung der PVA/KOH-Membranen durch Additive	26
5.2.2.3	Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAA)	30
5.2.2.4	Lagerung und Transport der Elektrolytmembran	31
5.2.3	Charakterisierung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen	32
5.2.3.1	Ionische Leitfähigkeit mit EIS	32
5.2.3.2	Bestimmung der Schichtdicke	34
5.2.3.3	Spezifische Leitfähigkeiten von PVA-Membranen	35
5.2.3.4	Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit: PVA/KOH	38
5.2.3.5	Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit: PVA/KOH/TiO <sub>2</sub>	39
5.2.3.6	Überführungszahlen	42
5.2.3.7	Thermogravimetrie	46
5.2.4	Verbundstruktur Elektrode – Elektrolyt	48
5.3	Zink-Anode	50
5.3.1	Zink-Pulver-Material	50
5.3.2	Zink-Schäume	52
5.3.2.1	Herstellung an der Uni Bremen	52
5.3.2.2	Liste der von der Uni Bremen gelieferten Zn-Schäume	53
5.3.2.3	Charakterisierung von Zn-Schäumen mit der Hg-Porosimetrie	57
5.3.2.4	Untersuchung von Zn-Schäumen mit dem Licht-Mikroskop	57

5.3.3	Zink-Pasten .....	59
5.4	Tests in den Halbzellen .....	61
5.4.1	GDE-Halbzelle.....	61
5.4.2	Charakterisierung der Zink-Elektroden in der Halbzelle .....	67
5.5	Tests in den Zink/Luft-Laborzellen .....	73
5.5.1	13mm/27mm-Laborzelle aus Plexiglas .....	73
5.5.2	10mm/12mm-Laborzelle aus Plexiglas .....	76
5.5.2.1	Paste // Celgard3401 // MnO <sub>2</sub> .....	77
5.5.2.2	Paste // Fumatec // MnO <sub>2</sub> .....	78
5.5.2.3	Zn-Paste // PVA // MnO <sub>2</sub> .....	80
5.5.2.4	Zn-Schaum // PVA // MnO <sub>2</sub> .....	82
5.5.2.5	Impedanzmessungen.....	84
5.5.2.6	Entladeversuche mit unterschiedlichen GDE der Fa. Varta .....	86
5.5.3	10mm/14mm-Laborzelle aus Kupfer .....	88
5.5.3.1	Zn-Paste // Celgard // MnO <sub>2</sub> (V17 Varta) .....	88
5.5.3.2	Zn-Schaum // Celgard // MnO <sub>2</sub> (V17 Varta) .....	89
5.5.3.3	Zn-Schaum // Celgard // La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub> .....	91
5.6	Tests von den Demonstratoren .....	93
5.6.1	ZiLuZell-Demonstrator.....	93
5.6.1.1	ZiLuZell-Demonstrator mit Zn-Paste // Celgard // PVA // MnO <sub>2</sub> .....	94
5.6.1.2	ZiLuZell-Demonstrator mit Zn-Schaum // Celgard3401 // PVA // MnO <sub>2</sub> .....	96
5.6.2	Zn/Luft-Knopfzelle .....	97
5.6.2.1	Zusammenbau .....	97
5.6.2.2	Primäre Zelle.....	101
5.6.2.3	Sekundäre Zelle .....	102
5.7	Ladezustandbestimmung.....	105
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>108</b>
6.1	Zink-Anode.....	108
6.1.1	Zink-Schaum .....	108
6.1.2	Zink-Paste .....	108
6.2	Luft-Kathode .....	109
6.3	Polymerelektrolyt .....	110
6.4	Zink/Luft-Laborbrennstoffzelle.....	111
6.5	ZiLuZell-Demonstrator .....	112
6.6	Zink/Luft-Knopfzellen .....	112
<b>7</b>	<b>Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse .....</b>	<b>113</b>
<b>8</b>	<b>Erfolge und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse .....</b>	<b>114</b>

<b>9 Bekannte Fortschritte auf dem Gebiet.....</b>	<b>116</b>
<b>10 Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>117</b>
<b>11 Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>124</b>
<b>12 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>126</b>

## **1 Aufgabestellung**

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, eine völlig neue Zn/Luft-Zelle auf der Basis innovativer Konstruktionsprinzipien und unter Verwendung neuer Materialien und Fertigungstechniken zu entwickeln. Zunächst sollte in der Hauptprojektphase (01.10.2007-30.09.2010) eine primäre Zn/Luft-Zelle realisiert werden, die im Wesentlichen aus keramischen Bauelementen besteht. In der zweiten Projektphase (Aufstockung: 01.10.2010-30.06.2011) lag der Fokus auf die Entwicklung einer elektrisch wiederaufladbaren Zink/Luft-Brennstoffzelle (-Batterie). Im ZiLuZell-Projektverbund waren das Karl-Winnacker-Institut (KWI) der DECHEMA und das Institut für elektrochemische Verfahrenstechnik (IEV) der Hochschule Mannheim für die elektrochemischen Untersuchungen zur Entwicklung der Zink/Luft-Mikrobrennstoffzelle verantwortlich. Die Hauptaufgabe der DECHEMA e.V. bestand darin, die ausgewählten Anoden- bzw. Kathodenmaterialien elektrochemisch zu charakterisieren. Ein weiteres Ziel des Projektes war die Entwicklung eines geeigneten Elektrolytsystems für die Brennstoffzelle. Hierfür war das Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEV) der HS Mannheim zuständig.



## 2 Planung und Ablauf des Vorhabens

In der ersten Projektphase bestand das Konsortium aus folgenden Institutionen bzw. Firmen: Uni Bremen, DECHEMA e.V., TU Ilmenau, HS Mannheim, Ammonit, Brüggemann, efm systems GmbH, OrgaLab, Siegert Elektronik, Varta und Würth Elektronik, wobei die Fa. efm als Koordinator und die Fa. Varta als assoziierter Partner fungierten. Im Rahmen des Kick-Off-Meetings bei der Fa. efm systems am 22.11.2007 in Stuttgart wurden in Anlehnung an den Projektantrag die ersten Aufgaben der jeweiligen Partner definiert. Um die Kompetenzen zu bündeln, wurden zwei Arbeitsgruppen gegründet, die Arbeitsgruppe „Materialien“, zu der das KWI, IEV, Ceramics Uni Bremen, Orgalab, Siegert und Würth gehörten, sowie die Arbeitsgruppe „AVT und Anwendung“. In der Arbeitsgruppe „Materialien“ standen die Entwicklung und Charakterisierung der unterschiedlichen Komponenten der Zink/Luft-Brennstoffzelle im Vordergrund. Aus administrativen Gründen wurde das IEV der HS Mannheim als Unterauftragnehmer der DECHEMA e. V. eingegliedert.

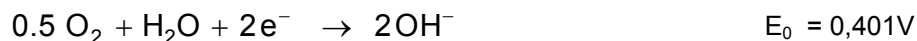
In der zweiten Projektphase (ab dem 01.10.2010) wurde das Konsortium an die neuen Aufgaben angepasst. Mit Varta wurde es um einen Partner mit einem weltweiten Vertriebsnetz und dem damit verbunden unmittelbaren Marktzugang erweitert. Die Firmen Würth und Siegert wirkten im laufenden Projekt an der Entwicklung des „*Chip-on-Cell*“-Konzeptes mit, wobei die Firma Würth bei der Entwicklung einer aufladbaren Zink/Luft-Zelle nicht weiter unmittelbar beteiligt wurde. Die Firma Brüggemann konnte aufgrund von Veränderungen in ihrer Geschäftsstruktur ebenfalls nicht in der Abschlussphase im Konsortium mitarbeiten. Die Firma OrgaLab hat die Zell-Komponenten (Kathode, Anode, Elektrolyt) weiter auf Korrosionsbeständigkeit hin untersucht. Die beiden Anwender Ammonit und efm sowie die TU Ilmenau sind am 30.09.10 aus dem Konsortium ausgeschieden.

### 3 Wissenschaftlicher und technischer Stand der Zink/Luft-Technologie

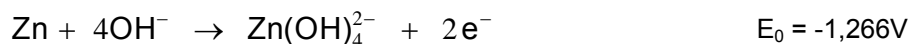
Unter den technisch nutzbaren galvanischen Elementen besitzt das Zink/Luft-System mit 170 bis 200 Wh/kg einen der höchsten Energieinhalte (für eine detaillierte Darstellung der Brennstoffzellen-Technologie siehe z. B. /1/). Im Vergleich dazu weist der Bleiakкумуляtor nur ca. 40 Wh/kg auf (für einen Vergleich der Leistungs- und Energiedichten von Brennstoffzellen und Batterien siehe /2/). Dies resultiert aus der Tatsache, dass der Sauerstoff als Reaktand an der positiven Elektrode nicht gespeichert werden muss, und dass das Zink als Reaktand an der negativen Elektrode ein relativ niedriges Äquivalentgewicht besitzt. Ein weiterer Vorteil ist, dass für die Entnahme des Sauerstoffs aus der Luft keine Kosten entstehen und der Preis für das Zink verhältnismäßig niedrig ist. Im Vergleich zu anderen Hochenergiesystemen, wie z. B. Natrium-Schwefel oder Natrium-Metallchlorid, die bei erhöhten Arbeitstemperaturen (300 °C) betrieben werden, oder den Lithium-Batterien, die hoch reaktive und umweltbelastende Komponenten enthalten, zeichnet sich das Zink/Luft-System durch eine gute Umweltverträglichkeit und ein niedriges Sicherheitsrisiko der Komponenten aus.

Trotz dieser Vorteile konnte sich das Zink/Luft-System, abgesehen von dem Einsatz als primäre Knopfzelle in Hörgeräten, bisher weder für stationäre noch für mobile Anwendungen auf dem Markt durchsetzen. Gründe dafür sind vor allem die hohen technischen Anforderungen, die aus der Kombination einer Metallelektrode mit einer Gasdiffusionselektrode resultieren. Für die nicht wiederaufladbare Zelle wird üblicherweise herkömmliches Mangandioxid (Braunstein) eingesetzt. Dieses Material ist leider für die wiederaufladbare Zelle nur bedingt einsetzbar. Bei milden Bedingungen - Ein-Elektron-Kapazität - sind 50 bis 100 Zyklen dennoch möglich. Y.F. Yao et al. /3/ konnte in der Halbzelle 150 bis 200 Zyklen mit einem chemisch modifizierten Mangandioxid (Bi-Birnessite,  $\text{BiMn}_x\text{O}_y$ ) vorweisen. Die Zyklisierbarkeit von  $\text{MnO}_2$  ist jedoch in Anwesenheit von Zinkaten sehr beeinträchtigt, wie in /4/ gezeigt. Mittlerweile wurden zahlreiche Systeme als sogenannte bifunktionelle Katalysatoren für die Luft-Kathoden vorgeschlagen bzw. getestet. Die in Frage kommenden Systeme sind Einzelelemente oder Mischungen mit Spinel- oder Perowskit-Strukture wie z.B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  ... /5/.

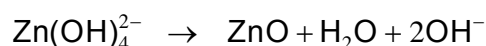
Folgende Reaktionen finden beim Entladen einer Zn/Luft-Zelle in alkalischen Elektrolyten statt: An der Kathode wird Sauerstoff unter Bildung von Hydroxid reduziert:



An der Anode wird Zink unter Bildung von löslichem Zinkat oxidiert,



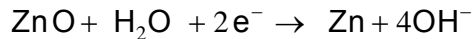
das bei Übersättigung unter Wasserabspaltung als schwer lösliche Zinkoxid ausfällt:



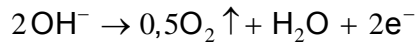
Damit ergibt sich als Bruttoreaktion:



Beim Laden wird an der Kathode metallisches Zink wie folgt zurückgebildet



und an der Anode molekularer Sauerstoff produziert:



Es ist ein Hauptmerkmal der Zink-Elektrode, dass das Zink während der Entladung je nach Konstruktion der Elektrode entweder als löslicher Zinkat-Komplex in Lösung geht (Lösungselektrode) oder bei Übersättigung des Elektrolyten als ZnO abgeschieden wird. In beiden Fällen ist eine Umkehr des Entladevorgangs im Prinzip möglich. Beim Wiederaufladen wird das Zink wieder als Metall an der Kathode abgeschieden und an der Anode wird O<sub>2</sub> entwickelt. Beim Lade/Entladeprozess entstehen keinerlei schädliche Abgase (zero emission). Bei der technischen Realisierung von *elektrisch direkt wiederaufladbaren* Zink/Luft-Systemen sind vor allem zwei wesentliche Probleme zu nennen. Zum einen treten beim wiederholten Laden und Entladen Struktur- und Formveränderungen der Zinkelektrode auf (shape change), zum anderen ist die Lebensdauer der dafür entwickelten bifunktionellen Sauerstoffelektroden begrenzt.

Es wurden daher in der Vergangenheit auch erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von sogenannten *mechanisch wiederaufladbaren* Zink/Luft-Systemen unternommen, bei denen die Zinkelektrode nach jeder Entladung außerhalb der Batterie mittels Elektrolyse regeneriert wird. In einem von der Karl-Völker-Stiftung finanzierten Projekt wurden an der Hochschule Mannheim Untersuchungen an einer *mechanisch wiederaufladbaren* Zn/Luft-Zelle vom Typ ZOXY P280 der Fa. ChemTek (Oberderdingen), und an einer *direkt elektrisch wiederaufladbaren* 20 Ah-Laborzelle des Paul Scherrer Instituts PSI (Villingen, CH) durchgeführt /6/. Diese Systeme unterscheiden sich hauptsächlich darin, dass die Sauerstoff-Elektrode der PSI-Zelle mit einem sogenannten bifunktionellen Perovskit-Katalysator versehen ist, der sowohl den direkten elektrischen Ladevorgang mit Sauerstoffentwicklung als auch die Reduktion des Sauerstoffs beim Entladen gestattet /7-9/. Demgegenüber büßt die ZOXY-Zelle bereits nach drei elektrischen Ladevorgängen ca. 30 % ihrer ursprünglichen Kapazität ein, so dass die Zinkelektrode nach kurzer Zeit außerhalb der Zelle regeneriert werden muss. Dieses *mechanisch wiederaufladbare* System ist daher eher als Brennstoffzelle zu betrachten, da der Brennstoff – in diesem Fall das Zink - (dis)kontinuierlich zugeführt werden muss.

Trotz langjähriger Forschungsarbeiten konnte sich auch die PSI-Technologie bisher noch nicht auf dem Markt durchsetzen. Nachteile dieses Systems sind der relativ niedrige elektrische Wirkungsgrad (50-60%) und die unzureichende Zyklenzahl (200-500). Das Ausgangsmaterial für die Anode besteht aus einer 93-74% hochporösen ZnO-Paste vermischt mit 2% PbO, 1-20% Cellulose und 4% PTFE, die auf einen Stromsammler gepresst oder gewalzt wird. Der Elektrolyt besteht aus einer mit ZnO gesättigten 15% KOH und 1,5% KF-Lösung. Als bifunktioneller Sauerstoffkatalysator diente das Perovskit La<sub>0,6</sub>Ca<sub>0,4</sub>CoO<sub>3</sub>. Dieser Katalysortyp besitzt gute Eigenschaften sowohl für die Sauerstoffreduktion beim Entladen als auch für die Sauerstoffentwicklung beim Laden im alkalischen Elektrolyten /10, 11/ und ist preiswerter als Pt oder andere Edelmetall-Legierungen. Im Jahr 2003 fand der Technologietransfer der PSI-Zelle an die ZOXY AG (Oberderdingen) statt. Allerdings hat diese Firma ihre Aktivitäten vor einigen Jahren eingestellt. Bei den Firmen Electric Fuel Limited (EFL) und ZOXY

AG wurden Zn/Luft-Systeme hauptsächlich für mobile Anwendungen, wie z. B. Nutzfahrzeuge und Scooter entwickelt. Aufgrund der langen Ladezeiten und des niedrigen energetischen Wirkungsgrades wurde bei diesen Systemen die so genannte mechanische Ladetechnik bevorzugt, die nach der vollständigen Oxidation des Brennstoffs eine externe Regenerierung des Zinks vorsieht. Dieser Vorgang ähnelt dem der Wasserstoff- bzw. Methanol-Brennstoffzellen, wo die Aufbereitung und Zufuhr des Brennstoffs einen erheblichen Mehraufwand in der Prozessführung darstellt. Im Rahmen eines anderen Forschungsprojekts (EFRB) /12/ wurde die *mechanisch wiederaufladbare* Zink/Luft-Brennstoffzelle der Fa. EFL in Kombination mit NiMH-Akkumulatoren (Varta) und Superkondensatoren (Epcos) in einem Nutzfahrzeug (DaimlerChrysler) getestet.

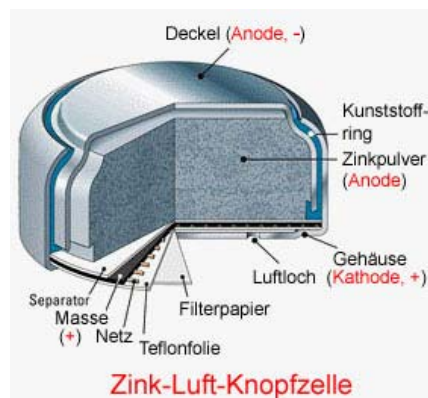
Ähnlich wie bei der alkalischen Wasserstoff- bzw. Methanol-Brennstoffzelle, bei denen der Sauerstoff als Oxidationsmittel aus der Luft entnommen wird, muss auch beim den alkalischen Zink/Luft-Systemen das in der Luft enthaltene CO<sub>2</sub> in einem vorgeschalteten Reinigungsprozess entfernt werden. Dadurch wird die Karbonat-bildung in den Poren der Gasdiffusionselektrode verhindert und die Lebensdauer der Brennstoffzelle verlängert. Drillet et al. /13/ untersuchte hierzu verschiedene CO<sub>2</sub>-Filtermaterialien: Sodalime (NaOH + CaCO<sub>3</sub>), LiOH und LiOH - Ca(OH)<sub>2</sub>. Es konnte gezeigt werden, dass die Luftfeuchtigkeit einen der wichtigsten Parameter für die Chemisorption von CO<sub>2</sub> darstellt. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% konnte mit den genannten Filtermaterialien eine CO<sub>2</sub>-Restkonzentration von weniger als 10 ppm über 2000 h eingehalten werden.

Primäre Zn/Luft-Brennstoffzellen stellen im Vergleich zu den sekundären Systemen geringere Anforderungen an Elektrodengeometrie und -porosität, Elektrolyt-Management und CO<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Bei den primären Zn/Luft-Zellen wird meist auf Kohlenstoff geträgertes MnO<sub>2</sub> zur elektrokatalytischen O<sub>2</sub>-Reduktion eingesetzt. Hierbei werden unterschiedliche Herstellungsverfahren verwendet. Wei et al. /14/ berichten über eine Herstellungsmethode, bei der Mangannitrat mit Kohlenstoff in Alkohol gemischt, getrocknet und anschließend kalzinieren wird. Alternativ werden Kohlenstoff, MnO und PTFE mechanisch gemischt und auf einen Träger aus Nickel gepresst /15/. Lamminen et al. /16/ untersuchten die Aktivität verschiedener Katalysatoren für die O<sub>2</sub>-Reduktion in 7 M KOH. Aus Strom-Potentialkurven wurde folgende Reihenfolge bezüglich der Aktivität der Katalysatoren ermittelt: CoTMPP < MnO<sub>2</sub> < Pt < LaNiO<sub>3</sub>.

Der KOH-Elektrolyt wird meistens in einem Vlies/Separator-Verbund fixiert. Flüssige Elektrolyte besitzen in der Regel eine höhere ionische Leitfähigkeit, bergen aber vor allem durch die Gasdiffusionselektrode ein erhebliches Leckagepotential in sich. Aus diesem Grund werden alternative Systeme untersucht. In der H<sub>2</sub>- bzw. CH<sub>3</sub>OH-Brennstoffzelle wird eine protonenleitende Polymere Membran (meist Nafion) als Elektrolyt bzw. Separator verwendet. Bisher gibt es keine vergleichbaren kommerziellen Polymere Membranen für alkalische Elektrolyte auf dem Markt. Vassal et al. /17/ haben ein Elastomer aus Epichlorohydrin und Ethylenoxid (P(ECH-co-EO)) auf ionische Leitfähigkeit und Strom/Spannungsverhalten in einer NiMH-Batterie und Zn/Luft Brennstoffzelle erfolgreich getestet. Im Zn/Luft-Versuch wurden Stromdichten von bis zu 30 mA cm<sup>-2</sup> erreicht. Yang et al. /18/ haben eine aus Polyethylenoxid und Polyvinylalkohol bestehende Membran (PEO-PVA) entwickelt und ebenfalls erfolgreich in einer Zn/Luft-Brennstoffzelle getestet. Die dabei gemessene ionische Leitfähigkeit betrug allerdings nur 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>.

Als aktive Masse wird eine Zink-Paste mit einem KOH-Anteil von bis zu 30% verwendet. Zur Unterdrückung der Wasserstoff-Entwicklung werden Zusätze, wie Hg oder Pb bis zu 2% beigemischt. Primäre Zn/Luft-Zellen finden hauptsächlich in Nischenmärkten Verwendung, z. B. als Energiequelle für Hörgeräte, Weidezäune oder Leuchtbojen, aber auch als Elektrospeicher zur Wiederaufladung konventioneller Akkumulatoren. Bei letzterem fungiert die Zn/Luft-Zelle als Netz-Ersatz und wird z. B. von der Firma EFL unter dem Produktname „Instant Power“ vermarktet. Mit einer Ausgangskapazität von 3300 mAh ist damit laut Hersteller ein 3 bis 5 maliges Wiederaufladen eines Kamera-Akkumulators möglich.

Für Hörgeräte bzw. Cochlea-Implantate werden Zn/Luft-Zellen von verschiedenen Herstellern wie Duracell, Varta oder Toshiba mittlerweile als Standardsystem vermarktet. Die Firma Toshiba bietet Zellen mit einer Nennkapazität von 75 (Typ: PR70) bis 1050 mAh (Typ: PR230) und einem Nennstrom von 0,4 bis 4 mA an. Die durchschnittliche Entladespannung liegt bei 1,25 - 1,3 V. Die Entladedauer hängt von der Zink-Menge und dem Entladestrom ab, und kann laut Hersteller bei einem Gewicht von 4 g (Typ PR44) und einem Entladestrom von 2 mA die 300 h-Marke überschreiten. Diese Bauart kommt ohne CO<sub>2</sub>-Filterung aus. Der Aufbau einer Zink/Luft-Knopfzelle ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Duracell Activair (USA), ZeniPower (China), Rayovac (Varta, Remington), Energizer (USA) und Powerone (Varta) sind weitere Markennamen von Hersteller für Zn/Luft-Knopfzellen, die je nach Modell schon ab 35 Cent im Fachhandel erhältlich sind.



**Abbildung 1:** Aufbau einer kommerziellen Zn/Luft-Knopfzelle.

## 4 Allgemeine Ziele und Strategie

Im ZiLuZell-Projektverbund waren das Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA (KWI) und das Institut für elektrochemische Verfahrenstechnik der Hochschule Mannheim (IEV) für die elektrochemischen Untersuchungen zur Entwicklung der Zink/Luft- Mikrobrennstoffzelle verantwortlich. Die Hauptaufgabe der DECHEMA e. V. bestand darin, die ausgewählten Anoden- bzw. Kathodenmaterialien elektrochemisch zu charakterisieren. Hierzu wurden die einzelnen Elektroden in einer elektrochemischen Halbzelle auf ihre Aktivität für die Zn-Oxidation bzw. O<sub>2</sub>-Reduktion hin untersucht. Da die Verwendung neuartiger Elektrodenmaterialien auf Keramikbasis im Vordergrund stand, stellten die Voruntersuchungen einen sehr wichtigen und zeitaufwendigen Schritt in diesem Projekt dar. Hierzu wurden herkömmliche Methoden, wie z. B. die Voltammetrie und die Impedanz-Spektroskopie herangezogen. Anschließend wurden diese Komponenten in einer Laborzelle anhand von I-U-Kennlinien, Entlade/Ladezyklen und Impedanz-Messungen auf ihre Leistung hin geprüft.

Ein weiteres Ziel des Projektes war die Entwicklung eines geeigneten Elektrolytensystems für die Brennstoffzelle. Hierfür war das IEV der HS Mannheim zuständig. Flüssige Elektrolyte bergen ein hohes Leckagepotential in sich, welches ein Risiko für den Anwender darstellt. Die üblicherweise verwendete Kalilauge sollte deshalb in geeigneter Weise, z. B. durch Erhöhung der Viskosität, fixiert werden. Darüber hinaus muss die Elektrolytschicht eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Die elektrochemisch aktiven Anoden- bzw. Kathoden-Reaktionsschichten müssen gut benetzt werden. Dies erfordert eine Anpassung der Viskosität des Elektrolyten an die Porosität bzw. die Hydrophobie/Hydrophilie der jeweiligen Elektroden.

In der ersten Projektphase (01.10.2007 bis 30.09.2010) wurde hauptsächlich eine nicht wiederaufladbare Einzellzelle entwickelt. Diese sollte aus einer Keramikstruktur bestehen, die sowohl als Substrat für die elektronischen Elemente als auch als Matrix für die aktiven Materialien der Elektroden fungiert. Die Hauptherausforderung bestand zunächst darin, die neuartige Elektrodenstruktur so zu gestalten, dass die erzielte Leitfähigkeit bzw. Kapazität annähernd an die der konventionellen Systeme herankommt. Außerdem müssen die Materialien eine ausreichende Laugenbeständigkeit besitzen. Das keramische Anoden- und Kathodenmaterial wurde an der Uni Bremen entwickelt und am KWI hinsichtlich seiner elektrochemischen Aktivität in der Halb-Zelle untersucht. Im wesentlichen wurden dabei Zn-Schaum-Anoden und Gasdiffusionskathoden auf der Basis eines Polysiloxan/Ruß-Gemisches (SiOC) erprobt. Als Referenzsysteme wurden verpresste Zn-Elektroden und konventionelle Gasdiffusionselektroden (Toray carbon paper) mit MnO<sub>2</sub> als Sauerstofflieferant bzw. -Katalysator untersucht. An der HS Mannheim wurde eine PVA-Polymermembran entwickelt und hinsichtlich ihrer ionischen Leitfähigkeit mit kommerziellen Vliesen verglichen.

In der zweiten Projektphase (01.10.2010 bis 30.06.2011) lag der Fokus auf die Entwicklung einer elektrisch wiederaufladbaren Zink/Luft-Brennstoffzelle (-Batterie). Ein aufladbares Zink/Luft-Element eröffnet neue Perspektiven und ist wegen der niedrigen Kosten der Bestandteile, seiner weitgehend umweltverträglichen Materialien und der hohen Energiedichte eine sehr interessante Alternative zu den bereits bestehenden wiederaufladbaren Systemen wie z.B. den Blei-, Ni-MH- oder Li-Ionen-Akkumulatoren. Die sekundäre Zelle zeichnet sich vorwiegend durch die Verwendung eines sogenannten bifunktionellen Katalysators für die Sauerstoff-Reduktion beim Entladen bzw. Sauerstoffent-

wicklung beim Laden aus. Hierzu wurde ein Perowskit-Material vom Typ  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  hergestellt bzw. getestet.

## 5 Ergebnisse des Teilvorhabens

In diesem Kapitel wird der Reihe nach auf die Luft-Kathode, den Polymerelektrolyten, die Zink-Anode, die Laborzellen und den Demonstrator eingegangen.

### 5.1 Luft-Kathode

Die Herstellung einer Luft-Kathode stellt hohe technische Anforderungen dar. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Gasdiffusions- und einer Reaktionsschicht. Die Gasdiffusionsschicht soll für eine optimale Luftverteilung sorgen und hydrophobe Eigenschaften besitzen, damit der molekulare Sauerstoff an den Katalysator gelangt und kein Elektrolyt aus der Zelle austritt. Die Sauerstoffreduktion findet in der Reaktionsschicht statt, welche eine gute Zugänglichkeit für den Elektrolyten und den gasförmigen Sauerstoff ermöglichen soll. Deshalb muss die Reaktionsschicht hydrophile und hydrophobe Eigenschaften und vor allem eine gute Aktivität für die Sauerstoffreduktion besitzen. Beide Schichten müssen außerdem eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und Korrosionsbeständig sein.

#### 5.1.1 Gasdiffusionsschicht

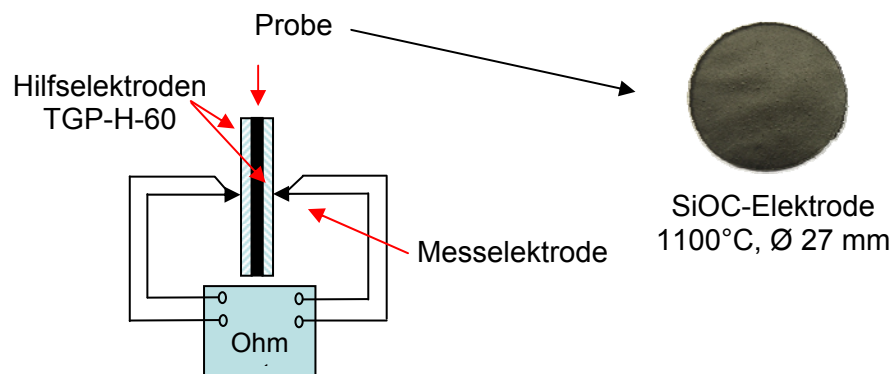
Für die Gasdiffusionsschicht wurden bis zum 30.09.2010 zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Der erste basierte auf eine selbsttragende SiOC-Keramikstruktur mit einstellbarer Porosität. Diese wurde an der Universität Bremen untersucht. Hierbei stand die Stapelung der Zink/Luft-Zellen im Vordergrund, bei der die Luftzufuhr seitlich mit Hilfe von eingebauten Mikrokanälen in der Gasdiffusionsschicht erfolgen sollte. Polysiloxan (SiOC) besitzt, wie die meisten Keramikmaterialien, eine niedrige elektrische Leitfähigkeit und wurde deshalb mit Kohlenstofffasern oder Ruß-Pulver vermischt. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich allerdings heraus, dass das SiOC nicht laugenbeständig genug war. In der zweiten Projektphase wurden daher GDE auf Basis von SiC an der Uni Bremen hergestellt bzw. auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin bei der Fa. OrgaLab untersucht. Der zweite Ansatz wurde von der DECHEMA verfolgt und setzte auf ein herkömmliches kommerzielles Kohlenstoffpapier, das häufig bei der Niedertemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt wird. Bei der wiederlaufladbaren Variante wird die GDE hohen Spannungen ausgesetzt, die zusätzlich einen negativen Einfluss auf die mechanische Stabilität sowie Korrosionsbeständigkeit des Papiers haben. Beim dritten Ansatz wurde deshalb auf das Elektrodendesign herkömmlicher kommerzieller Zellen zurückgegriffen, die mehr oder minder ohne Kohlenstoff-Gasdiffusionsschicht auskommen. Stattdessen werden eine oder zwei dünne PTFE-Membrane auf die Reaktionsschicht geklebt, welche einen sehr selektiven Lufteintritt ermöglichen und gleichzeitig als effektive Barriere gegen Laugenaustritt fungieren.

##### 5.1.1.1 GDE-Charakterisierung mit Vier-Elektroden-Widerstand-Messung

Im ersten Projektabschnitt wurde eine Optimierung der SiOC-Gasdiffusionsschichten hinsichtlich des elektrischen Widerstandes, der Gasdurchlässigkeit und der Laugenbeständigkeit angestrebt. Eine Aufgabe der DECHEMA bestand darin, den spezifischen Widerstand sowie die Gas-Permeabilität von einigen Proben zu bestimmen und mit dem Standardmaterial der Fa. Toray zu vergleichen. Hierzu wurden die Vier-Elektroden-Messmethode sowie die Gasfluss-Porometrie herangezogen. Der schematische Aufbau der Messvorrichtung zur Bestimmung des Durchgangswiderstands ist in Abbildung 2



skizziert. Um eine höhere mechanische Stabilität der zu untersuchenden SiOC-Proben zu gewährleisten, wurden sie zwischen zwei Hilfselektroden der Fa. Toray (TGP-H-60 oder 120) platziert. Der Durchmesser der mit Gold beschichteten Messelektroden betrug 3 mm. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelistet.



**Abbildung 2:** Messvorrichtung zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes

Probe	Polysiloxane + KS75 + XE2 + MoSi <sub>2</sub> + MnO <sub>2</sub> (P3) Durchmesser 27 mm, A= 5,72 cm <sup>2</sup>	Durchgangswiderstand in Ohm	
		Gesamt	Ohne TGP_H_60
1	ZiLu64_I_1_500°C + 2xTGP_H_60	12,23	<b>11,87</b>
2	ZiLu64_I_M_1_500°C + 2xTGP_H_60	15,67	<b>15,31</b>
3	ZiLu64_I_1_E1_500°C + 2xTGP_H_60	14,33	<b>13,98</b>
4	ZiLu64_I_1_E2_500°C + 2xTGP_H_60	5,77	<b>5,41</b>
5	ZiLu64_I_600°C + 2xTGP_H_60	4,07	<b>3,71</b>
6	ZiLu64_I_1100°C + 2xTGP_H_60	3,66	<b>3,3</b>
7	ZiLu64_I_1_1100°C + 2xTGP_H_60	3,92	<b>3,56</b>
8	MnO <sub>2</sub> +Vulcan/TGP-H-60 + 2xTGP_H_60	0,77	<b>0,42</b>
9	2xTGP-H-60	<b>0,36</b>	

**Tabelle 1:** Durchgangswiderstand von SiOC-Proben der Uni Bremen (24.03.2009)

Bei den Proben in Tabelle 1 handelt es sich um selbsttragende Keramik-Elektroden, die aus einer 1:1 Mischung aus Methylphenylpolysiloxan (H44) und Methylpolysiloxan (MK) bestehen, die noch zusätzlich Graphit (KS75), Hochleitfähigkeitsruß (XE2), Molybdändisilizid (MoSi<sub>2</sub>) sowie Imidazol (I) zur Vernetzung in Anteilen von 20/5/10 beinhalten. Bei der Probe 2 wurde 2 % MnO<sub>2</sub> als Katalysatormaterial in der Ausgangsmischung dazu gegeben. Bei diesem Versuch sollte in erster Linie untersucht werden, ob MnO<sub>2</sub> nach dem Sintern bei 500°C noch in der Lage ist, die Sauerstoffreduktion in der Halbzelle zu katalysieren. Bei den Proben 3 & 4 wurde noch unterschiedliche „Platzhalter“ (E1, E2)

zugesezt, um zusätzliche Poren zu erzeugen. Die gemessenen Widerstandswerte sinken offensichtlich mit steigender Sinter temperatur und betragen für die drei letzten Proben durchschnittlich ca. 3,5  $\Omega$ , einem nahezu 10fach höheren Wert als der des mit 30%PTFE beschichteten kommerziellen Kohlenstoffpapiers der Fa. Toray (TGP-H-60). Hohe Sinter temperaturen verleihen dem Material allerdings hydrophile Eigenschaften, die für die Diffusionsschicht unerwünscht sind und eine Nachbehandlung erfordern. Bei den September-Proben wurde der Graphit bis zu 60% deutlich erhöht. Die Ergebnisse der Widerstandmessung sind in Tabelle 2 eingetragen.

ID	Proben	Beimischung in %		Widerstand in Ohm	
		Polysiloxane	MoSi <sub>2</sub> /KS75/XE2/1030E	Mittelwert	Ohne TGP
10	ZiLu87_1_1100°C	H44BS1321	10/50/-/35	1,052	<b>0,883</b>
11	ZiLu87_2_1100°C	H44BS1321	10/50/-/35	0,953	<b>0,784</b>
12	ZiLu87_3_1100°C	H44BS1321	10/50/-/35	0,869	<b>0,700</b>
13	ZiLu87_4_1100°C	H44BS1321	10/50/-/35	1,216	<b>1,407</b>
14	ZiLu93_1_1100°C	H44BS1321	10/50/-/20	0,997	<b>0,828</b>
15	ZiLu93_2_1100°C	H44BS1321	10/50/-/20	1,133	<b>0,964</b>
16	ZiLu93_3_1100°C	H44BS1321	10/50/-/20	1,217	<b>1,048</b>
17	ZiLu93_4_1100°C	H44BS1321	10/50/-/20	1,053	<b>0,884</b>
18	ZiLu94_1_1100°C	H44BS1321	10/60/-/20	0,735	<b>0,566</b>
19	ZiLu94_2_1100°C	H44BS1321	10/60/-/20	0,707	<b>0,538</b>
20	ZiLu97_1_1100°C	H44BS1321	10/50/-/20	0,937	<b>0,768</b>
21	ZiLu97_2_1100°C	H44BS1321	10/30/5/-	0,920	<b>0,751</b>
22	ZiLu97_3_1100°C	H44BS1321	10/30/5/-	0,801	<b>0,632</b>
23	ZiLu98_1_1100°C	H44BS1321	10/30/5/-	0,676	<b>0,507</b>
24	ZiLu98_2_1100°C	H44BS1321	10/40/5/-	0,799	<b>0,630</b>
25	ZiLu98_3_1100°C	H44BS1321	10/40/5/-	0,573	<b>0,404</b>
26	2 TGP_H_120			<b>0,169</b>	

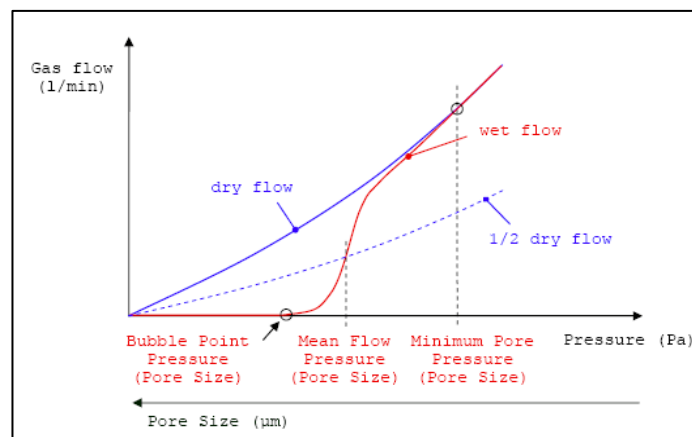
**Tabelle 2:** Durchgangswiderstand von SiOC-Proben (30.09.09); 27 mm in Durchmesser

Proben mit einem hohen Graphit (KS75)- und/oder Hochleitfähigkeitsruß-Anteil (XE2), wie z. B. ZiLu94 oder ZiLu98, zeichnen sich durch einen niedrigeren elektrischen Widerstand aus, der allerdings noch um einen Faktor drei höher ist als der vom Standardmaterial TGP-H-120 (ohne PTFE). Als „Platzhalter“ wurde Azadicarbonamid (1030E) zur Steigerung der Gasdurchlässigkeit zugesezt, welche mit Hilfe der Gasfluss-Porometrie untersucht wurde.

### 5.1.1.2 Bestimmung der Porengrößenverteilung von SiOC-GDE

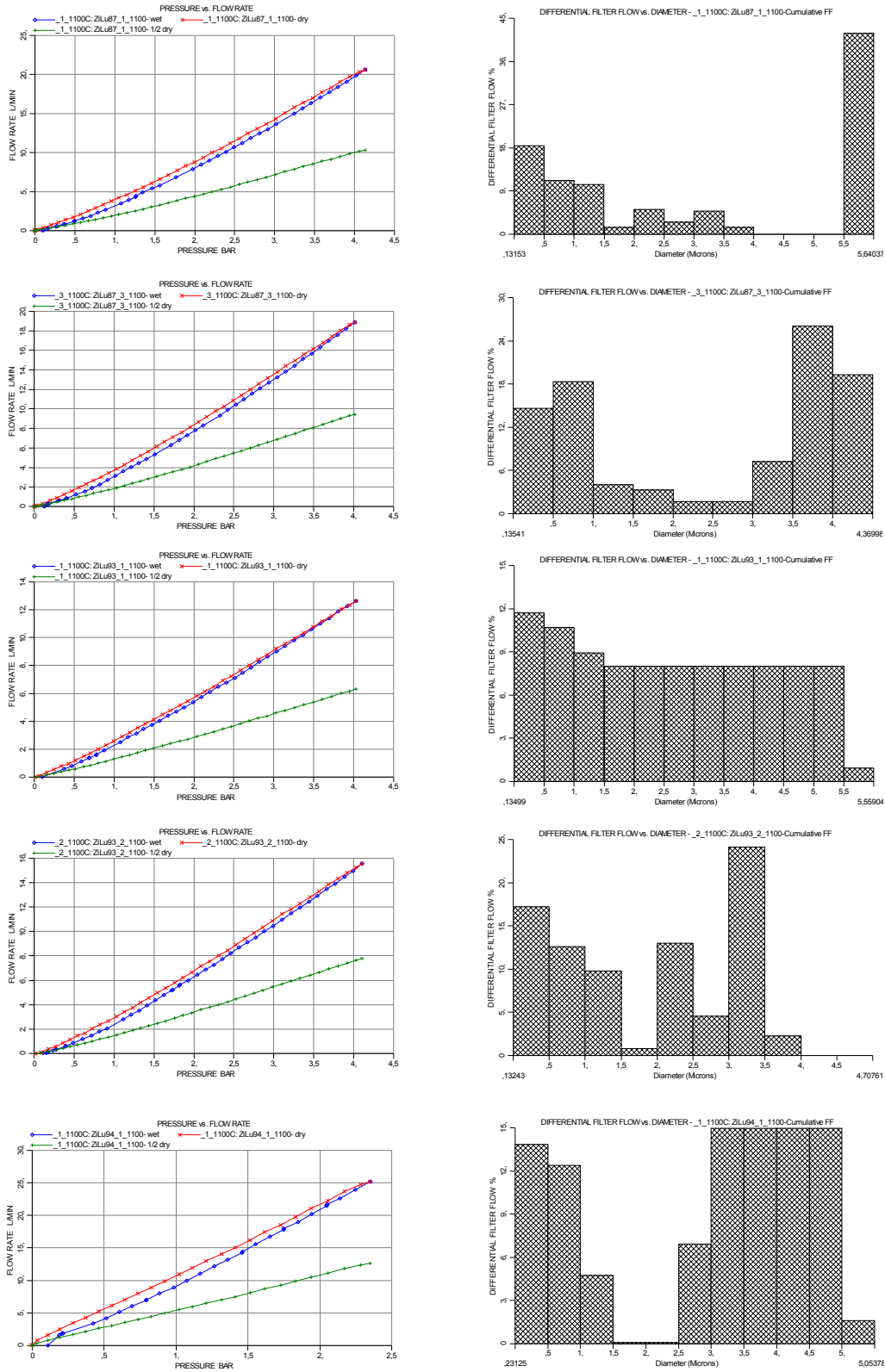
Das Prinzip der Porometrie soll an dieser Stelle näher erläutert werden. Sie beruht auf der Messung der Druck-Durchfluss-Charakteristik einer porösen Probe im trockenen und im nassen Zustand. Sind

die Poren mit Flüssigkeit gefüllt, findet kein Durchfluss statt. Erst wenn die durch den Differenzdruck beiderseits der Probe und die Querschnittsfläche einer Pore gegebene Druckkraft größer ist als die durch die Grenzflächenspannung an der Porenwand hervorgerufene Kapillarkraft, wird die Flüssigkeit aus der Pore verdrängt und es wird ein Gasfluss durch die betreffende Pore beobachtet. Der Druck, bei dem der erste Gasfluss durch die Probe auftritt, ist der so genannte „Bubble-Point“-Druck. Er charakterisiert die größte durchgängige Pore in der Probe. Wird der Druck weiter erhöht, werden im zunehmenden Maße kleinere Poren von der Flüssigkeit befreit und der Gasfluss steigt entsprechend an. Durch Vergleich der im trockenen und im nassen Zustand gemessenen Druck-Durchfluss-Kurven (siehe Abbildung 3), lässt sich somit eine flussbezogene Porengrößenverteilung bestimmen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Keramik-Proben der Uni Bremen kommentiert. Bei der Probenbezeichnung in Tabelle 1 und Tabelle 2 weist die Temperaturangabe auf die Sintertemperatur hin. Bei den zuletzt untersuchten Proben wurde die Sintertemperatur systematisch auf 1100°C gesetzt, um die Laugenstabilität zu erhöhen.



**Abbildung 3:** Funktionsprinzip der „capillary flow porometry“.

Bei einem Druckabfall von 1 bar beträgt der Stickstoff-Durchfluss durch die neuen Keramik-Proben ca. 2 bis 10 l min<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 4 & Abbildung 5). Bei der Auswertung der unterschiedlichen Messungen wurden Poren im Bereich von 0,1 bis 5,5 µm berechnet.



**Abbildung 4:** (links) Durchfluss in Abhängigkeit des Druckabfalls mit (rot) Trocken-Kurve, (blau) Naß-Kurve, (grün) ½ Trocken-Kurve und (rechts) Porengrößenverteilung für ZiLu87, 93 & 94.

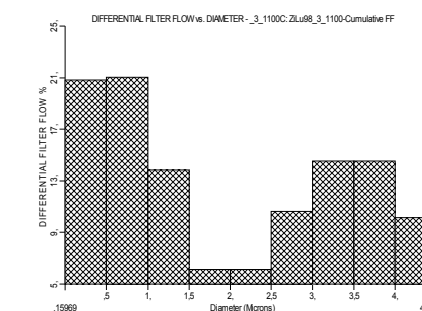
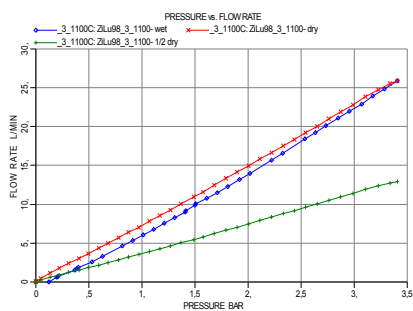
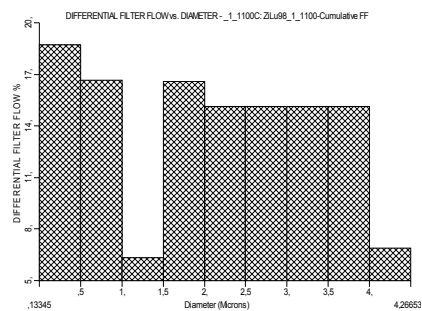
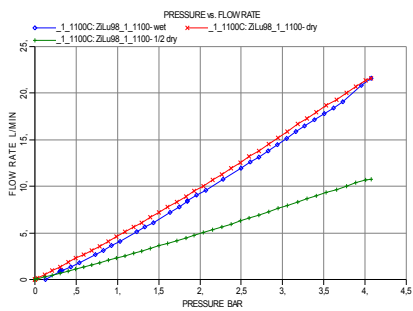
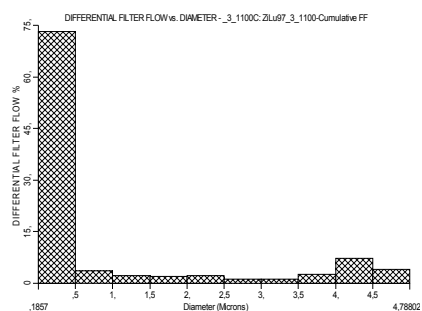
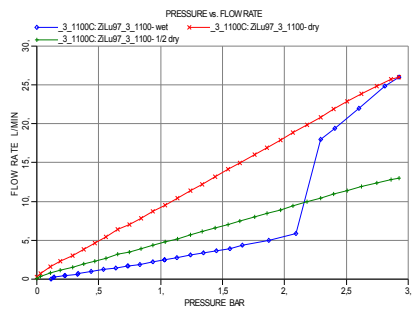
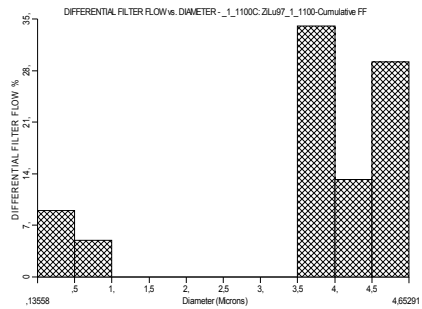
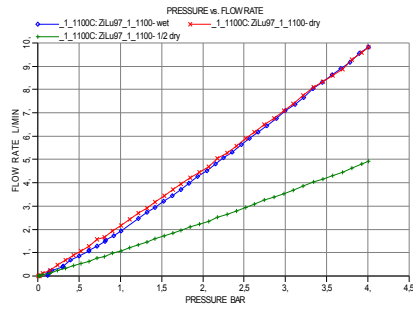
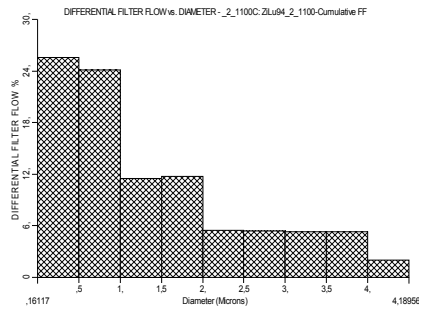
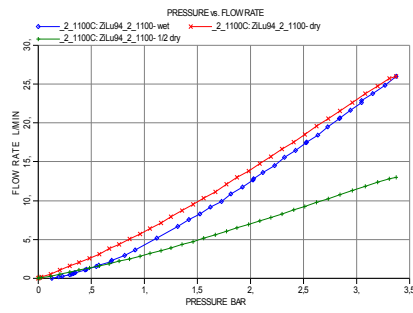
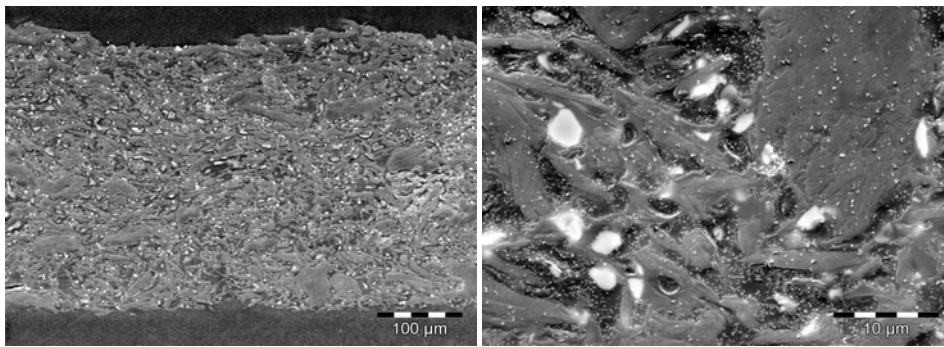


Abbildung 5: (Links) Durchfluss in Abhängigkeit des Druckabfalls und (rechts) Porengrößenverteilung für ZILu94, 97 & 98

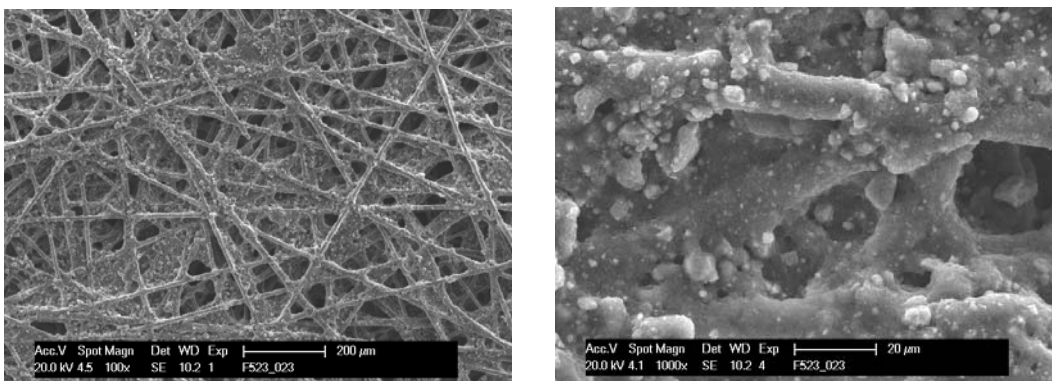
Die letzten Keramik-Proben waren in der Regel sehr kompakt sowie bruchempfindlich, und stellten dem Prüfgas einen hohen Widerstand entgegen. Bei einer exponierten Fläche von ca. 0,5 cm<sup>2</sup> und 1 bar Überdruck wurde ein maximaler Durchfluss von 10 l min<sup>-1</sup> an ZiLu94 registriert, der auf die niederporöse Struktur der Keramik zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 6). Im Vergleich zu den älteren Keramik-Proben (ZiLu62, 63 & 64 in 2008) auf C-Papier ist der Druckverlust um das 10fache größer geworden.



**Abbildung 6:** Bruchkante einer SiOC-Gasdiffusionselektrode (ZiLu94)  
(REM-Aufnahmen Uni Bremen)

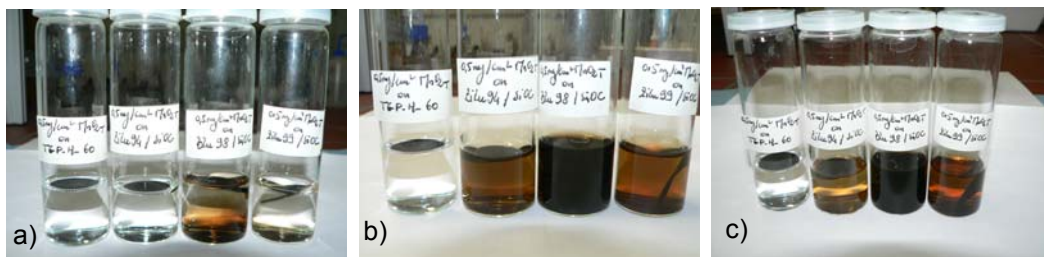
### 5.1.1.3 KOH-Beständigkeit des SiOC-Materials

Bei den Untersuchungen ging hauptsächlich um die Bestimmung der Laugenbeständigkeit der SiOC-Gasdiffusionsschicht. Für diesen Versuch wurde einer Katalysatorbeladung von 0,5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub> mit 20% PTFE auf unterschiedliche SiOC-GDE und zum Vergleich auf ein mit 30gew.-%PTFE imprägniertes Kohlenstoffpapier gesprüht und anschließend bei 300 °C 1 Stunden lang gesintert. Bei dieser geringen Beladung sind die Kohlenstoff-Fasern des TGP-H-60 auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 7 deutlich sichtbar. Die hellen Partikel sind MnO<sub>2</sub>-Material.



**Abbildung 7:** REM-Aufnahme von 0,5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub> auf TGP-H-60

Die fertiggestellten Gasdiffusionselektroden wurden dann in 6 M KOH gelagert und nach einem gewissen Zeitraum auf ihre Laugenbeständigkeit visuell begutachtet (Abbildung 8). Nach bereits zwei Stunden wurde eine starke Verfärbung der Lauge bei einer der SiOC-Proben (ZiLu98 mit 50% SiOC-Prekursor) beobachtet. Innerhalb von vier Tagen setzte die Materialauflösung bei den zwei anderen SiOC-Proben mit einem 30%-igen SiOC-Prekursoranteil (ZiLu94 & 99) ebenso ein. Anhand von EDX-Analysen (Fa. OrgaLab) konnte die Materialauflösung auf die Unbeständigkeit von Silizium und Molybdän zurückgeführt werden. Die auf Kohlenstoff-Papier basierende GDE (linke Probe in Abbildung 8) erwies sich dagegen als sehr stabil, und scheint daher ein geeignetes Material für die Luft-Elektrode in der primären Zink/Luft-Zelle zu sein.

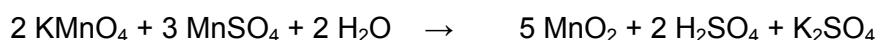


**Abbildung 8:** Aufnahmen von GDE mit drei unterschiedlichen SiOC-Materialien und einem Toray carbon paper als Gasdiffusionsschicht nach a) 2 Stunden, b) 4 Tagen c) 1 Monat Lagerung in 6 M KOH.

## 5.1.2 Reaktionsschicht

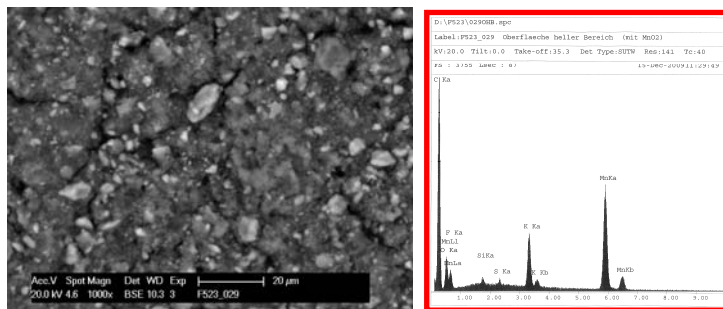
### 5.1.2.1 Herstellung und Charakterisierung von $MnO_2$

In diesem Vorhaben wurden Sauerstoff-Katalysatoren für die primäre und sekundäre Zn/Luft-Kathode in kleiner Menge für Grundlagenuntersuchungen hergestellt. Da die synthetisierbare Menge in der Regel einige Gramm wog, wurden kommerzielle Produkte zur Herstellung von technischen Elektroden zusätzlich bei der Fa. Becon GmbH (CH) erworben. Im Folgenden wird auf die Synthese von  $MnO_2$  und  $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$  kurz eingegangen. Für die Herstellung von Mangandioxid wurde Mangansulfat und Manganpermanganat eingesetzt, die mit Wasser bei 80 °C zu Mangandioxid, Kaliumsulfat und Schwefelsäure folgendermaßen reagieren:



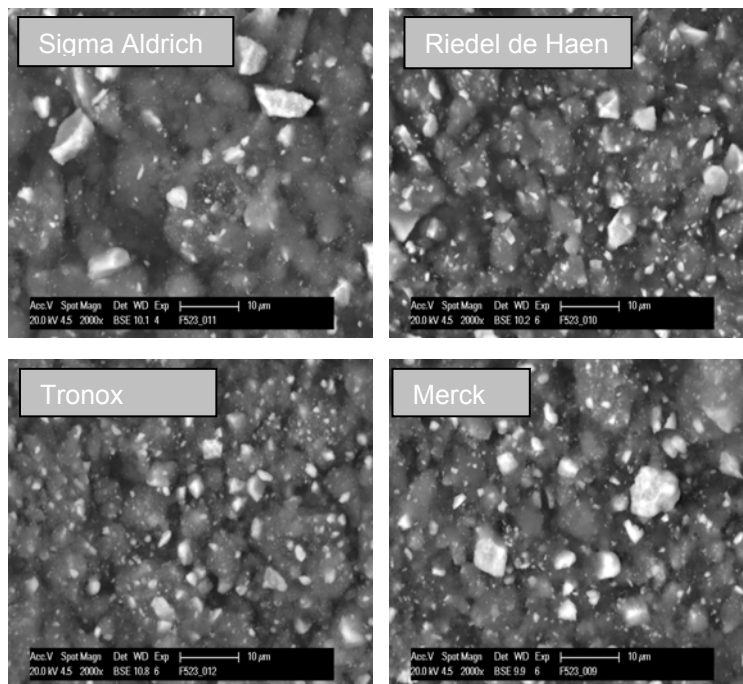
Anschließend wurde ein dunkel braunes Pulver erhalten, das noch zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit einem Kohlenstoff-Vulcan in der Kugelmühle 2 Stunden lang vermischt wurde. Diese Mischung wurde anhand von REM- und XRD-Analysen hinsichtlich ihrer Partikelgröße sowie kristalliner Struktur charakterisiert. Anschließend wurde das Pulvermaterial in einer Tinte verarbeitet und auf ein Kohlenstoffpapier gesprüht und bei 80°C 1 Stunde lang gesintert. Abbildung 9 zeigt eine REM-Aufnahme eines selbsthergestellten  $MnO_2$ -Vulcan-Pulvergemisches auf einem Kohlenstoffpapier. Die hellen Partikeln

stellen das  $MnO_2$ -Material dar, welche eine maximale Größe von ca. 10-15  $\mu m$  besitzen. Bei der EDX-Analyse von  $MnO_2$ -Partikeln wurde ein stöchiometrisches Verhältnis von Mangan zu Sauerstoff ermittelt.



**Abbildung 9:** REM-Bild und EDX-Analyse eines selbsthergestellten  $MnO_2$ +Vulcan Pulvergemisches mit 20 Gew.% PTFE auf TGP-H-60.

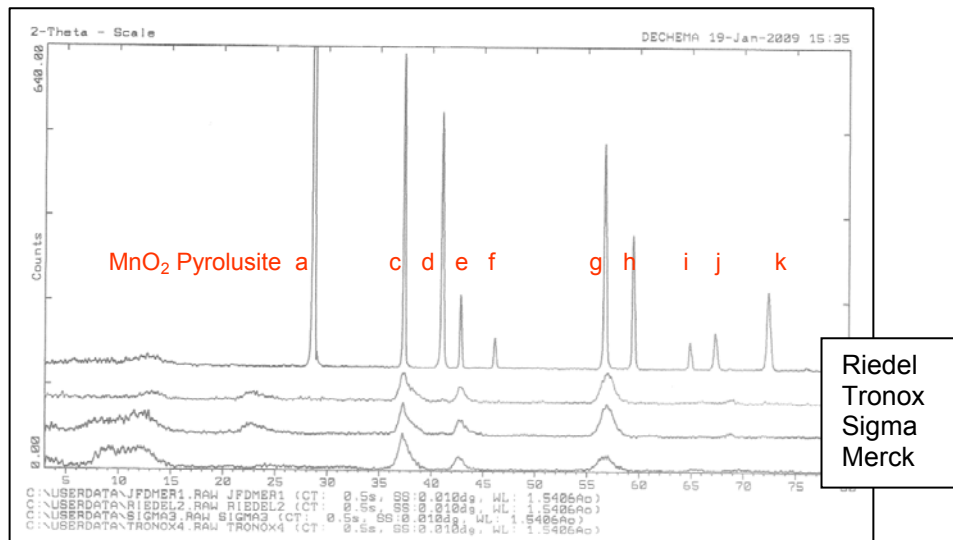
Zum Vergleich wurden vier kommerzielle  $MnO_2$ -Pulver der Firmen Sigma-Aldrich, Riedel de Haen, Merck und Tronox getestet, wobei das Tronox-Material elektrochemisch (EMD) hergestellt wurde. Diese wurden anhand von REM- und XRD-Analysen hinsichtlich ihrer Partikelgröße sowie kristalliner Struktur charakterisiert. Um kleinere Partikel und eine homogene Mischung mit dem gut elektrisch leitenden Vulcan-Material zu erhalten, wurde das Gemisch in der Kugelmühle bei  $400 \text{ U min}^{-1}$  zwei Stunden lang zermahlen und analog zu den selbsthergestellten Proben, in einer Tinte verarbeitet und anschließend auf ein Kohlenstoffpapier gesprüht und gesintert.



**Abbildung 10:** REM-Aufnahmen von kommerziellen  $MnO_2$ -Partikeln nach 2h in der Kugelmühle.



Nach dem Beschichtungsvorgang wurden die  $\text{MnO}_2$ -Partikel mittels REM und XRD charakterisiert. Auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 10 sind Partikel von bis zu  $10\ \mu\text{m}$  erkennbar. Die dazugehörigen XRD-Spektren sind in Abbildung 11 dargestellt. Nur das Mangandioxid von Riedel de Haen wies eine ausgeprägte kristalline Struktur auf, welche als Pyrolusit identifiziert wurde. Die drei anderen Systeme zeigen ähnliche Reflexlagen bzw. -Intensitäten, die auf  $\gamma\text{-MnO}_2$  zurückzuführen sind. Da dieses Mangandioxid-Typ aus einer Mischung („microtwinning“) aus Pyrolusite und Ramsdellite besteht, stellt sich die Detektierung mit XRD bekannterweise als schwierig heraus /28/.



**Abbildung 11:** XRD-Spektren von in der Kugelmühle zermahlenden  $\text{MnO}_2$ -Pulvern.

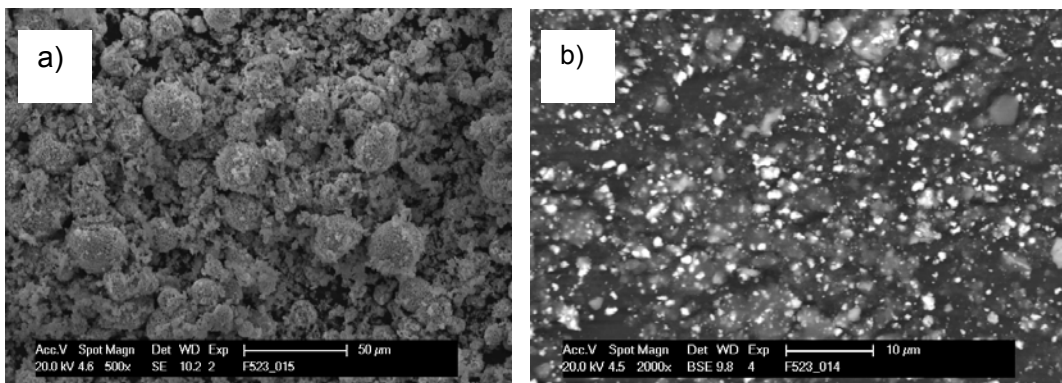
### 5.1.2.2 Herstellung und Charakterisierung von $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$

Zur Herstellung des Perowskits  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  wurde  $14,52\ \text{mmol}\ \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $9,68\ \text{mmol}\ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $24,2\ \text{mmol}\ \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $50\ \text{ml}$  Zitronensäure gelöst und unterm kräftigen Rühren zum Kochen gebracht bis das Wasser zum großen Teil verdampft war /19/. Das Restwasser wurde im Vakuum-Ofen bei  $80^\circ\text{C}$  und  $50\ \text{mbar}$  entfernt.

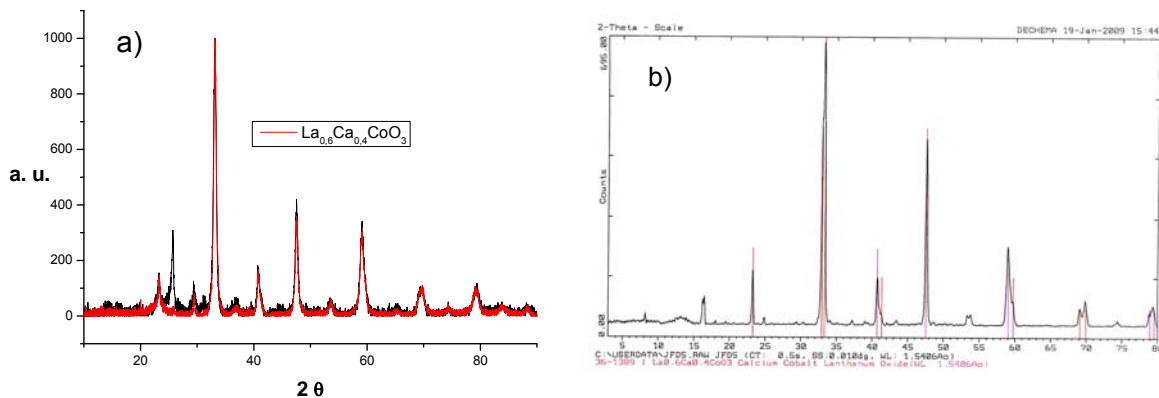


**Abbildung 12:** Perowskit (links) vor und (rechts) nach der Kalzinierung.

Dann wurde die rote, karamellartige Masse in einem Rohrofen in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei 650°C 2 Stunden lang kalziniert /19/. Hiermit wurde in etwa 4g Perowskitmaterial erhalten, dessen kristalline Struktur mittels X-Ray-Diffraktometrie (XRD) untersucht und als  $\text{La}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{CoO}_3$  identifiziert wurde (Abbildung 14). In Anbetracht der ziemlich großen benötigten Menge an Material für die Fertigung einer GDE mit dem Kalendar bei Varta, wurde zusätzlich das gleiche Perowskit-Material vom Typ  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  bei der Firma Becon (CH) bestellt, dessen Partikelgröße und Kristallstruktur ebenso mit REM (Abbildung 13) bzw. XRD (Abbildung 14) untersucht wurde. Nach der Behandlung in der Kugelmühle (Retsch GmbH) sind die Partikel deutlich kleiner geworden (von bis zu 10  $\mu\text{m}$ ) und als helle Spots im BSE-Modus in Abbildung 13b leicht zu erkennen. Die Herstellerdaten der Fa. Becon GmbH wurden bestätigt.



**Abbildung 13:** REM-Aufnahmen von a)  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  der Fa. Becon und b)  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  + Vulcan (50:50) nach 2 Stunden in der Kugelmühle.



**Abbildung 14:** XRD-Spektrum von (a) selbst hergestelltem und (b)  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  der Fa. Becon GmbH.

## 5.2 Polymerelektrolyt

Das Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik in der Fakultät Verfahrens- und Chemietechnik der Hochschule Mannheim ist in dem BMBF-Projekt „ZiLuZell“ Unterauftragnehmer des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. in Frankfurt/M. Die HS Mannheim bearbeitete die Arbeitspakete zur Entwicklung eines Elektrolytsystems für die Zink/Luft-Zelle. Die Arbeiten wurden laut Unterauftrag zum 01.01.2008 begonnen.

### 5.2.1 Zielsetzung

Der Elektrolyt soll die Anforderungen an eine Zink/Luft-Brennstoffzelle für mikrosystemtechnische Anwendungen erfüllen. Die wichtigste physikalisch-chemische Eigenschaft des Elektrolyten in einer galvanischen Zelle ist seine spezifische ionische Leitfähigkeit  $\kappa$ . Mit dem Abstand  $d$  der Elektroden, den Elektrodenfläche  $A$  und dem Widerstand  $R_{El}$  des Elektrolyten gilt für die spezifische ionische Leitfähigkeit in der Einheit  $S\ cm^{-1}$ :

$$\kappa = \frac{1}{R_{El}} \cdot \frac{d}{A}$$

Die spezifische ionische Leitfähigkeit ist von der Konzentration der ionischen Ladungsträger im Elektrolyten und von der Temperatur abhängig. Der Widerstand des Elektrolyten verursacht einen Spannungsverlust  $U_{IR}$  in einem galvanischen Element bei einem Stromfluss  $I$ . Der Verlustanteil  $U_{IR}$  in einer galvanischen Zelle durch den Elektrolyten kann mit der spezifischen Leitfähigkeit wie folgt angegeben werden:

$$U_{El} = \frac{I \cdot d}{A \cdot \kappa}$$

Aus dieser Beziehung ergeben sich unmittelbar wichtige Forderungen an den Elektrolyten in einem galvanischen Element. Die Elektrolytschicht sollte nämlich möglichst dünn sein. Im Fall einer Zink/Luft-Zelle für die Mikrosystemtechnik sollte diese in Absprachen mit allen Projektpartnern von einigen  $\mu m$  bis einigen hundert  $\mu m$  stark sein. Die Elektrolytschicht befindet sich zwischen den Elektroden und sollte beim Betrieb der Mikrobrennstoffzelle formstabil bleiben. Ein flüssiger Elektrolyt, wie in herkömmlichen Zink/Luft-Zellen (z.B. Kaliumhydroxid), ist hierfür nicht geeignet. Da eine Massenkonzentration von 30% in einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung die höchste spezifische ionische Leitfähigkeit aufweist und damit den Spannungsabfall im Elektrolyten minimiert, muss für die gewünschte Anwendung die konzentrierte flüssige Kalilauge in einer geeigneten Matrix fixiert werden. Hierfür bieten sich Additive an, die die Viskosität der wässrigen Kalilauge signifikant erhöhen. Eine Literaturrecherche ergab, dass sich hierfür Polyvinylalkohol besonders eignet [20]. Darüber hinaus werden in herkömmlichen alkalischen Batterien Vliesstoffe verwendet, die mit einer konzentrierten KOH-Lösung getränkt sind. Das System aus dem ionisch leitenden Elektrolyten und der Matrix (Poly-

vinylalkohol, Vliesstoff) muss insgesamt für die Realisierung einer Zink/Luft-Mikrobrennstoffzelle folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe spezifische ionische Leitfähigkeit (im Bereich von  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )
- keine elektronische Leitfähigkeit (d.h. gute Separatoreigenschaften)
- hohe Überführungszahl für Hydroxidionen
- geringe Schichtdicke (50 - 100  $\mu\text{m}$ )
- feste bzw. gelartige Konsistenz (kein Auslaufen des Elektrolyten)
- definierter Wassergehalt
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- gute Anbindung an Anode und Kathode
- gasundurchlässig (Verhinderung eines chemischen Kurzschlusses)

## 5.2.2 Herstellung von Polymerelektrolyten

Vliesstoffe als Separator bzw. Träger für die konzentrierte wässrige Kaliumhydroxid-Lösung in einer Zink/Luft-Zelle sind neben Polymere ebenfalls mögliche Materialien, die im Projektantrag genannt wurden. Diese Materialien sind bereits kommerziell erhältlich und werden in der Batterietechnik für alkalische Zellen eingesetzt. Auf diesem Gebiet wurden jedoch keine Innovationen erwartet und deshalb wurden diese Materialien für eine ZinkLuft-Mikrobrennstoffzelle im weiteren Projektverlauf nicht berücksichtigt.

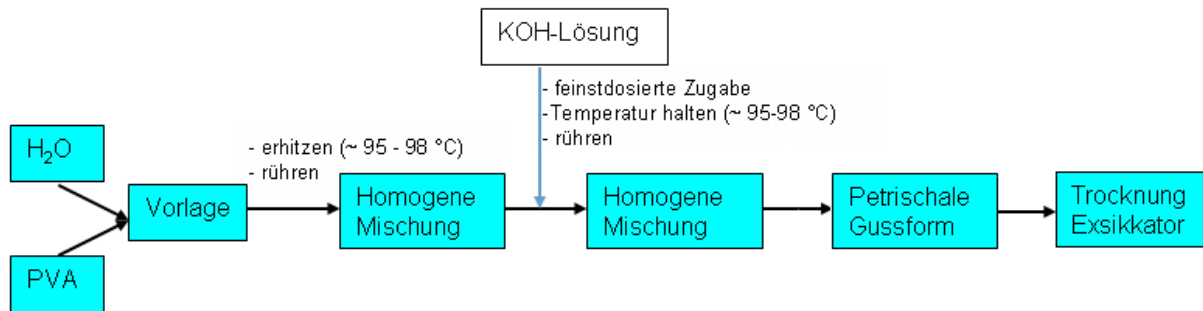
### 5.2.2.1 Herstellung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen

Nach einer Literaturrecherche über alkalische Polymerelektrolyte für Metall/Luft-Zellen wurde mit der Herstellung von Membranen aus Polyvinylalkohol (PVA) begonnen. Dazu wurde nach Literaturangaben die Synthese aus dem Polymer, Kaliumhydroxid (KOH) und Wasser optimiert. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Für die Synthese der PVA/KOH - Membranen wurden im Projektzeitraum die Reaktionstemperatur, die Gewichtsverhältnisse von KOH und PVA sowie unterschiedliche Lieferformen von PVA (insbesondere hinsichtlich des mittleren Molekulargewichts und der Verseifungszahl) systematisch variiert. Das Ziel war eine homogene und in ihren Eigenschaften reproduzierbar herstellbare Polymermembran zu synthetisieren.

Chemikalie	Lieferant	Reinheit
Polyvinylalkohol 72000	Carl Roth	-
Polyvinylalkohol 72000	AppliChem	98%
Polyvinylalkohol 145000	Merck	98%
Kaliumhydroxid Plätzchen	Sigma-Aldrich	min. 85%
Titandioxid Nanopowder (<25 nm), Anatas	Sigma-Aldrich	99,70%

**Tabelle 3:** Verwendete Chemikalien zur Herstellung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen sowie von mit Titandioxid modifizierten Membranen.

Darüber hinaus wurde während der Projektlaufzeit das Syntheseverfahren für PVA/KOH – Membranen ständig weiter entwickelt. Die Abbildung 15 zeigt den optimierten Verfahrensablauf.



**Abbildung 15:** Syntheseweg zur Herstellung einer PVA/KOH – Membran.

Zur Herstellung einer reinen PVA-Membran ohne KOH wird Polyvinylalkohol unter Eintrag von Wärme in Wasser gelöst. Nach dem Lösen wird die Membran beispielsweise in Petrischalen ausgegossen und im Exsikkator bis zum gewünschten Wassergehalt getrocknet. Bei der Herstellung einer PVA Membran mit KOH wird vor dem Abkühlen und Ausgießen noch Kaliumhydroxid zur Membran hinzugegeben. Vorversuche zeigten, dass die Zugabe von KOH in die wässrige PVA-Lösung zu den besten Resultaten führte. Zur Herstellung einer PVA/KOH Membran werden zuerst 25 g Reinstwasser (mind. 12 MΩ Widerstand) in einem 250 - 500 ml Dreihalskolben vorgelegt. In dieses Wasser kommen 3 g Polyvinylalkohol 72000 ( $M = 72000 \text{ g mol}^{-1}$ ). Dieses Gemisch wird zunächst mit einer Standardrührapparatur in einem Ölbad auf ca. 98 °C erhitzt. Die Temperatur sollte möglichst nicht überschritten werden, da die Lösung sonst anfängt sich bräunlich zu färben. Die Rührergeschwindigkeit sollte bei maximal 250 - 280  $\text{U min}^{-1}$  liegen, höhere Rührergeschwindigkeiten fördern die Schaumbildung des Gemischs. Während das Gemisch aufheizt und PVA sich löst, werden in einem Becherglas 4 g KOH Plätzchen in 5 g Reinstwasser gelöst. Ist die Temperatur von ca. 98 °C erreicht und der PVA komplett gelöst, wird die gelöste KOH mittels Tropftrichter in den Kolben getropft. Es ist darauf zu achten dies sehr langsam zu tun (max. 1 Tropfen pro Sekunde). Während der Zugabe der KOH sind meist kleine weiße Schlieren zu beobachten, die bei zu schneller Zugabe verklumpen und sich nicht mehr lösen. Es empfiehlt sich die KOH vor der Überführung in den Tropftrichter auf einer Heizplatte etwas anzuwärmen. Das Gemisch sollte man nun ca. 5 min rühren lassen, ehe man den Rührer ausschaltet und die Lösung 5 min. stehen lässt, sodass die sich gebildete Blasen aus dem Gemisch entfernen. Nach Sichtkontrolle (Blasenfreiheit) wird der Dreihalskolben aus der Apparatur entfernt und das Gemisch zu je 5 g in Petrischalen ausgegossen. Je nach gewünschter Dicke der Membran kann die Menge von 5 g variieren. Der Wassergehalt der Membran wird aus der Massenbilanz nach dem Trocknen bestimmt. Nach dem Ausgießen werden die Membranen direkt in einen Exsikkator gestellt, um dort ohne äußeren Einfluss auf 60 – 65 % Wassergehalt zu trocknen. Das sofortige Trocknen im Vakuumtrockschrank hat eine Blasenbildung in der Membran zur Folge, welche die Messwerte verfälscht. Abbildung 16 zeigt eine direkt nach der Herstellung ausgegossene PVA/KOH Membran in einer Petrischale.

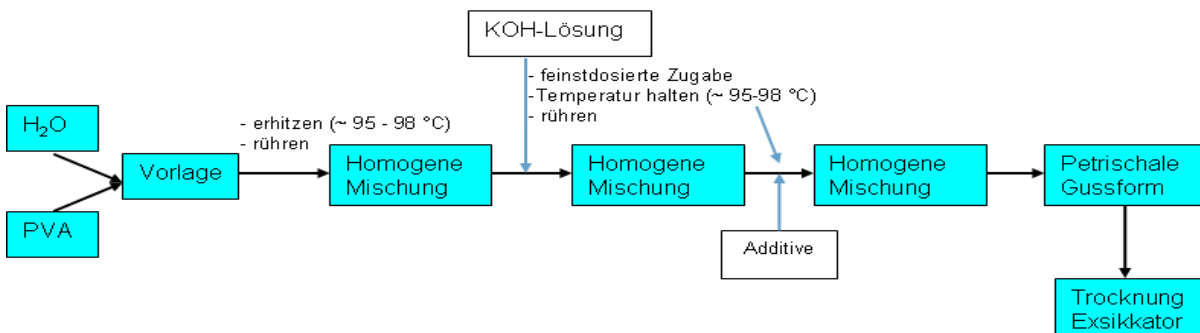


**Abbildung 16:** PVA/KOH-Membran in Petrischale; PVA/KOH Verhältnis 3:4; Wassergehalt 60-65%.

Die Herstellung erfolgte danach nach der sogenannten „*solution casting*“-Methode. Nach Mischung, Aufheizen und Zugabe der KOH-Lösung wurde die homogene Mischung in Petrischalen ausgegossen. Über die ausgegossene Menge konnte auf diese Weise die Schichtdicke eingestellt werden. Die beste Zusammensetzung hinsichtlich Handhabbarkeit, mechanischer Stabilität und spezifischer ionischer Leitfähigkeit des Elektrolyten aus Polyvinylalkohol und Kaliumhydroxid ist ein Massenverhältnis von PVA:KOH = 3:4. Der Wassergehalt konnte durch das Trocknungsverfahren eingestellt werden. Ein Wassergehalt von 60 Gew.% hat sich dabei als optimal erwiesen.

### 5.2.2.2 Modifizierung der PVA/KOH-Membranen durch Additive

Die bei der Herstellung von PVA/KOH-Membranen ermittelte Zusammensetzung aus PVA und KOH – nämlich mit dem Gewichtsverhältnis PVA:KOH = 3:4 – und einem Wassergehalt der Membran nach Trocknung von 60 Gew.% diene als Grundlage für eine Modifikation mit Additiven wie SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>. Dabei sollte untersucht werden, inwieweit eine Verbesserung hinsichtlich Handhabbarkeit, mechanischer Stabilität und/oder spezifischer ionischer Leitfähigkeit durch Verwendung von Additiven erzielt werden kann. Der Syntheseweg zur Herstellung dieser modifizierten PVA-Membranen ist in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Syntheseweg für eine mit Additiven modifizierte PVA/KOH-Membran



**Abbildung 18:** (Links): In einer Petrischale ausgegossene mit  $\text{TiO}_2$  modifizierte PVA/KOH/ $\text{H}_2\text{O}$  – Membran mit PVA/KOH/ $\text{TiO}_2 = 3:4:0,5$ ; Wassergehalt ca.70%, PVA 145000 (Merck). (Rechts): ausgetrocknete PVA/KOH Membran mit 1 g  $\text{TiO}_2$  (2,9 Gew. %); PVA/KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 Gew. %.

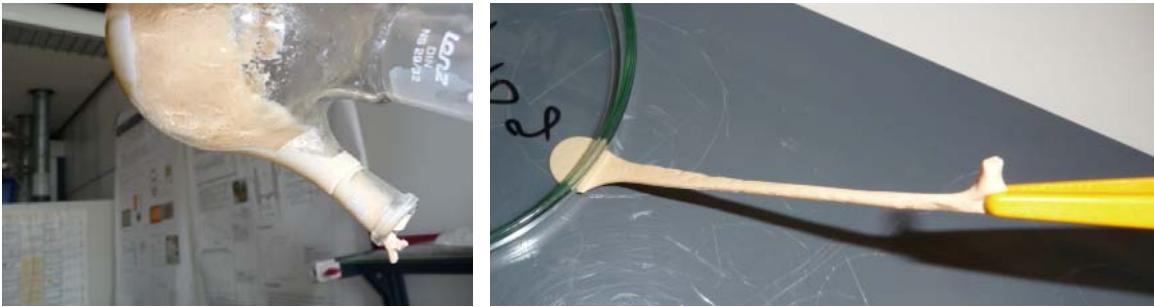
Das Herstellverfahren für modifizierte PVA/KOH-Membranen wird im Folgenden am Beispiel von Titandioxid als Additiv detailliert beschrieben. Nach der Zugabe der KOH und 5 Minuten Rühren wird die vorgegebene Menge Titandioxid langsam in den Kolben gegeben. Mit steigender Menge an Titandioxid im Gemisch färbt es sich weiß. Zuerst bildet sich eine Lösung mit festen Bestandteilen aus  $\text{TiO}_2$ , die nach einiger Zeit sich zu einer gleichmäßigen heterogenen Mischung entwickelt. Ist die Temperatur höher als  $98\text{ }^\circ\text{C}$ , wird die Farbe des Gemischs eher beige als weiß. Nach der Zugabe des  $\text{TiO}_2$  muss das Gemisch 5 min rühren, sodass sich die Partikel homogen verteilen können. Unter Sichtkontakt muss die Suspension 5 min mit abgeschaltetem Rührer ruhen, sodass sich gebildete Blasen entfernen.

Das Ausgießen in die Petrischalen muss hier etwas schneller erfolgen, da das PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ -Gemisch viskoser ist als ein PVA/KOH-Gemisch. Die Verfestigung erfolgt teilweise schon während des Ausgießens. Der Vorteil von  $\text{TiO}_2$ -Membranen liegt darin, dass sie schneller fest und benutzbar sind als PVA/KOH-Membranen. So muss man die  $\text{TiO}_2$ -Membranen nur auf einen Wassergehalt von 70-72% trocknen, um mit den Messungen zu beginnen. Der Gehalt an Titandioxid in der Membran wird über die zugegebene Menge während der Herstellung und mit dem Massenanteil in Gew-% beschrieben. Tabelle 4 zeigt die jeweiligen Massenanteile an  $\text{TiO}_2$  vor- und nach der Trocknung.

$\text{TiO}_2$ (g)	Massenanteil vor Trocknung	Massenanteil nach Trocknung,
0,5	1,3	1,5
1	2,6	2,9
1,5	3,9	4,2
2	5,1	5,5

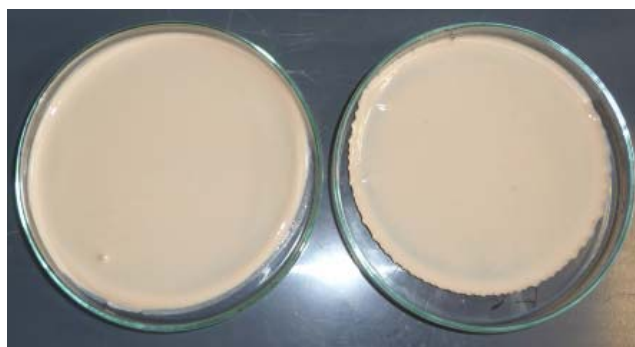
**Tabelle 4:** Massenanteile in Gew. % von  $\text{TiO}_2$  in einer PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$  Membranen vor- und nach der Trocknung; PVA:KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 % (Gew. %).

Verwendet man höhere Temperaturen bei der Herstellung einer PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membran, weist das Gemisch ein anderes Verhalten auf. Erhitzt man das Gemisch vor der Zugabe von Titandioxid auf 110 °C und fährt bei dieser Temperatur mit dem Herstellverfahren fort, ist es möglich, dass sich das Gemisch während des Ausgießens sofort zu einer weichgummiartigen, plastischen Masse verfestigt. Eine Trocknung ist also nicht nötig. Die Löslichkeit in Wasser ist bei dieser Membran jedoch vergleichsweise hoch (siehe Abbildung 19).



**Abbildung 19:** (Links) Feste PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>-Masse während des Ausgiessens, Herstelltemperatur 110 °C. (Rechts) Dehnverhalten nach dem Ausgießen einer PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>-Membran mit 1,5 g TiO<sub>2</sub> (4,2 Gew. %); Herstelltemperatur 110 °C.

Sobald die Membranen ausgegossen wurden, müssen sie so gut es möglich ist vor Lufteinfluss geschützt werden, da die KOH in den Membranen mit CO<sub>2</sub> aus der Luft zu Kaliumcarbonat reagiert. Bei PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen kommt zu dem Einfluss des CO<sub>2</sub> aus der Luft hinzu, dass sie sich an frischer Luft zusammenzieht und somit 3 – 5 mm ihres Gesamtdurchmessers verliert (siehe Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Leicht geschrumpfte PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membran (links) und stark geschrumpfte PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membran (rechts); TiO<sub>2</sub>-Gehalt: 1 g (2,9 Gew. %); PVA/KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 %.



Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Membranen mit der Impedanzspektroskopie (EIS), sollte der Wassergehalt bei PVA/KOH Membranen 60 - 65 % betragen. PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen werden dagegen bei einem Wassergehalt von 70 – 72 % vermessen. Der Wassergehalt der hergestellten Membranen errechnet sich aus der Wassermenge dividiert durch die Gesamtmenge des Ansatzes. Auf diese Weise ergeben sich folgende Wassergehalt für die jeweiligen Membranen (Tabelle 5).

TiO <sub>2</sub> (g)	KOH (g)	PVA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	Gesamtmenge (g)	Wassergehalt x <sub>0</sub> (-)
0	4	3	30	37	0,8108
0,5	4	3	30	37,5	0,8000
1	4	3	30	38	0,7895
1,5	4	3	30	38,5	0,7792
2	4	3	30	39	0,7692

**Tabelle 5:** Wassergehalte der zu untersuchenden Membranen nach der Herstellung

Zur Bestimmung des Wassergehalts während der Trocknung ist es notwendig das Ausgießgewicht der Membran m<sub>0</sub> zu kennen. Mit diesem Ausgießgewicht lässt sich mithilfe des in Tabelle 5 angegebenen Wassergehalts x<sub>0</sub> die Wassermasse m<sub>w,0</sub> in der Membran berechnen:

$$m_{w,0} = m_0 \cdot x_0$$

Nach der Trocknung muss die Membran erneut gewogen werden, um mit der Gesamtmasse der getrockneten Membran m<sub>T</sub> den Gewichtsverlust Δm zu erhalten:

$$\Delta m = m_0 - m_T$$

In diesem Falle handelt es sich bei dem Gewichtsverlust um reines Wasser. Diese Gewichts Differenz wird von der errechneten Wassermasse abgezogen, somit erhält man die jetzt vorhandene Wassermasse m<sub>w,T</sub>.

$$m_{w,T} = m_{w,0} - \Delta m$$

Die nun errechnete Wassermasse ist die Masse an Wasser, die sich noch in der getrockneten Membran befindet. Um nun den Wassergehalt x<sub>T</sub> der getrockneten Membran zu errechnen, muss man die Wassermasse m<sub>w,T</sub> durch die Gesamtmasse der getrockneten Membran m<sub>T</sub> dividieren:

$$x_T = \frac{m_{w,T}}{m_T}$$

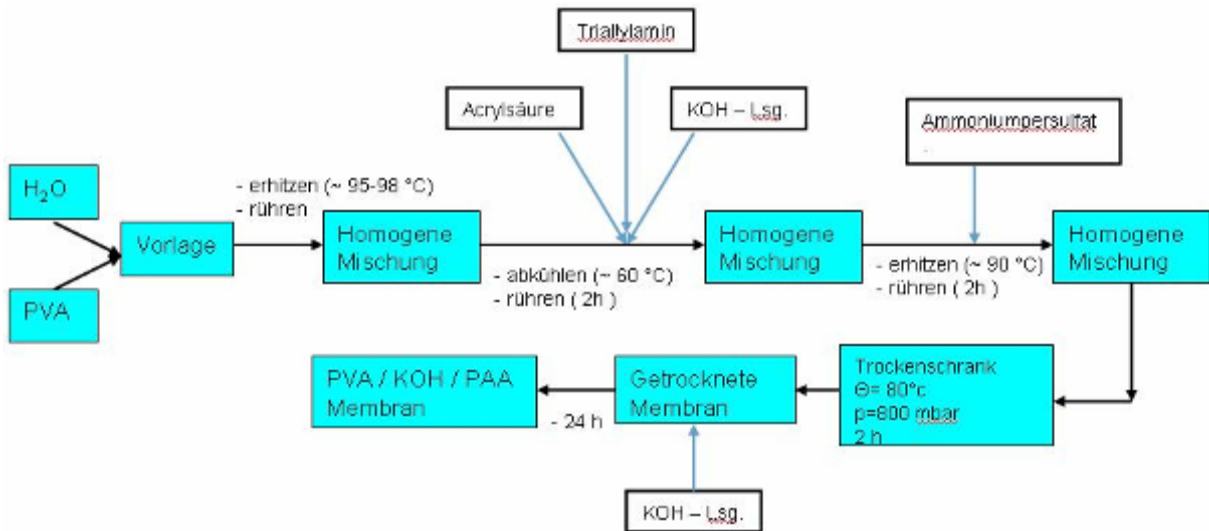
### 5.2.2.3 Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAA)

Als Alternative zu PVA/KOH und modifizierten PVA/KOH-Membranen haben sich auf Grund der durchgeführten Literaturrecherche Copolymere aus PVA und anderen Polymeren herausgestellt. Als vielversprechend hat sich Acrylsäure angeboten. Diese kann mit einem geeigneten Vernetzer in die PVA-Matrix einpolymerisiert werden [21]. Das Syntheseverfahren wurde nach Literaturrecherche entwickelt. Es wurde untersucht, ob eine Copolymer - Membran bestehend aus PVA und Acrylsäure (AA) hinsichtlich ihrer spezifischen ionischen Leitfähigkeit eine Verbesserung gegenüber der PVA/KOH - Membran darstellt. Die Vernetzung zwischen PVA und AA erfolgt dabei durch Triallylamin und der Start der radikalischen Polymerisation wird durch Peroxodisulfat ausgelöst. Es wurde das Verhältnis von PVA zu AA variiert und die spezifische ionische Leitfähigkeit mit EIS ermittelt.

Alle verwendeten Chemikalien hatten eine Produktreinheit von 99,9%. Folgende PVA-Materialien wurden verwendet: PVA 72000 & PVA 14500 von Merck. Die weiteren verwendeten Chemikalien waren:

- Acrylsäure & Triallylamin von Aldrich
- KOH- Pellets von Merck
- Ammoniumpersulfate von Serva
- 18 M $\Omega$  Wasser ( VE-Wasser)

Die Synthese der Composit-Membran aus PVA und PA wurde wie folgt durchgeführt (siehe Abbildung 21): 3 g Polyvinylalkohol (PVA) wurden mit 25 ml VE-Wasser in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. Die Lösung wurde dann unter konstantem Rühren (250 U min<sup>-1</sup>) auf 90 °C erwärmt. Es wurde solange erwärmt, bis PVA komplett in Wasser gelöst war und eine homogene Lösung entstand. Dieser Vorgang dauerte etwa 45 Minuten. Danach wurde die Lösung auf 60 °C gekühlt. Hierbei wurden 1,5 g Acrylsäure (AA), 0,015 g Triallylamin, 0,876 g KOH und 3 g VE-Wasser hinzu gegeben. Danach wurde das Gemisch 2 Stunden lang gerührt. Danach wurde die homogene Lösung wieder für 10 Minuten auf 90 °C erwärmt. Dies begünstigt die Vernetzungsreaktion, die durch Zugabe von 0.15 g Ammonium-persulfat in 1 g VE-Wasser gestartet wurde. Anschließend wurde die Lösung 2 Stunden lang gerührt. Während dieses Schritts erfolgte die Vernetzung zwischen PVA und AA. Es entstand ein heißes gelbliches Gemisch. Dies wurde dann jeweils zu 6 g- Portionen in Petrischalen gegossen und im Trockenschrank bei 80 °C und 800 mbar zwei Stunden getrocknet. Nach der Trocknung der Membranen, wurden 6 ml einer 6 M KOH Lösung hinzugegeben.



**Abbildung 21:** Syntheseweg für ein Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAA)

Die Schichtdicken der auf diese Weise hergestellten PVA/PAA-Membranen lagen im Bereich zwischen 50 – 250  $\mu\text{m}$ . Mit EIS wurden spezifische ionische Leitfähigkeiten zwischen 0,01 - 0,1  $\text{S cm}^{-1}$  ermittelt. Dies stellte keine signifikante Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit gegenüber einer PVA/KOH-Membran dar. Darüber hinaus faltet sich die Membran bei Aktivierung mit KOH wie in Abbildung 22 ersichtlich. Aufgrund der nicht vorhandenen Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig aufwändigerem Syntheseweg und der undefinierten Faltenbildung wurde die Herstellung und Charakterisierung von PVA/PAA-Membranen nicht weiter verfolgt.

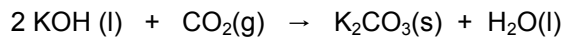


**Abbildung 22:** Ausgegossene PAA/PVA-Membran nach Aktivierung mit 6 molarer KOH.

#### 5.2.2.4 Lagerung und Transport der Elektrolytmembran

Die hergestellten PVA-Membranen waren bekanntlich nach der Herstellung stark alkalisch. Bei der Handhabung der Membranen an der Laborluft zeigen sich bereits nach kurzer Zeit weiße Ablagerun-

gerungen auf der Membran, die auf die Bildung von festem Kaliumcarbonat mit dem  $\text{CO}_2$  aus der Luft zurückgeführt werden:



Mit diesen Erfahrungen zum Lagern und Versenden der alkalischen PVA-Membranen in flüssigen Medien (Wasser oder KOH-Lösung) wurden ab Mitte des Projektes die PVA/KOH-Membranen in Kunststoffolie mit Hilfe eines handelsüblichen Folienschweißgerätes eingeschweißt. Es wurde ein Folienschweißgerät (Firma la.va V.200, Kolbenpumpe mit  $35 \text{ l min}^{-1}$  und einem Druck von bis 0,9 bar) angeschafft, um die Elektrolytmembranen direkt nach der Herstellung nun in Polyethylen-Folie einzuschweißen. Dies verhindert eine weitere Kontamination mit Kohlendioxid aus der Luft und erleichtert die Handhabung zum Lagern und Versenden der PVA/KOH-Membran. Das ist ein wichtiger Aspekt, weil Elektrolytmembranen an die Projektpartner und die DECHEMA zum Bau von Laborzellen und Demonstratoren geliefert werden müssen.



**Abbildung 23:** Eine für den Transport in PE-Folie eingeschweißte PVA/KOH – Elektrolytmembran

### 5.2.3 Charakterisierung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen

Die physikalisch-chemische Charakterisierung der hergestellten alkalischen PVA-Elektrolytmembranen erfolgte durch Ermittlung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit mit EIS, der spezifischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , der Aktivierungsenergie, der Überföhrungszahl für das  $\text{OH}^-$ -Ion nach Hittorf Messungen und der thermischen Stabilität mit TGA. Für die Verwendung der Elektrolytmembranen in Testzellen beim Projektpartner DECHEMA und für den Aufbau des Demonstrators ist darüber hinaus die Kenntnis der Schichtdicke von großer Bedeutung.

#### 5.2.3.1 Ionische Leitfähigkeit mit EIS

Gleichzeitig mit Beginn der Herstellung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen wurde eine Testzelle mit blockierenden Goldelektroden für die Ermittlung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit der Polymermembranen konstruiert und gebaut. Das Material ist ein Teflon-basiertes Kompositmaterial, das bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  thermisch stabil ist. Abbildung 24 zeigt die konstruierte Messzelle mit den Goldelektro-

den. Darüber hinaus wurde ein elektrochemischer Messplatz mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) zur Ermittlung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit eingerichtet (siehe Abbildung 25). Als Frequenzgeber wurde ein „Lock-In Amplifier Model 5210“ der Firma EG&G verwendet. Als Potentiostat wurde das Model 263A verwendet, ebenfalls von der Firma EG&G. Die Impedanzspektroskopie wurde an zwei Goldelektroden mit einer Elektrodenfläche von  $0,785 \text{ mm}^2$  durchgeführt. Bei früheren Versuchen wurden hierfür Edelstahlelektroden verwendet. Da KOH jedoch aggressiv gegenüber unedleren Metallen ist und Korrosion hervorruft, wurde auf zwei Goldelektroden umgerüstet.



**Abbildung 24:** Test-Zelle mit blockierenden Goldelektroden für die Impedanzmessungen zur Ermittlung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von Elektrolytmembranen; links: geöffnete Zelle mit den beiden Goldelektroden; rechts: geschlossene Zelle mit den elektrischen Anschlüssen.

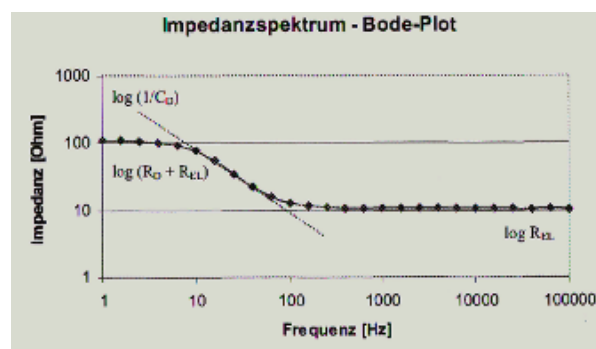


**Abbildung 25:** Messzelle und Vergleichszelle im Ofen (links) und Apparatur für die Ermittlung der Leitfähigkeit mit Hilfe der EIS (rechts).

Die Wechselspannung von 10 mV wurde mit Hilfe des Frequenzgebers generiert und von einer Frequenz von 100 kHz in regelmäßigen Abständen bis auf eine Frequenz von 100 mHz abgefahren und die Impedanz mithilfe des Potentiostats in ein Programm auf einem PC aufgenommen. Der Anpressdruck der Elektroden auf die Membranen wurde mithilfe von vier Unterlegscheiben definiert eingestellt. Die Masse der Unterlegscheiben beträgt 17,09 g. Somit errechnet sich der Anpressdruck wie folgt:

$$p = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{0,01709 \text{ kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{7,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2} = 213570 \text{ Pa}$$

Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die komplette Fläche der Elektroden in Kontakt mit der Membran stand. Wird die Test-Zelle nicht mit Unterlegscheiben beschwert, kann es zu größeren Schwankungen bei der Messung kommen. Während der Messungen befand sich die Test-Zelle auf eine PVC-Platte, um äußere Ableitungen des Stromes zu vermeiden. Abbildung 26 zeigt ein typisches Impedanzspektrum. Für die Ermittlung des Elektrolytwiderstands wurde der Hochfrequenz-Bereich im Spektrum zur Auswertung verwendet.



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums (Bode-Plot) zur Berechnung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von PVA/KOH – Elektrolytmembranen; Ausgewertet wird der Hochfrequenz-Teil des Spektrums zur Berechnungen des Elektrolytwiderstandes  $R_{EI}$ .

### 5.2.3.2 Bestimmung der Schichtdicke

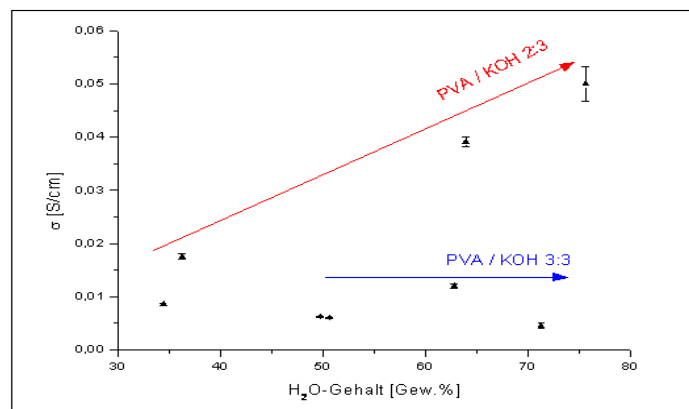
Die Dicke der Membranen wurde mit einem digitalen Dickenmessgerät nach der Durchführung der Impedanzspektroskopie gemessen (Abbildung 27). Die Ermittlung der Schichtdicken im Bereich von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$  erfolgte mit Hilfe von geeichten Folien.



**Abbildung 27:** Digitales Dickenmessgerät zur Bestimmung der Dicke der Membranen.

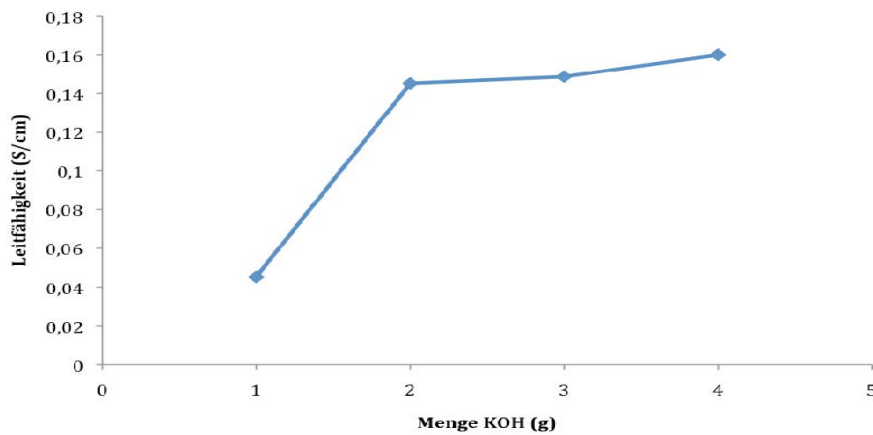
### 5.2.3.3 Spezifische Leitfähigkeiten von PVA-Membranen

In den ersten Arbeiten wurden Polymermembranen mit einem konstanten PVA zu KOH – Verhältnis mit verschiedenen Wassergehalten hergestellt. Die Schichtdicke kann über die „Solution Casting - Methode“ variabel zwischen 30 und 500  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Die Dicke der Elektrolytmembranen wird über eine Bügelmessschraube ermittelt. Es zeigte sich, dass die mit der EIS ermittelte spezifische ionische Leitfähigkeit stark von den Trocknungsbedingungen und damit vom Wassergehalt abhängig ist (siehe Abbildung 28). Sie erhöhte sich erwartungsgemäß mit steigendem Wassergehalt. Eine große Menge Wasser in der Polymermembran führt jedoch auf der anderen Seite zu einer verminderten mechanischen Stabilität der Membran, die für die Anwendung in einer Zink/Luft-Zelle unerwünscht ist. Mit einer Zusammensetzung der Polymermembran bei Synthese von PVA:KOH:H<sub>2</sub>O = 3:4:30 (Gewichtsanteile) wurde die höchste spezifische ionische Leitfähigkeit ermittelt. Gleichzeitig waren die Membranen chemisch und mechanisch sehr stabil.



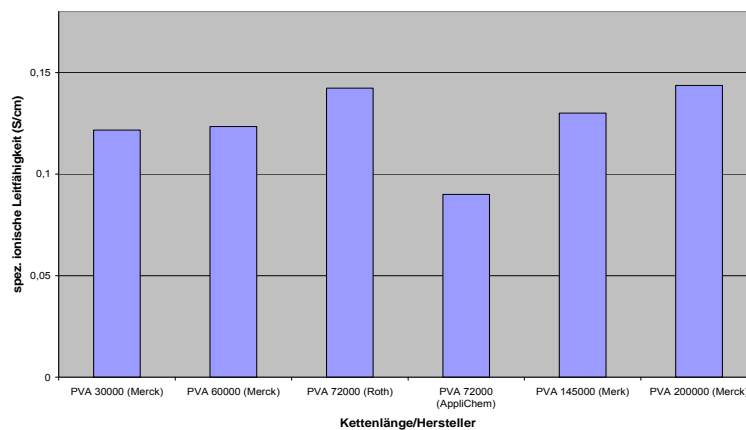
**Abbildung 28:** Spezifische ionische Leitfähigkeit einer PVA/KOH/H<sub>2</sub>O-Membran (PVA mit  $M = 72000 \text{ g mol}^{-1}$ ; Roth) in Abhängigkeit vom PVA zu KOH-Verhältnis und dem Wassergehalt.

Bei weiteren Arbeiten, die auf die zuvor gewonnenen Erkenntnisse aufbauen, wurden Polymermembranen mit einem konstanten Wassergehalt und unterschiedlichem PVA zu KOH-Verhältnis hergestellt. Abbildung 29 zeigt die spezifische ionische Leitfähigkeit von PVA/KOH Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten bei Wassergehalten von 60 – 65 %. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem KOH-Gehalt auch die spezifische ionische Leitfähigkeit der Membran steigt (vgl. dazu Abbildung 28). Von 1 g KOH auf 2 g KOH ist der Leitfähigkeitsanstieg mit  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$  verhältnismäßig hoch. Bei mehr als 2 g KOH in der Membran steigt die Leitfähigkeit nur noch um ca.  $0,01 \text{ S cm}^{-1}$  an. Bei höheren KOH-Gehalten als 4 g bildeten sich keine homogenen Membranen. 4 g KOH ist damit der maximal mögliche Gehalt an KOH in einer PVA/KOH Membran mit 3 g PVA. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit Literaturdaten [22]: sinkende KOH-Gehalte in der Membran führen zu geringeren ionischen Leitfähigkeiten.



**Abbildung 29:** Spezifische ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der KOH Menge in der Membran; Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (1 g KOH, 2 g KOH, 3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60 – 65 %; Dicke: 500  $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .

Im Laufe des Projektes wurden verschiedene Lieferformen von Polyvinylalkohol mit unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten für die Herstellung von Membranen getestet. Abbildung 30 zeigt einen Vergleich, wobei stets das Gewichtsverhältnis zwischen PVA und KOH konstant gehalten wurde. Ebenso wurden die Membranen auf einen Wassergehalt von 60 % getrocknet. Die Schichtdicke betrug jeweils 500  $\mu\text{m}$ . Die Membranen wurden dann in der EIS-Zelle mit blockierenden Goldelektroden vermessen und die spezifische Leitfähigkeit bestimmt.

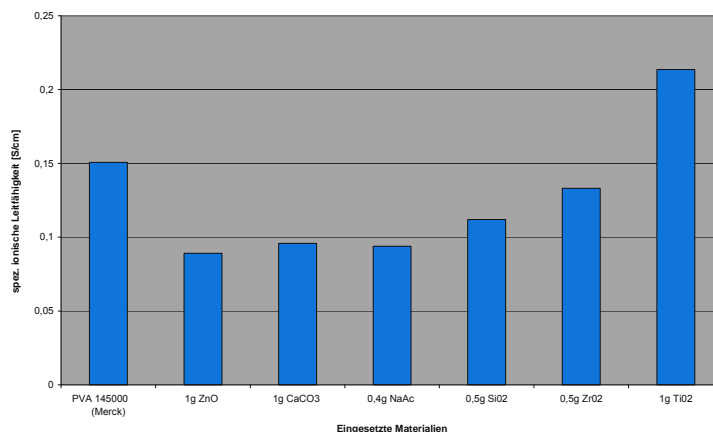


**Abbildung 30:** Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmembranen hergestellt mit unterschiedlichen Lieferformen und Herstellern von Polyvinylalkohol (PVA:KOH = 3:4, Wassergehalt ca. 60%, Schichtdicke ca. 500 $\mu\text{m}$ , 25°C).

Es zeigte sich, dass die spezifische Leitfähigkeit der PVA/KOH-Membranen bei 25 °C nicht vom Molekulargewicht des eingesetzten PVA abhängt. Abbildung 31 zeigt die ermittelten Werte für die spezifische Leitfähigkeit von modifizierten PVA/KOH-Membranen. Dazu wurden bei der Synthese von PVA-



Membranen die Additive ZnO, CaCO<sub>3</sub>, Na-Acetat, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, und TiO<sub>2</sub> in jeweils fester Form zur Mischung aus KOH, PVA und H<sub>2</sub>O dazugegeben (siehe dazu den Verfahrensablauf in Abbildung 17). Als Vergleich diente dabei eine nichtmodifizierte Membran unter Verwendung von PVA mit einem Molekulargewicht von 145000 g mol<sup>-1</sup> (Lieferant: Merck).



**Abbildung 31:** Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit ohne Additiv gegenüber mit Additiven modifizierten Elektrolytmembranen (PVA/KOH = 3 : 4, Schichtdicke ca. 500 µm, Wassergehalt ca. 60%, mit TiO<sub>2</sub> modifizierte Membranen ca. 70% Wassergehalt, 25°C, NaAc = Natriumacetat).

Mit CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und ZrO modifizierte Membranen zeigten eine geringere spezifische Leitfähigkeit. Diese Additive wurden deshalb im Verlauf des Projektes nicht weiter untersucht. Für die Entwicklung von wieder aufladbaren Zink/Luft-Zellen wurde die PVA/KOH-Membranen mit dem Additiv ZnO untersucht. Hierbei stand die Frage nach der spezifischen ionischen Leitfähigkeit nach dem Entladen der Zelle im Vordergrund. Mit dem Entladevorgang geht nämlich das oxidierte Zink als Zinkat in Lösung. Bei Übersättigung des Elektrolyten scheidet sich schließlich festes Zinkoxid in den Poren der Elektrode und an der Grenzschicht zwischen der Zink-Elektrode und dem Elektrolyten ab. Danach wird eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit bei Anwesenheit von ZnO in der PVA-Membran beobachtet.

Die Zugabe von Natriumacetat führt ebenfalls zu einer geringeren spezifischen Leitfähigkeit. Dieses Additiv wurde untersucht, um den Einfluss von Acetat in PVA zu studieren. Polyvinylalkohol wird technisch durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellt. Eine unvollständige Verseifung führt bei Zugabe von KOH bei der Membranherstellung zu freiem Acetat in der Elektrolytmembran. Offensichtlich führt die Gegenwart von Acetat zu einer geringen Beweglichkeit der OH<sup>-</sup>-Ionen in der Polymermatrix.

Es zeigte sich, dass der Hydrolysegrad von PVA einen signifikanten Einfluss auf die spezifische ionische Leitfähigkeit hat. Die Leitfähigkeit verringert sich bei Abnahme des Hydrolysegrades. Bei der Herstellung von alkalischen PVA-Membranen sollte deshalb ein Polyvinylalkohol mit einer möglichst hohen Verseifungszahl eingesetzt werden.

Die Ergebnisse mit dem Additiv TiO<sub>2</sub> zeigen eine signifikante Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit und der mechanischen Festigkeit gegenüber einer nicht modifizierten PVA/KOH – Membran. Eine mit

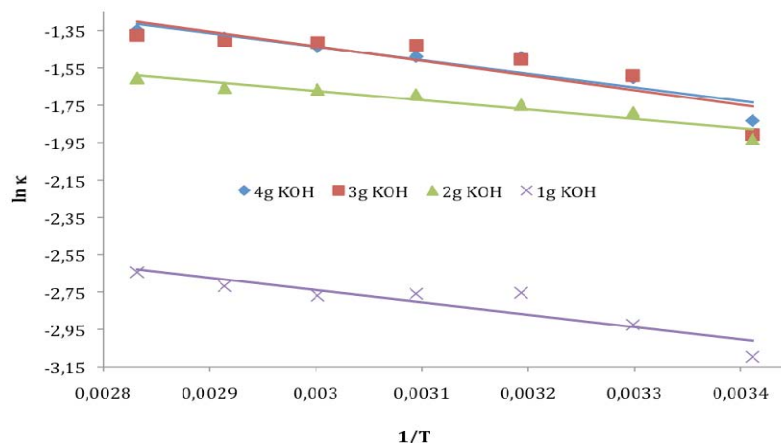
TiO<sub>2</sub> modifizierte PVA/KOH – Membran erreicht bei ca. 70% Wassergehalt die nötige mechanische Festigkeit. Die thermische und chemische Stabilität unterscheiden sich nur marginal.

#### 5.2.3.4 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit: PVA/KOH

Für die Anwendung eines Elektrolyten in einer Brennstoffzelle ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von zentraler Bedeutung. In der Regel steigt bei Elektrolytlösungen wie z.B. bei wässrigen Kaliumhydroxid-Lösungen die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  linear mit der Temperatur an. In Festelektrolyten sowie in Polymerelektrolyten wie z.B. bei der bekannten Protonenaustauschermembran Nafion<sup>®</sup> beobachtet man dagegen ein temperaturabhängiges Verhalten der Leitfähigkeit, das analog zu einem Arrhenius-Ansatz mit der Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben wird:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

Die Elektrolytmembranen wurden in der Testzelle mit blockierenden Goldelektroden in einem Ofen von 20 °C bis auf 80 °C (siehe Abbildung 24) geheizt und dabei in Schritten von 10 °C die Leitfähigkeit mit der EIS bestimmt. Die Arrhenius-Plots der Membranen mit verschiedenen KOH-Gehalten zeigt Abbildung 32.



**Abbildung 32:** Arrhenius-Plots mit PVA/KOH Membranen unterschiedlicher KOH-Gehalte (1, 2, 3, 4 g); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60-65%; Dicke: 500 μm ± 50 μm.

Man erkennt, dass sich bei Variation des KOH-Gehalts in der PVA.-Matrix bei einer Auftragung wie in einem Arrhenius-Diagramm Geraden mit unterschiedlichen Steigungen ergeben, aus denen man eine Aktivierungsenergie berechnen kann. Diese sind In Tabelle 6 zusammengefasst.

Menge KOH (g)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)
1	5,5
2	4,15
3	6,52
4	6,05

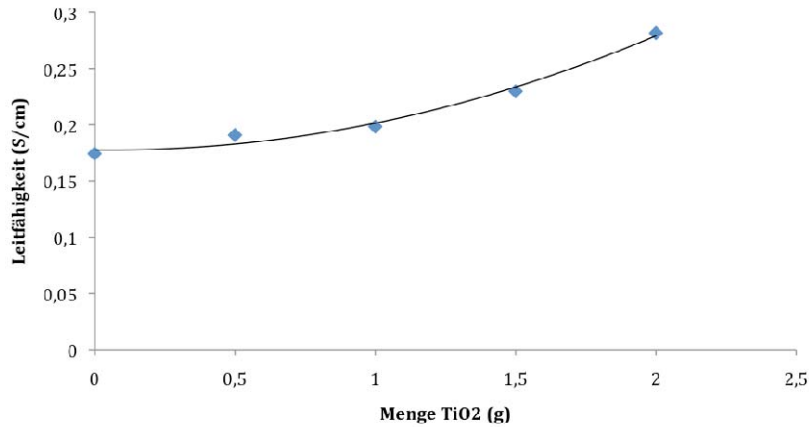
**Tabelle 6:** Aktivierungsenergien von PVA/KOH-Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (1, 2, 3, 4 g); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60 – 65 %; Dicke: 500  $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .

Die Aktivierungsenergien der Membranen unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander: die Membran mit 2 g KOH nimmt einen etwas niedrigeren Wert an als die anderen Membranen. Dies wird auf Messunsicherheit bei der Impedanzmessung bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt. Die Werte für die Aktivierungsenergie sind in etwa gleich den Werten aus der Literatur. Yang errechnete nach Versuchen mit PVA/KOH Membranen eine Aktivierungsenergie von  $4,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , welche in guter Übereinstimmung mit den Werten aus Tabelle 6 sind. Die Werte für die Aktivierungsenergie von PVA/NaOH und PVA/LiOH Membranen liegen laut Yang hingegen knapp über  $10 \text{ kJ mol}^{-1} / 24/$ .

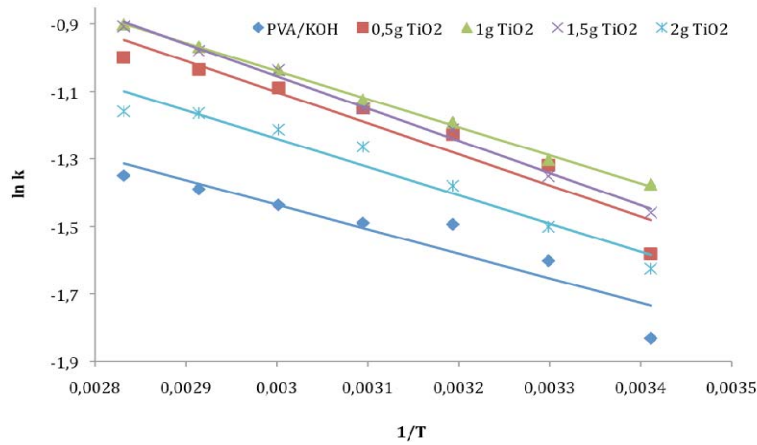
### 5.2.3.5 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit: PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>

Jetzt erfolgt die Untersuchung von PVA/KOH Membranen, denen bei der Herstellung nanoskaliertes Titandioxid hinzugefügt wurde. Titandioxid hat sich in Vorversuchen als möglicherweise brauchbares Material herausgestellt, um die Leitfähigkeit sowie die chemischen und mechanischen Stabilitäten der Membranen zu verbessern. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Membranen mit TiO<sub>2</sub>-Additiv bereits bei einem Wassergehalt von 72 % verarbeitet werden können. Bei den folgenden Messungen wurden Membranen mit einem Wassergehalt von 70 - 72% verwendet. Es wurden Membranen mit 0,5 g (1,5 Gew. %); 1 g (2,9 Gew. %); 1,5 g (4,2 Gew. %) und 2 g TiO<sub>2</sub> (5,5 Gew. %) hergestellt und vermessen.

Abbildung 33 zeigt die spezifische ionische Leitfähigkeit von PVA/KOH Membranen mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Gehalten. Die Leitfähigkeit steigt mit dem Gehalt an Titandioxid in der Membran an. Die spezifische ionische Leitfähigkeit der Membran mit 0,5 g TiO<sub>2</sub> liegt lediglich etwas höher als man erwarten würde. Diese sehr geringe Abweichung ist auf Messschwankungen zurückzuführen, die bei der Impedanzspektroskopie im Normalfall etwas hoch sind (ca.  $\pm 0,05 \text{ S cm}^{-1}$ ). Insgesamt ist es gelungen die spezifische ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur durch Zugabe von Titandioxid um  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$  zu erhöhen. Es wurden zusätzlich Arrhenius-Plots von allen Membranen erstellt, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen und eventuelle Verbesserungen zu erkennen (siehe Abbildung 34).



**Abbildung 33:** Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von Membranen mit unterschiedlichem TiO<sub>2</sub>-Gehalt; Membranen: PVA/KOH, PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> (3 g PVA); PVA:KOH = 3:4; Wassergehalt: 60 – 65 % (ohne TiO<sub>2</sub>), 70 – 72 % (mit TiO<sub>2</sub>); Dicke: 500 µm ± 50 µm.



**Abbildung 34:** Arrhenius-Plots mit PVA/KOH Membranen unterschiedlicher TiO<sub>2</sub>-Gehalte; Membranen: PVA/KOH, PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> (3 g PVA); PVA:KOH Verhältnis 3 : 4; Wassergehalt: 60 – 65 % (ohne TiO<sub>2</sub>), 70 – 72 % (mit TiO<sub>2</sub>); Dicke: 500 µm ± 50 µm.

Im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur (Abbildung 33) sind hier größere Schwankungen in der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen. Die Leitfähigkeiten der PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen sind zwar allesamt höher als die der PVA/KOH Membranen, jedoch lässt sich hier keine Ordnung erkennen. So hat bei diesen Messungen die Membran mit 2 g TiO<sub>2</sub> die geringste Leitfähigkeit aller mit Titandioxid modifizierten Membranen. Man kann hieraus schließen, dass die Impedanzspektroskopie

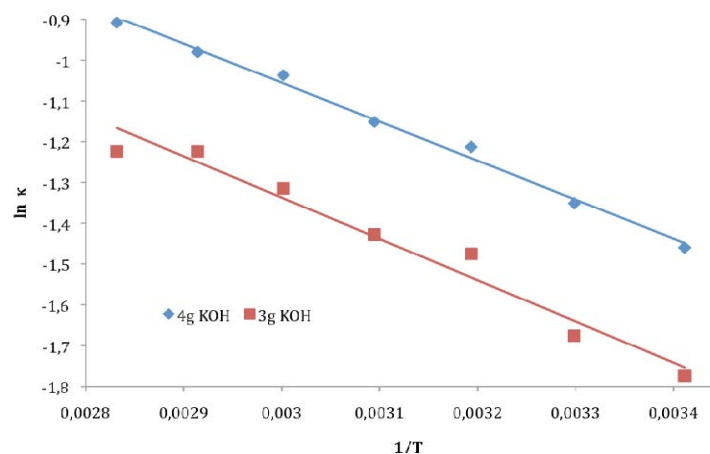
recht große Schwankungen mit sich bringt. Normalerweise lagen die Schwankungen bei  $\pm 0,05 \text{ S cm}^{-1}$ .

Aus den Arrhenius-Diagrammen in Abbildung 34 wurden die Aktivierungsenergien berechnet (siehe Tabelle 7). Die Aktivierungsenergien der PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen sind alle minimal höher als die Aktivierungsenergie der PVA/KOH Membran. Die spezifischen Leitfähigkeiten mit TiO<sub>2</sub> sind jedoch höher als die einer unmodifizierten PVA/KOH-Membran.

TiO <sub>2</sub> -Gehalt(g)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)
0	6,045
0,5	7,67
1	6,92
1,5	7,94
2	6,97

**Tabelle 7:** Aktivierungsenergien von PVA/KOH Membranen mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Gehalten; Membranen: PVA/KOH, PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> (3 g PVA); PVA/KOH = 3 : 4; Wassergehalt: 60 - 65% (ohne TiO<sub>2</sub>), 70 - 72% (mit TiO<sub>2</sub>); Dicke: 500  $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .

In Abbildung 35 sind die Arrhenius-Plots der PVA/KOH Membranen mit 1,5 g TiO<sub>2</sub> und unterschiedlichen KOH-Gehalten dargestellt.



**Abbildung 35:** Arrhenius-Plots mit Membranen unterschiedlicher KOH-Gehalte (3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> (3 g PVA) mit 1,5 g TiO<sub>2</sub>; Wassergehalt: 70 – 72 %; Dicke: 500  $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .

Die Arrhenius-Plots für die PVA/KOH Membranen mit 1,5 g TiO<sub>2</sub> und unterschiedlichen KOH-Gehalten zeigen kein auffällig anderes Verhalten als die restlichen Arrhenius-Plots. Die Aktivierungsenergien sind Tabelle 8 dargestellt.

Menge KOH (g)	Aktivierungsenergie (kJ mol <sup>-1</sup> )
3	8,42
4	7,94

**Tabelle 8:** Aktivierungsenergien von Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> (3 g PVA) mit 1,5 g TiO<sub>2</sub>; Wassergehalt: 70-72%; Dicke: 500 µm ± 50 µm.

Die Ergebnisse aus diesem Arbeitspaket können wie folgt zusammengefasst werden: Ein steigender KOH-Gehalt in der PVA-Matrix führt zu einer erwarteten Erhöhung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit zeigt in den Arrhenius-Diagrammen Geraden mit einer definierten Steigung. Dies deutet darauf hin, dass die spezifische Leitfähigkeit in der Polymermembran ein thermisch aktivierter Prozess ist. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 6 kJ mol<sup>-1</sup>, was in Übereinstimmung mit Literaturdaten ist. Die Modifizierung mit nanoskaliertem Titandioxidpartikeln während der Synthese von PVA/KOH-Membranen führt zu mechanisch und chemisch stabilen Membranen. Auffällig ist, dass mit TiO<sub>2</sub> modifizierte Membranen einen höheren Wassergehalt aufweisen. Die modifizierten Membranen zeigen eine vergleichbare Verarbeitbarkeit und durchgängig höhere spezifische Leitfähigkeiten als unmodifizierte Membranen. Die Aktivierungsenergien liegen alle im gleichen Bereich. Dies deutet darauf hin, dass der Leitfähigkeitsmechanismus in TiO<sub>2</sub>-haltigen PVA-Membranen vergleichbar ist mit konventionellen, unmodifizierten PVA/KOH-Membranen.

### 5.2.3.6 Überführungszahlen

Die Ionenwanderung in einem Elektrolyten erfolgt durch die Wanderung von Kationen und Anionen in Anwesenheit eines elektrischen Feldes (Stofftransport durch Migration). Die Überführungszahl ist eine Kennzahl dafür, welcher Anteil an Kationen  $t^+$  und welcher Anteil an Anionen  $t^-$  an der Ladungsübertragung in einem Elektrolyten beteiligt sind, bzw. wie viele Ionen anteilig wandern. Ist  $i^+$  bzw.  $i^-$  der durch die Kationen- bzw. Anionenwanderung verursachte Strom und  $Q^+$  und  $Q^-$  die entsprechenden transportierten Ladungsmengen, dann gilt für die Überführungszahlen /25/:

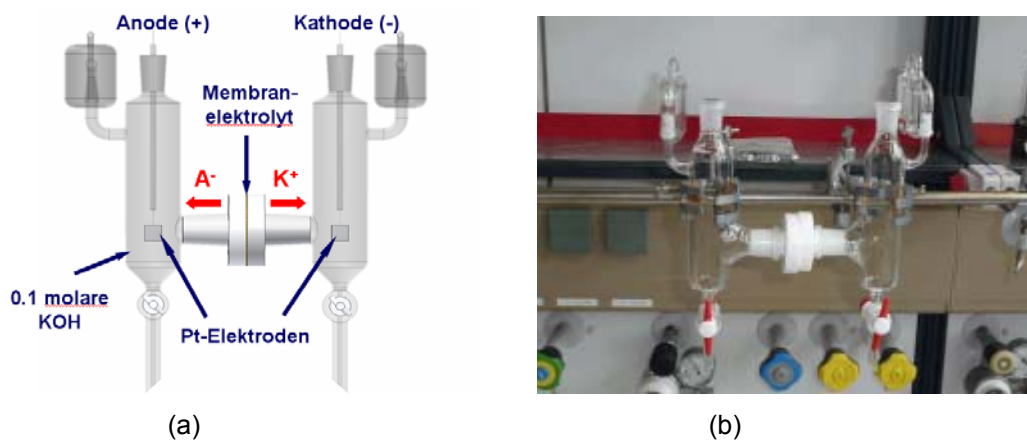
$$t^+ = \frac{i^+}{i^+ + i^-} = \frac{Q^+}{Q^+ + Q^-} \quad \text{und} \quad t^- = \frac{i^-}{i^+ + i^-} = \frac{Q^-}{Q^+ + Q^-}$$

Die Werte für  $t^+$  und  $t^-$  geben den pozentualen Anteil an und es gilt:  $t^+ + t^- = 1$

Im Falle der PVA/KOH-Membranen sind Anodenraum und Kathodenraum wie in einer herkömmlichen Hittorf'schen Zelle zur Messung der Überführungszahlen nicht durch ein U- Rohr, sondern räumlich durch die Membran getrennt. Die Anoden- und Kathodenräume werden mit einer festgelegten Masse und Konzentration an KOH gefüllt und es wird eine konstante Spannung angelegt. Der Strom wird aufgezeichnet und die Ladung gemittelt:

$$Q = \int_0^t I \cdot dt$$

Durch die angelegte Spannung findet in diesem Falle die Elektrolyse von Wasser statt, ferner wandern  $H^+$ -Ionen und  $K^+$ -Ionen durch die Membran in den Kathodenraum und  $OH^-$ -Ionen durch die Membran in den Anodenraum. Für die Ermittlung der Überführungszahl des Polymerelektrolyten wurde eine Glaszelle entworfen (Abbildung 36). Dazu wurde ein spezieller Halter für die Polymermembran konstruiert, der aus Teflon besteht. Die Messungen wurden in 0,01 und 0,1 molarer KOH durchgeführt.



**Abbildung 36:** Glaszelle zur Messung der Hittorf'schen Überführungszahl von PVA/KOH-Polymerelektrolyten.

Bei der Bestimmung von  $t^+$  werden beide Elektrolyträume herangezogen. Es gibt also ein  $t_A^+$  für den Anodenraum und ein  $t_K^+$  für den Kathodenraum. Diese werden nach folgenden Formeln berechnet:

$$t_A^- = \frac{F \cdot V_{Anolyt} \cdot \Delta c_{Anolyt}}{Q}$$

$$t_K^+ = \frac{F \cdot V_{Katholyt} \cdot \Delta c_{Katholyt}}{Q}$$

Diese beiden errechneten Werte werden gemittelt, um damit  $t^+$  zu erhalten. Das Flüssigkeitsvolumen  $V_{\text{Anolyt}}$  und  $V_{\text{Katholyt}}$  im jeweiligen Raum wird über die Massenbilanz und die Dichte bestimmt. Direkt nach Beendigung der Elektrolyse werden Anolyt und Katholyt in tarierte Behältnisse abgelassen und gewogen. Als Dichte wird hier aufgrund der in der Regel geringen Konzentration an KOH (0,01 - 0,1 mol l<sup>-1</sup>) die Dichte von Wasser bei 21 °C verwendet (997,99 g l<sup>-1</sup>).

Die bei einer Elektrolyse geflossene Ladungsmenge  $Q$  ist mit den umgesetzten Ionen an der Elektrode gleichzusetzen. Da es sich hier um KOH handelt, ist die Ladungszahl  $z$  bei beiden Ionen 1. Die Einheit des elektrischen Stroms wird als „Ladung pro Zeit“ definiert, der Strom wird während der Messung von dem verwendeten Programm aufgezeichnet und als Mittelwert dargestellt, auch die verstrichene Zeit während der Messung wird dokumentiert. Somit lässt sich die Ladungsmenge mit der Formel  $Q = I \cdot \Delta t$  ausrechnen.  $\Delta C_{\text{Anolyt}}$  und  $\Delta C_{\text{Katholyt}}$  werden mittels Titration mit einer eingestellten 0,1 M HCl-Lösung bestimmt.

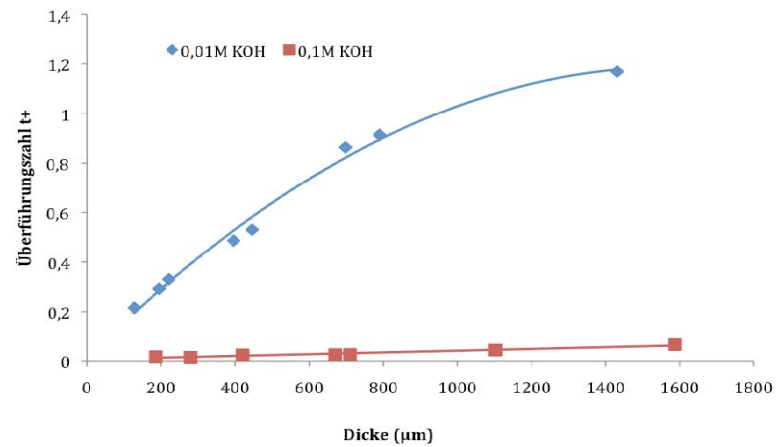
Tabelle 9 zeigt die Überführungszahl  $t^-$  von PVA/KOH Membranen in Abhängigkeit von der Membrandicke für 0,1 und 0,01 M KOH. Fumatec und Nafion – Membranen wurden zur Verifizierung des Verfahrens mit vermessen. Dabei handelt es sich um kommerzielle Ionenaustauschermembranen, die für Elektrolyseverfahren und in Membran-Brennstoffzellen eingesetzt werden. Bei den beiden Membranen von Fumatec handelt es sich um Anionen-Austauschermembranen, bei Nafion um eine Kationen- bzw. Protonen-Austauschermembranen. Die Messungen zeigen, dass die hohen Überführungszahlen für Anionen im Falle der Fumatec-Membranen bestätigt werden konnten. Die Nafion-Membran zeigt wie erwartet eine sehr kleine Überführungszahl für Anionen bzw. Hydroxid-Ionen (in Tabelle 9 sind Werte für  $t^-$  dargestellt!) und damit eine hohe Überführungszahl für Protonen.

0,1 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0,7291 0,726 /25/
PVA / KOH (3: 4) in 0,1 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0,905
PVA / KOH / TiO <sub>2</sub> in 0,1 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0,979
Fumatec AB Alkaline in 0,01 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0,905
Fumatec AP Alkaline in 0,01 mol dm <sup>-3</sup> KOH	0,799
Nafion 117 in 0,01 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,017

**Tabelle 9:** Werte für die mit der Glaszelle ermittelten Überführungszahlen für OH<sup>-</sup>-Ionen ( $t^-$ ).

Bei der Ermittlung der Überführungszahlen von PVA/KOH-Membranen deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Überführungszahl von der Dicke der Membranen und von der Konzentration des (äußeren) Elektrolyten im Anoden- und Kathodenraum abhängig sind. Mit steigender Membrandicke verschiebt sich das Verhältnis der an dem Ladungstransport beteiligten Ionen von OH<sup>-</sup> in Richtung K<sup>+</sup>. Abbildung 37 zeigt den Vergleich der Überführungszahlen der PVA/KOH Membranen in 0,01 M und 0,1 M KOH in Abhängigkeit der Membrandicke. Bei einer Schichtdicke von 1431 µm steigt die Überführungszahl  $t^+$  auf einen Wert von 1,169 an. Dies würde bedeuten, dass K<sup>+</sup> zu 116,9% am Ladungstransport beteiligt ist. Da  $t^+$  und  $t^-$  anteilige Größen sind, ist dies praktisch unmöglich.





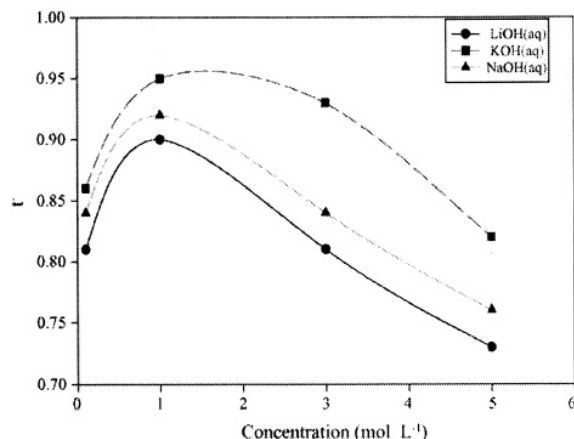
**Abbildung 37:** Vergleich der Überführungszahl  $t^+$  in 0,01 M KOH und 0,1 M KOH bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Membrandicke; Membran: PVA/KOH; PVA:KOH Verhältnis: 3:4; Wassergehalt: 60-65%.

Dickere Membranen sind in der Regel an ihren Oberflächen feuchter als dünnere Membranen. Somit ist davon auszugehen, dass sich die sich an der Oberfläche der Membran befindliche Kalilauge in Lösung begibt, sobald eine wässrige Phase geringerer KOH Konzentration sie umgibt. Da die Messung der Überführungszahl mit 0,01 M KOH durchgeführt wurde, herrscht ein sehr großes Konzentrationsgefälle an der Grenzschicht zwischen Membran und der umgebenden Lösung. Die KOH löst sich also aus der Membran heraus und geht in die Lösung über. Es muss also mit einem leichten Verfälschen der Messung gerechnet werden. Damit kann das Ansteigen der Überführungszahl  $t^+$  auf einen Wert  $> 1$  erklärt werden. In 0,1 M KOH kann dem Effekt des Herauslösen von KOH aus der Membran etwas entgegengewirkt werden. Es wurden auch hier Messungen mit Membranen verschiedener Dicke durchgeführt. Auch in 0,1 M KOH ist die Überführungszahl von der Membrandicke abhängig. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu den Messungen in 0,01 M KOH die Werte für  $t^+$  in etwa um eine Zehnerpotenz kleiner sind. Während  $t^+$  in 0,01 M KOH von 0-1 reicht, so reicht  $t^+$  in 0,1 M KOH von 0,01 - 0,07. Dies würde bedeuten, dass hier  $K^+$  nur zu 1-7 % am Ladungstransport beteiligt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst, in der Werte für  $t^-$  ( $OH^-$ -Ionen) angegeben sind.

Dicke (µm)	$t^-$ in 0,01M KOH	$t^-$ in 0,1M KOH
200	0,71	0,98
400	0,51	0,98
700	0,14	0,97

**Tabelle 10:** Vergleich der Überführungszahlen von PVA/KOH Membranen unterschiedlicher Dicke in 0,01 M KOH und 0,1 M KOH.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich PVA/KOH-Membranen wie Anionenaustauscher verhalten. Die in der Literatur gefundenen Werte weisen dasselbe Verhalten bei der Erhöhung der Konzentration der umgebenden Lösung auf. Auch hier sinkt  $t^+$  merklich ab (siehe Abbildung 38). Die Überföhrungszahl  $t^+$  von PVA/KOH, PVA/LiOH und PVA/NaOH Membranen sind dort in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration dargestellt.



**Abbildung 38:** Überföhrungszahl  $t^+$  von PVA/KOH, PVA/NaOH und PVA/LiOH Membranen mit unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen im Kathoden- und Anodenraum /26/

Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, hat die Konzentration des Elektrolyten einen maßgeblichen Einfluss auf die Ergebnisse. Von 0-1 mol l<sup>-1</sup> steigt mit steigender Elektrolytkonzentration die Überföhrungszahl  $t^+$  von 0,8 bis 0,95 an, zwischen 1-5 mol l<sup>-1</sup> sinkt wieder. Die Membranen mit KOH als Elektrolyt weisen bei allen Konzentrationen die höchsten Überföhrungszahlen für Anionen auf.

### 5.2.3.7 Thermogravimetrie

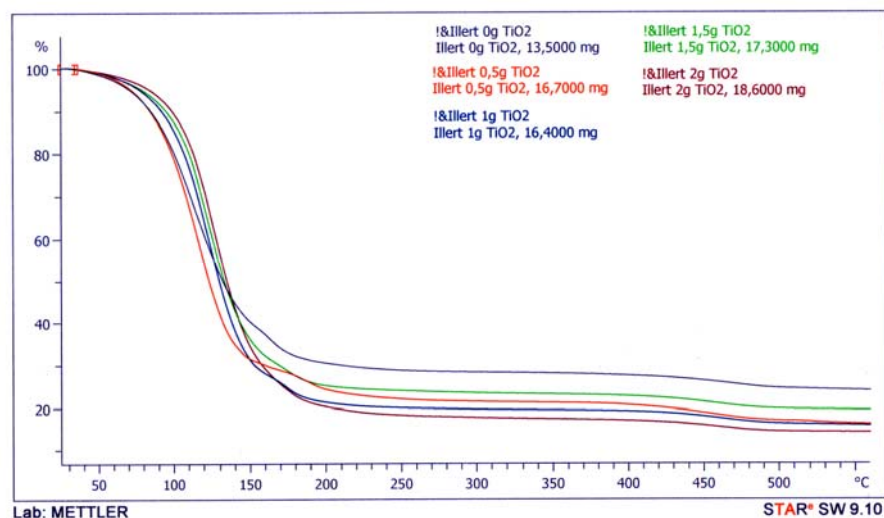
Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA) wurde die Temperaturbeständigkeit der PVA/KOH-Membranen untersucht sowie der Wassergehalt ermittelt und mit der Massenbilanz während der Trocknung verglichen. Bei der TGA wird eine kleine Menge einer Substanz erwärmt und die Massenänderung über die Zeit und den Temperaturanstieg bestimmt. Dies geschieht auf einer Thermowaage. Hierzu wird eine geringe Menge der zu untersuchenden Probe in einem kleinen Temperatur- und Probebeständigen Tiegel über eine programmierte Temperaturkurve erhitzt und gleichzeitig über eine Waage das Gewicht in regelmäßigen Abständen dokumentiert. Die Heizrate ist bei der Messung konstant. Die PVA/KOH-Membranen wurden bei einem Temperaturanstieg von 10°C/min von 25°C auf 560°C erhitzt während der Masseverlust von einem Computer dokumentiert wird. Die Thermogravimetrische Analyse wurde mit einer beheizbaren Waage durchgeführt. Konkret handelt es sich hierbei um ein TGA/SDTA851<sup>e</sup> der Firma Mettler/Toledo (siehe Abbildung 39). Alle für die TGA benötigten Geräte

wurden vom Institut für Physikalische Chemie und Radiochemie der HS Mannheim zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 39:** Thermogravimetrie mit Mettler/Toledo TGA/SDTA851<sup>®</sup>.

Im Normalfall werden die TGA-Messungen in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Im Falle der PVA/KOH Membranen durfte jedoch kein CO<sub>2</sub> verwendet werden, da das CO<sub>2</sub> mit dem sich in der Membran befindlichen KOH zu Carbonat reagiert (siehe oben). Es wurde zu diesem Zweck Stickstoff als Spülgas verwendet. Stickstoff hat keinen Einfluss auf die Membran. Es wurden hierzu alle PVA/KOH Membranen mit 0–2 g TiO<sub>2</sub> vermessen. Zur Veranschaulichung der Unterschiede wurden alle Messwerte in einem Diagramm übereinandergelegt. In Abbildung 40 wurde die prozentuale Angabe des Gewichtsverlusts aufgetragen. Sehr deutlich ist der Unterschied im Gewichtsverlust zwischen der PVA/KOH Membran und den PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen zu erkennen. Bei T < 100 °C verliert die Membran an Masse durch abdampfendes Wasser an der Oberfläche. Bei T > 100 °C wird der stärkere Massenverlust auf das Abdampfen von Wasser aus dem Membraninneren zurückgeführt.



**Abbildung 40:** TGA-Messungen mit Membranen (3 g PVA) mit unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Gehalten.

Die vermessene PVA/KOH-Membran (oberste Kurve in Abbildung 40 im Bereich  $T > 200\text{ °C}$ ) hat bekanntlich einen Wassergehalt von 60 – 65 %. Der Massenverlust bei  $T > 100\text{ °C}$  entspricht danach einen Wassergehalt von 60 %. Damit konnte mit der TGA-Messung die Massenbilanz bei der Trocknung der Membran verifiziert werden. Bei PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>-Membranen beobachtet man dagegen im Bereich von 200 – 560 °C einen höheren Gewichtsverlust (in Abbildung 40 etwa auf 70 Gew.%), was einem Wassergehalt von 70 - 72 % in der Membran entspricht. Die Kurve und der Gewichtsverlust stimmen mit Werten aus der Literatur überein /27/. Auffällig ist, dass im Bereich von 20 – 130 °C bei den PVA/KOH/TiO<sub>2</sub> Membranen die Abgabegeschwindigkeit des Wassers aus der Membran von der Menge an Titandioxid abhängt. So verliert eine PVA/KOH Membran mit 0,5 g TiO<sub>2</sub> bei geringeren Temperaturen schneller Wasser als eine Membran mit 1 g TiO<sub>2</sub>. Es scheint hier also ein linearer Zusammenhang von 0 – 2 g TiO<sub>2</sub> zu bestehen. Betrachtet man den linearen Bereich von 200–560 °C sind signifikanten Unterschiede zwischen PVA/KOH-Membranen und mit TiO<sub>2</sub> modifizierte Membranen zu erkennen.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen an PVA/KOH-Membranen können wie folgt zusammengefasst werden: Eine alkalische PVA-Membran ist thermisch bis 100 °C stabil. Es findet ein Abdampfen von Wasser vorwiegend von der Membranoberfläche statt. Ab 100 °C wird ein großer Gewichtsverlust der Membran beobachtet, der auf Wasser in der Membran zurückgeführt wird. Der ermittelte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt der Membran, der durch Massenbilanz nach dem Ausgießen der Membranen und der anschließenden Trocknung ermittelt wurde. Zwischen PVA/KOH-Membranen und mit TiO<sub>2</sub> modifizierten Membranen konnten in der TGA keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden.

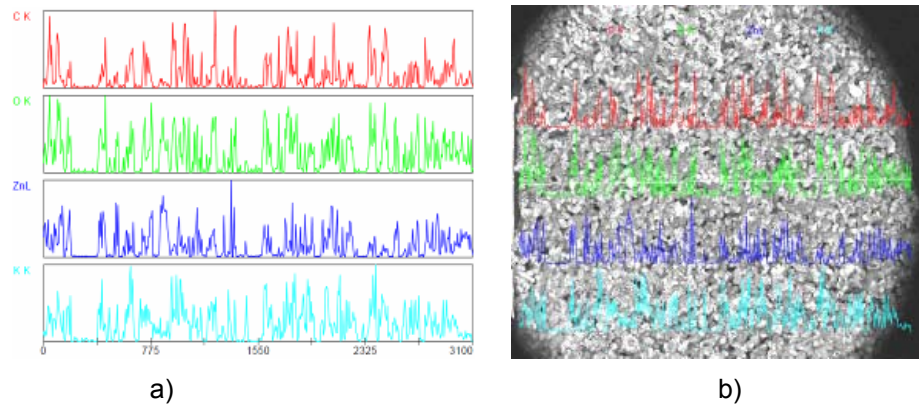
#### 5.2.4 Verbundstruktur Elektrode – Elektrolyt

Für die Optimierung des Verbundes von Elektrolytmembran und Elektrode wurde ein Vakuumverfahren entwickelt. Damit wurde die poröse Anode mit der Polyvinylalkohol/Kaliumhydroxid-Polymermischung niedriger Viskosität imprägniert. Auf diese Weise werden Übergangswiderstände zwischen Anode und Elektrolytmembran minimiert. Abbildung 41 zeigt die dazu aufgebaute Apparatur.



**Abbildung 41:** Apparatur zur Imprägnierung von porösen Zink – Anoden mit PVA - Lösung niedriger Viskosität ( PVA 30000 [Merck])

Die qualitative Analyse der imprägnierten Zink - Anoden wurden vom Projektpartner Orga Lab GmbH (Nils Opel) in Zirnsdorf durchgeführt und ist in Abbildung 42 gezeigt. Die gleichbleibende Intensität der C, O, und K-Signale deutet auf ein vollständiges Durchdringen des PVA/KOH-Mischung in die Schaumstruktur hin.

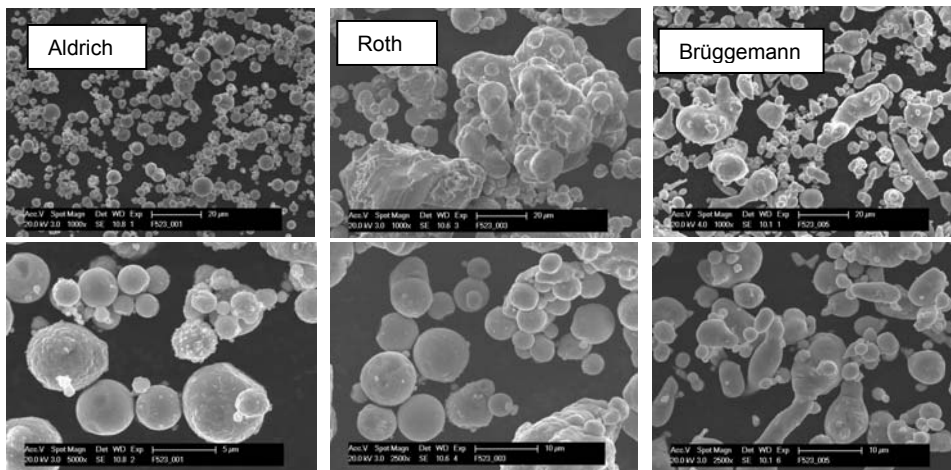


**Abbildung 42:** Bilder der qualitativen Analyse der OrgaLab GmbH a) XRD (X-Ray Diffraction) die CK = Kohlenstoff-Linie zeigt die gesamte Durchdringung der porösen Zinkanode mit PVA-Lösung b) REM – Aufnahme der porösen Zink-Anode.

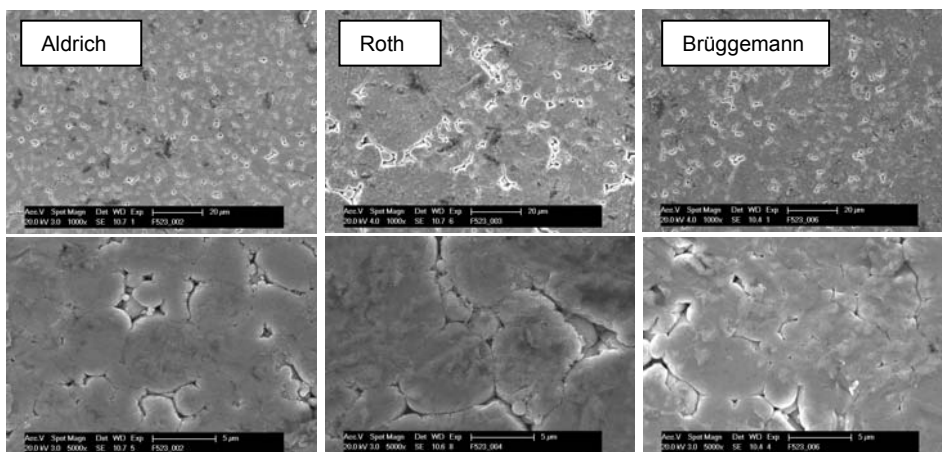
## 5.3 Zink-Anode

### 5.3.1 Zink-Pulver-Material

Am Projektanfang wurden drei unterschiedliche Zink-Pulvermaterialien der Firmen Roth, Sigma Aldrich und Brüggemann auf Partikelgröße und Kapazität charakterisiert und in Elektrodenform verpresst. In Abbildung 43 & Abbildung 44 sind REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zn-Pulver vor und nach dem Pressen dargestellt. Die Herstellerangaben hinsichtlich der Partikelgröße wurden bestätigt. Hierbei wurde folgende Partikeldurchmesser geschätzt: Aldrich < 15 µm, Roth < 70 µm und Brüggemann < 15 µm. Die Zink-Partikel der Fa. Brüggemann zeichnen sich vor allem durch ihre zum Teil längliche Formweise und niedrigen Oxidanteil < 0,5% aus.



**Abbildung 43:** REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Firmen Aldrich, Roth und Brüggemann.



**Abbildung 44:** REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Firmen Aldrich, Roth und Brüggemann nach dem Pressen.

Die gepressten Elektroden wurden in 6 M KOH auf die Kinetik für die Oxidation in der Halbzelle untersucht. In Anbetracht der in Abbildung 44 auffälligen sehr niedrigen Porosität und dadurch der unzureichenden Zugänglichkeit des Elektrolyten zu den aktiven Zentren im Elektrodeninneren, kommen solche Systeme für technische Elektrode nicht in Frage. In diesem Projekt wurde weiterhin neben den ersten Zn-Pulvern von Eckart (Grade E) und Brüggemann (Grade B) weitere Zn-Pulver der Firmen Grillo (Grade G) und Umicore (Grade U) erprobt. Zur Unterdrückung der H<sub>2</sub>-Entwicklung wurden anstatt Blei, die Metalle Indium und Bismut als Dotiermaterialien verwendet (siehe Tabelle 11). Nach Angabe der Fa. Brüggemann kann auf Blei jedoch nicht vollständig verzichtet werden. In der zweiten Projekthälfte wurden ausschließlich Pulvermaterialien der Fa. Grillo verwendet (Abbildung 45), deren Eigenschaften in Tabelle 12 zusammengefasst wurden.

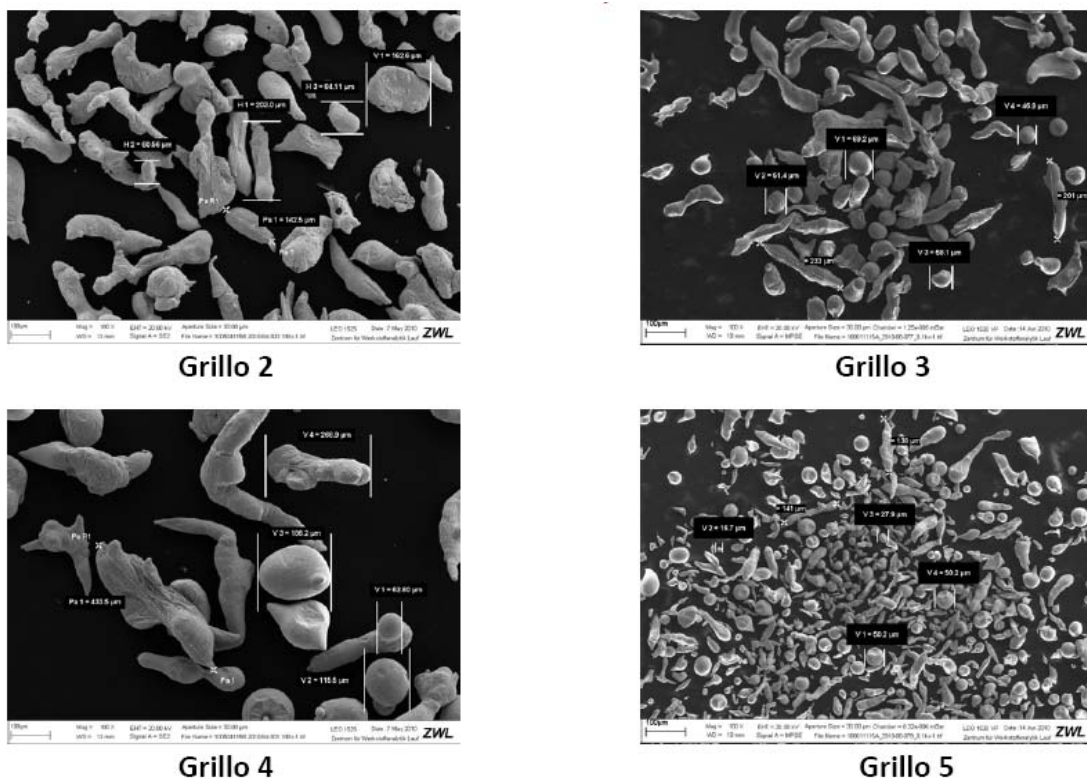


Abbildung 45: REM-Aufnahmen (OrgaLab) unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Fa. Grillo.

Zink-Pulver	Zink / %	Blei / ppm	Indium / ppm	Bismut /ppm
E2	97,7	100	-	-
B2	97,9	-	-	-
U	99,1	18	100	200
G1	99,1	23	180	190
G2	99,1	22	280	300

Tabelle 11: Zusammensetzung unterschiedlicher Zn-Pulver (Angaben: Fa. Brüggemann).

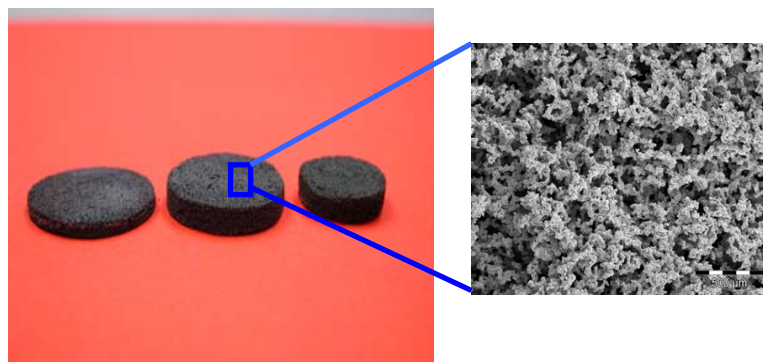
	Grillo 2	Grillo 3	Grillo 4	Grillo 5
<b>REM</b>	Eher länglich, Partikelgröße ca. 60 -200 µm	ähnlich Grillo 2 aber runder, Partikelgröße ca. 50 - 250 µm	eher länglich, Partikelgröße ca. 100 - 450 µm	eher rund, Partikelgröße ca. 15 - 150 µm
<b>EDX</b>	reines Zink, andere Elemente <0,1 %	reines Zink, andere Elemente <0,1 %	reines Zink, andere Elemente <0,1 %	reines Zink, andere Elemente <0,1 %
<b>XRD</b>	Zinkoxid <0,5%	Zinkoxid <0,5%	Zinkoxid <0,5%	Zinkoxid <0,5%
<b>ICP/MS</b>	Bi: 300 µg/g In: 310 µg/g	Bi: 320 µg/g In: 310 µg/g	Bi: 300 µg/g In: 280 µg/g	Bi: 210 µg/g In: 260 µg/g

**Tabelle 12:** Eigenschaften der von der Fa. Grillo zur Verfügung gestellten Pulvermaterialien (Angaben: Fa. OrgaLab).

### 5.3.2 Zink-Schäume

#### 5.3.2.1 Herstellung an der Uni Bremen

Die Zink-Schäume wurden durch Direktschäumung an der Universität Bremen entwickelt, welche eine hohe Porosität besitzen und eine optimale Elektrolytzugänglichkeit ins Elektrodeninneren ermöglichen. Die Herstellroute beruht auf der Bildung einer Suspension aus Zn-Partikeln (30-45 Vol%), Dispergiernmitteln und Wasser, gefolgt von einem Emulgiervorgang in Alkanen (35-70 Vol%) unter starker Rührung in Luft. Anschließend wurden die Proben getrocknet und gesintert. Die Verfestigung der Proben wurde entweder bei Raumtemperatur oder durch Gefriertrocknung vorgenommen. Einige Exemplare solcher Zink-Schäume sowie eine REM-Aufnahme sind in Abbildung 46 zu sehen. Bei der Messreihe mit den Proben von Juni 2009 (Typ 6) wurde der Einfluss der Dekan-Konzentration (35-55%) auf die Porosität der Schäume mittels Hg-Porosimetrie und REM untersucht.

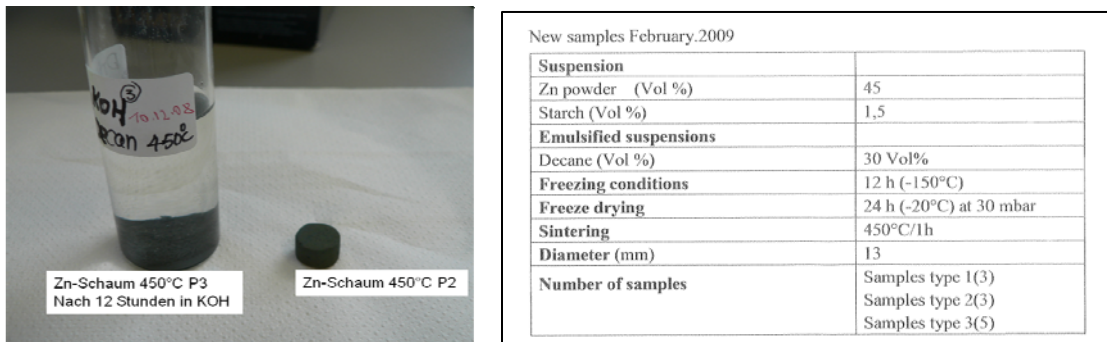


**Abbildung 46:** Zink-Schaum (Aufnahmen: Uni Bremen Ceramics).



**5.3.2.2 Liste der von der Uni Bremen gelieferten Zn-Schäume**

Im Projektzeitraum wurden verschiedene Zn-Schäume an die DECHEMA geliefert. Die ersten Schäume wurden am Projektanfang mit einem Zink-Staub der Fa. Brüggemann hergestellt. Im Laufe des Vorhabens wurde vorwiegend das Zink der Fa. Grillo als Hauptbestandteil verwendet. Die Herstellungsbedingungen einiger Zn-Schäume sind in folgenden Tabellen aufgelistet. Diese wurden bei verschiedenen Dekan-Konzentrationen, Sintertemperaturen und Konsolidierungsbedingungen hergestellt. Wie in Abbildung 47 zu sehen ist, haben sich die ersten bei 450 °C gesintert Schäume in KOH bereits nach 12 Stunden aufgelöst. Um die Zink-Schäume zu konsolidieren, wurden die Sintertemperatur, das Trocknungsverfahren und die Partikelgröße im Laufe des Projektes optimiert. Die Schäume von Feb. 2010 wurden ausschließlich mit einem Zink-Pulver von Typ 2 der Firma Grillo hergestellt. Um die Kontaktfläche der Zn-Partikel zu vergrößern und damit die gesamte elektrische Leitfähigkeit der Anode zu erhöhen, werden in der Regel Zn-Partikel unterschiedlicher Morphologie vermischt. In der Universität Bremen wurden im Zeitraum vom Juni bis August 2010 sieben unterschiedliche Zn-Schäume (10 mm im Durchmesser) an die DECHEMA verschickt, deren Zusammensetzung in Tabelle 17 zu finden ist.



**Abbildung 47:** Links: Zink-Schäum von Dez. 2008 vor und nach Lagerung in 6 M KOH.

**Tabelle 13:** Rechts: Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ3 (Feb. 2009).

Sample June 2009	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn powder Grillo2 (Vol %)	45	45	45	45	45	45	45	45	45
CMC Binder (Vol %)	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
Decane (Vol %)	35	35	35	45	45	45	55	55	55
Consolidation	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT	RT
Sintering	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h	650°C/1.5 h
Diameter (mm)	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Total porosity (%)	57±0.2	56±0.2	56±0.1	55±0.5	54±0.6	55±0.1	60±0.1	61±0.5	60±0.1
Open porosity (%)	46±0.3	44±0.3	47±0.1	46±0.4	46±0.7	49±0.1	49±0.2	49±0.5	53±0.2

**Tabelle 14:** Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 5 (Juni 2009).

Sample Name	Alkane Content [vol%]	CMC [%]	Consolidation	Sintering	Diameter [mm]	Height [mm]	Porosity [%]	
							Open	Total
1.5%CMC35%D 22072009 -1	35	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.0	5.0	53.3±0.12	61.2±0.37
1.5%CMC35%D 22072009 -2	35	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.0	5.0	53.0±0.13	61.2±0.22
1.5%CMC45%D 22072009 -1	45	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.3	4.7	47.9±0.47	54.9±0.29
1.5%CMC45%D 22072009 -2	45	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.2	4.9	47.2±0.35	54.6±0.05
1.5%CMC55%D 22072009 -1	55	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.1	4.8	53.5±0.82	60.1±0.71
1.5%CMC55%D 22072009 -2	55	1.5	RT (27°C, 59%)	650°C/1.5h	13.1	4.8	51.5±0.74	59.4±1.13
1 %CMC65%D 21072009 -1	65	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.1	4.6	65.6±2.06	72.2±1.31
1%CMC65%D 21072009 -2	65	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.2	4.9	63.2±2.96	72.7±0.58
1%CMC65%D 21072009 -1	65	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.3	4.7	65.3±0.46	72.1±0.39
1%CMC65%D 21072009 -2	65	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.0	4.8	65.8±0.05	72.3±0.26
1%CMC65%D 21072009 -1	65	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.0	4.8	66.2±0.05	72.0±0.04
1%CMC75%D 21072009 -1	75	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.0	4.7		
1%CMC75%D 21072009 -2	75	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.2	4.8		
1 %CMC75%D 21072009 -1	75	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.0	4.9		
1%CMC75%D 21072009 -2	75	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.0	4.8		
1%CMC75%D 21072009 -1	75	1	RT (25°C, 45%)	650°C/1h	13.1	4.6		

**Tabelle 15:** Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 6 (Juli 2009).

Die in Abbildung 48 gezeigten Proben weisen unterschiedliche Farben auf. Als Faustregel gilt folgende Beziehung; Je dunkler die Probe, umso höher der Zinkgehalt. Bei der Probe 8 handelt es sich tatsächlich um reines ZnO aus Zn-Staub der Fa. Brüggemann. Die Umwandlungsrate von Zn zu ZnO hängt hauptsächlich von der Sintertemperatur ab (Tabelle 19). Ein Vergleich zwischen der Probe 8 und 9, die bei gleicher Temperatur gesintert wurden, deutet allerdings noch auf den Einfluss der Partikelgröße hin. Die Probe 8 besteht aus Zinkstaub der Firma Brüggemann, der mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 15 µm deutlich unterhalb dem von Grillo3 liegt (50 - 250 µm). Je kleiner diese Partikel sind, umso schneller werden sie zu Zinkoxid umgewandelt. Aus unserer Sicht lag die optimale Oxidschichtdicke zwischen 2 und 3 µm.



**Abbildung 48:** Zn-Schäume (links) vom Typ 8 (Juni-Aug. 2010) und (rechts) von Typ 9 (Nov. 2010).

Abbildung 48 rechts zeigt die letzte Zink-Schaum-Generation von November 2010. Als Ausgangsmaterial wurde dieses Mal das Grillo 3 verwendet. Diese Proben sind im Vergleich zu den Proben von Juni-August 2010 offensichtlich dunkler, was a-priori auf einen höheren Zn-Anteil, schließen lässt. Am linken Rand des T5-Proben-Beutels sind lose Zn-Partikel erkennbar.

Samples 02.2010/ Drillet		35%Decane/1.5%CMC/R.T.							
Sample Name	D35/R.T./Feb.10	D35/R.T./Feb.10	D35/R.T./Feb.10	D35/R.T./Feb.10	D35/F.D./Feb.10	D35/F.D./Feb.10	D35/F.D./Feb.10	D35/F.D./Feb.10	D35/F.D./Feb.10
Sample Number	2	5	3	5	4	5	4	5	5
Zn powder	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2
Zn powder (Vol %)	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Binder	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC
Binder (Vol %)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Decane (Vol %)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Consolidation	R.T.*	R.T.*	R.T.*	R.T.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*
Sintering	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h
Diameter (mm)	9	8.82	12.96	12.48	8.86	8.96	12.48	12.96	12.96
Height (mm)	2.47	2.45	2.47	2.48	2.49	2.48	2.48	2.45	2.45
Average Open porosity		52.83		53.67		54.34		56.72	
Drillet n° Samples		2		2		2		2	
Orgalab n° Samples									

45%Decane/1.5%CMC/R.T.		45%Decane/1.5%CMC/F.D.							
Sample Name	D45/R.T./Feb.10	D45/R.T./Feb.10	D45/R.T./Feb.10	D45/R.T./Feb.10	D45/F.D./Feb.10	D45/F.D./Feb.10	D45/F.D./Feb.10	D45/F.D./Feb.10	D45/F.D./Feb.10
Sample Number	4	5	4	5	4	5	4	5	5
Zn powder	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2
Zn powder (Vol %)	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Binder	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC
Binder (Vol %)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Decane (Vol %)	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Consolidation	R.T.*	R.T.*	R.T.*	R.T.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*
Sintering	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h
Diameter (mm)	8.94	8.84	12.86	12.94	8.9	8.88	12.92	12.92	12.92
Height (mm)	2.44	2.5	2.48	2.46	2.49	2.43	2.47	2.42	2.42
Average Open porosity		56.82		56.14		57.96		59.61	
Drillet n° Samples		2		2		2		2	
Orgalab n° Samples									

55%Decane/1.5%CMC/R.T.		55%Decane/1.5%CMC/F.D.					
Sample Name	D55/R.T./Feb.10	D55/R.T./Feb.10	D55/R.T./Feb.10	D55/R.T./Feb.10	D55/F.D./Feb.10	D55/F.D./Feb.10	D55/F.D./Feb.10
Sample Number	4	5	2	3	5	4	4
Zn powder	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2	Grillo-Type 2
Zn powder (Vol %)	45	45	45	45	45	45	45
Binder	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC
Binder (Vol %)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Decane (Vol %)	55	55	55	55	55	55	55
Consolidation	R.T.*	R.T.*	R.T.*	R.T.*	F.D.*	F.D.*	F.D.*
Sintering	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h	625°C/1.5h
Diameter (mm)	9	8.93	12.91	12.94	8.99	12.95	12.95
Height (mm)	2.46	2.45	2.5	2.5	2.45	2.48	2.48
Average Open porosity		58.87		59.59		59.29	60.1
Drillet n° Samples		2		2		1	1
Orgalab n° Samples							

Samples send to Drillet (14)

R.T.\* = Room Temperature (21°C, 30% Humidity)  
F.D.\* = Freeze dried (12 h. Freeze, 24 h Freeze dried)

**Tabelle 16:** Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 7 (Feb. 2010)

ID	Bezeichnung	DECHEMA ID	Dicke mm	Masse mg	T sintern °C	Offene Porosität %
3	50G2-50G3	Zn 19	3,3	550	625	61
4	50G2-50G5	Zn 13	4	572	625	60
5	100G3	Zn 14	4	666	625	61
6	100G5	Zn 15	4,4	800	625	58
7	100BA	Zn 16	3,3	534	550	-
8	100BA	Zn 17	3,3	534	625	-
9	90G3-10U	Zn 18	3	487	625	-

**Tabelle 17:** Zn-Schäume von Juni bis August 2010 (Typ 8) (Angaben: Uni Bremen).

Probe	Off. Porosität %	Zn-Gehalt %	Leitfähigkeit S m <sup>-1</sup>	Zusammensetzung
T5/D45/FD_550	63	87	28/-	100% G3
T8/D45/FD_625	59	59	62/143	90% G3 + 10% Umicore
T3/D45/FD_625	56	56	40/111	50% G3 + 50% G2

**Tabelle 18:** Zink-Schäume vom November 2010 (hergestellt im Aug 2010); D45: Dekan 45 Vol%, FD: freeze drying, 550: Sintertemperatur 550°C (Angaben Uni Bremen Ceramics). Leitfähigkeitsangaben von Uni Bremen/Varta.

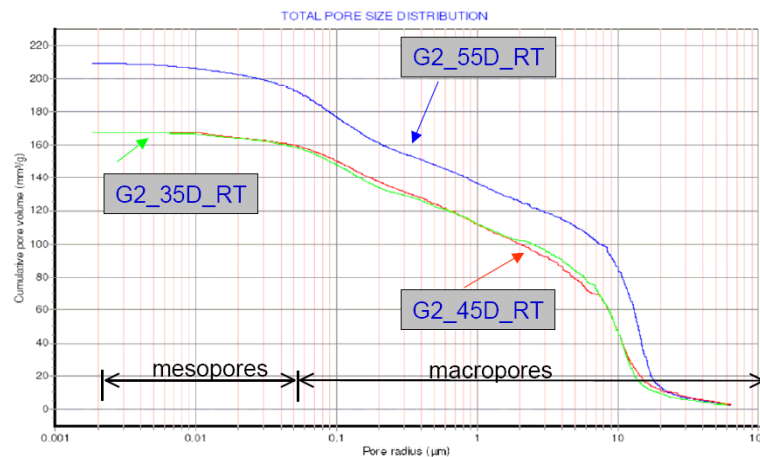
Der Zink-Gehalt der im Zeitraum Mai bis Nov. 2010 hergestellten Zn-Schäume wurde mit Hilfe einer Fe-Titrationsmethode bei der Fa. Orgalab bestimmt und ist in Tabelle 19 angegeben. Wie bereits erwähnt hängt die mechanische Stabilität bzw. die Laugebeständigkeit dieser Struktur sehr eng mit der Eigenschaften der Oxidschicht zusammen. Bei einer Sintertemperatur von 650°C weist die T3-Probe aus jeweils 50% G2 und G3 mit 64% den größten Zink-Anteil auf.

Probenbezeichnung	Zinkpulver	Zink, metallisch [%]	Zinkoxid
T1/D45/FD/Mai.10	10% G1 90 % G3	81	19
T2/D45/FD/Mai.10	10% G1 90 % G4	25	75
T3/D45/FD/Mai.10	50% G2 50 % G3	49	51
T4/D45/FD/Mai.10	50% G2 50 % G4	53	47
T5/D45/FD/Mai.10	100% G3	45	55
T6/D45/FD/Mai.10	100% G4	63	37
T1 ohne	10%G190%G3	97	3 (Organik)
T1 625°C	10%G190%G3	48	52
T3 ohne	50% G2: 50% G3	97	3 (Organik)
T3 625°C	50% G2: 50% G3	64	36
T5 ohne	100%G3	97	3 (Organik)
T5 550°C	100%G3	87	13
T5 625°C	100%G3	56	44
T7 ohne	100% Brüggemann Zinkstaub Grad A	95	5 (Organik)
T7 450C	100% Brüggemann Zinkstaub Grad A	87	13
T7 550°C	100% Brüggemann Zinkstaub Grad A	34	66
T7 625°C	100% Brüggemann Zinkstaub Grad A	<1	100
T8 ohne	10% dotiertes Zinkpulver von Varta, 90% G3	97	3 (Organik)
T8 625°C	10% dotiertes Zinkpulver von Varta, 90% G3	62	38

**Tabelle 19:** Bestimmung der Zink- bzw. ZnO-Anteils mit der Fe-Titrationsmethode von unterschiedlichen Zn-Schäumen (Mai-Nov.2010). Bei den Mai-Proben handelt sich um G5- und nicht um G4-Proben. Die Mai-Proben wurden bei 625°C gesintert. Das Zink von Varta stammt von Umicore. (Angaben: Fa. OrgaLab).

### 5.3.2.3 Charakterisierung von Zn-Schäumen mit der Hg-Porosimetrie

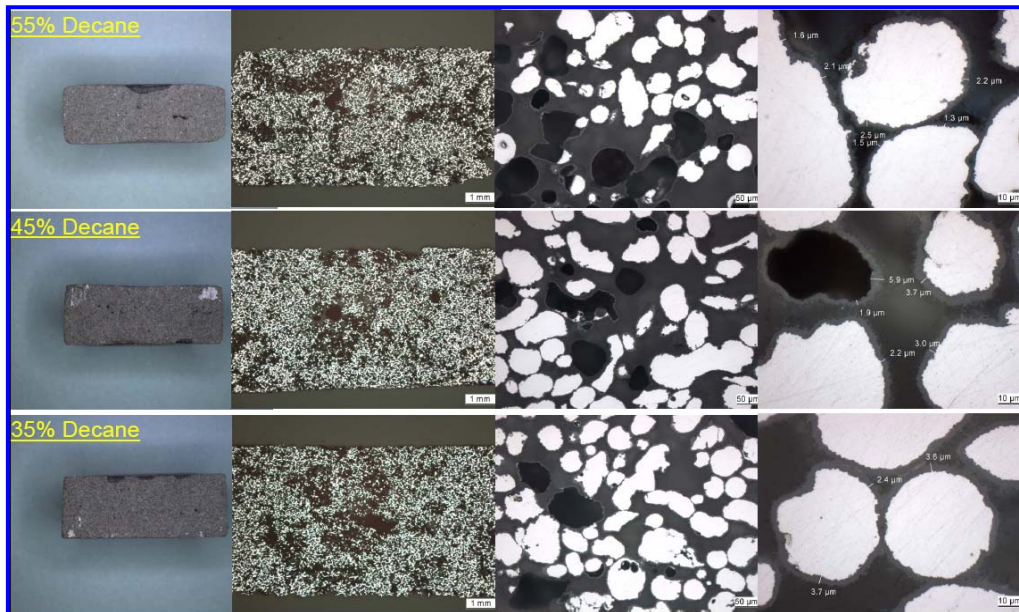
Die Porosität einiger Zink-Schäume konnte erstaunlicherweise mit der Hg-Porosimetrie bei der Fa. Porotec GmbH untersucht werden. Dank der ZnO-Schutzschicht konnte eine Amalgam-Bildung verhindert werden. Die Ergebnisse für drei unterschiedliche Schäume (Zn-Grillo2) sind in Abbildung 49 dargestellt. Wie man sieht, weist die Probe mit 55 % Dekan das größte Porenvolumen auf. Dies wurde anhand von Lichtmikroskop-Aufnahmen bestätigt.



**Abbildung 49:** Charakterisierung unterschiedlicher Zn-Schäume vom Typ 5 mittels Hg-Porosimetrie.

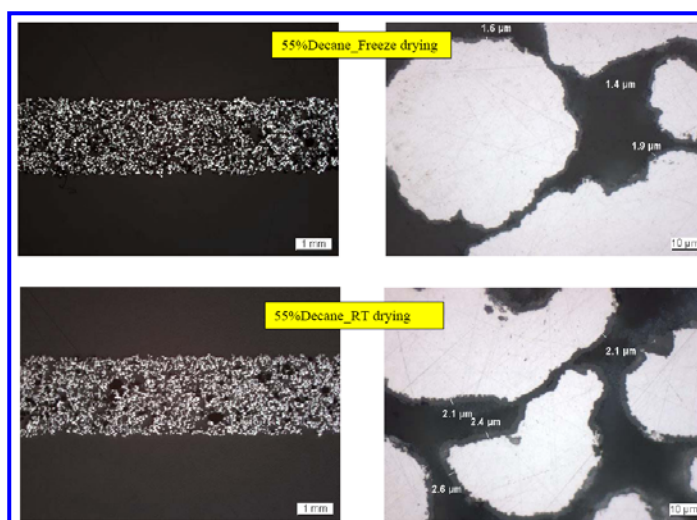
### 5.3.2.4 Untersuchung von Zn-Schäumen mit dem Licht-Mikroskop

Die Struktur der drei Proben vom Typ 5 wurde anschließend mit dem Licht-Mikroskop bei unterschiedlichen Vergrößerungen untersucht (Abbildung 50). Der Schaum, der mit 55% Dekan hergestellt wurde, zeichnet sich durch einen größeren Abstand zwischen den Einzelpartikeln aus, was auf eine höhere Porosität hinweist und die Ergebnisse der Hg-Porometrie bestätigt. Hier sollten in erster Linie die Dicke der Zinkoxidschicht sowie die Qualität der Kontaktierung der einzelnen Partikel evaluiert werden. In Abbildung 50 und Abbildung 51 ist die ZnO-Schicht durch ihre graue Farbe leicht zu erkennen. Die Stärke dieser Schicht variiert zwischen ca. 1,5 und 5 µm, was entscheidend für die elektrochemische Aktivität der Zn-Schaum-Elektrode ist. Auffällig war außerdem die gute mechanische Stabilität der Zinkoxid-Matrix, zumindest bei den Juni09-Proben. Die Typ6-Proben waren dagegen sehr spröde und zerfielen schon nach einer halben Stunde in 6 M KOH. Dies wurde auf eine zu hohe Porosität bzw. unzureichende Verfestigung zurückgeführt.



**Abbildung 50:** Charakterisierung unterschiedlicher Zn-Schäume vom Typ 5 mit Licht-Mikroskop.

In Abbildung 51 sind zwei weitere Querschliffe von 2,5 mm dicken Zn-Schäumen (Typ6) dargestellt. Bei den „freeze drying“ Proben wurde eine etwa dünnere Zinkoxid-Schicht im Bereich von 1,5 bis 2 µm gemessen, im Vergleich zu den bei Raumtemperatur verfestigten Proben. Hier lag die Schichtstärke zwischen ca. 2 und 3 µm.



**Abbildung 51:** Lichtmikroskop-Aufnahmen von Zn-Schäumen (Typ 6).

### 5.3.3 Zink-Pasten

Als zweites System wurden unterschiedliche dotierte Zink-Pastenelektroden mit einem KOH-Massenanteil von 30 % bei der Fa. Brüggemann hergestellt und auf elektrochemische Aktivität im KWI getestet. Durch Beimischung von Bismuth und Indium konnte die Wasserstoffentwicklung unterdrückt und damit eine deutlich Steigerung der chemischen Stabilität der Pasten erzielt werden. Die Pasten-Zusammensetzung war: 70 g Zn-Pulver + 1 g CMC10000 + 29 g KOH-Spezial (40 gew-% KOH + 3% ZnO + 57% H<sub>2</sub>O). Einige Zn-Tabletten sind in Abbildung 52. zu sehen. Diese sind von der Konsistenz eher gummiartig, und lassen sich leicht zu der gewünschten Geometrie ausstanzen. Bei der Herstellung mancher Pasten wurden beide Zn-Pulver (Grillo & Umicore) vermischt, was zu einer deutlichen Erhöhung der chemischen Stabilität der Paste führte. Dies wurde anhand von DSC-Analyse (Dynamische Differenzkalorimetrie) bei der Fa. Brüggemann ermittelt (siehe Abbildung 53).



Abbildung 52: Zn-Pasten-Elektroden (Bilder: Fa. Brüggemann).

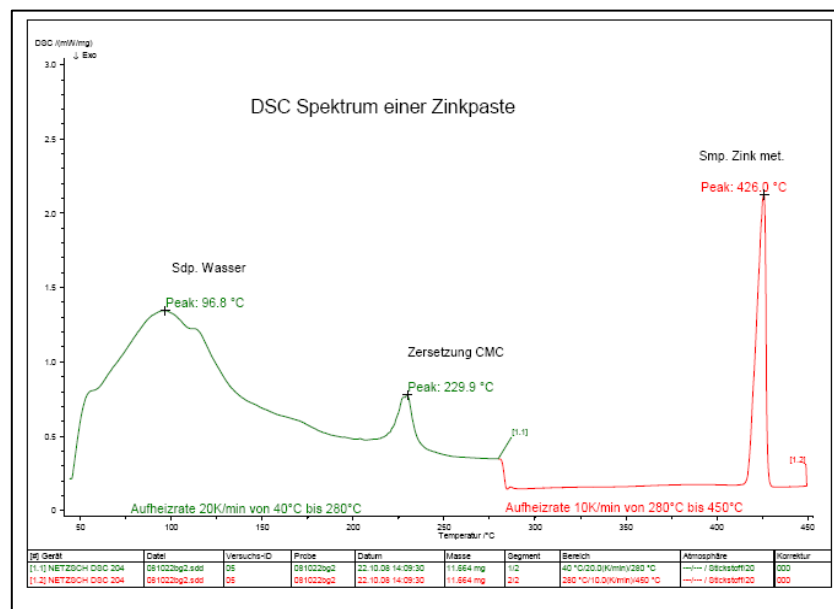
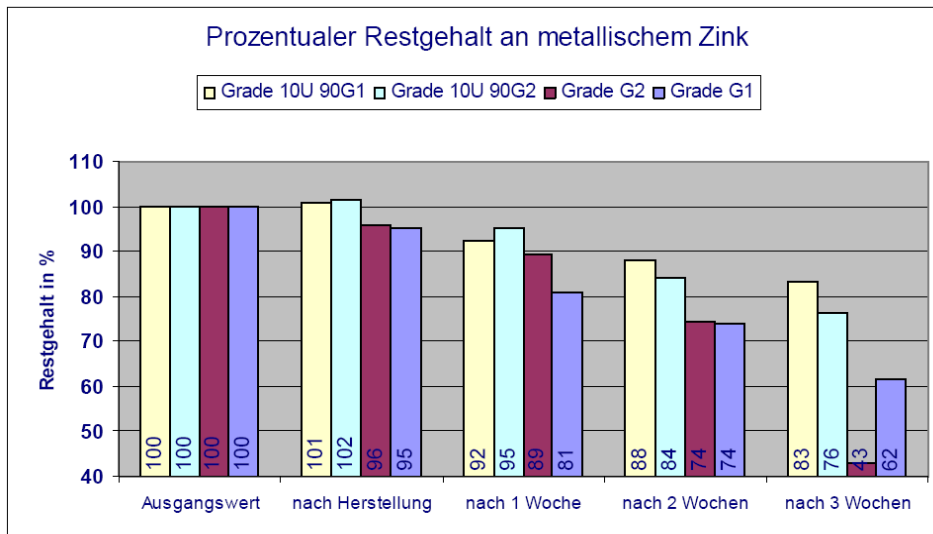
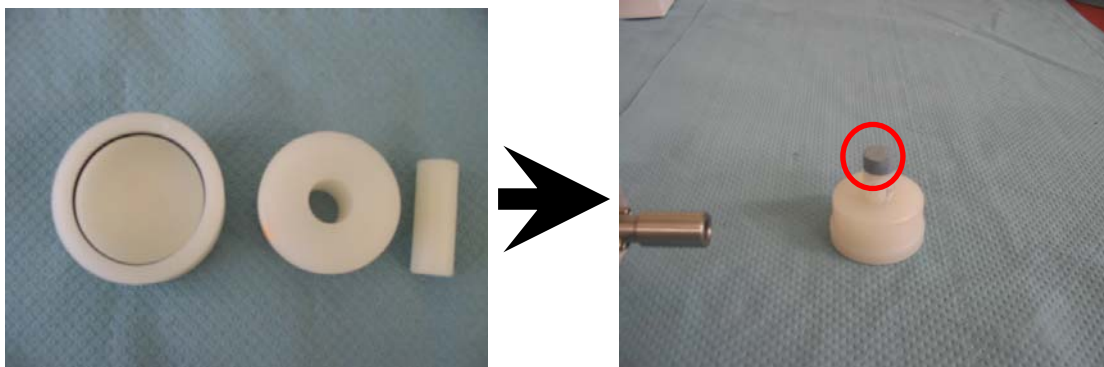


Abbildung 53: DSC-Profil einer Zn-Paste (Angaben Fa. Brüggemann).



**Tabelle 20:** Zink-Restgehalt in Abhängigkeit der Standzeit in Wochen.

Aus Tabelle 20 kann man schließen, dass die Beimischung vom 10% Zink der Fa. Umicore einen sehr positiven Einfluss auf die Stabilität der Zink-Paste zur Folge hat. Um die Paste für den Test in der Laborzelle in Form zu bringen, wurde eine Pressvorrichtung aus PTFE gebaut (siehe Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Pressvorrichtung für Zink-Pastenelektroden (im roten Kreis).

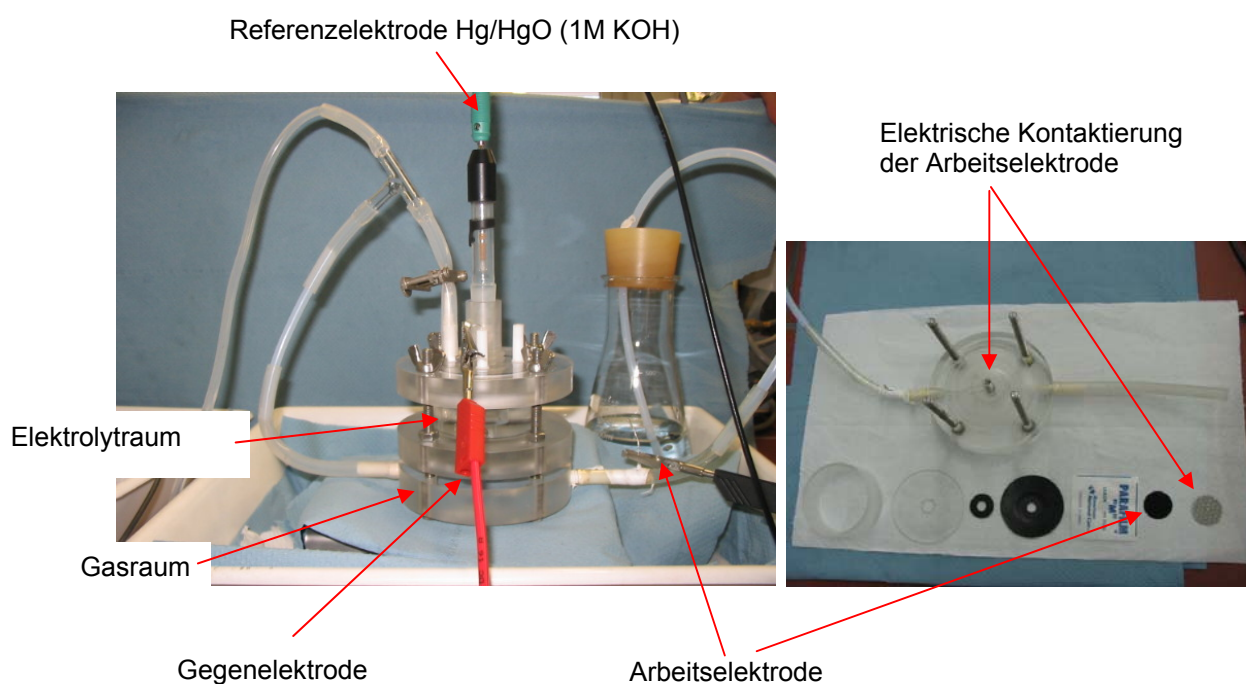
Nach dem Ausscheiden der Fa. Brüggemann am 30.09.2010 wurde die Entwicklung der Zn-Paste am KWI weiter durchgeführt. Analog zu den Schäumen wurden unterschiedliche Zn-Pulver-Materialien der Firmen Grillo, Umicore und Brüggemann eingesetzt bzw. vermischt. Als Standard-Paste wurde folgende Zusammensetzung ausgewählt: 660 mg Zn-Pulver + 40 mg CMC10000 + 300 mg KOH-Spezial (40 Gew-% KOH + 3 Gew% ZnO + 57 Gew.% H<sub>2</sub>O).



## 5.4 Tests in den Halbzellen

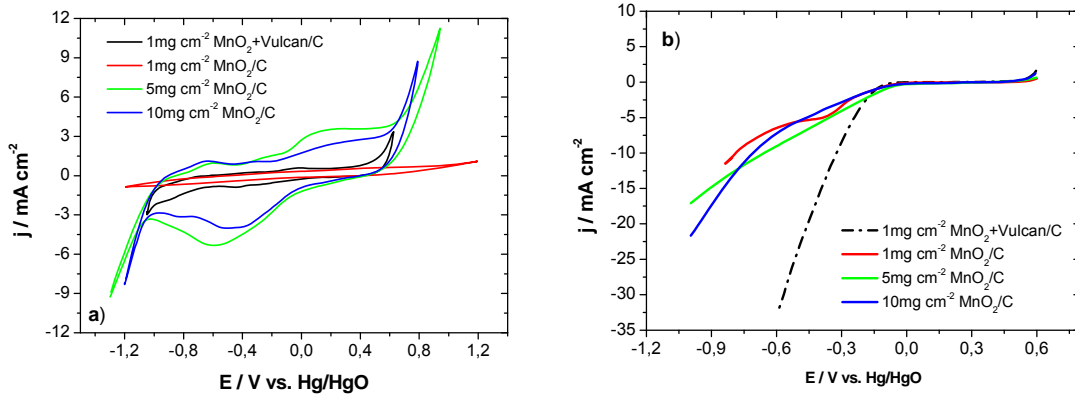
### 5.4.1 GDE-Halbzelle

Die Untersuchungen zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffreduktion wurden in einer speziellen Testzelle aus Plexiglas für Gasdiffusionselektroden bei Raumtemperatur durchgeführt Abbildung 55. Die Diffusionsschicht bzw. der Reaktionsschicht der Arbeitselektrode wird der Gaskammer bzw. dem Elektrolyten zugewandt. Somit ist die Bildung der sogenannten Drei-Phasen-Grenze gegeben. Die Einzelkomponenten sind auf dem rechten Bild zu sehen.



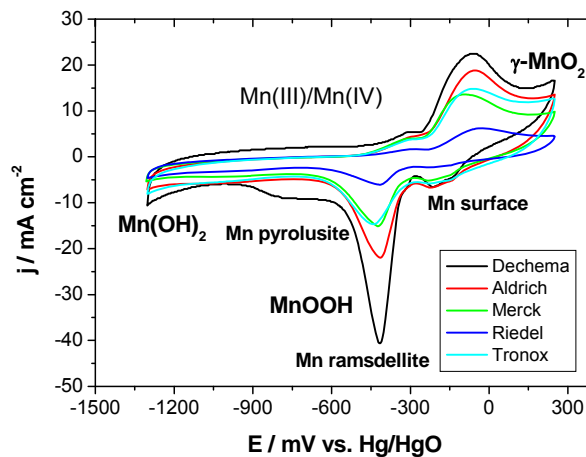
**Abbildung 55:** Testzelle für Gasdiffusionselektroden.

Da Mangandioxid eine niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzt, wird üblicherweise Kohlenstoff beige mischt. Bei den in Abbildung 56 gezeigten Experimenten ist der Einfluss von Kohlenstoff-VulcanXC72 auf die elektrochemische Aktivität des Mangandioxids hinsichtlich der Sauerstoffreduktion deutlich sichtbar. Im Vergleich zu den Messungen mit Pt liegen die Stromdichten bei 0,6V allerdings um eine Größenordnung tiefer.



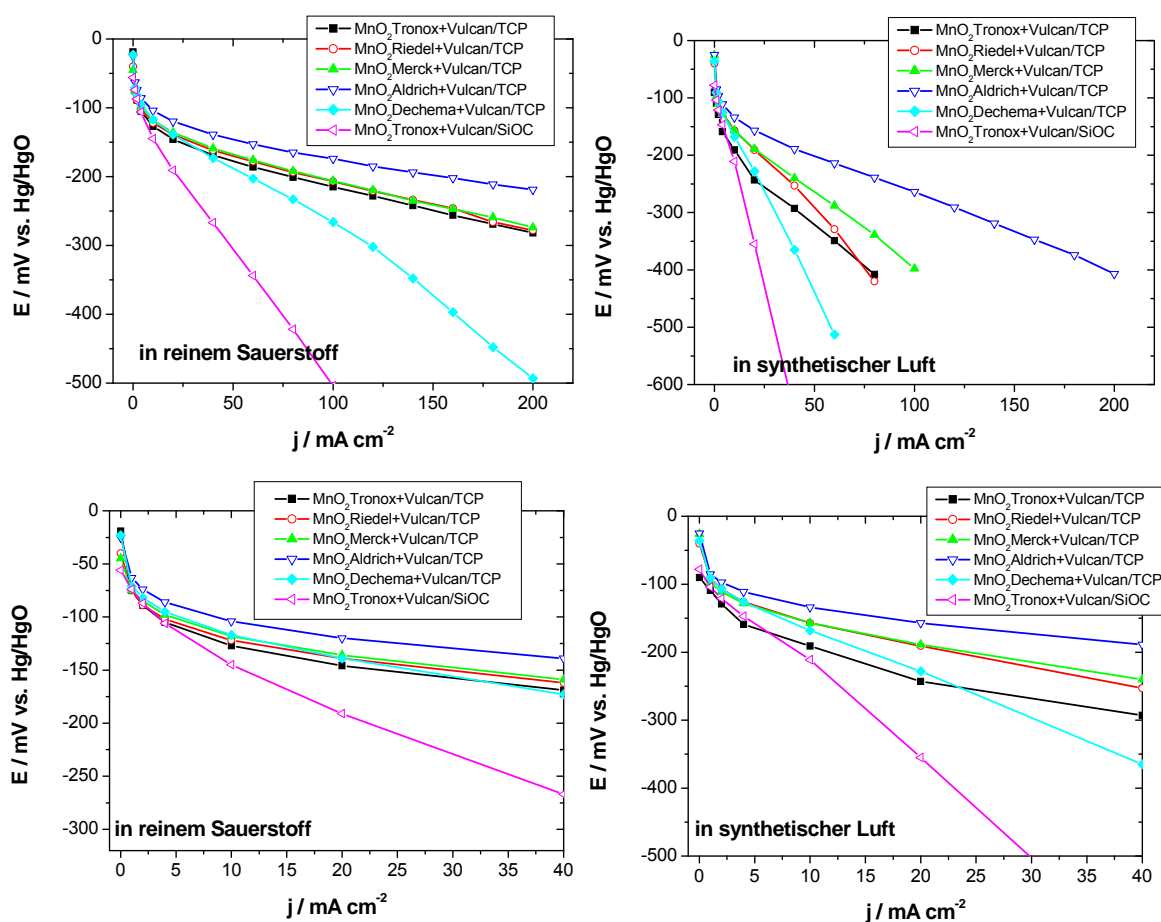
**Abbildung 56** a) CVs von unterschiedlichen MnO<sub>2</sub>-Beladungen in 6 M KOH bei 40 mVs<sup>-1</sup> und Raumtemperatur. b) Linear Sweep Voltammogrammen (LSVs) von denselben Systemen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 5 mV s<sup>-1</sup> und Raumtemperatur. Die Massenverhältnisse MnO<sub>2</sub>:Vulcan bzw. MnO<sub>2</sub>+Vulcan:PTFE betragen dabei 100:50 bzw. 100:20.

Bei den ersten Experimenten wurden zyklische Voltammogramme (CV) mit Stickstoff als Inertgas aufgenommen (Abbildung 57). Alle Systeme zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf bzw. beinahe identische Peaklagen. Für die primäre Batterie ist vor allem der kathodische Verlauf bzw. die Reduktion von γ-MnO<sub>2</sub> zu MnOOH relevant, die über eine Proton-Interkalation nach folgender Reaktion abläuft [28];



**Abbildung 57:** CVs von unterschiedlichen 0,5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>-Vulcan/TCP in 6 M KOH bei 40 mV s<sup>-1</sup> und Raumtemperatur.

Im Voltammogramm sind drei Peaks zu erkennen, die auf die Reduktion von *Mn surface* (ca. -150 mV), *Mn ramsdellite* (ca. -400 mV) und *Mn pyrolusite* (ca. -700 mV) zurückgeführt wurden [28]. Anschließend wurde die Aktivität von den unterschiedlichen  $\text{MnO}_2$  hinsichtlich der Sauerstoffreduktion (ORR) in reinem Sauerstoff oder in synthetischer Luft und 6 M KOH bei Raumtemperatur untersucht. Die Messergebnisse sind in Abbildung 58 präsentiert.



**Abbildung 58:** ORR an unterschiedlichen  $\text{MnO}_2$ -Vulcan-Gemischen.

Von allen bisher getesteten Systemen zeigte das  $\text{MnO}_2$  Aldrich-Vulcan-Gemisch sowohl in reinem Sauerstoff als auch in synthetischer Luft die höchste Aktivität bzw. die kleinste Überspannung für die Sauerstoffreduktion. Der Strombereich  $1\text{-}10 \text{ mA cm}^{-2}$  wurde als betriebsrelevanter Bereich für unsere Anwendung festgelegt. Im ersten Projektabschnitt wurde das  $\text{MnO}_2$ -Material von Aldrich als am effizienteste für die ORR eingestuft. Um die Tafelsteigung für die kommerziellen Katalysatoren im relevanten Strombereich zu ermitteln, wurden die in Abbildung 58 dargestellten Ergebnisse nun in Abbildung 59 halb-logarithmisch aufgetragen. Mit  $47 \text{ mV / Dekade}$  schneidet das Produkt von Aldrich am besten ab. Eine Ausführliche Diskussion und Interpretation dieser Ergebnisse wurde in [b] publiziert.

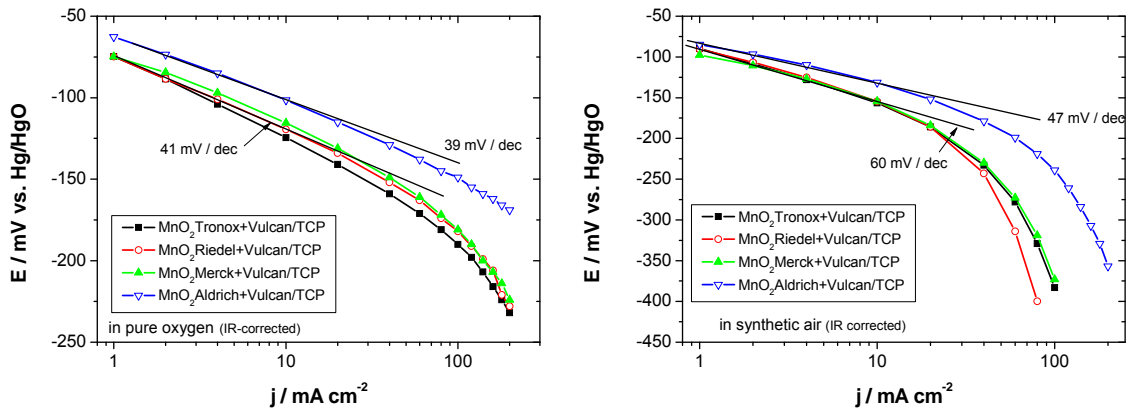


Abbildung 59: Graphische Ermittlung der Tafel-Steigung für die ORR an den kommerziellen  $\text{MnO}_2$ -Systemen.

Trotz starkem Hydrophobisierungsgrad des Kohlenstoffpapiers mit 30 Gew.% PTFE konnte ein Austritt der Lauge nicht vollständig verhindert werden. Als Gegenmaßnahme wurde eine Vulcan/PTFE-Sperrschicht mit 60 Gew.% PTFE zwischen dem Papier und der Reaktionsschicht eingebaut. Die daraus resultierende Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten der neuen GDE ist in Abbildung 60 zu sehen. Erwartungsgemäß sorgte die Verdopplung der  $\text{MnO}_2$ -Beladung auf  $10 \text{ mg cm}^{-2}$  für eine dementsprechende nahezu Verdopplung der Ladung im reinen KOH-Elektrolyten (linke Abbildung). Bei kleineren Stromdichten als  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  blieb die gemessene Aktivität für die ORR erstaunlicherweise unverändert. Bei der gegebenen Elektrodengeometrie liegt die optimale Beladung offensichtlich bei schon ca.  $5 \text{ mg cm}^{-2}$ . Bei höheren Stromdichten ist der Einfluss des Massentransports deutlich zu erkennen.

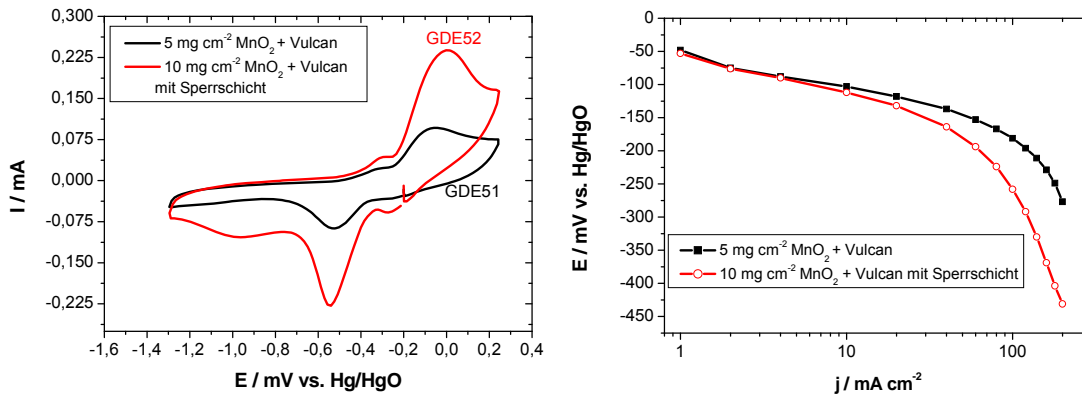
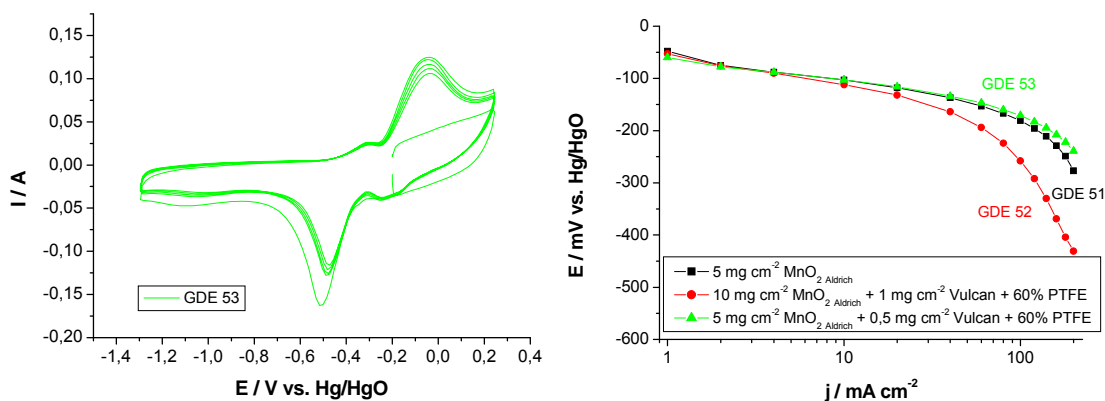


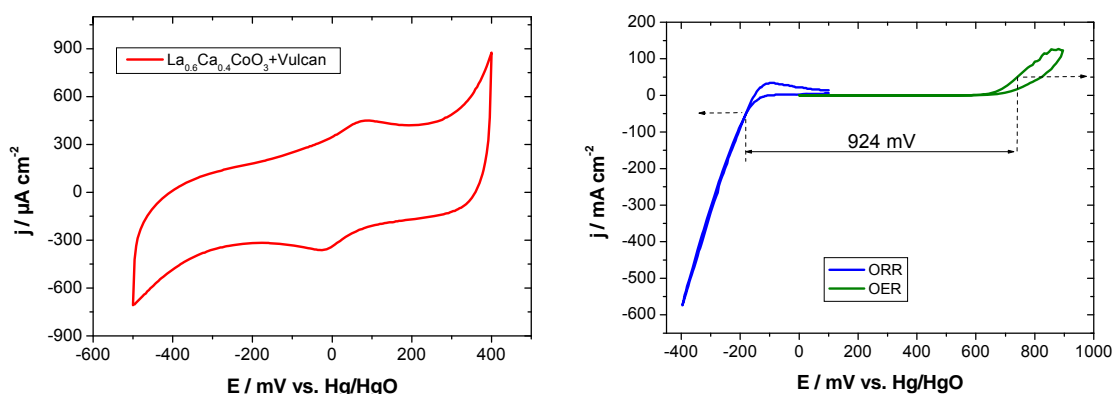
Abbildung 60: Einfluss der  $\text{MnO}_2$ -Beladung und der Vulcan/PTFE-Sperrschicht auf das CV in 6 M KOH (links) und auf die ORR (rechts) in 6 M KOH bei (links)  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

Als nächster Schritt wurde eine GDE mit  $5 \text{ mg cm}^{-2}$   $\text{MnO}_2$  der Fa. Aldrich und  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$  Vulcan mit 60 Gew.% PTFE als Sperrschicht beschichtet und hinsichtlich ihrer Aktivität für die ORR in der Halbzelle getestet (Abbildung 61). Im Vergleich zu der GDE52 wurde die Mangandioxid- und Vulcan-Beladung in der Reaktions- bzw. Sperrschicht halbiert. Dadurch konnte ähnliche Werte für die ORR auch bei hohen Stromdichten wie bei der GDE51 erzielt werden.



**Abbildung 61:** (links) CV von  $5 \text{ mg cm}^{-2}$   $\text{MnO}_2$  Aldrich ( $\text{MnO}_2$ :Vulcan 1:1) +  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  Vulcan (60 Gew.% PTFE) in reinem 6 M KOH bei  $dE/dt = 40 \text{ mV s}^{-1}$ . (Rechts) Polarisationen unterschiedlicher GDE in Luft.

Im Folgenden sind zyklische Voltammogramme von  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ /Vulcan (1:1 Gew.%) in Stickstoff (Abbildung 62 links) und in Sauerstoff-Atmosphäre (rechts) zu sehen, wobei die blaue Kurve der Sauerstoffreduktion (ORR) bzw. die grüne Kurve der Sauerstoff-Entwicklung (OER) darstellt. Wie bereits erwähnt, ist dieses System für die wiederaufladbare Zelle vorgesehen. Bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  beträgt der Spannungsunterschied zwischen ORR (Entladevorgang) und OER (Ladevorgang) allein an der Luftpolelektrode ca. 900-950 mV, was für die Energiebilanz, insbesondere im Vergleich zu herkömmlichen Akkumulatoren, sehr nachteilig ist.



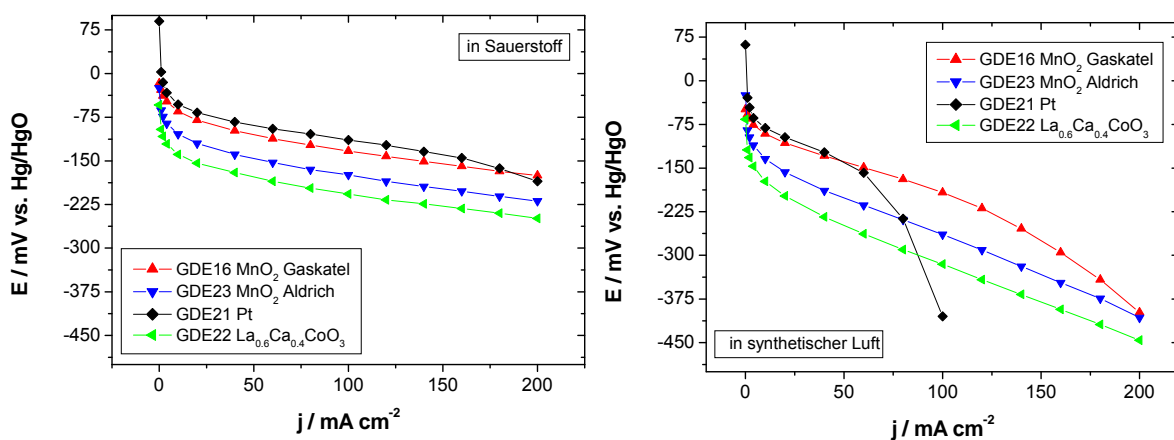
**Abbildung 62:** Zyklische Voltammogramme von  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$   $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ /Vulcan (1:1)/TGP-H-60 (links) in 6 M KOH bei  $dE/dt = 40 \text{ mV s}^{-1}$  und (rechts) in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Die Gestaltung des Elektrodendesigns und Schichtaufbaus ist entscheidend für eine optimale Kapazitätsausbeute und vor allem für eine effektive, reibungslose und kostengünstige Massenproduktion von kommerziellen Zellen. Solche GDE wurden bei der Fa. Gaskatel gekauft. Ähnliche Gasdiffusionselektroden werden u.a. bei der Fa. Varta für die Energieversorgung von Hörgeräten in Zn/Luft-Knopfzellen eingesetzt. In Abbildung 63 ist eine bei Varta gefertigte GDE samt verklebtem Separator und aufgepresster PTFE-Membran dargestellt. Diese GDE müssen noch in den KWI-Zellen elektrisch kontaktierbar sein, was bedingt durch die Isolator-Eigenschaften der PTFE-Schicht nicht unproblematisch ist.



**Abbildung 63:** GDE mit (links) Separator und (rechts) PTFE-Folie der Fa. Varta. (Mitte) Ausgestanzte Elektroden.

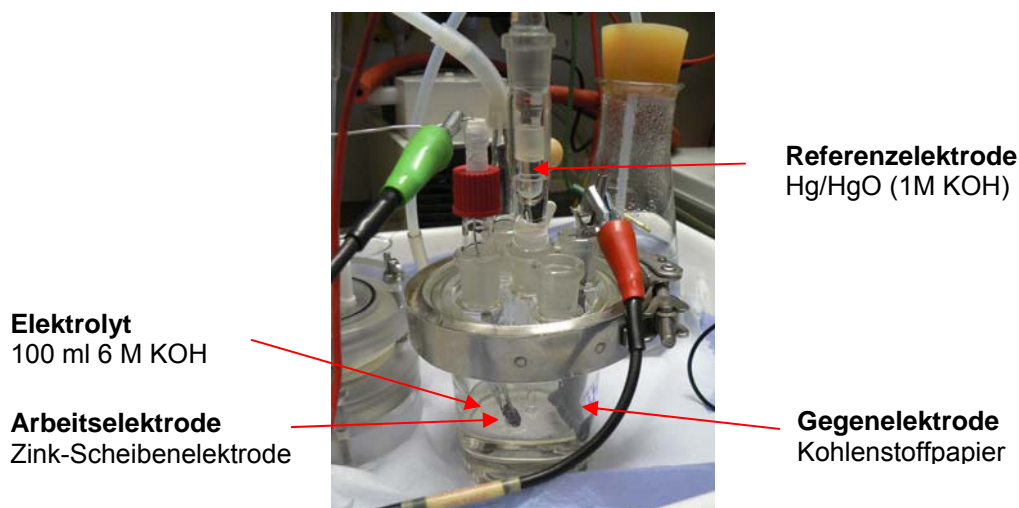
Um die Effektivität der Mangandioxid-Systeme zu beurteilen, wurden zusätzlich eine kommerzielle Gasdiffusionselektrode unbekannter  $\text{MnO}_2$ -Beladung der Fa. Gaskatel sowie eine selbst hergestellte GDE mit  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt getestet. Die Ergebnisse der quasi-stationären Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 64 gezeigt. Unter den  $\text{MnO}_2$ -Systemen schnitt die kommerzielle Elektrode von Gaskatel bei einer Stromdichte von  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  im Vergleich zur  $\text{MnO}_2$ -Aldrich selbst hergestellten GDE um ca.  $40 \text{ mV (O}_2\text{)}$  bzw.  $60 \text{ mV (Luft)}$  besser ab. Erstaunlicherweise wurde mit Pt keine wesentlich höhere Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion erzielt.



**Abbildung 64:** ORR-Vergleich an unterschiedlichen Systemen.

### 5.4.2 Charakterisierung der Zink-Elektroden in der Halbzelle

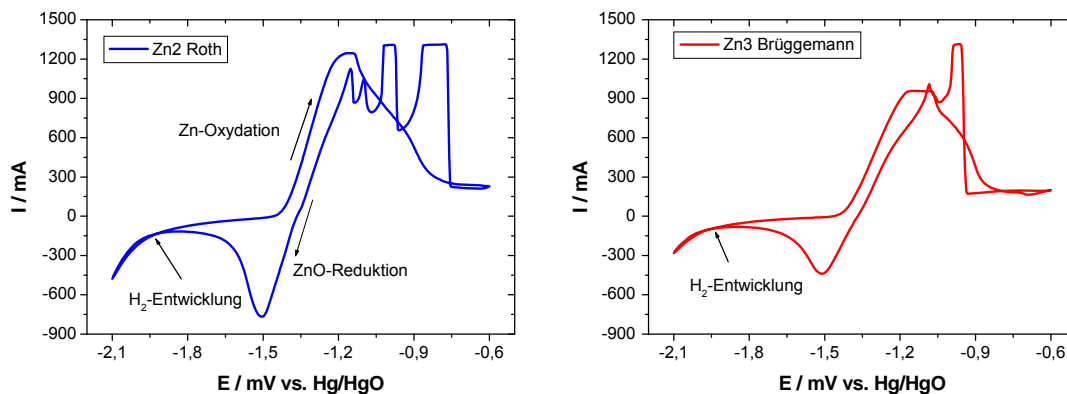
Zur Bestimmung der maximalen nutzbaren Kapazität wurden drei verpresste Zink-Elektroden hergestellt (Abbildung 44) und in der Halbzelle in 6 M KOH entladen (Abbildung 65). Bei der Zn-Probe der Fa. Brüggemann wurde eine spezifische Energiedichte von ca. 689 mAh pro Gramm Zink ermittelt. Der theoretische Wert liegt bei ca. 819 mAh.



**Abbildung 65:** Halbzelle mit einer verpressten Zink-Elektrode als Arbeitselektrode.

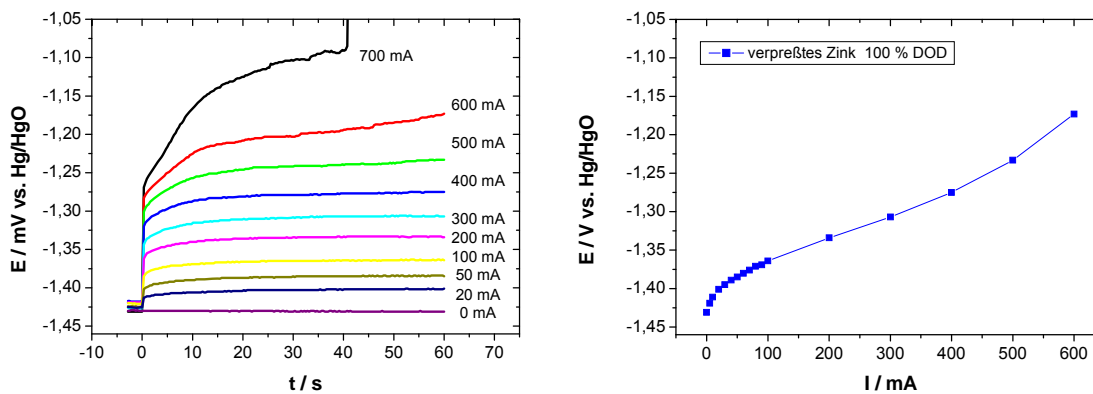
Zunächst wurden die Redox-Eigenschaften der verpressten Elektroden in 6 M KOH bei  $40 \text{ mV s}^{-1}$  untersucht. In Abbildung 66 ist jeweils ein zyklisches Voltammogramm für das Roth- und Brüggemann-Zinkmaterial abgebildet, in dem die typischen Merkmale des Zinks im alkalischen Elektrolyten wieder erkennbar sind. Das Zink von Aldrich verhielt sich ziemlich ähnlich. Hierbei sind die anodische und kathodische Oxidation des Zinks zu Zinkoxid sowie dessen Reduktion im kathodischen Bereich zu nennen. Die deutlich kleinere Intensität des Reduktionspeaks deutet auf eine unvollständige Reversibilität des Systems hin, die auf eine partielle Auflösung des Zinks zu Zinkat zurückzuführen ist. Die Aktivität der Zinkauflösung bzw. der Zinkoxidation zu Zinkoxid hängt in erster Linie von der Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen im Elektrolyten und im Elektrodeninneren ab. In der Halbzelle ist diese Konzentration, zumindest auf der Elektrodenoberfläche, sehr hoch und somit können sehr hohe Stromdichten im Bereich von einem Ampere erreicht werden.

In der Zink/Luft-Zelle sind aufgrund der relativ langsamen Kinetik der Sauerstoffreduktion, welche für die Aufrechthaltung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration im Elektrolyten sorgt, deutlich niedrigere Stromdichten zu erwarten. Bei der verpressten Elektrode bauen sich die Zinkschichten mit zunehmenden Zyklenzahlen ab, so dass frisches Material weiter zur Verfügung steht bis die Elektrode verbraucht ist. In dem Fall löst sich das Zink zu Zinkat vollständig ab. Beim Erreichen einer zu hohen Konzentration an Zinkat im Elektrolyten findet wiederum eine Zinkabscheidung auf der Gegenelektrode statt.



**Abbildung 66:** CVs von zwei unterschiedlichen verpressten Zn-Anoden in 6 M KOH bei 40 mV/s und Raumtemperatur.

Das Verhalten der verpressten Zn-Elektrode wurde anschließend anhand von Strom-Spannungskurven charakterisiert. Bei einem DOD von 0 % (Depth Of Discharge) wurde eine maximale Stromstärke von bis 600 mA gemessen (Abbildung 67). Das Elektrodenpotential bleibt bis zu einer Stromstärke von 500 mA sogar sehr stabil und beträgt dabei ca. 1,23 V im Vergleich zu 1,43 V vs. Hg/HgO wenn kein Strom fließt (OCV).



**Abbildung 67:** U-I Kurven einer verpressten Zn-Anode der Fa. Brüggemann in 6 M KOH.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen an unterschiedlichen Zink-Pulver-Materialien tabellarisch zusammen gefasst. Von den bisher ausgewerteten Daten wiesen die Proben der Fa. Brüggemann sehr gute Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der spezifischen Kapazität auf, die offensichtlich dem niedrigen Oxid-Anteil dieses Pulvers zuzuschreiben sind.



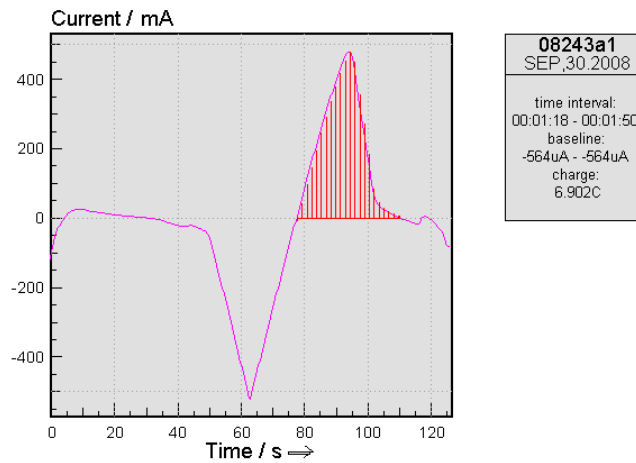
	REM Partikel- Durchm. $\mu\text{m}$	EDAX O-Anteil wt%	Kapazität  Ah	Spezifische Kapazität $\text{mAh g}_{\text{zn}}^{-1}$	Zn-Abscheidung an der Gegenelektrode
<b>Zn1 Aldrich</b> <b>&lt; 10 <math>\mu\text{m}</math></b>	< 10 $\mu\text{m}$	8,04	1,45	508	groß
<b>Zn2 Roth</b> <b>&lt; 70 <math>\mu\text{m}</math></b>	< 70 $\mu\text{m}$	8,35	1,86	654	gering
<b>Zn3 Brüggemann</b> <b>15 <math>\mu\text{m}</math></b>	< 30 $\mu\text{m}$	0,48	1,95	689	gering

**Tabelle 21:** Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchungen von Zinkpulvern (Angaben: Fa. Brüggemann).

In der darauffolgenden Versuchsreihe ging in erster Linie darum, die KOH-Beständigkeit der Zn-Schäume (2010-Proben) unter Einwirkung des Potentials zu ermitteln. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 65 und Abbildung 68 zu sehen. Die Zinkelektrode wird mit einer Krokodil-Klammer fixiert und befindet sich im Vergleich zu einer technischen Zink/Luft-Zelle in einer sehr großen Elektrolytmenge, was die Zinkatbildung begünstigt. Dieser Versuch wird bei einer relativ hohen Vorschubgeschwindigkeit von  $40 \text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt und darf nicht mit einem üblichen Entlade/Ladezyklus verwechselt werden. Beim anodischen Verlauf wird eine Ladung von etwa 7 Coulomb also ein sehr geringer Bruchteil der Zn-Elektrode zu ZnO umgewandelt (Abbildung 69). In einem Gramm Zink sind bis zu 2952 Coulomb (0,82 Ah) enthalten.

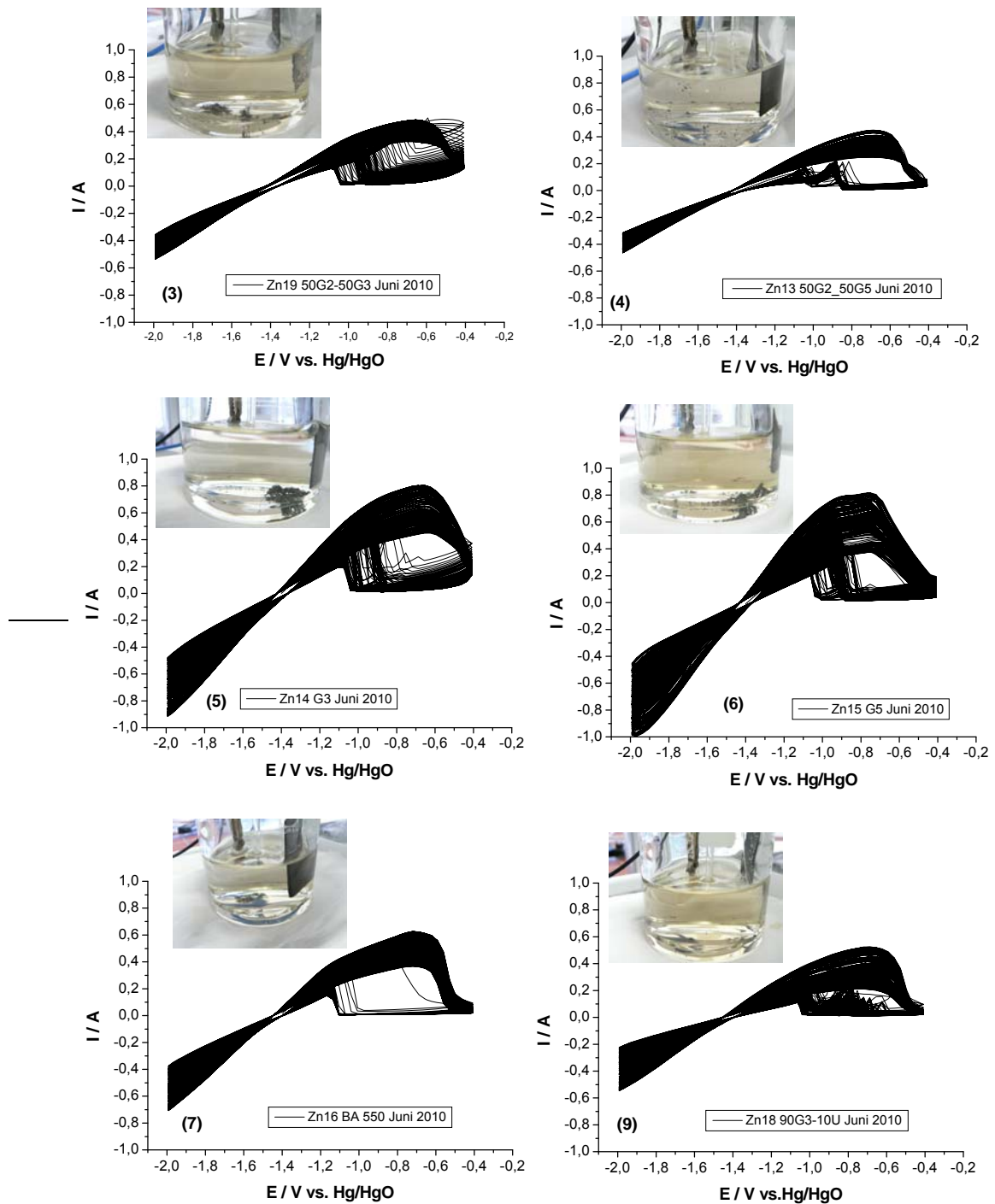


**Abbildung 68:** Versuchsanordnung mit der Zink-Arbeitslektrode, dem Luggingkappillar und C-Papier als Gegenelektrode am (links) Versuchsbeginn und (rechts) Versuchsende.



**Abbildung 69:** Ermittlung des Ladungsaustauschs während einem Zyklus bei  $dE/dt = 40\text{mV/s}$ .

Mit zunehmender Zyklenzahl verringert sich generell die entnehmbare Ladung aller getesteten Systeme während der Zn-Oxidation (siehe Abbildung 70), wobei Unterschiede insbesondere bezüglich der maximalen Stromdichte zu sehen sind. Diese hängt offensichtlich mit der Natur des Zinkpulvers und der Dicke der Oxidschicht zusammen. Die reaktivsten Systeme sind Zn14 (G3) und Zn15 (G5), welche vorwiegend aus runden Partikeln bestehen. Bei den G2- und G4-Pulvern überwiegen eher Partikel mit einer länglichen Form (siehe Abbildung 45). Je kleiner die maximale Stromdichte, umso dicker die Oxidschicht. Die in Abbildung 70 eingefügten Bilder wurden am Versuchsende aufgenommen. Die gesamte Anzahl der Zyklen betrug dabei ca. 250 für die Proben 3 & 9, 300 für 6 & 7, 400 für 5 und 700 für 4. Bei allen Proben hat sich das im Elektrolyten eingetauchte Teil der Zink-Elektrode mit der Zeit komplett gelöst. Das Zink liegt entweder als Zinkat (gefärbte Lösung) oder wieder als Zink-Partikel auf dem Zellboden in der Nähe der Gegenelektrode vor. Von allen Systemen, die im Jahr 2010 untersucht wurden, erscheint die Mischung aus G2 und G5 (Zn13) die stabilste zu sein.



**Abbildung 70:** 200 zyklische Voltammogramme von unterschiedlichen Zn-Schäumen in 6 M KOH bei  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (siehe Tabelle 17 und Abbildung 48 für Herstellerdaten und Bilder).

In Abbildung 71 sind Voltammogramme von drei Systemen dargestellt, die nochmals die Auswirkung des Pulvermaterials und dessen Herstellungsparameter auf die elektrochemische Stabilität des Schaums veranschaulichen. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Imprägnierung des Schauminneren mit KOH haben sich Schäume auf der Basis von reinem Brüggemann-Zink als ungeeignet erwiesen. Genauso problematisch ist die Verwendung von Carboxymethylcellulose (CMC) als Geliermittel, das offenbar aufgrund seiner unzureichenden Temperaturbeständigkeit nicht mehr in den Schäumen nachgewiesen werden konnte.

ID	Zn-Pulver Größe / $\mu\text{m}$	Zn in $\text{H}_2\text{O}$ -Susp. %	CMC %	Dekan %	Sintertemp. $^{\circ}\text{C}$	Konsolidierung
Zn5 Okt. 08	Brüggemann 15	35%	-	70	550 $^{\circ}\text{C}$ /1h	RT
Zn11 Okt. 09	Grillo 2 60-200	45%	1,5	55	650 $^{\circ}\text{C}$ /1h	RT
Zn13 Mai 10	Grillo 2 & 5 15-200	45%	1,5	45	625 $^{\circ}\text{C}$ /1h	FD

Tabelle 22: Zusammensetzung und Herstellungsparameter von Zn 5, 11 & 13.

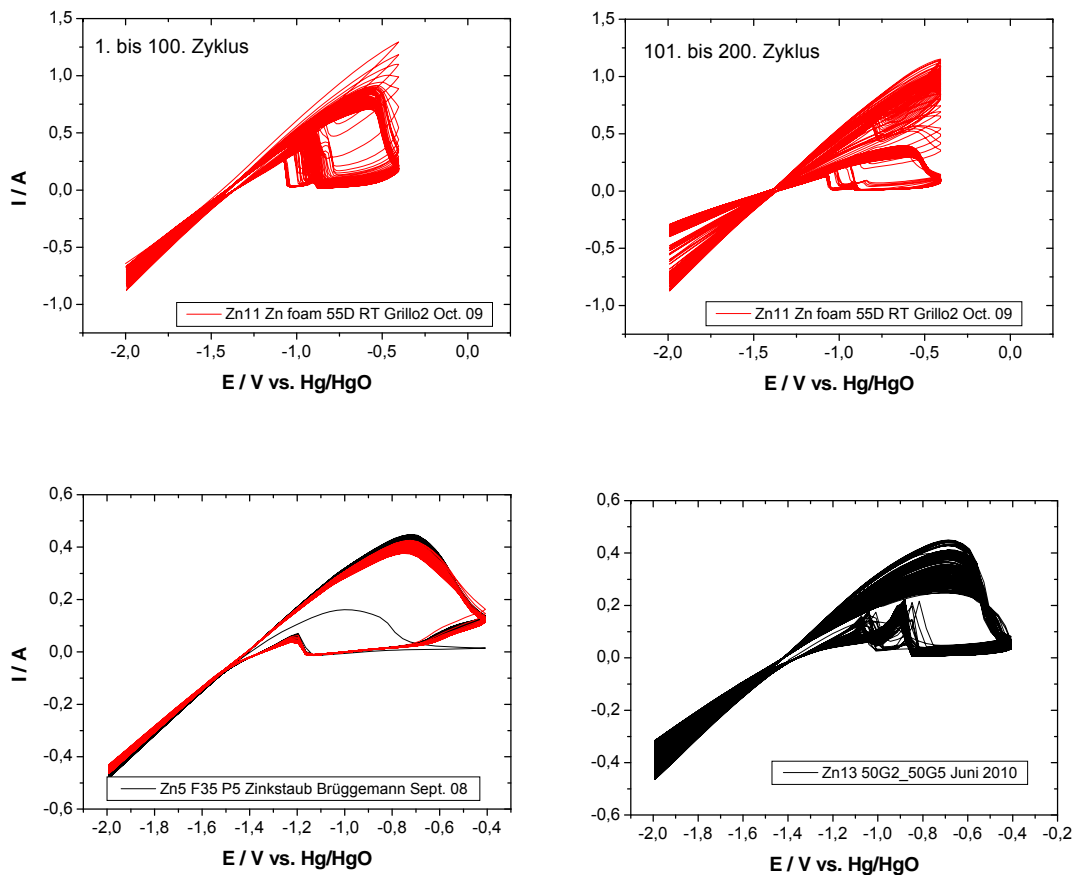


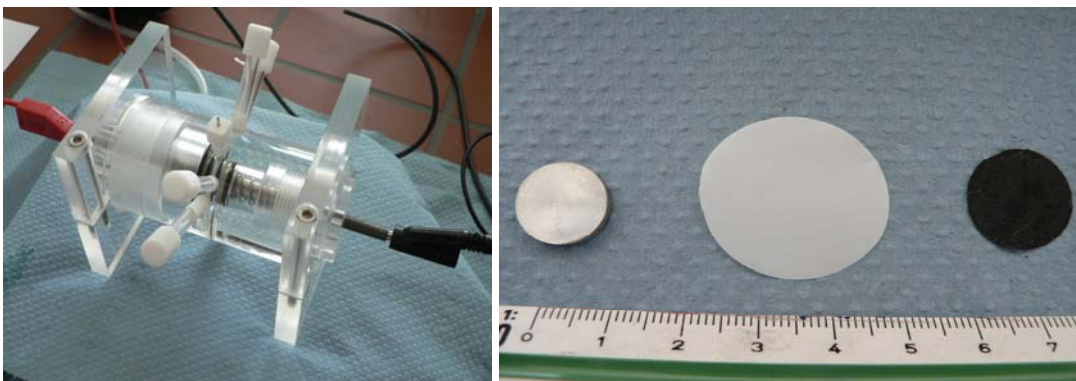
Abbildung 71: CV-Vergleich (jeweils 200 Zyklen) von drei unterschiedlichen Zink-Schäumen (oben: Grillo; unten links Brüggemann; unten rechts Grillo) bei 40  $\text{mV s}^{-1}$  in 6 M KOH.

## 5.5 Tests in den Zink/Luft-Laborzellen

Ein passendes Zelldesign ist in der Batterieforschung eine wichtige Voraussetzung für eine zuverlässige Beurteilung der Experimente. Eine der schwierigsten Aufgaben in dieser Arbeit bestand darin, die Luft-Elektrode und damit ihre elektrische Kontaktierung so zu gestalten, dass keine Lauge-Leckage stattfindet. An dieser Stelle möchte ich mich bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und insbesondere beim Herrn Kopietz für seine unermüdliche Unterstützung sehr herzlich bedanken. Es wurden bisher drei Laborzellen entwickelt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

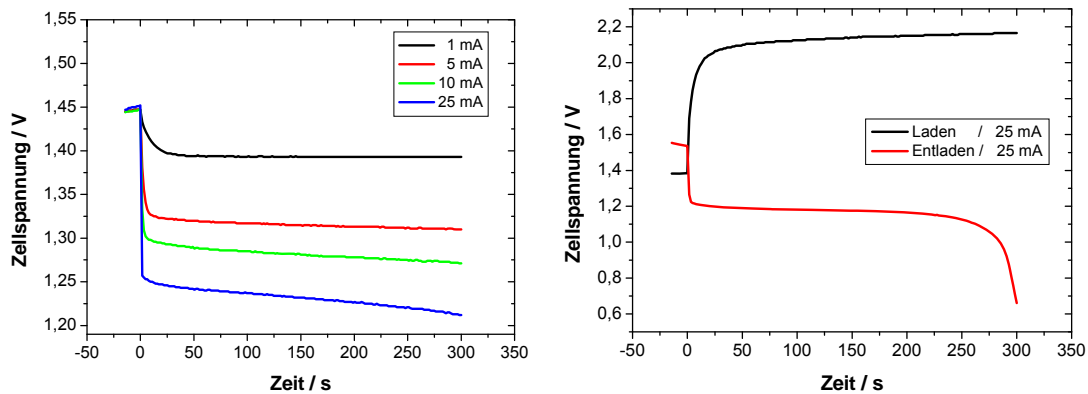
### 5.5.1 13mm/27mm-Laborzelle aus Plexiglas

Die erste Laborzelle ist eine Eigenkonstruktion aus Plexiglas und wurde bereits im Jahr 2008 angefertigt. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgt jeweils über einen gefederten Stift aus Edelstahl. Die eingebauten Röhrchen aus Plexiglas ermöglichen eine Nachfüllung des Elektrolyten zur optimalen Benetzung der jeweiligen Komponenten. Bei der Inbetriebnahme der Laborzelle wurden eine verpresste Zink-Elektrode, ein Celgard-Separator und eine  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt/C-Gasdiffusions-elektrode verwendet (Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Links: Zink/Luft-Laborzelle. Rechts: verpresste Zink-Anode, Celgard3401- Separator und Pt-Luft-Kathode.

In Abbildung 73 sind die entsprechenden Entlade- bzw. Ladekurven zu sehen. Dabei konnten Stromdichten bis zu  $25 \text{ mA}$  entnommen werden. Dennoch brach die Zellspannung nach einigen Minuten zusammen, was offensichtlich auf eine frühzeitige Passivierung der Zink-Elektrode zurückzuführen ist. Dies lässt sich durch die niederporöse Struktur der verpressten Zink-Elektrode erklären. Da die Zink-Elektrode nicht dotiert war, trägt der Ladestrom vermutlich eher zur Spaltung des im Elektrolyten vorhandenen Wassers und nicht zur Reduktion des Zinkoxids bei. Immerhin konnte mit diesem Versuch die Funktionsfähigkeit der Laborzelle gezeigt werden.

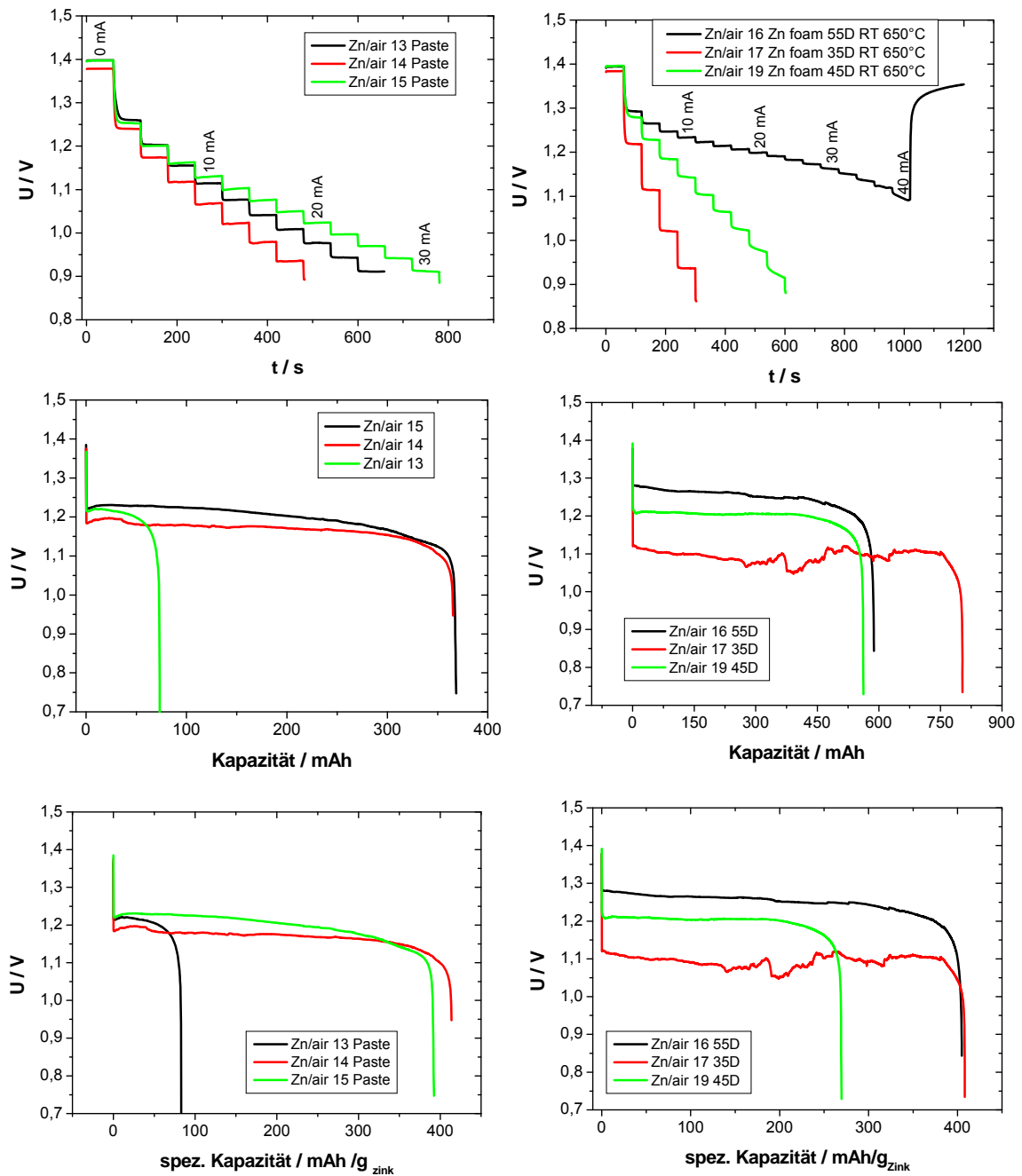


**Abbildung 73:** Links) Entlade- und (rechts) Entlade- und Ladekurven einer verpressten Zink-Anode (Fa. Brüggemann) einem Separator und einer Pt-Luft-Kathode in der Zink/Luft-Laborzelle.



**Abbildung 74:** Zink/Luft-Laborzelle (Anode 13mm : Kathode 27mm) mit Komponenten nach dem Entladevorgang.

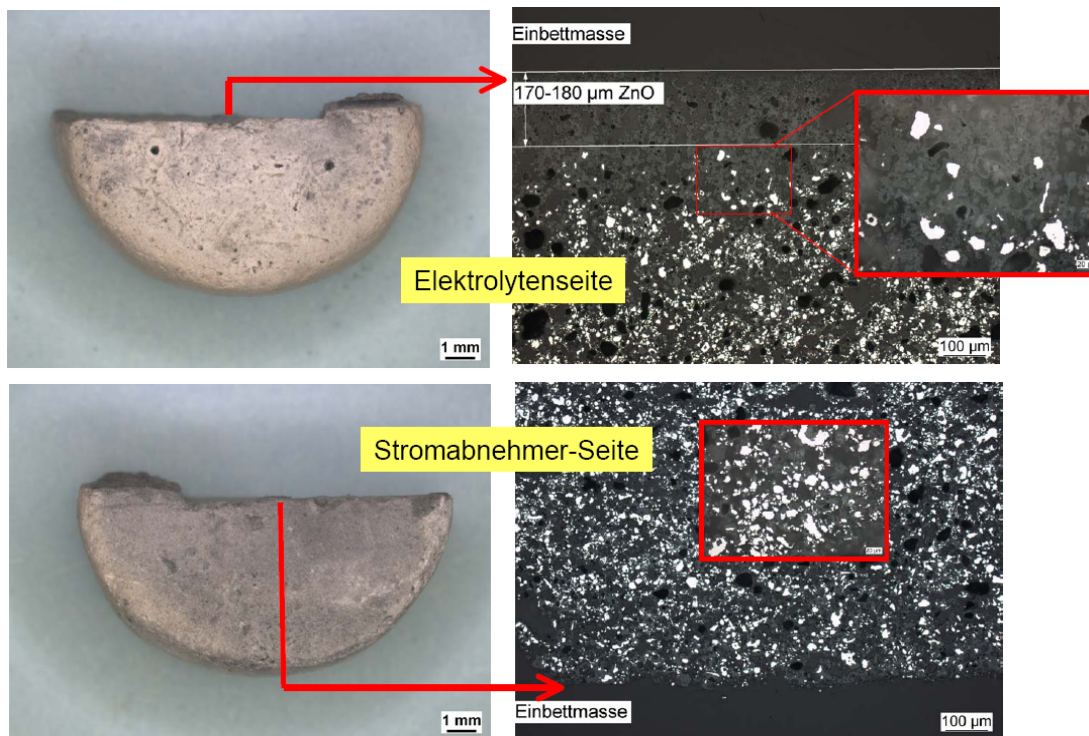
In diesem Vorhaben wurden mit Hilfe dieser Zelle allerdings vorwiegend Zink-Schäume (Uni Bremen) bzw. Zink-Pasten (Brüggemann), PVA-Membranen (HS Mannheim) und  $MnO_2$ -Gasdiffusions-elektroden (DECHEMA) getestet (siehe Abbildung 74). Die dabei eingesetzten Zn-Elektroden waren ca. 4 bis 5 mm hoch und 13 mm im Durchmesser. Um eine optimale Abdichtung zwischen Anoden- und Kathodenraum zu erzielen, wurden der Separator, die PVA-Membran und die Luft-Elektrode überdimensioniert (27 mm im Durchmesser). Die elektrochemische Charakterisierung wurde standardmäßig anhand von Strom-Spannungskurven im vollgeladenen Zustand (0% Depth Of Discharge, DOD) und Entladekurven bei 5 bis 10 mA bis zu einer Entladeschlussspannung von 0,9 bzw. 0,7 V durchgeführt.



**Abbildung 75:** U-I & 5 mA-Entladekurven von drei verschiedenen Zn-Pasten (links) bzw. Zn-Schäumen (rechts) aus dem Juni09-Batch

Bei allen Proben wurde dasselbe Zn-Pulver-Material von Typ Grillo2 verwendet. Die Schäume wurden bei unterschiedlichen Dekan-Konzentrationen, Sintertemperaturen und Konsolidierungsbedingungen hergestellt. Hierbei sollte geprüft werden, ob die durch Dekan eingestellte Porosität einen Einfluss auf die Zelleistung mit sich bringt. Wie man in Abbildung 75 sehen kann, wurden die besten Ergebnisse bezüglich Zellspannung bzw. Zelleistung mit der 55% Dekan-Probe erreicht. Dieses Ergebnis konnte

bisher leider nicht reproduziert werden. Die Gründe hierfür sind noch nicht geklärt worden. Vermutlich sind diese hervorragenden Werte auf eine optimale Porosität und ZnO-Matrix-Dicke zurückzuführen, welche für eine effiziente Reaktionskinetik und Massentransport sorgte. In Anbetracht der ermittelten spezifischen Kapazitäten ist zurzeit eine definitive Aussage über die beste Strategie noch nicht möglich. Ähnliche Werte im Bereich von 400 mAh pro Gramm Zink wurden mit Zn-Pasten erhalten. Es kann dennoch davon ausgegangen werden, dass optimierte Zn-Schäume leistungsfähiger als Zn-Pasten sein können. Abbildung 76 zeigt Mikroskop-Aufnahmen eines entladenen Zn-Schaums. Hier sind eine relativ dünne ZnO-Front (grau) und noch viel unverbrauchtes Zn-Material (helle Partikel) zu erkennen, die als typische Merkmale für eine frühzeitige Passivierung einer Zn-Anode bekannt sind.

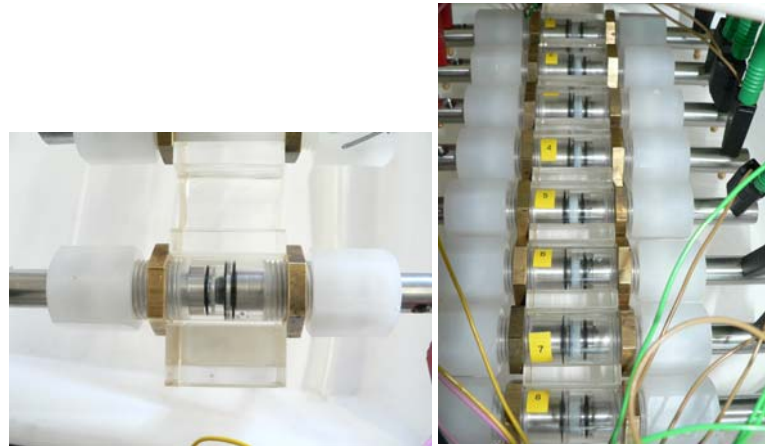


**Abbildung 76:** Mikroskop-Aufnahmen einer frühzeitig passivierten Zn-Schaum-Anode

### 5.5.2 10mm/12mm-Laborzelle aus Plexiglas

Um sich an die realen Bedingungen wie z.B. das Elektrodengröße-Verhältnis zu nähern, wurden weitere acht Laborzellen aus Plexiglas mit einem relativ einfachen Design und ohne Möglichkeit des Elektrolyten-Nachfüllens konstruiert. Damit wurde die Messkapazität des Lade/Entladegerätes der Fa. BasyTec erschöpft (Abbildung 77).

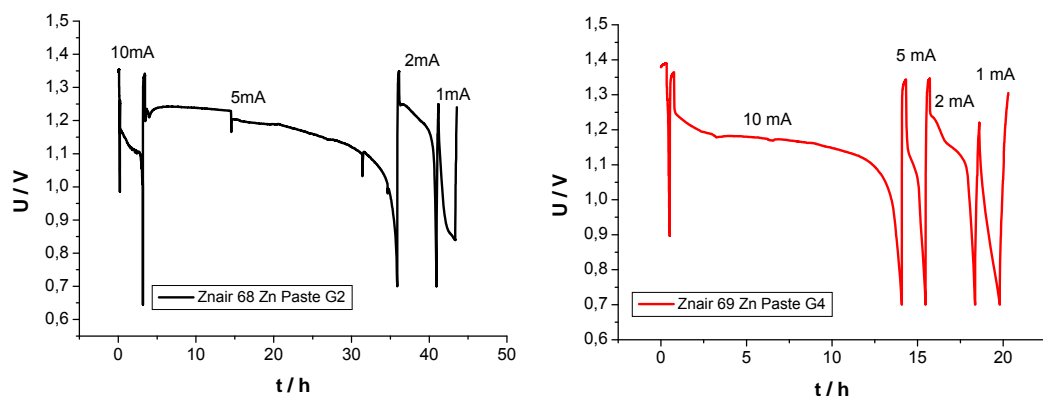




**Abbildung 77:** Zn/Luft-Laborzellen (Anode 10 mm , Kathode 12 mm im Durchmesser).

### 5.5.2.1 Paste // Celgard3401 // MnO<sub>2</sub>

In Abbildung 78 sind zwei für die 10:12mm-Plexiglaszelle repräsentative Messungen zu sehen. Die Bestückung der Zelle wurde mit ca. 1 g einer selbsthergestellten Zn-Paste (67 % Zn G2 bei Znair 68 oder 67% Zn G4 bei Znair 69), einem Celgard 3401 Separator, einer PVA/KOH-Membran (März 2010) und einer selbsthergestellten Gasdiffusionselektrode aus 10 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>/Vulcan (1:1wt%) + 1 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan + 60 % PTFE (Sperrschicht) auf TGP-H-60 vorgenommen. Als Elektrolyt für die Paste wurde eine Mischung aus 6 M KOH und 3 Gew.% ZnO verwendet.



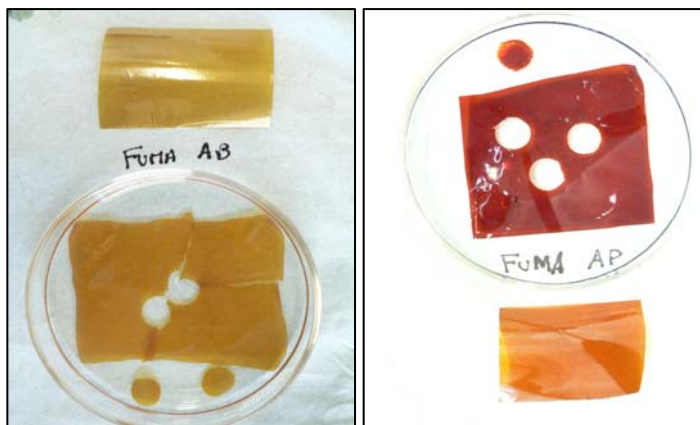
**Abbildung 78:** Entladekurven in der 10mm/12mm Plexiglas-Laborzelle.

Die Kapazitätsausbeute betrug dabei 205 mAh und 148 mAh für Znair68 bzw. Znair69. Da die Masse der Zinkpaste ca. 1 g betrug und der Zinkgehalt bei ca. 67% lag, wurde eine spezifische Kapazität von 305 und 220 mAh g<sup>-1</sup><sub>Zink</sub> ermittelt. Diese Ergebnisse bleiben was den qualitativen und quantitativen Verlauf angeht, jedoch deutlich unterhalb dessen, was in der 13/27mm-Zelle gemessen wurde (ca. 400 mAh g<sup>-1</sup><sub>Zink</sub>). Eine Erklärung dafür, warum die Entladung der Znair68 bei 10 mA nur ca. 3 Stunden

lief, konnte bisher noch nicht gefunden werden. Vermutlich ist das neue Zelldesign noch verbesserungsbedürftig.

### 5.5.2.2 Paste // Fumatec // $MnO_2$

In der nächsten Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Polymer-Membranen der Fa. Fumatec untersucht (siehe Abbildung 79). Hierzu wurden sie vor ihrem Einsatz 24 h lang in 6 M KOH zwecks Aktivierung gelagert. Während die FumaAB eine von der Konsistenz her ähnliche, gelartige Struktur wie die PVA-Membran mit niedriger mechanischer Stabilität aufwies, zeichnete sich die FumaAP dagegen durch eine sehr hohe Reißfestigkeit aus. Hierbei wurde im Vergleich zu den vorherigen Messungen die Beladung der Luft-Elektrode sowohl in der Reaktions-, als auch in der Diffusionsschicht halbiert, was in Anbetracht der in Abbildung 60 und Abbildung 61 gezeigten ausgewerteten Untersuchungen in der Halbzelle als logischer Schritt erschien. Die Zusammenstellung der unterschiedlichen Zink/Luft-Zellen ist in Tabelle 23 angegeben.



**Abbildung 79:** Fumatec Polymermembranen FumaAB und FumaAP. Die in KOH behandelten Proben sind in ihrer Petri-Schale fotografiert worden.

Auch wenn die Ausbeuten deutlich unterhalb der zu erwarteten Werten blieben, zeichnete sich die FumapemAB im Vergleich zum AP-Typ durch eine wesentlich höhere Strombelastbarkeit und einen Energieertrag aus (siehe Abbildung 80). Da die Kontaktierung der Membran mit der Zn-Paste in der Regel unproblematisch ist, lassen sich die schlechte Ergebnisse nur durch eine unzureichende ionische Leitfähigkeit und/oder schlechte Verbindung mit der Luftpolektrode erklären.

	Anode	Separator	Membran	Kathode
Znair 104	Zn-Paste G2 M=1000mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AB M=24mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 105	Zn-Paste G2 M=1066mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AB M=24mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 106	Zn-Paste G2 M=100mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AP M=24mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 107	Zn-Paste G2 M=100mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AP M=24mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 108	Zn-Paste G2 M=100mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AB M=30mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 109	Zn-Paste G2 M=100mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AB M=28mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 110	Zn-Paste G2 M=1055mg	Celgard 3401 M=1mg	Fumapem AP M=24mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg

Tabelle 23: Liste der Entladeexperimente mit Fumapem-Membranen, Zn-Paste und MnO<sub>2</sub>-GDE.

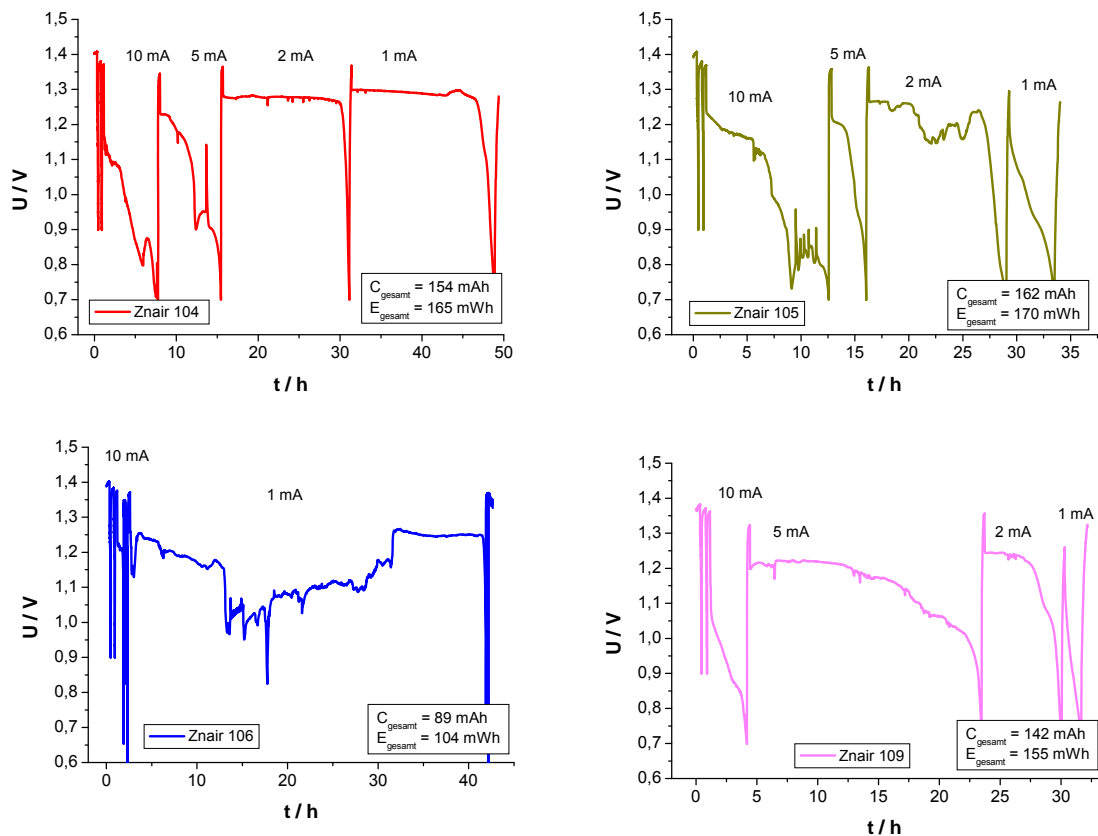
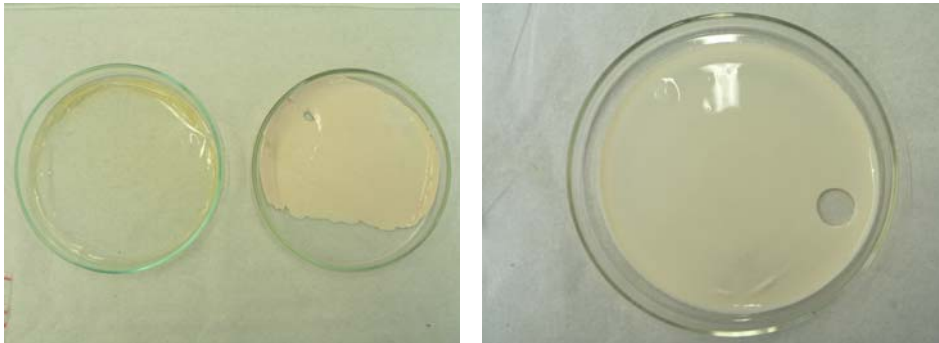


Abbildung 80: Entladeexperimente mit Fumapem-Membranen, Zn-Paste und MnO<sub>2</sub>-GDE.

### 5.5.2.3 Zn-Paste // PVA // MnO<sub>2</sub>

Die Laborzellen wurden bei den nächsten Versuchen wieder mit Membranen auf PVA-Basis der HS Mannheim bestückt. Die beste Zusammensetzung hinsichtlich Handhabbarkeit, mechanischer Stabilität und spezifischer ionischer Leitfähigkeit dieser Membranen wurde bisher mit einem PVA:KOH-Massenanteil von 3:4 und einem Wassergehalt von 60 Gew.% erzielt. Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit die oben genannten Eigenschaften mit Additiven wie z.B. TiO<sub>2</sub> noch verbessert werden könnten. In Abbildung 81 sind eine reine PVA-Membran und zwei mit TiO<sub>2</sub> dotierten PVA-Membranen gezeigt.



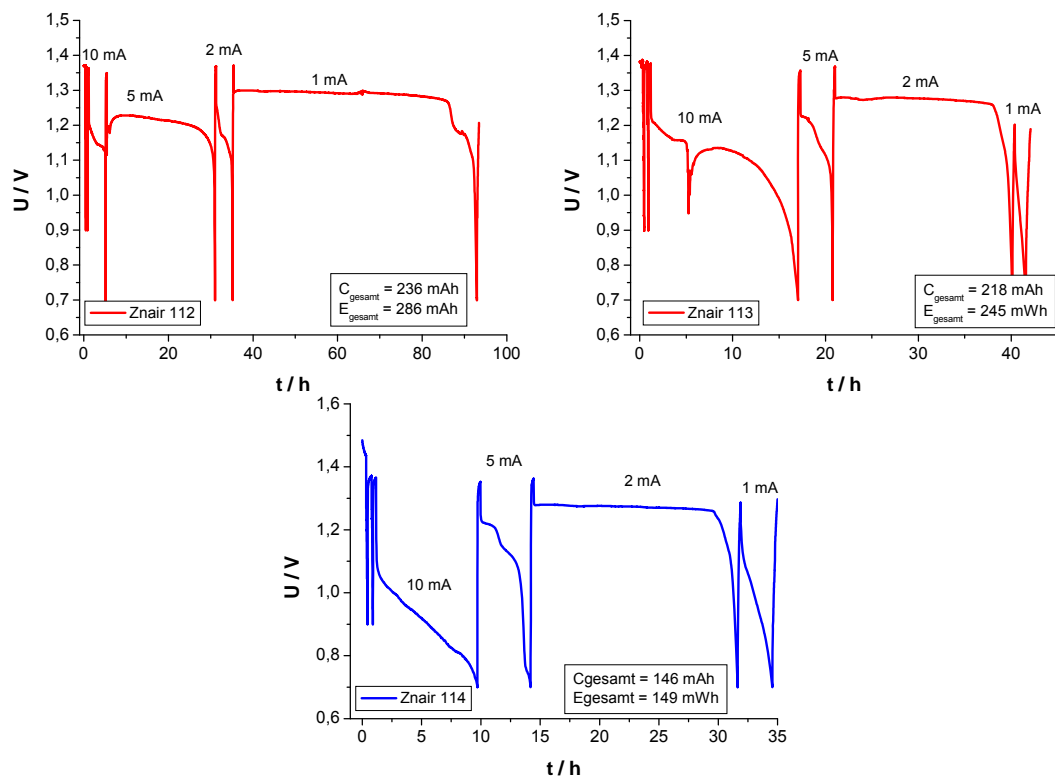
**Abbildung 81:** Unterschiedliche PVA- Membranen:

(links):	PVA:KOH:-----:H <sub>2</sub> O: 8,1:10,8:-----:81,1 Gew.%
(mitte):	PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O: 7,8:10,4:3,9:77,9 Gew.%
(rechts):	PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O: 8,0:10,7:1,3:80,0 Gew.%

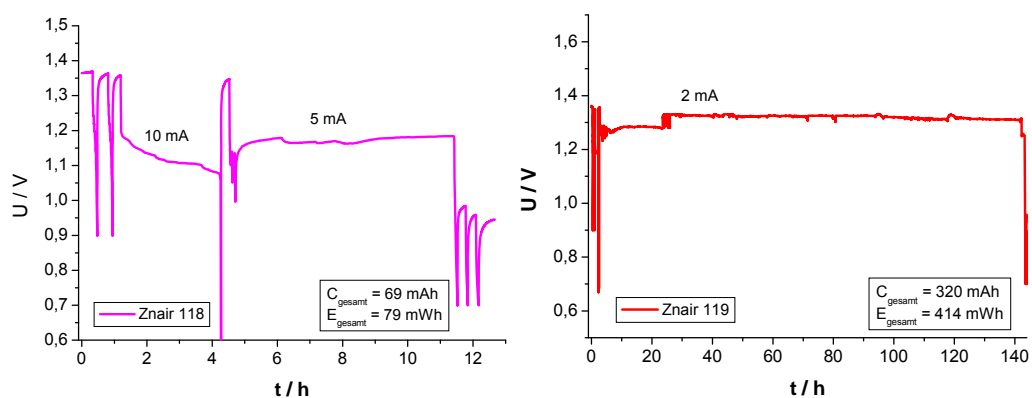
In Abbildung 82 sind Entladekurven von drei Zellen gezeigt; zwei davon sind mit einer reinen PVA-Membran (112 & 113) und eine mit einer 3,9 Gew.% TiO<sub>2</sub> modifizierten Membran (August 2010) bestückt. Wie im Abschnitt 5.2.2.2 bereits erwähnt, wurden die mit einem hohen TiO<sub>2</sub>-Anteil (4%) ersten modifizierten Membranen einer optischen Beurteilung nach als misslungen beurteilt. Trotz alledem konnte zumindest ein System entladen und dabei eine Kapazität von 146 mAh entnommen werden. Die Systeme mit nicht modifizierten PVA-Membranen verhielten sich zwar deutlich besser als die mit TiO<sub>2</sub> modifizierten PVA- und die Fumapem-Membranen, leiden dennoch im Vergleich zu den Versuchen mit der ersten Laborzelle und den kommerziellen Zellen weiterhin an einer unzureichenden Kapazitätsausbeute.

Daraufhin wurde der Anteil an TiO<sub>2</sub> bei den neuen Membranen auf ca. 1% reduziert. Somit konnten sehr homogene Membranen erhalten (siehe Abbildung 81) aber leider keine Steigerung der Kapazität in der Laborzelle (Znair 118 in Abbildung 83) erzielt werden. Im Gegenteil, aus unbekanntem Gründen brach die Zellspannung bei 10 mA- und 5 mA-Entladestrom abrupt zusammen. Bei dem Versuch mit einer nicht modifizierten PVA-Membran konnten zwar 320 mAh gemessen werden, allerdings hauptsächlich bei einer niedrigen Stromdichte von 2 mA. Auch hier wurde der Entladevorgang jedoch nach

ca. 145 h plötzlich abgebrochen. Dies spricht für eine schlechte Kontaktierung der Komponente in der Zelle.



**Abbildung 82:** Entladekurven von unterschiedlichen Systemen:  
 Zncair 112 & 113: Zn-Paste G2 // PVA: KOH:H<sub>2</sub>O, 8:11:81 wt% // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>Aldrich + 0,5 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan.  
 Zncair 114: Zn-Paste G2 // PVA: KOH:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, 8:10:4:78 wt% // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>Aldrich + 0,5 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan.



**Abbildung 83:** Entladekurven von unterschiedlichen Systemen:  
 Zncair 118: Zn-Paste G2 // PVA: KOH:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, 8:11:1:80wt% // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>Aldrich + 0,5 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan + 60 % PTFE.

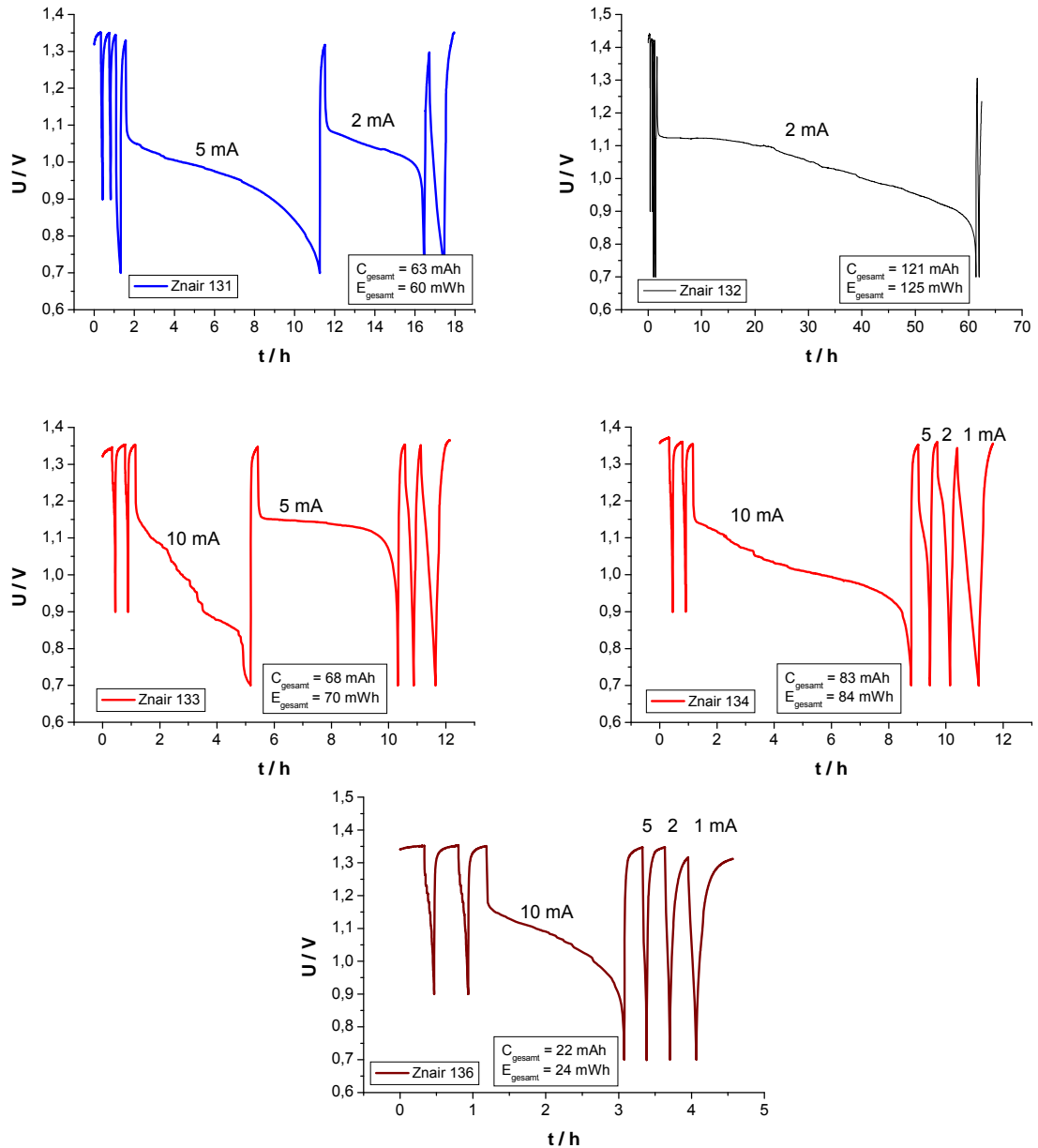
Zincair 119: Zn-Paste G2 // PVA:KOH:H<sub>2</sub>O, 8:11:81 wt% // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub><sup>Aldrich</sup> + 0,5 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan + 60 % PTFE.

#### 5.5.2.4 Zn-Schaum // PVA // MnO<sub>2</sub>

Die nächste Messreihe wurde an Zink-Schäumen durchgeführt. Hierbei wurden unterschiedliche Zink-Pulver-Materialien der Firmen Grillo (G), Brüggemann (B) und Umicore (U) entweder Einzeln oder auch als Mischung eingesetzt (siehe Tabelle 24). Vor dem Einbau in den Laborzellen wurden die Schäume zur Steigerung der Elektrodenbenetzung mit einer gelartigen KOH/PVA-Lösung 1 Stunde lang unter Vakuum an der HS Mannheim infiltriert.

Als Standard-Membran bzw. -Kathode wurden eine PVA/KOH-Membran mit 1 % TiO<sub>2</sub> und eine Kathode mit 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub><sup>Aldrich</sup> + 0,5 mg cm<sup>-2</sup> Vulcan + 60% PTFE verwendet (Tabelle 25). Die Ergebnisse der Entladevorgänge sind in Abbildung 84 veranschaulicht. Qualitativ betrachtet sind die Spannungsverläufe deutlich besser geworden, was offensichtlich einem effektiveren Elektrolytmanagement zugeschrieben werden kann. Die spezifischen Kapazitätsausbeuten sind dennoch insgesamt sehr bescheiden und erreichen einen maximalen Wert von ca. 121 mAh (172 mAh g<sup>-1</sup><sub>Zink</sub>) bei Znair 132, was offensichtlich mit dem zu hohen Oxidanteil von 55% korreliert (siehe Tabelle 19). In dieser Tabelle, die von OrgaLab nach Angaben der Uni Bremen erstellt wurde, muss außerdem das Pulver G4 durch die Bezeichnung G5 getauscht werden. Bei dem reinen G5-Schaum (Znair 131) bzw. G3-Schaum (Znair 132) liegt der ZnO-Anteil bei 37% bzw. 44 % !

Bei den Proben Znair 133 und Znair 134 handelt es sich um einen Zink-Staub der Fa. Brüggemann mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 15 µm, der bei in Anführungszeichen „nur bei 550°C“ gesintert und trotzdem mit einem Oxidanteil von 66% gekennzeichnet wurde. Von allen Proben, die bei 625°C behandelt wurden, zeigt, was den qualitativen Spannungsverlauf bei 10 mA angeht, die Zink-Mischung aus G3 und U (Znair 136) mit einem 38% ZnO-Anteil die beste Werte. Warum die aufgenommene Kapazität dabei so niedrig blieb, muss auf eine unzureichende Elektrolyt-Benetzung zurückgeführt werden. An dieser Stelle muss noch betont werden, dass diese Oxidschicht im Grunde für die mechanische Stabilität des Schaums verantwortlich und daher erforderlich ist. Diese soll in Hinblick auf das wiederaufladbare System noch optimiert werden. Die Tatsache, dass die bisher erhaltenen Kapazitäten noch sehr niedrig sind, spricht für eine nicht gelungene bzw. unvollständige PVA/KOH-Imprägnierung. Dies wurde durch EDX-Messung bei OrgaLab bestätigt. Im Gegensatz zu den Zn-Pasten, die bis zu 4% CMC (Carboxymethylcellulose) enthalten, konnte bisher aufgrund der zu hohen Sintertemperaturen kein Bindermaterialien während der Schaumherstellung integriert werden. Das Imprägnierverfahren wurde an der HS Mannheim dementsprechend weiteroptimiert.



**Abbildung 84:** Entladeverhalten von Zink/Luft-Laborzellen mit unterschiedlichen PVA-infiltrierten Zn-Schaum-Anoden, einer PVA-1%TiO<sub>2</sub>(27.08.10)-Membran und einer 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub> Aldrich-Luft-Kathode.

	Proben	Zn-Schaum Aug. 2010	M / mg	Spez. Kapazität / mAh g <sup>-1</sup> Zink
3	50G2-50G3	Keine Probe mehr	-	
4	50G2-50G5	Keine Probe mehr	-	
5	100 G3	Znair 132	697	173
6	100 G5	Znair 131	975	65
7	100 BA 550°C	Znair 133 Znair 134	477 525	142 158
8	100 BA	-	-	-
9	90 G3 – 10U	Znair 135 Znair 136	489 506	20 43

**Tabelle 24:** Ergebnisse der Messungen in Abbildung 84 mit PVA-infiltrierter Zn-Schaum // PVA-1%TiO<sub>2</sub>(27.08.10) // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub> Aldrich. Alle Proben bis auf die Nr. 7 wurden bei 625°C gesintert.

	Anode	Separator	Membran	Kathode
Znair 114	Zn-Paste G2 M=1095mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (3,9%)/H <sub>2</sub> O M=74mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 118	Zn-Paste G2 M=1066mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (1%)/H <sub>2</sub> O M=86mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 119	Zn-Paste G2 M=1055mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/H <sub>2</sub> O M=33mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 121	Zn-Paste Ca. M= 1000mg	?	?	Varta MnO <sub>2</sub>
	Anode	Separator	Membran	Kathode
Znair 133	Zn-Schaum BA 550 M=477mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/H <sub>2</sub> O M=27mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 134	Zn-Schaum BA 550 M=525mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (1,3%)/H <sub>2</sub> O M=88mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 135	Zn-Schaum 90G2-10U 650 M=489mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/H <sub>2</sub> O M=33mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg
Znair 136	Zn-Schaum 90G2-10U 650 M=506mg	Celgard 3401 M=1mg	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (1,3%)/H <sub>2</sub> O M=70mg	5mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 20% PTFE + 0,5 mg Vulcan + 60%PTFE / TGP-H-60 M=30 mg

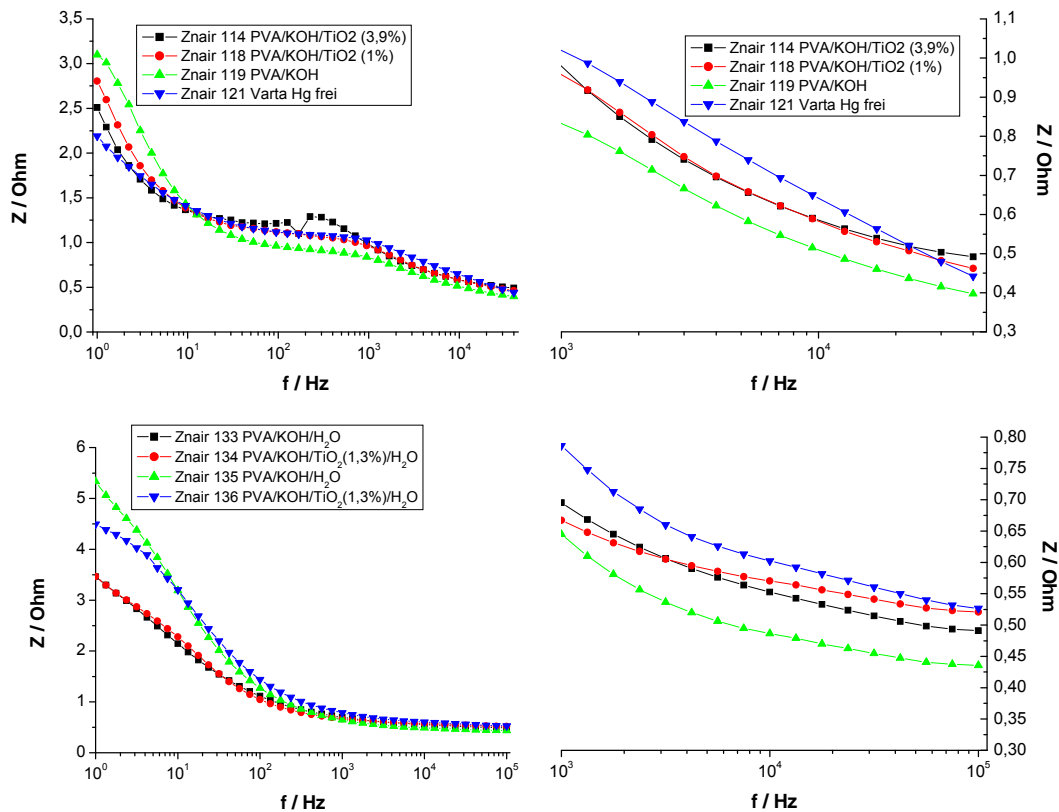
**Tabelle 25:** Zusammenstellung der Zellen.

### 5.5.2.5 Impedanzmessungen

Neben der Elektrolytbenetzung der unterschiedlichen Zellkomponente und deren elektrochemischen Aktivität spielen die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten in Verbindung mit den Elektroden sowie die verschiedenen Kontaktwiderstände innerhalb der Zelle eine wichtige Rolle. Die beiden zuletzt genannten Eigenschaften können am besten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmt werden. In Ab-



Abbildung 85 zeigt die Impedanz der Zelle in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde zusätzlich der Hochfrequenz-Bereich zwischen 1 und 40 kHz des gesamten Spektrums (Abbildung 85 links) vergrößert dargestellt (Abbildung 85 rechts). Die für diesen Versuch verwendeten Komponenten sind in Tabelle 25 eingetragen.



**Abbildung 85:** Bode-Plots von unterschiedlichen Zink/Luft-Laborzellen mit entweder G2-Zn-Pasten (114, 118 & 119) oder Zn-Schäumen (133, 134 & 135) als Anodenmaterial, PVA oder  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Membranen und  $\text{MnO}_2$  als Luft-Kathodenkatalysator (siehe Tabelle 25). Zum Vergleich sind Messungen an einer kommerziellen Zelle (Znair121) eingefügt.

Bei hohen Frequenzen setzen sich die Impedanzwerte vorwiegend aus Elektrolyt-, Separator-, Elektroden- und Kontaktwiderständen zusammen, wobei hier die Beiträge der Polymermembran und des Separators überwiegen. Alle Zellen bis auf die kommerzielle (Znair 121) wurden mit derselben GDE und demselben Celgard-Separator 3401 bestückt. Im Anodenraum befanden sich entweder eine G2-Zink-Paste (obere Tabelle 25) oder verschiedene Zink-Schäume (untere Tabelle 25). Die bei den tiefen Frequenzen gemessenen Werte sind ein Maß für den Durchtrittswiderstand der jeweiligen Elektrodenreaktionen. Die Spektren wurden bei einem Entladestrom von 5 mA und 0 % DOD aufgenommen. Zwei Trends sind dabei deutlich erkennbar. Im Hochfrequenzbereich erscheint die Steigerung der Impedanz von 50-100 mOhm mit der Modifizierung der PVA-Membran mit  $\text{TiO}_2$  verknüpft zu sein, was a-priori als logische Eigenschaft der etwas dickeren Membran im Vergleich zu der nicht modifi-

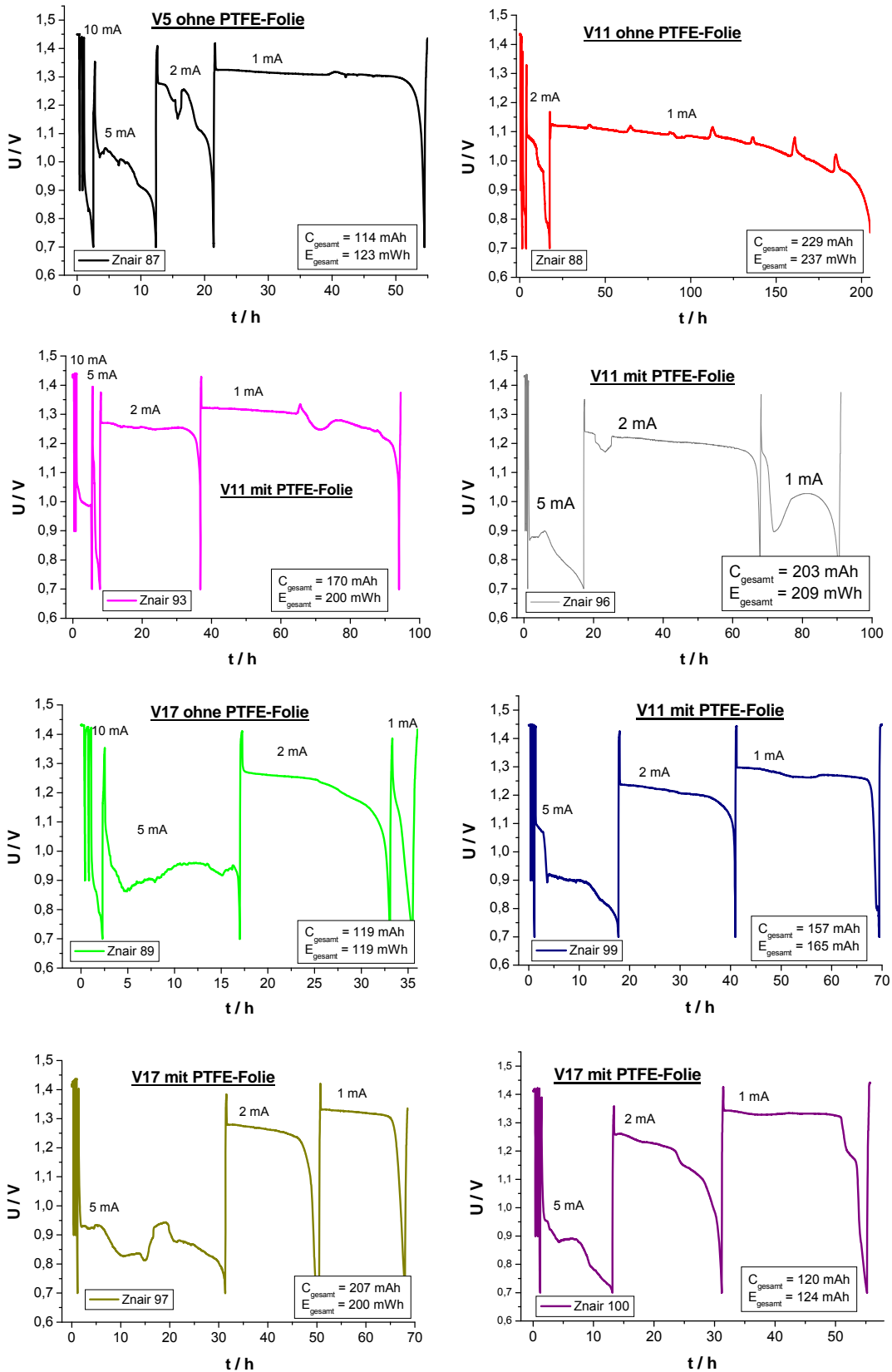
zierten Membran betrachtet werden mag. Diese Schlussfolgerung steht allerdings im Widerspruch zu den in der HS Mannheim durchgeführten Impedanzuntersuchungen. Dort wurde ein umgekehrter Trend beobachtet. Im Tieffrequenz-Bereich weist die kommerzielle Zelle mit ca. 2,25 Ohm die kleinste Impedanz auf. Mit steigendem TiO<sub>2</sub>-Anteil in der PVA-Membran sinken die Impedanzwerte der Systeme mit einer Zn-Paste als Anodenmaterial. Festgehalten werden kann, dass die Impedanzwerte der Schaum-Systeme vor allem bei den tiefen Frequenzen im Vergleich zu den Pasten-Systemen generell höher sind, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die ZnO-Schicht zurückgeführt werden kann. Da zusätzlich die Porosität eine Rolle spielt, ist die Auswertung der Spektren von Zellen mit Zink-Schäumen als Anodenmaterial ziemlich komplex und wird deshalb nicht weiter vertieft.

#### **5.5.2.6 Entladeversuche mit unterschiedlichen GDE der Fa. Varta**

Zur elektrischen Kontaktierung der mit zwei PTFE-Membranen überzogenen Luft-Elektrode der Fa. Varta wurde ein Stück Membran am Rande entfernt (siehe rechte Elektrode im mittleren Bild in Abbildung 63). Ergänzend dazu wurden auch Luft-Elektroden ohne PTFE-Membran untersucht. Wie in Abbildung 86 zu sehen ist, konnte kein wesentlicher Fortschritt mit kommerziellen Luft-Elektroden im Vergleich zu den DEHEMA-Elektroden (Abbildung 82) erzielt werden. Bei einer Stromstärke von 10 mA haben die Entladevorgänge ebenso kaum funktioniert. Dies kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Zelldesign zurückgeführt werden.

Nach Versuchsende wurde bei den GDE ohne PTFE-Membran eine Benetzung der Luftseite mit KOH festgestellt, was möglicherweise eine Behinderung des Sauerstofftransports verursachte. Auch bei den Systemen mit PTFE-Folien gelangte KOH in die Luft-Kammer, was vermutlich durch eine unzureichende Abdichtung im Anoden-Kathodenübergangsbereich zustande kam. Die Tatsache, dass auch am Versuchsbeginn die Leistungswerte der Zelle deutlich unter dem zu erwarteten Niveau (40 mA @ 1V) blieben, spricht für weitere Ursachen. Nach dem Abziehen eines Stücks der PTFE-Membran zwecks Kontaktierung, zog sich der übrige Teil geringfügig zusammen, was zur Beeinträchtigung der Luftversorgung geführt haben könnte.

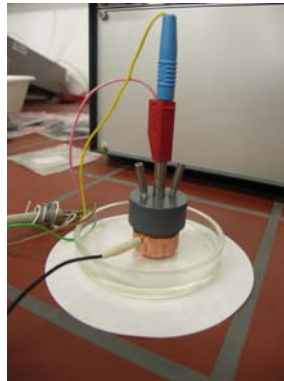
Bei der Bestückung der 10mm/12 mm-Plexiglas-Zelle muss zunächst die Luft-Seite in der Reihenfolge Separator oder/und Polymermembran, GDE und Kontaktierungsstift eingebaut werden. Danach kann das Zn-Material, und anschließend der zweite Metallstift eingebaut werden, was wegen der Restluft in der Zelle zum Teil problematisch war. Daraufhin wurde dieses Konzept aufgegeben, und der Aufbau einer neuen Laborzelle beschlossen. Bei dieser Variante soll die Bestückung der Zelle mit dem Zink-Material anfangen.



**Abbildung 86:** Entladeverhalten unterschiedlicher MnO<sub>2</sub>-Luft-Elektroden (V5, V11 & V17) der Fa. Varta mit einer Zink-Paste (75% G2-Zink + 1% CMC + 24% 6 M KOH (3%ZnO)).

### 5.5.3 10mm/14mm-Laborzelle aus Kupfer

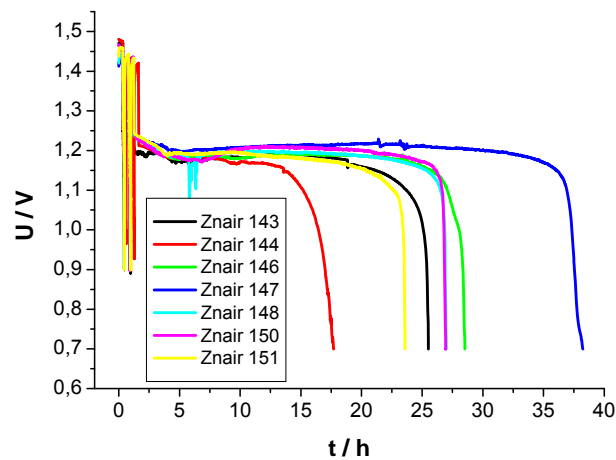
Das neue Konzept beruht auf einem Becher aus E-Kupfer für die Zink-Anode (10 mm im Durchmesser) und einen Stift aus Edelstahl mit eingebauter Luftkammer für die Kontaktierung der Luft-Kathode (14 mm im Durchmesser). Ein Innenrohr aus PEEK dient sowohl als Zink-Paste/Schaum-Reservoir, als auch als Unterlage für die Luft-Kathode. Zur Abdichtung der verschiedenen Bereiche wurden, ähnlich zu den vorherigen Zellen, O-Ringe verwendet. Diese Zelle sollte vor allem den Einsatz von GDE mit PTFE-Folien ermöglichen. Die elektrische Kontaktierung soll mit einem Schneiderring gewährleistet werden. Die neue Laborzelle ist in Abbildung 87 dargestellt.



**Abbildung 87:** Kupfer-Laborzelle mit Luftversorgungsrohren.

#### 5.5.3.1 Zn-Paste // Celgard // MnO<sub>2</sub> (V17 Varta)

Um die Funktionsfähigkeit der Zelle zu überprüfen, wurden unterschiedliche Pastenzusammensetzungen erprobt. Aufgrund von Undichtigkeiten musste das Zelldesign weiter optimiert werden, so dass ein direkter Vergleich der Messungen in Abbildung 88 an der Stelle nicht möglich ist. Festgehalten werden kann zu diesem Zeitpunkt, dass die letzte Zelloptimierung die Kathodenkontaktierung betraf und die besten Ergebnisse mit einer Paste mit 60 Gew.% Zn Grillo2, 4% CMC und 36% 6 M KOH (3% ZnO) erzielt wurden. Immerhin konnte mit der neuen Zelle und einer kommerziellen GDE der Fa. Varta vom Typ V17 nahezu eine Ladung von  $700 \text{ mAh g}_{\text{Zink}}^{-1}$  herausgeholt werden (Znair147). Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Bei den meisten Versuchen blieb diese Zelle einigermaßen dicht.



**Abbildung 88:** Entladekurven von Zellen mit Zn-Pasten in der neuen 10/14mm-Laborzelle.

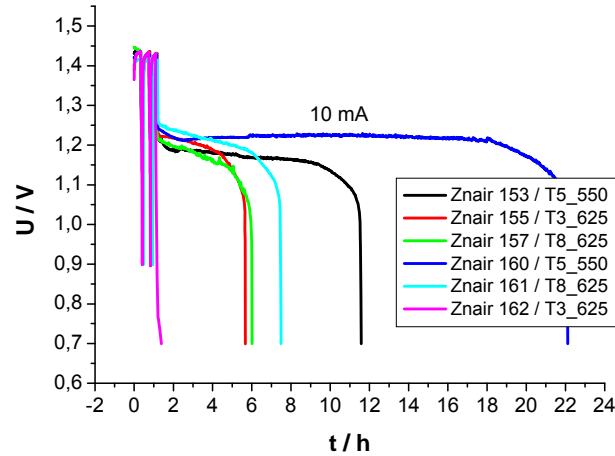
	Anode	Kathode	I max @ 0.9V mA	Entladedauer @ 10 mA / h	Kapazität mAh	Spez. Kapaz. mAh / g <sub>Zn</sub>	Energie mWh	Spez. Energ. mWh / g <sub>Zn</sub>
Znair 143	Zn-Paste G2 515mg Zn 53%	V17	20	24	243	472	289	561
Znair 144	Zn-Paste G2 795mg Zn 65%	V17	40	16	174	219	197	248
Znair 146	Zn-Paste G2 716mg Zn 62%	V17	17,5	27	304	425	353	493
Znair 147	Zn-Paste G2 544mg Zn 60%	V17	17,5	37	380	698	453	833
Znair 148	Zn-Paste G2 492mg Zn 54%	V17	17,5	25	281	571	329	669
Znair 149	Zn-Paste G2 441mg Zn 54%	V17	17,5	2	267	605	329	746
Znair 150	Zn-Paste G2 432mg Zn 53%	V17	20	25	265	613	315	729
Znair 151	Zn-Paste G2 493mg Zn 60%	V17	25	22	230	466	270	547

**Tabelle 26:** Zusammenfassung der ersten Entladeversuche in der neuen 10/14mm-Laborzelle mit einer Zn-Paste G2 und kommerziellen GDE der Fa. Varta.

### 5.5.3.2 Zn-Schaum // Celgard // MnO<sub>2</sub> (V17 Varta)

Die nächste Messreihe wurde mit Zink-Schäumen der Uni Bremen als Anodenmaterial durchgeführt. Ein Überblick über die erzielten Ergebnisse der Entladevorgänge ist in Tabelle 27 wiedergegeben. Es sei angemerkt, dass diese Proben, warum auch immer, bei unterschiedlichen Temperaturen (550 &

625°C) gesintert wurden, was einen direkten Einfluss auf den ZnO-Gehalt und auf deren Kapazität zur Folge hat. Der bei OrgaLab ermittelte Zn-Anteil beträgt bei T3\_625 64%, T5\_550 87% und T8\_625 62% (Tabelle 19).



**Abbildung 89:** Entladekurven mit unterschiedlichen Zn-Schäumen als Anodenmaterial und einer GDE der Fa. Varta (V17) als Luftkathode bei Raumtemperatur.

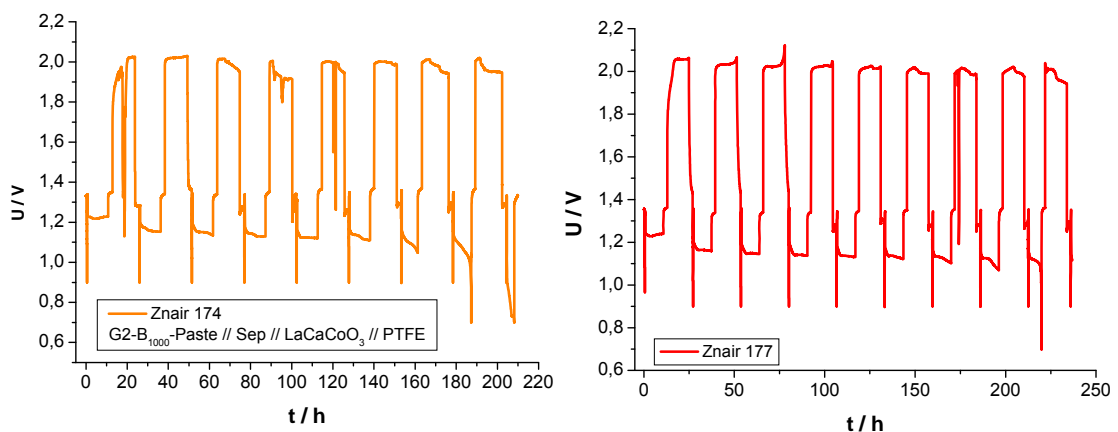
Von den drei getesteten Probenarten erwies sich der T5-Schaum (Zn G3), die Probe mit dem höchsten Zn-Gehalt, als das beste System. Mit der in Znair160 eingebauten Probe wurde eine Gesamtkapazität von 217 mAh ( $406 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Zink}}$ ) gemessen, was durchaus einen sehr guten Wert für eine Schaum-Anode darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

	Anode	Kathode	I max @ 0.9V mA	Entladedauer @ 10 mA / h	Kapazität / mAh	Spez. Kapaz. / mAh / g <sub>Zn</sub>	Energie / mWh	Spez. Energ. / mWh / g <sub>Zn</sub>
Znair 153	Zn-Schaum T5-550 505 mg	V17	15	10	107	212	125	247
Znair 155	Zn-Schaum T3-625 536 mg	V17	20	5	53	99	61	114
Znair 157	Zn-Schaum T8-625 530 mg	V17	17,5	5	51	96	60	110
Znair 160	Zn-Schaum T5-550 535 mg	V17	17,5	21	217	406	260	486
Znair 161	Zn-Schaum T8-625 505 mg	V17	20	6	69	137	82	162
Znair 162	Zn-Schaum T3-625 557 mg	V17	12,5	-	70	125	83	149

**Tabelle 27:** Zusammenfassung der Versuche mit Zn-Schäumen und kommerziellen GDE der Fa. Varta in der neuen 10/14mm-Laborzelle.

### 5.5.3.3 Zn-Schaum // Celgard // $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$

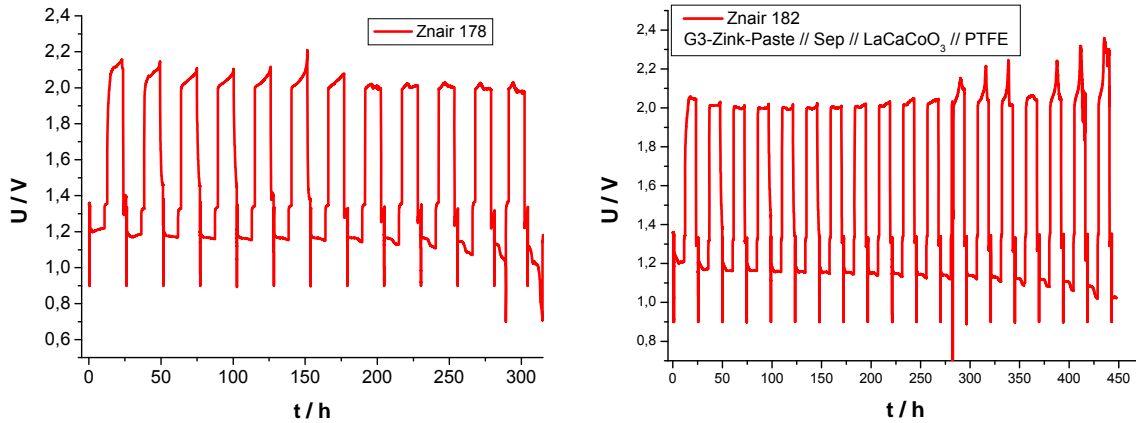
Wie bereits erwähnt lag der Fokus des zweiten Teils (01.10.2009- 30.06.2010) auf der Wiederaufladbarkeit der Zink/Luft-Zelle. Hierzu müssen alle Komponenten dementsprechend optimiert werden. An der ersten Stelle stehen eine ausreichende Leitfähigkeit des Anodenmaterials und ein bifunktionaler, stabiler Katalysator für die Luft-Kathode im Vordergrund. Zur Vermeidung der Anodenpassivierung bedingt durch die Zunahme des Zinkoxids beim Entladen werden generell leitfähige Additive eingesetzt. In der PSI-Zelle wurde bis zu 2% PbO verwendet. Der erste Ladeversuch wurde deshalb mit einer 1:1 Zink-Mischung aus Grillo 2 und Brüggemann-Staub (1000 ppm Pb) durchgeführt. Die erste Zn-Paste bestand aus 66 Gew.% Zink, 4 Gew.% CMC und 30 Gew.% Elektrolyte (6M KOH + 3% ZnO). Die bifunktionelle Kathode wurde bei der Fa. Varta hergestellt. Hierzu wurde ein Gemisch aus Katalysator (Becon GmbH) und PTFE zwischen zwei Kalander-Rollen geformt und auf dem Stromkollektor gepresst. Um die Leitfähigkeit des Perowskits zu erhöhen, wurde Aktivkohle beigemischt. Anschließend wurde der Separator auf der Elektrolytseite mit einem PVA-Kleber geklebt und die PTFE-Membran auf der Luftseite aufgebracht. Mit diesem Zell-Design konnte bei einem Entlade-/Ladestrom von 5 mA ca. 6-8 Zyklen in der Laborzelle aufgenommen werden (Abbildung 90).



**Abbildung 90:** Erste Ladeversuche in der Kupfer-Laborzelle mit:  
 Links: G2\_B<sub>1000</sub> (50:50) Zn-Paste // Separator // 4,4 mg cm<sup>-2</sup> LaCaCoO<sub>3</sub> // 2PTFE;  
 Rechts: wie Znair 174 mit 2% Graphit (KS75) in der Zink-Paste.

Bei den kommerziellen primären Zellen wurde zum Unterdrücken der H<sub>2</sub>-Entwicklung das Zink mit bis zu 2% Quecksilber dotiert, was zusätzlich zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Anode bzw. der gesamten Zelle beitrug. In diesem Vorhaben wurden unterschiedliche kohlenstoffbasierende Materialien wie z.B. Aktivkohle (Varta), CNT (Baytubes), oder Ruß als Additiv für die Anode erprobt. Leider haben diese Materialien mit dem Zink z.T. heftig reagiert und konnten nicht eingesetzt werden. Nur Graphit (KS75) erwies sich als geeignetes Additiv für die Anode und wurde deshalb bis zu 4% eingesetzt. Da das Zink-Material Grillo 3 für die Schaumherstellung günstiger erschien, wurden die darauffolgenden Pasten ebenso mit Grillo 3 hergestellt. Mit dieser neuen Pasten-Zusammensetzung konnte die Laborzelle 11 Mal und nach einer weiter Optimierung der GDE-Kontaktierung sogar 17 Male zyklisiert wer-

den (siehe Abbildung 91). Die Zelle lief fast 450 Stunden. Bei diesem Versuch (Znair 182) lag die Ladespannung bis zum 11. Zyklen wie erwartet bei ca. 2 V. In den darauffolgenden Zyklen stieg die Ladespannung auf bis zu 2,3 V. Dies ist vermutlich auf eine unzureichende Stabilität der Luft-Elektrode bzw. der Aktivkohle zurückzuführen. Die Messung wurde mit synthetischer Luft durchgeführt, so dass eine Karbonatisierung des Elektrolyten bzw. eine Verstopfung der Poren ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 91:** Entlade/Ladezyklen in der Zink/Luft-Laborzelle mit einer G3-Zink-Paste

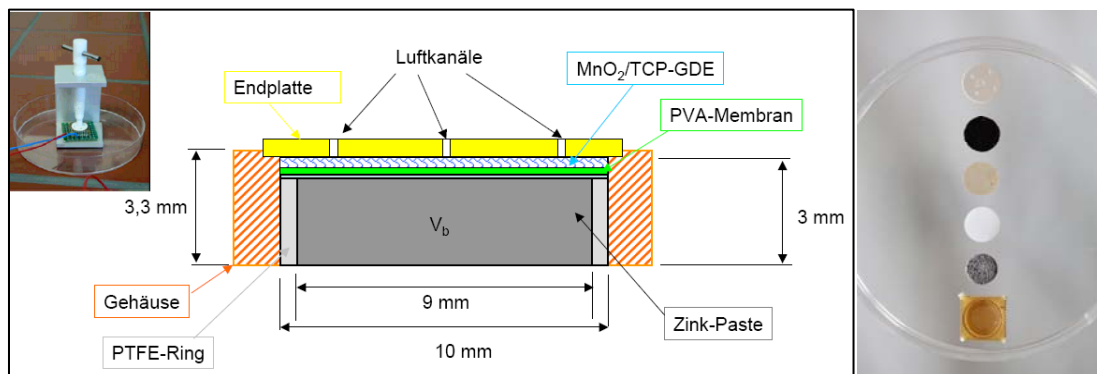


## 5.6 Tests von den Demonstratoren

Im Abschluss des ersten Projektzeitraums wurde ein nicht wiederaufladbarer Demonstrator (ZiLuZell) gebaut. Im zweiten Projektzeitraum wurde aus Zeitgründen für das wiederaufladbare System auf das herkömmliche Knopfzellendesign von Varta zurückgegriffen.

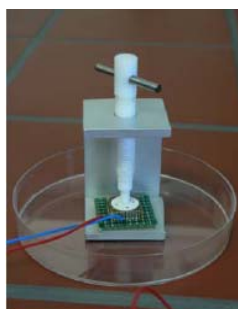
### 5.6.1 ZiLuZell-Demonstrator

Das Konzept für den Demonstrator wurde bei der Fa. Würth in Zusammenarbeit mit der Fa. Siegert und der DECHEMA entworfen und basiert auf einem Leiterplatten-Material mit einer Innenbeschichtung aus Gold.



**Abbildung 92:** (Links) Skizze sowie (Rechts) Komponenten des ZiLuZell-Demonstrators von unten nach oben: Gehäuse, Zn-Schaum/Paste, Celgard-Separator, PVA-Membran, GDE und Endplatte.

Die elektrische Kontaktierung der Anode erfolgt über den Zellboden, die der Kathode über eine mit Silber beschichtete Endplatte, welche bei der jetzigen Ausführung mit fünf Löchern für die Luftversorgung versehen ist (siehe Abbildung 92). Die ersten Demonstratoren wurden bei der Firma Siegert zusammengebaut.

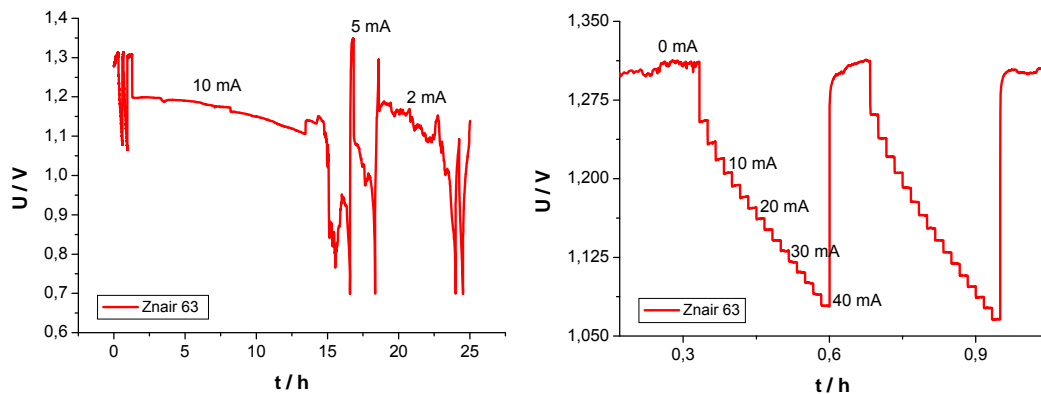


**Abbildung 93:** Spannvorrichtung mit Zn/Luft-Zelle.

Aufgrund von zahlreichen Problemen bezüglich der Befestigung der Endplatte bzw. Undichtigkeiten wurde die nächste Generation bei der DECHEMA Einzeln bestückt. Mit Hilfe einer Spannvorrichtung wurde der Deckel mit einem Zweikomponenten-Kleber auf dem Becher fixiert (Abbildung 93) und ca. 5 Stunden später konnte die Zelle am Batterie-Teststand angeschlossen und auf ihr Entladeverhalten bzw. Leistungsvermögen hin geprüft werden.

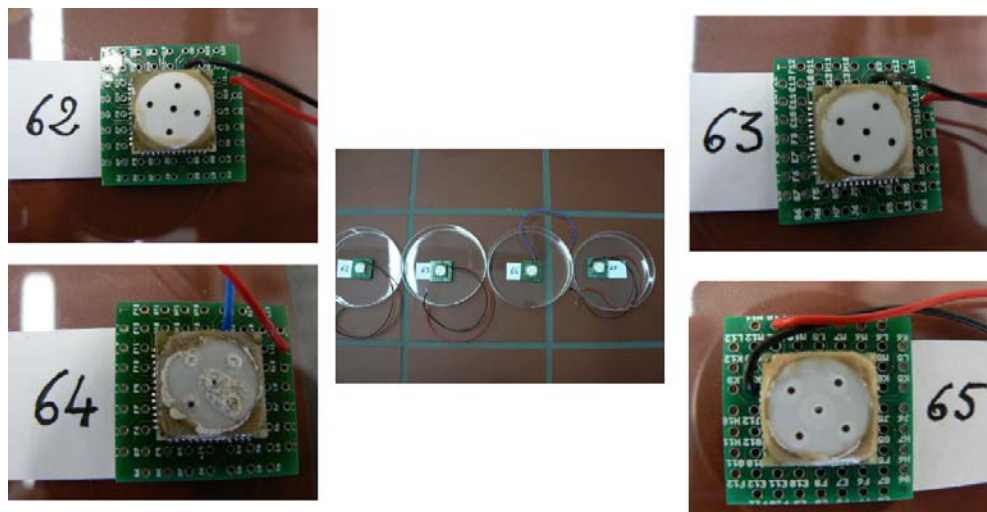
### 5.6.1.1 ZiLuZell-Demonstrator mit Zn-Paste // Celgard // PVA // MnO<sub>2</sub>

Diese Versuche liefen im Durchschnitt deutlich länger im Vergleich zu den ersten Tests. Die höchste Kapazität betrug dabei 183 mAh (590 mAh/g<sub>Zink</sub>) und wurde an Znair 63 gemessen (siehe Abbildung 94).



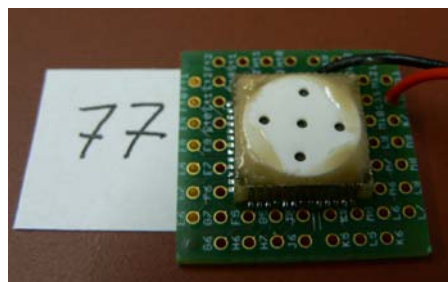
**Abbildung 94:** Links: Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an einem ZiLuZell-Demonstrator bestückt mit: 450 mg Zn-Paste(90G2\_10U) (69% Zink) // Celgard3401 // PVA // 5 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub> Aldrich. Rechts: Stromspannungskurve am Messungsanfang (0% DOD).

Bei 0% DOD konnte die Zelle bis zu 40 mA bei 1,1 V belastet werden. Aus Abbildung 94 ist ersichtlich, dass die Zellspannung bei der 10 mA-Entladung unregelmäßig verlief. Es wurde vermutet, dass dies am Elektrolytmanagement bzw. an einer eventuellen Kathodenüberflutung (flooding) lag. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Optimierungsbedarf noch besteht. Wie bereits erwähnt, besteht die Kathode aus einer Reaktions- und einer Gasdiffusionsschicht aus einem Kohlenstoffasern-Papier, das mit 30% PTFE imprägniert ist. Wie man bei den Zellen 64 & 65 in Abbildung 95 sieht, hat sich eine weiße Ablagerung in der Nähe der Luftlöcher gebildet, was auf einen Elektrolytaustritt hindeutet. Daraufhin wurde eine Sperrschicht aus 1 mg cm<sup>-2</sup> Kohlenstoff-Vulcan und 60% PTFE zwischen der Reaktions- und Gasdiffusions-Schicht eingebracht.

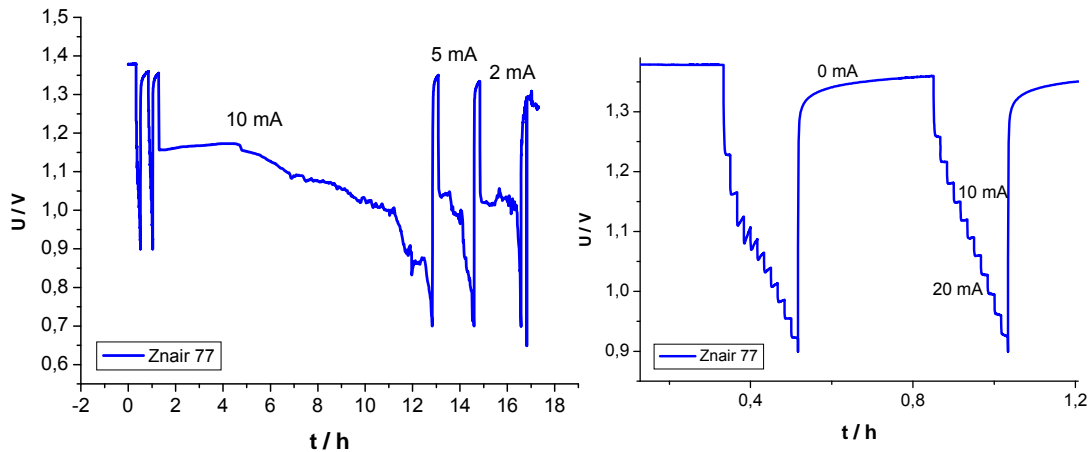


**Abbildung 95:** Bilder von vier ZiLuZell-Demonstratoren nach dem Entladevorgang.

Obwohl in Abbildung 96 keine weißen Ablagerungen mit bloßen Augen auf dem Deckel sichtbar sind, konnte diese Maßnahme keine wesentliche Verbesserung hinsichtlich des Spannungsverlaufs oder der Entladedauer bewirken. Im Gegenteil, wie die rechte Kurve in Abbildung 97 zeigt, sorgt die Sperrschicht für eine Sauerstoffverarmung, die sich bei hohen Stromstärken bemerkbar macht. Bei dieser Zelle lag die maximale Strombelastung bei 27,5 mA (@ 0,9V & 0%DOD). Da die hierbei verwendete Gasdiffusionselektrode aus dem gleichen Material wie GDE 52 in Abbildung 60 bestand, sollte bei der nächsten Versuchsreihe eine dünnere Sperrschicht mit  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  Vulcan aufgesprüht werden.



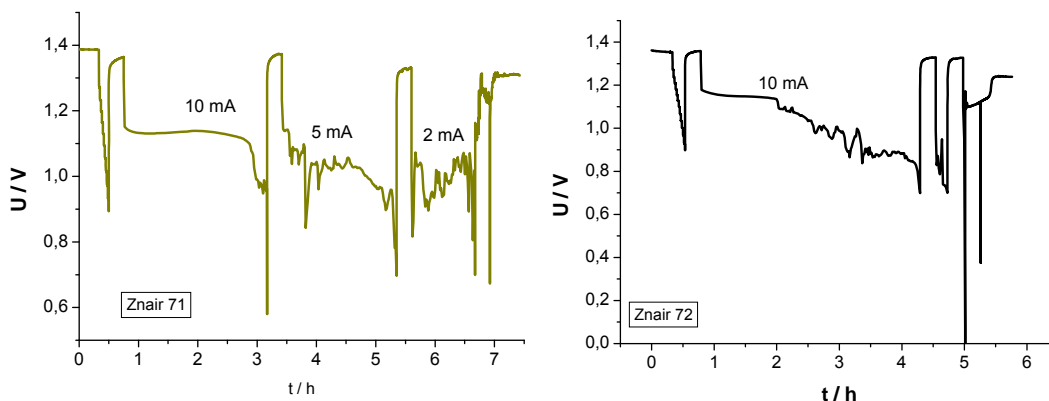
**Abbildung 96:** ZiLuZell-Demonstrator mit KOH-Sperrschicht nach dem Entladevorgang.



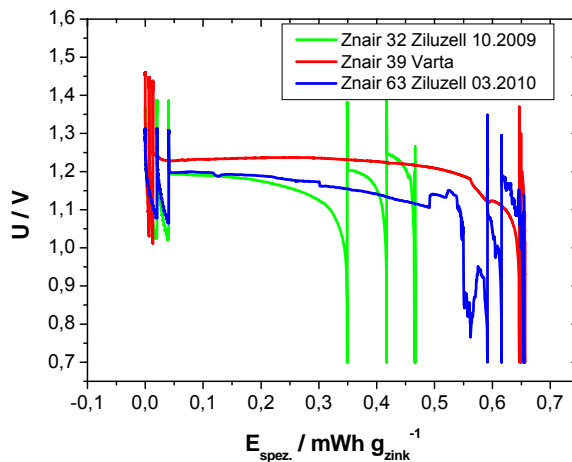
**Abbildung 97:** Links: Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an einem ZILuZell-Demonstrator bestückt mit 430 mg Zn-Paste (90G2\_10U) // Celgard3401 // PVA (März 2010) //  $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ MnO}_2$  + (1:1) Vulcan + 20% PTFE + Sperrschicht aus  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  Vulcan + 60% PTFE auf TGP-H-60 + 30% PTFE.  
Rechts: Stromspannungskurve am Messungsanfang.

### 5.6.1.2 ZILuZell-Demonstrator mit Zn-Schaum // Celgard3401 // PVA // $\text{MnO}_2$

Im Anschluss wurde die Zn-Paste durch verschiedene Zink-Schäume ersetzt. Alle anderen Komponenten waren dieselbe wie bei Znair 77. Auch hier wurden weder ein optimaler Spannungsverlauf noch ein angemessener Energieertrag registriert. Analog zu den Versuchen mit den Pasten sprechen die Kurvenverläufe in Abbildung 98 dafür, dass die Zn-Schäume unvollständig mit Elektrolyten benetzt waren. Bei Znair 71 brach die Zellspannung sogar schon nach ca. 3 Stunden zusammen. Obwohl die Zn-Schäume 30 min unter Vakuum mit KOH getränkt wurde, sahen die Proben nach Versuchsende ziemlich trocken aus. Um den Elektrolyten im Schauminneren dauerhaft zu fixieren, wurde eine Behandlung der Zn-Schäume mit einer PVA-Lösung geplant.



**Abbildung 98:** Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an zwei ZILuZell-Demonstratoren bestückt mit 310 mg Zn-Schaum (Znair 71/FD 45D; FD 55D / Znair 72) // Celgard3401 // PVA (März 2010) //  $10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ MnO}_2$  + (1:1) Vulcan + 20% PTFE + Sperrschicht aus  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  Vulcan + 60% PTFE auf TGP-H-60 + 30% PTFE.



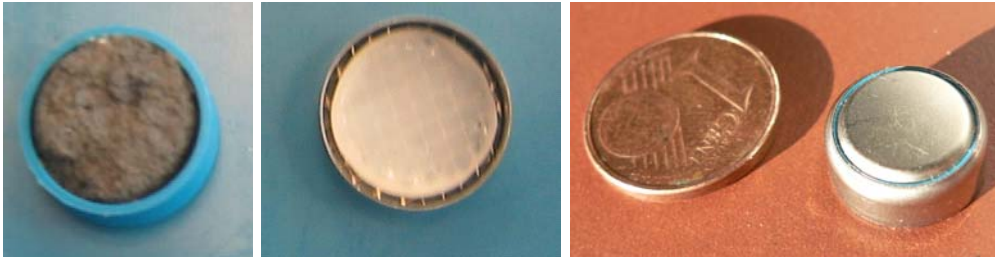
**Abbildung 99:** Vergleich von drei unterschiedlichen Entladevorgängen an zwei ZiLuZell-Demonstratoren und an einer kommerziellen Zelle.

Abbildung 99 zeigt Entlade-Vorgänge von den zwei besten in 2009 und 2010 getesteten Demonstratoren und von einer kommerziellen Zelle. Die ZiLuZell-Demonstratoren wurden mit einer Zn-Paste, einer PVA/KOH-Membran und einer  $\text{MnO}_2$ -Luftkathode bestückt. Der erste Teil des Belastungsprofils stellt den Zellspannungsverlauf bei unterschiedlichen Stromstärken (0-40mA in 5 mA-Schritt) und der zweite eine Entladekurve bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA dar. Wie im letzten Abschnitt erwähnt, ist die spezifische Leistung der in 2010 gebauten Demonstratoren im Vergleich zum Vorjahr deutlich gestiegen. Diese nähert sich der einer kommerziellen Zelle langsam an. Die Zellspannung befindet sich allerdings noch ca. 50 mV unterhalb dessen, was an der kommerziellen Zelle gemessen wurde. Das ist auf die leistungsfähigere Luftkathode zurückzuführen. Die experimentellen Arbeiten wurden anschließend auf die wiederaufladbare Zelle, und insbesondere auf die Optimierung der Laborzelle fokussiert.

## 5.6.2 Zn/Luft-Knopfzelle

### 5.6.2.1 Zusammenbau

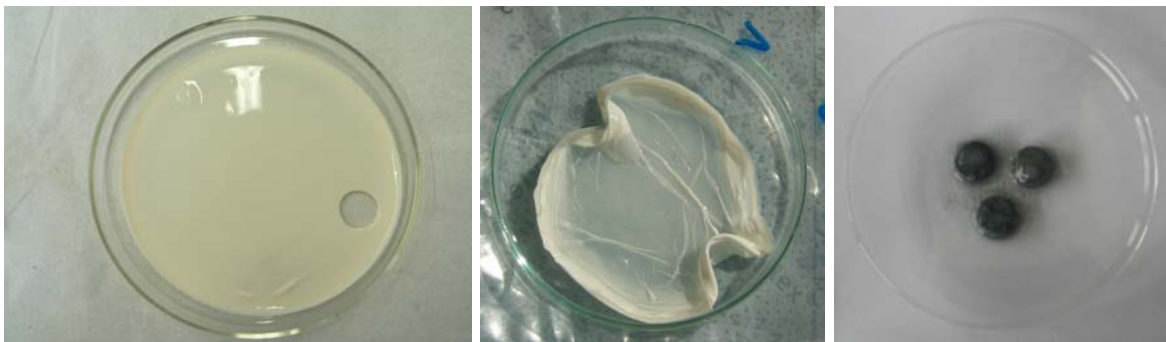
Es wurde während der zweiten Projektphase insgesamt zweimal vorwiegend sekundäre aber auch einige primären Knopfzellen zusammen mit Herrn Akca bei Varta angefertigt (siehe Liste in Tabelle 28). In Abbildung 100 sind der Zellboden mit einem Zinkschaum sowie der Zelldeckel samt PVA/ $\text{TiO}_2$ -Membran einer typischen Knopfzelle vor der Assemblierung zu sehen.



**Abbildung 100:** von links nach rechts: Zellbecher mit Zn-Anode und Abdichtungsring, Zelldeckel mit Luft-Kathode und PVA-Membran, fertige Zn/Luft-Zelle.

Die April-Zellen unterschieden sich von den Februar-Zellen hauptsächlich dadurch, dass der PVA-Anteil der Membran fast um die Hälfte reduziert wurde. Die Membrandicke wurde nach der Herstellung an der HS Mannheim für beide Systeme auf ca. 300  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. Die Membranen wurden anschließend unter Vakuum verpackt und an Varta sowie an die DECHEMA verschickt. In folgedessen haben sich die mit 4,2% PVA-Proben deutlich geändert bzw. in der Mitte verdünnt bzw. am Rande verdickt. Auf dieser Weise wurden dünnere Membranen (150-200 $\mu\text{m}$ ) unbeabsichtigt erzeugt (siehe Abbildung 101).

Zur Steigerung der ionischen Leitfähigkeit im Schaum-Inneren wurden diese vor dem Einbau mit einem KOH/PVA-Gemisch unter Vakuum 1 Stunden lang getränkt. Bis auf eine einzige Ausnahme konnten die Zink-Schäume aufgrund einer unpassenden Geometrie und zu hohen Sprödigkeit leider nicht als Anodenmaterial eingebaut werden. Die reinen PVA-Membranen konnten aufgrund unzureichender mechanischer Festigkeit nicht auf die gewünschte Größe heraus gestanzt werden.



**Abbildung 101:** Links: Feb. 2011-Probe: PVA:KOH:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (8,0:10,7:0,7:80,6 Gew.%)  
Mitte: April. 2011-Probe: PVA:KOH:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (4,2:11,2:0,7:83,9 Gew.%)  
Rechts: mit PVA imprägnierte Zn-Schäume

Typ	Stück	Kathode	Elektrolyt	Anode	Deckel	Test
A	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE mit Separator	KOH Varta	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr1, m =608mg <sup>1</sup>	Zinn	1
B	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE mit Separator	KOH Varta	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr2, m=627mg <sup>1</sup>	Zinn	
C	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr1, m=570mg <sup>1</sup>	Zinn	
D	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr2, m=599mg <sup>1</sup>	Zinn	
E	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr1, m=602mg <sup>1</sup>	Zinn	
F	1	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Schaum T5_600 (12.01.11) Nr2, m=593mg <sup>1</sup>	Zinn	
G	0	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH <sup>1</sup> (HSMA 12.2010 / Varta)	Zink-Paste 1 (Varta) <sup>4</sup>	Zinn	
H	10	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Paste 1 (Varta) <sup>4</sup>	Zinn	3
I	0	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH <sup>1</sup> (HSMA 12.2010 / Varta)	Zink-Paste 2 (Dechema) <sup>5</sup>	Zinn	
J	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Paste 2 (Dechema) <sup>5</sup> m=700mg +/-20mg	Zinn	1
K	0	Varta (primär)	PVA/KOH <sup>1</sup> (HSMA 12.2010 / Varta)	Zink-Paste 1 (Varta) <sup>4</sup>	Zinn	
L	6	Varta (primär)	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (HSMA 02.11 / Dechema)	Zink-Paste 1 (Varta) <sup>4</sup>	Zinn	3
M	10	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE mit Separator	KOH (Varta)	Zink-Paste 1 (Varta) <sup>4</sup>	Zinn	3
N	6	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE mit Separator	KOH (Dechema)	Zink-Paste 2 (Dechema) <sup>5</sup> m=700mg +/-20mg	Zinn	3

- (1) Imprägniert in PVA/KOH-Suspension (HSMA-Lieferung an Varta in 12.2010) 2h unter Vakuum
- (2) PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>; HSMA- Lieferung an die Dechema in Februar 2011
- (3) PVA/KOH; HSMA geliefert an Varta in Dezember 2010
- (4) Zink-Paste 1 (Varta) 840 mg Zink + 200 mg KOH
- (5) Zink-Paste 2 (Dechema); 16500mg Zink-G3 (45,8%), 1800mg CMC (5%), 1200mg KS75 (3,3%), 16500 mg KOH (45,8%) (6MKOH + 3% ZnO)

Typ	Stück	Kathode	Elektrolyt	Anode	Deckel	Test Dechema
A	2	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE + 1 Celgard 5550	KOH Varta	Zink-Schaum T9_600 (15.03.11) Nr1, m = 585 mg <sup>1</sup>	Zinn opt.	
B	2	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH <sup>3</sup>	Zink-Schaum T9_600 (15.03.11) Nr1, m =600 mg <sup>1</sup>	Zinn opt.	
C	2	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Zink-Schaum T9_600 (15.03.11) Nr1, m =595 mg <sup>1</sup>	Zinn opt.	
D	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE + 1 Celgard 5550	KOH Varta	Zink-Paste 2 (Dechema) m=850 mg	Zinn opt.	2
E	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE + 1 Kodoshi	KOH Varta	Zink-Paste 2 (Dechema) m=850mg	Zinn opt.	2
F	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH <sup>2</sup>	Zink-Paste 2 (Dechema) m=850mg	Zinn opt.	2
G	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Zink-Paste 2 (Dechema) m=850mg	Zinn opt.	1
H	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE + 1 Celgard 5550	KOH Varta	Zink-Paste1 (Varta) m=850mg	Zinn opt.	2
I	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE + 1 Kodoshi	KOH Varta	Zink-Paste 1(Varta) m=850mg	Zinn opt.	2
J	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH <sup>3</sup>	Zink-Paste 1 (Varta) m=850mg	Zinn opt.	2
K	4	LaCaCoO <sub>3</sub> + 2 PTFE ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Zink-Paste 1 (Varta) m=850mg	Zinn opt.	2
L	6	Varta (primär) ohne Separator	PVA/KOH <sup>3</sup>	Zink-Paste 1 (Varta) m=850mg	Zinn opt.	2
M	6	Varta (primär) ohne Separator	PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Zink-Paste 1 (Varta) m=850mg	Zinn opt.	2

- (1) Imprägniert in PVA/KOH-Suspension (HSMA-Lieferung) 1h unter Vakuum
- (2) PVA/KOH/TiO<sub>2</sub>; HSMA- Lieferung an die Dechema am 15. April 2011
- (3) PVA/KOH; HSMA geliefert an Dechema am 15. April 2011
- (4) Zink-Paste 1 (Varta) 848mg Zn + Graphit + CMC + 200 mg KOH (35% KOH + 2% ZnO),
- (5) Zink-Paste 2 (Dechema); 8250mg Zink-G3 (55%), 450mg CMC (3%), 450 mg KS75 (3%), 5850 mg KOH (39%) (35% KOH + 2% ZnO) = 15000mg ; Pro Zelle wurde 850mg-/+5mg verwendet = **457mg Zink**

**Tabelle 28:** Zusammensetzung der Zn/Luft-Zellen (oben) von 09 Feb. und (unten) von 29. April 2011.

Nach dem Zusammenbau wurden die Zellen bei Varta zwei bis drei Wochen lang gelagert und mit Hilfe eines speziellen grünen Klebebands auf Wasserstoff-Bildung bzw. –Austritt aus den Luft-Löchern am Zelldeckel begutachtet (Abbildung 102). Bei ungefähr einem Drittel der hergestellten Zellen wurde keine Blasenbildung festgestellt. Bei den zwei anderen Dritteln dagegen war eine Wasserstoffentwicklung bzw. ein Wasserstoffaustritt deutlich sichtbar (siehe Abbildung 103). Interessanterweise waren alle dichten Zellen mit einer PVA-Membran versehen. Offensichtlich sorgte die Polymermembran zusätzlich dafür, dass Wasserstoff nicht nach draußen diffundieren kann. Wie in Abbildung 103 rechts zu sehen ist, waren einige April-Zellen mit einer Karbonat-Schicht bedeckt, was auf ein Elektrolytleck hindeutete. Anschließend wurden die Zellen zur Hälfte jeweils bei Varta bzw. bei der DECHEMA auf Zustandswerte bzw. auf Entlade/Ladeverhalten im Klimaschrank geprüft.



**Abbildung 102:** Zn/Luft-Zellen die (links) in Feb. und (rechts) in April bei der DECHEMA getestet wurden; Die richtige Reihenfolge der April-Probe lautet von oben links: H, I, J, K, L, M, D, E, F, G.

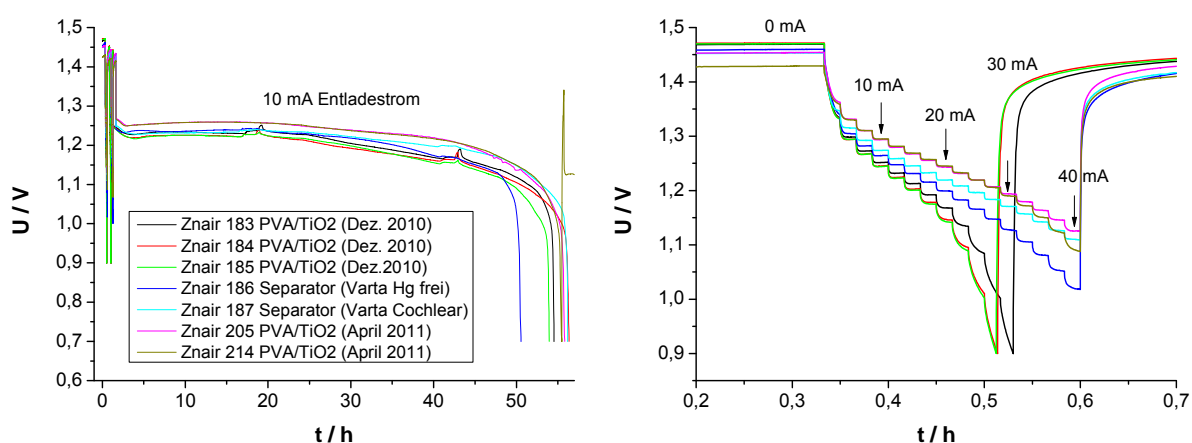


**Abbildung 103:** Zellen mit (links) H<sub>2</sub>-Blasen und (rechts) einer Kaliumkarbonat-Schicht



### 5.6.2.2 Primäre Zelle

Bei der Auswertung der Ergebnisse wird zunächst auf die primären Zellen und insbesondere auf den Einfluss des PVA-Anteils (8 & 4%) auf die Zelleistung eingegangen. Zwecks Reproduzierbarkeit wurden bei dieser Messreihe identische Kathoden (ohne Separator) und Hg-freie Zink-Pasten mit einer 35%-igen Kalilauge (+2% ZnO) der Fa. Varta verwendet. Zu Beginn wurde eine Stromspannungskurve von bis zu 40 mA aufgenommen. Anschließend wurden die Zellen mit einer Stromstärke von 10 mA und nach Erreichen einer Entladeschlussspannung von 0,7 V weiter mit 5 bzw. 2 und 1 mA belastet (Abbildung 104). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei einer Stromstärke von 0 mA und einer Frequenz von 100 kHz lagen die Zellspannung bei ca. 1,45 V und die Impedanz bei ca. 1 Ohm. Mit abnehmender Membrandicke wurde eine Reduzierung der Impedanz bzw. ein Anstieg der Zellspannung beobachtet.



**Abbildung 104:** Links: Zusammenfassung der Entladekurven von Zellen mit zwei unterschiedlichen PVA-Membranen bei 10 mA-Entladestrom. Als Vergleich dient die Entladung von zwei kommerziellen Zn/Luft-Zellen der Fa. Varta. Rechts: U-I-Kurven bei 0% DOD.

	Kapazität mAh	Energie mWh	Spez. Energiedichte / mWh / g <sub>zink</sub>
Zn air 183	550	654	774
Zn air 184	582	682	807
Znair 185	566	665	787
Znair 186	570	689	815
Znair 187	560	674	798
Znair 205	593	718	850
Znair 214	602	730	864

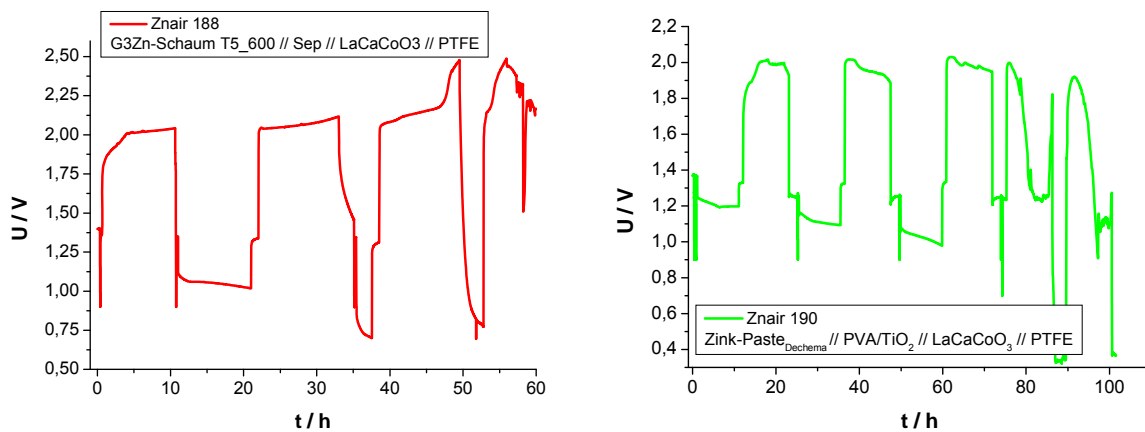
**Tabelle 29:** Erzielte Kapazitäts- und Energieerträge der primären Zink/Luft-Zellen. Es wurde bei allen Versuchen ca. 845 mg Zink verwendet.

In dieser Messreihe zeichnen sich vor allem die Zellen mit dünnen Polymermembranen (205 & 214) durch 4 bis zu 8 % höhere Kapazitäts- und Energie-Werte im Vergleich zu den kommerziellen Zellen aus (Tabelle 29). Auch die Zellspannung lag bei einem 20 mA-Entladestrom ca. 20-25 mV oberhalb dessen an der Cochlear-Zelle gemessen wurde.

### 5.6.2.3 Sekundäre Zelle

Die Zusammenstellung der bei Varta gebauten Zellen ist in Tabelle 28 zu finden. Aufgrund der benötigten Menge wurde bei der Herstellung der Gasdiffusionselektroden bei Varta wie bereits erwähnt das Katalysatormaterial der Fa. Becon (GmbH) verwendet, das mit Aktivkohle als Leitmaterial und PTFE als Binder vermischt wurde. Da bei der ersten Messreihe (Feb.-Proben) sich eine braune Ablagerung auf der Kathodenseite gebildet hatte (Abbildung 107), wurde der Aktivkohlenanteil in der Reaktionsschicht der April-Proben um die Hälfte reduziert. Leider konnte mit dieser Maßnahme keine höhere Zyklenfestigkeit erzielt werden. Im Gegenteil, alle Lade- bzw. Entlade-Experimente haben nicht funktioniert, so dass auf eine weitere Darstellung bzw. Diskussion dieser Ergebnisse verzichtet wird.

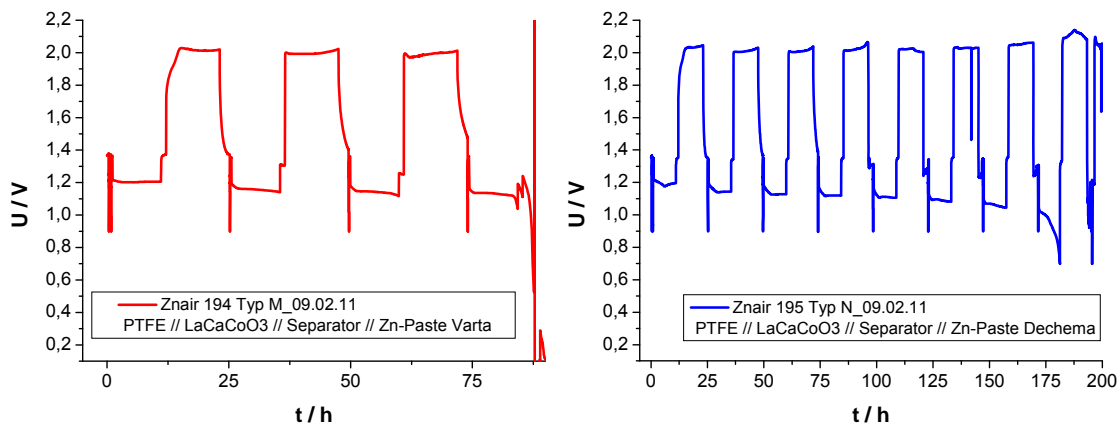
In Abbildung 105 sind Entladekurven von Zellen mit (links) einem Zink-Schaum und (rechts) einem Polymerelektrolyt gezeigt. Auch hier konnte keine vernünftige Messung aufgenommen werden. Nach kurzer Zeit brach die Zellspannung vor allem beim Entladen zusammen. Bei den Zellen mit Zink-Schäumen erwiesen sich die Kontaktierung mit dem Separator und das Elektrolytmanagement im Schauminneren trotz Imprägnierung als problematisch.



**Abbildung 105:** Entlade- bzw. Ladekurven (links) einer Zelle mit einem Zink-Schaum und einer GDE mit Separator und (rechts) einer Zelle mit einer Zink-Paste und einer GDE mit einer PVA/TiO<sub>2</sub>-Membran bei 5 mA Lade- bzw. Entladestrom.

Eine etwas höhere Betriebsdauer wurde mit der Zelle 194 (Varta Zn-Paste und GDE mit Separator) erreicht. Die besten Ergebnisse wurden mit einer DECHEMA-Paste und einer GDE mit Separator

erzielt, wobei die Zyklenzahl bzw. die Betriebsdauer im Vergleich zu der Messung in der Laborzelle Znair 182 (Abbildung 91) nur die Hälfte betrug.

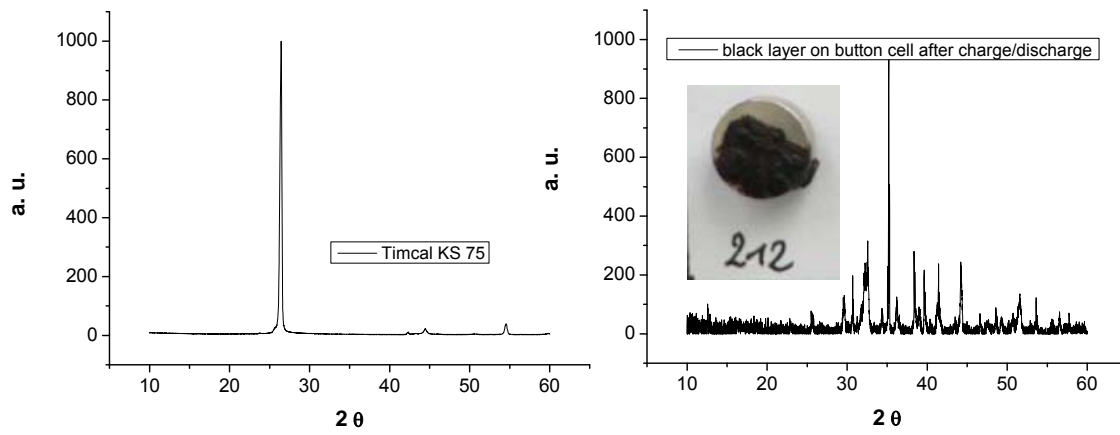


**Abbildung 106:** Entlade- bzw. Ladekurven (links) einer Zelle mit einer Varta-Zink-Paste und einer GDE mit Separator und (rechts) einer Zelle mit einer DECHEMA-Zink-Paste und einer GDE mit Separator bei 5 mA Lade- bzw. Entladestrom.

Abbildung 107 zeigt einige Zellen nach Versuchsende. Um eine definitive Antwort zur Herkunft der braun-schwarzen Ablagerung geben zu können bzw. eine Beteiligung des KS75 aus der Zink-Elektrode auszuschließen, wurde die Ablagerung mit dem XRD-Diffraktometer untersucht. Wie in Abbildung 108 zu sehen ist, unterscheidet sich der hoch graphitische Kohlenstoff KS75 von der amorphen Aktivkohle durch den Reflex bei  $2\theta=26^\circ$ . Bei der Untersuchung einer dicken Ablagerung (212-Zelle aus der April-Messreihe; rechtes Spektrum in Abbildung 108) taucht kein Reflex bei diesem Winkel auf, so dass man vom Aktivkohle-Material ausgehen kann. Es wurde ebenso kein  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  nachgewiesen.



**Abbildung 107:** Einige Zn/Luft-Zellen von Feb. 2011 nach dem Lade-/Entladetest.



**Abbildung 108:** XRD-Spektren von (links) Timcal KS75 und (rechts) der Ablagerung auf der Zn/Luft-Zelle nach Versuchsende.

## 5.7 Ladezustandbestimmung

Die Bestimmung des Ladezustandes zählt zu einer der schwierigsten Aufgabe des Batteriemaneagements. Die einfachste, billigste, aber dennoch ungenaueste Methode besteht einfach darin, ein passives Energiemanagement mit Hilfe eines Strom- bzw. Wh-Zählers einzubauen. Die entnehmbare Kapazität eines galvanischen Elements nimmt in der Regel mit der Zeit ab, hängt aber auch von vielen anderen Parametern wie Stromstärke, Temperatur, Elektrodenporosität, Bildung von Passivschichten, Elektrolytkonzentration, Elektrodengeometrie, Selbstentladung,  $H_2$ -Korrosion bei wässrigen Systemen, Ladetechnik und Lagerung zusammen. Bestimmte Systeme wie z.B. die Blei-Säure-Batterie bieten den Vorteil, dass der Elektrolyt selber an den Reaktionen beteiligt ist, so dass eine Bestimmung des Ladezustands über die Elektrolytkonzentration theoretisch möglich, aber selten praktikabel ist. Am einfachsten sind Systeme wie z.B. der Li-Ionen-Akkumulator, dessen Ladezustand sich mit Hilfe der Ruhe- oder der Zellspannung relativ einfach bestimmen lässt. Besonders schwierig erweist sich die Ladebestimmung von Systemen wie der Zn/Luft-Zelle, deren Entlade-Spannungsprofil flach verläuft bzw. deren Ruhespannung über die gesamte Entladung einigermaßen konstant bleibt. Für dieses System kann die Impedanzspektroskopie herangezogen werden. Diese Methode wird generell zur Bestimmung frequenzabhängiger Widerstände (Impedanz), wie z.B. der Doppelschichtkapazität, oder auch zur Beschreibung elektrochemischer Prozesse, wie Ladungsdurchtritt- und Adsorptionsvorgänge an Elektroden, herangezogen. Bei der Entladung einer Zn/Luft-Zelle wird das Zink-Material zu ZnO umgewandelt, was zu einer Änderung des Innenwiderstands der Zelle führt und das Impedanzprofil zu beeinflussen vermag.



**Abbildung 109:** Versuchsvorrichtung für die Vermessung von kommerziellen Zn/Luft-Knopfzellen.

Bei diesem Experiment wurde aus Reproduzierbarkeitsgründen zwei kommerziellen Zellen der Fa. Varta Microbattery alle 10%DOD einer Impedanzmessung unterzogen (siehe Messaufbau Abbildung 109). Die entsprechenden Bode-Plots sind in Abbildung 110 zu sehen.

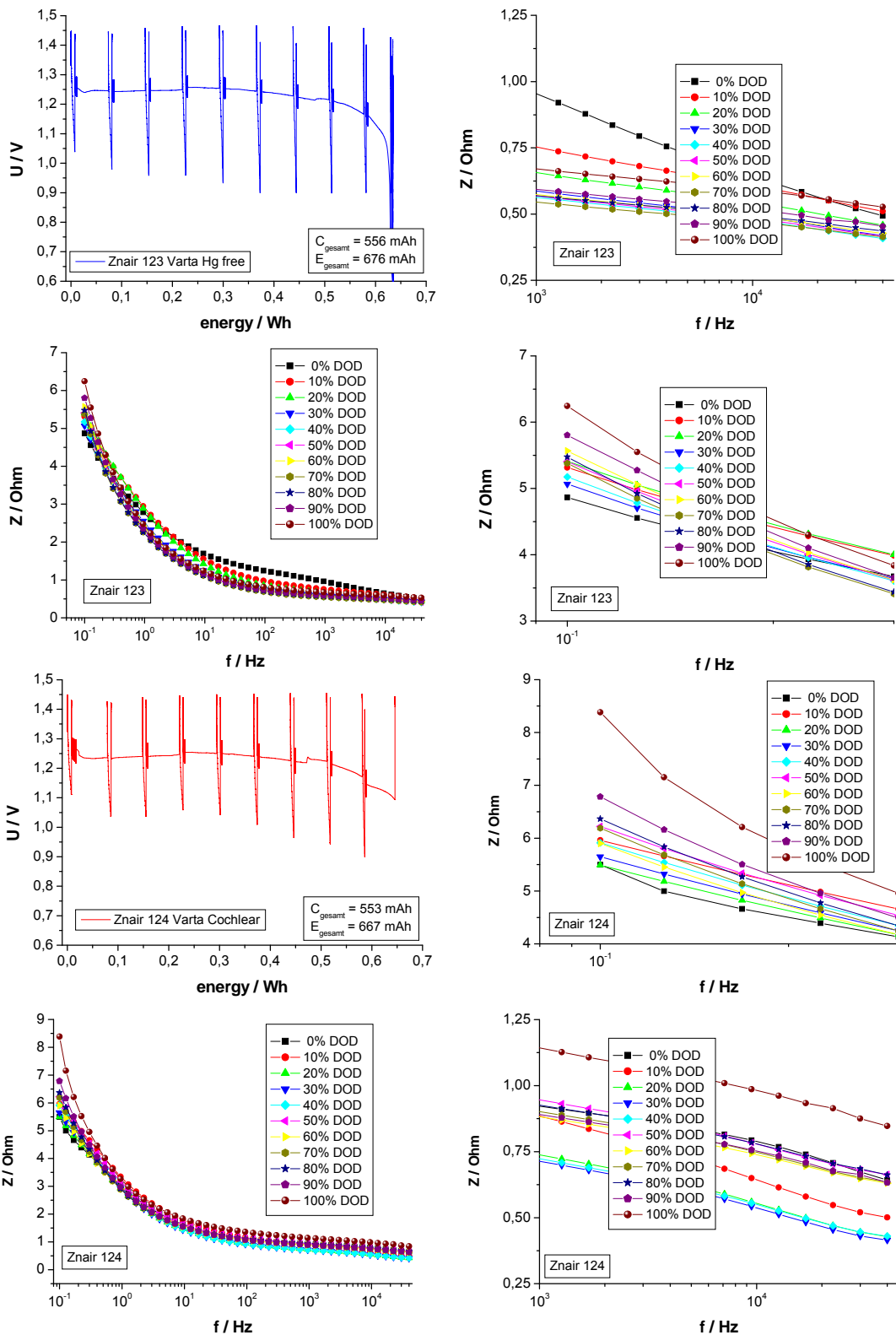


Abbildung 110: Bode-Plots an zwei kommerziellen Zn/Luft-Zellen bei unterschiedlichen(0-100%) DOD zur Ladebestimmung.

Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Hoch- und Tieffrequenz-Bereiche vergrößert und separat dargestellt. Bei hohen Frequenzen (40 kHz) ist die Streuung der Impedanzwerte so hoch, dass keine Korrelation zwischen zunehmendem Impedanzwert und abnehmendem Ladezustand identifizierbar ist. Bei tiefen Frequenzen (100 mHz) dagegen ist eine günstigere Ausgangssituation zu erkennen. In Anbetracht der ziemlich großen Impedanzspanne zwischen 0 & 100% DOD (1,5 bis 2  $\Omega$ ) erscheint eine präzise Bestimmung des Ladezustands durchaus möglich.

## 6 Zusammenfassung

Das KWI und das IEV waren in diesem Vorhaben an der Entwicklung der Anode, der Kathode, des Polymerelektrolyts und der Zn/Luft-Zelle sowie des Demonstrators beteiligt. Die jeweiligen Aktivitäten sowie die wichtigsten Ergebnisse zu den jeweiligen Systemen sind im Folgenden zusammengefasst.

### 6.1 Zink-Anode

#### 6.1.1 Zink-Schaum

In diesem Projekt wurden Zn-Schäume der Uni Bremen auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin in der Halb-Zelle, Laborzelle und im Demonstrator untersucht. Bei der Herstellung dieser Zn-Schäume wurde der Dekan-Gehalt (35-55 Vol%), die Verfestigungsmethode (Raumtemperatur und freeze drying) und die Zink-Mischung variiert. Im Vergleich zu den Proben, die mit einem Zink-Staub der Fa. Brüggemann hergestellt wurden, zeichneten sich die Schäume aus einem Zinkpulver der Fa. Grillo durch eine hohe Sprödigkeit und geringe Stabilität in 6 M KOH aus. Beide Systeme unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Partikelgröße - ca. 60-200  $\mu\text{m}$  für das Grillo2-Pulver und 15  $\mu\text{m}$  für den Brüggemann-Staub. Die geringere Stabilität des Grillo-Schaums lässt sich durch eine unzureichende Kontaktfläche der Einzelpartikel erklären. Im Laufe der Voltammetrie-Untersuchungen sank die aktive Zink-Oberfläche kontinuierlich, und die Struktur des Schaums zerfiel nach 200 Zyklen vollkommen. Auch nach einer 30-minütigen Lagerung der Schäume in 6 M KOH wurde ein Zerfall der Schaumstruktur beobachtet. Die mechanische Stabilität der Proben wurde für eine langzeitige Anwendung in einer wiederaufladbaren Zelle als unzureichend eingestuft. Zur Konsolidierung der Zink-Schäume wurden auch Mischungen aus vier unterschiedlichen Zn-Pulvern der Fa. Grillo untersucht. In dieser Versuchsreihe ging es in erster Linie darum, die KOH-Beständigkeit der Zn-Schäume unter Einwirkung des Potentials zu ermitteln. Hierbei wurden große Unterschiede im Verhalten beobachtet. Diese hängen offensichtlich mit der Natur des Zinkpulvers und der Dicke seiner Oxidschicht zusammen. Die reaktivsten Systeme waren aus G3- und G5-Zink und bestehen vorwiegend aus runden Partikeln. Bei den G2- und G4-Pulver-Typen überwiegen eher Partikel mit einer länglichen Form. Von allen Systemen, die im Jahr 2010 untersucht wurden, erschien eine Mischung aus G2 und G5 die stabilste zu sein. Das Pulver G3 bietet dennoch einen guten Kompromiss zwischen Reaktionsfreundlichkeit und Beständigkeit.

#### 6.1.2 Zink-Paste

In der ersten Projektphase wurden die Zink-Pasten bei der Fa. Brüggemann hergestellt, hinsichtlich Stabilität dort optimiert und anschließend im KWI auf elektrochemische Aktivität getestet. Durch Dotierung mit Bismuth und Indium konnte eine deutlich Steigerung der chemischen Stabilität der Pasten erzielt und dadurch die Wasserstoffentwicklung unterdrückt werden. Die Pasten-Zusammensetzung war: 70 g Zn-Pulver + 1 g CMC10000 + 29 g KOH-Spezial (40 Gew-% KOH + 3% ZnO). Bei der Herstellung mancher Pasten wurden Zn-Pulver der Firmen Grillo und Umicore vermischt, was zu einer deutlichen Erhöhung der chemischen Stabilität der Paste beitrug. In der zweiten Projektphase wurden anhand der gewonnenen Kenntnisse die Zn-Pasten für die wiederaufladbare Variante am KWI weiter



optimiert. Hierzu wurde bis zu jeweils 4 Gew.% Graphit (KS75), 6Gew.% Carboxymethylcellulose (CMC) und 35Gew.% KOH verwendet.

## 6.2 Luft-Kathode

Für die Gasdiffusionsschicht wurden bis zum 30.09.2010 zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Der erste basierte auf einer selbsttragenden SiOC-Keramikstruktur mit einstellbarer Porosität und wurde an der Universität Bremen entwickelt. Hierbei stand die Stapelung der Zink/Luft-Zellen im Vordergrund, bei der die Luftzufuhr seitlich mit Hilfe von eingebauten Mikrokanälen in der Gasdiffusionsschicht erfolgen sollte. Polysiloxane (SiOC) besitzen, wie die meisten Keramikmaterialien, eine niedrige elektrische Leitfähigkeit und werden deshalb mit Kohlenstofffasern oder Ruß-Pulver vermischt. Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, dass das SiOC nicht laugenbeständig war. In der zweiten Projektphase wurden GDE auf der Basis von SiC hergestellt bzw. auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin bei der Fa. OrgaLab untersucht. Es zeigte sich, dass die SiC-Proben zwar laugenbeständiger waren, aber dennoch eine unzureichende mechanische Stabilität für den Test in der Halbzelle bzw. im Demonstrator besaß. Der zweite Ansatz wurde von der DECHEMA verfolgt und setzte auf ein herkömmliches, kommerzielles Kohlenstoffpapier, das häufig bei der Niedertemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt wird.

Als aktives Material für die Sauerstoffreduktion in der nicht wiederaufladbaren Kathode wurde  $\text{MnO}_2$  aus  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  auf Vulcan abgeschieden. Zum Vergleich wurden vier kommerzielle  $\text{MnO}_2$ -Pulver von den Chemikalienlieferanten Sigmar-Aldrich, Riedel de Haen, Merck und Tronox weiter getestet, wobei das Tronox-Material elektrochemisch hergestellt wurde. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität für die Sauerstoffreduktion wurden in der Halb-Zelle mit dem Sigma-Aldrich-Material erhalten. Trotz Einbaus einer Sperrschicht aus Vulcan/PTFE konnte ein Austritt der Lauge auf der Luftseite der GDL nicht vollständig unterbunden werden. Bei der wiederaufladbaren Variante wird die GDE hohen Spannungen ausgesetzt, die zur Korrosion des Papiers führt. Aus diesem Grund kam dieses System für die wiederaufladbare Zelle nicht in Frage. Der dritte Ansatz greift auf das Elektrodendesign herkömmlicher kommerzieller Zellen zurück, das mehr oder minder ohne Kohlenstoff-Gasdiffusionsschicht auskommt. Stattdessen werden eine oder zwei dünne PTFE-Membrane auf die Reaktionsschicht gepresst, welche einen sehr selektiven Lufteintritt ermöglichen und gleichzeitig als effektive Barriere gegen Laugenaustritt fungieren. Der Katalysator der nicht wiederaufladbaren Zelle bestand aus selbsthergestellten oder kommerziellen Mangandioxid-Materialien.

Für die wiederaufladbare Variante wurde ein Perowskit vom Typ  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$  in kleiner Menge am KWI hergestellt. Für die GDE-Herstellung bei Varta wurde eine relativ große Katalysatormenge gebraucht, die deshalb bei der Fa. Becon GmbH bestellt wurde. Die wiederaufladbaren Standard-GDE wurden mit Hilfe eines Kalanders bei der Fa. Varta hergestellt. Hierbei wurde die Katalysator-Paste auf ein Nickel-Netz aufgebracht und mit PTFE-Membranen sowie Separator-Folien versehen.

### 6.3 Polymerelektrolyt

Das Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEV) in der Fakultät Verfahrens- und Chemietechnik der Hochschule Mannheim bearbeitete im Rahmen des „ZiLuZell“-Projektes die Arbeitspakete zur Herstellung und Charakterisierung eines innovativen Elektrolytsystems für die Zink/Luft-Zelle. Die Arbeiten werden wie folgt zusammengefasst: In der ersten Projektphase wurde zunächst Vliesstoffe als Separator bzw. Träger für die konzentrierte wässrige Kaliumhydroxid-Lösung in einer Zink/Luft-Zelle untersucht. Eine reproduzierbare Imprägnierung von kommerziell erhältlichen Vliesstoffen konnte nicht erzielt werden. Die beobachteten Leitfähigkeiten lagen unter denen eines Polymerelektrolyten auf Basis von Polyvinylalkohol. Vliesstoffe als Separatoren werden bereits in der Batterietechnik für alkalische Zellen eingeführt. Auf diesem Gebiet wurden keine Innovationen erwartet und deshalb wurden diese Materialien für die Zink/Luft-Mikrobrennstoffzelle im weiteren Projektverlauf nicht mehr berücksichtigt. In der ersten Projektphase wurde ebenfalls ein Copolymer aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure (PVA/PAA) untersucht. Nach der Synthese mit Triallylamin als Vernetzer musste dieses Polymer in einem nachfolgenden Schritt mit 30 %iger Kaliumhydroxid-Lösung imprägniert werden. Die hergestellten Membranen wiesen Schichtdicken im Bereich zwischen 50-250  $\mu\text{m}$  und ionische Leitfähigkeiten zwischen 0,01-0,1  $\text{S cm}^{-1}$  auf. Dies stellte jedoch keine signifikante Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit gegenüber einer PVA/KOH-Membran dar. Aufgrund der nicht vorhandenen Verbesserung der physikalisch-chemischen Eigenschaften bei gleichzeitig aufwändigerem Syntheseweg wurden die Arbeiten zu PVA/PAA-Membranen nicht weitergeführt.

Alkalische Polymerelektrolytmembranen auf Basis von Polyvinylalkohol erwiesen sich als sehr gute Elektrolytmembranen in Zink/Luft-Zellen. Die Membranen wurden über die „Solution Casting - Methode“ mit schichtdicken zwischen 30 und 500  $\mu\text{m}$  hergestellt. Es zeigte sich, dass die ermittelte spezifische ionische Leitfähigkeit stark von den Trocknungsbedingungen und damit vom Wassergehalt abhängig sind. Sie erhöhte sich erwartungsgemäß mit steigendem Wassergehalt. Eine große Menge Wasser in der Polymerelektrolytmembran führt jedoch auf der anderen Seite zu einer verminderten mechanischen Stabilität der Membran. Mit einer Zusammensetzung der Polymerelektrolytmembran bei Synthese von PVA:KOH:H<sub>2</sub>O = 3:4:30 (Gewichtsanteile) wurde die höchste spezifische ionische Leitfähigkeit ermittelt. Gleichzeitig waren die Membranen chemisch und mechanisch sehr stabil. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass der Hydrolysegrad von PVA einen signifikanten Einfluss auf die spezifische ionische Leitfähigkeit hat. Die Leitfähigkeit verringert sich bei Abnahme des Hydrolysegrades bzw. der Verseifungszahl.

Die Ergebnisse mit dem Additiv TiO<sub>2</sub> zeigen eine signifikante Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit und der mechanischen Festigkeit gegenüber einer nicht modifizierten PVA/KOH-Membran. Der Wassergehalt konnte bis zu ca. 70% erhöht werden. Die modifizierten Membranen zeigten eine vergleichbare Verarbeitbarkeit und durchgängig höhere spezifische Leitfähigkeiten als unmodifizierte Membranen. Die Aktivierungsenergien lagen alle im gleichen Bereich. Dies deutet darauf hin, dass der Leitfähigkeitsmechanismus in TiO<sub>2</sub>-haltigen PVA-Membranen vergleichbar ist wie in konventionellen, unmodifizierten PVA/KOH-Membranen.

Während der gesamten Projektlaufzeit wurden die Synthese, die Trocknung und die Lagerung der alkalischen PVA-Membranen ständig verbessert. In regelmäßigen Abständen wurden in der zweiten

Projekthälfte Membranen an die DECHEMA für den Bau von Laborzellen sowie an andere Projektpartner zum Bau des Demonstrators geliefert.

#### 6.4 Zink/Luft-Laborbrennstoffzelle

Im Laufe des Vorhabens wurden insgesamt drei Typen von Laborzellen entwickelt. Die beiden ersten waren Eigenkonstruktionen aus Plexiglas. Um sich an realen Bedingungen zu nähern, wurde die zweite Plexiglas-Laborzelle mit einem relativ einfachen Design ohne Elektrolytnachfüllmöglichkeit gefertigt. Somit konnten gleichzeitig acht Zellen entladen und dabei die Messkapazität des Lade/Entladegeräts der Fa. BasyTec erschöpft werden. Es wurde vorwiegend Zink-Schaum-Elektroden (Uni Bremen) bzw. Zink-Pasten-Elektrode (Brüggemann), PVA-Membranen (HS Mannheim) und  $\text{MnO}_2$ -Gasdiffusionselektroden (DECHEMA) getestet. Bei den Zink-Pasten Anoden wurden unterschiedliche Zn-Pulver-Materialien von Typ Grillo2, Grillo1 und Umicore mit einem prozentualen Grillo:Umicore Massenverhältnis von 90:10 verwendet. Bei den Zn-Schäumen (Brüggemann dann Grillo) wurden Proben mit unterschiedlichen Zink-Materialien und Dekan-Konzentrationen von 35 bis zu 55 Vol% untersucht. Es sollte dabei geprüft werden, ob die durch den Dekan-Anteil eingestellte Porosität einen Einfluss auf die Zelleistung bzw. -Kapazität mit sich bringt. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Zn-Schaum (Grillo2) erhalten, der mit 55 Vol% Dekan hergestellt, bei Raumtemperatur konsolidiert und  $650^\circ\text{C}$  gesintert wurde. Bei einem Entladestrom von 5 mA wurde dabei eine spezifische Kapazität von ca. 400 mAh ermittelt. Die Zellspannung betrug dabei ca. 1,25 V. Mit Zn-Pasten wurden ähnliche Kapazitätswerte ermittelt, wobei die Zellspannung um etwa 50 mV niedriger war. Aufgrund von Undichtigkeiten und Problemen bei der Bestückung der Plexiglaszelle wurde eine neue Laborzelle entwickelt.

Das letzte Zellkonzept beruht auf einem Becher aus E-Kupfer für die Zink-Anode (10 mm im Durchmesser) und einem Stift aus Edelstahl mit eingebauter Luftkammer für die Kontaktierung der Luft-Kathode (14 mm im Durchmesser). Ein Innenrohr aus PEEK dient sowohl als Zink-Paste/Schaum-Reservoir, als auch als Unterlage für die Luft-Kathode. Zur Abdichtung der verschiedenen Bereiche wurden ähnlich zu den vorherigen Zellen O-Ringe verwendet. Diese Zelle sollte vor allem den Einsatz von GDE mit PTFE-Folien und den Test von Zellen über mehrere Wochen ermöglichen. Die elektrische Kontaktierung der Kathode erfolgt durch einen Schneidring, der der Anode über den Cu-Becher. Die elektrochemische Charakterisierung wurde standardmäßig anhand von Strom-Spannungskurven im vollgeladenen Zustand (0% Depth of Discharge DOD) und Entladekurven bei 5 oder 10 mA bis zu einer Endladeschlussspannung von 0,9 bzw. 0,7 V durchgeführt. Um die Funktionsfähigkeit der Zelle zu überprüfen, wurden unterschiedliche Pastenzusammensetzungen untersucht. Aufgrund von Undichtigkeiten musste das Zelldesign auch hier ständig weiterentwickelt werden. Festgehalten werden kann, dass die letzte Zelloptimierung die Kathodenkontaktierung betraf und die besten Ergebnisse mit einer Paste mit 60 Gew.% Zn Grillo2, 4% CMC und 36% 6 M KOH (davon 3% ZnO) erzielt wurden. Immerhin konnte mit der neuen Zelle und einer kommerziellen GDE der Fa. Varta nahezu  $700 \text{ mAh/g}_{\text{Zink}}$  ermittelt werden.

## 6.5 ZiLuZell-Demonstrator

Das Konzept für den nicht wiederaufladbaren ZiLuZell-Demonstrator wurde von der Fa. Würth in Zusammenarbeit mit der Fa. Siegert entworfen und basiert auf einem Leiterplatten-Material als Gehäuse mit einer Gold-Innenbeschichtung. Einige Demonstratoren wurden bereits in der letzten Projektphase entladen. Hierfür wurden abwechselnd Zink-Schäume oder Zn-Pasten eingesetzt. Alle Versuche wurden mit einem Celgard3401-Separator und einer PVA-Membran durchgeführt. An der Kathode wurden entweder eine Beladung von 5 oder 10 mg cm<sup>-2</sup> MnO<sub>2</sub>(Sigma-Aldrich) verwendet, wobei das zweite System mit einer Sperrschicht versehen wurde. Die besten Ergebnisse wurden mit den Zn-Pasten erhalten. Die Benetzung der Zink-Schäume mit dem Elektrolyten hat sich als problematisch erwiesen und muss noch optimiert werden. Der Einbau einer Sperrschicht in der Kathode trug zur besseren Dichtigkeit der Zink/Luft-Zelle bei.

## 6.6 Zink/Luft-Knopfzellen

In der zweiten Projektphase (01.10.2010-30.06.2011) wurden primäre, aber vorwiegend sekundäre Knopfzellen bei Varta hergestellt. Bei den primären Zellen wurde der Einfluss einer PVA/TiO<sub>2</sub>-Membran auf die Energie- bzw. Leistungsdichte der Zn/Luft-Zelle untersucht. Hierbei zeichneten sich vor allem die Zellen mit einer dünnen Polymermembran durch 4 bis zu 8% höhere Kapazitäts- und Energie-Werte im Vergleich zu den kommerziellen Zellen aus. Auch die Zellspannung lag bei einem 20 mA-Entladestrom ca. 20-25 mV oberhalb dessen an der Cochlear-Zelle gemessen wurde. Mit Hilfe eines bifunktionellen Katalysators konnte die Zelle bis zu 7 Mal bei 5 mA-Lade/Entladestrom zyklisiert werden. Die Lebensdauer der wiederaufladbaren Zn/Luft-Zelle wurde offensichtlich durch die Korrosionsanfälligkeit des Kohlenstoffmaterials beschränkt.

## 7 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des ZiLuZell-Projekts wurden zahlreiche Erkenntnisse für die Entwicklung eines Zink/Luft-Systems bei der DECHEMA gewonnen. Diese tragen erheblich zur Erweiterung der vorhandenen Expertise im Bereich Energiespeicher bei und sorgen dafür, dass das KWI als Partner für weitere Projekte attraktiv ist. Im Rahmen einer BMBF/BMU/BMWi-Ausschreibung wurde bereits ein Antrag zur Entwicklung einer Zink-Flow/Luft-Batterie für stationäre Anwendungen eingereicht. Desweiteren befindet sich zurzeit ein weiteres Konzept zur Optimierung des Elektrolyt-Managements in Vorbereitung. Die in diesem Vorhaben erworbene Erfahrung, insbesondere in Umgang mit der Entwicklung und Charakterisierung von Metall-Pasten und Gasdiffusionselektroden, ist ebenso von großer Bedeutung für die Entwicklung anderer Metall/Luft-Systeme wie z.B. Li/Luft. Auch hier sind neue Projekte geplant. Als wirtschaftlich nutzbares Ergebnis ist das gemeinsam mit der HS Mannheim angemeldete Patent „Verfahren zur Herstellung einer Verbundstruktur mit einem alkalischen polymergebundenen Elektrolyten für Metall/Luft-Zellen“ (DE102011106036.0) zu nennen. Es wurde außerdem zwei Artikeln in internationalen Zeitschriften publiziert (siehe folgender Abschnitt).

Das Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik ist nach Ende des Projekts in der Lage reproduzierbar alkalische Membranen auf Basis von Polyvinylalkohol herzustellen. Die Synthese erfolgt zurzeit noch im Labormaßstab. In nachfolgenden Projekten könnte durch geeignete Verfahren eine Hochskalierung der Membranfläche in den Technikumsmaßstab erfolgen.

## 8 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

### Erfolgte Veröffentlichungen:

- /a/ J.-F. Drillet, M. Adam, S. Barg, A. Herter, D. Koch, V. M. Schmidt, M. Wilhelm  
Development of a Novel Zinc/Air Fuel Cell with a Zn Foam Anode, a PVA/KOH-Membrane  
and a MnO<sub>2</sub>/SiOC-based Air Cathode  
ECS Transactions, **28** (32) 13-24 (2010)
- /b/ G. Gyenge, J.-F. Drillet  
The electrochemical behaviour and catalytic activity toward oxygen reduction of MnO<sub>2</sub>/C – To-  
ray<sup>®</sup> carbon paper gas diffusion electrodes for alkaline batteries and fuel cells: New reaction  
mechanism insights as a function of MnO<sub>2</sub> source and porous electrode wetting.  
J. Electrochem. Soc., accepted

### Geplante Veröffentlichung:

- /c/ J.-F. Drillet A. Herter, V.M. Schmidt  
Performance of a Zinc/Air Fuel Cell with an Alkaline Polymer Electrolyte Based on Polyvinylal-  
cohol modified with TiO<sub>2</sub> in J. Power Sources or J. Electrochem. Soc.

### Angemeldete Erfindung:

- /d/ A. Herter, V.M. Schmidt, J.-F. Drillet  
Verfahren zur Herstellung eines alkalischen polymergebundenen Elektrolyten und Herstellung  
einer Elektrode/Elektrolyt-Verbundstruktur für alkalische Zellen.  
Anmeldedatum: 30.06.2011; DE 10 2011 106036.0

### Konferenzbeiträge

- /e/ A. Brinkmann, V.M. Schmidt, E. Sperling:  
„Alkaline Polymer Electrolytes for Micro Fuel Cells  
GdCH-Fachgruppentagung Angewandte Elektrochemie  
Electrochemistry: Crossing Boundaries“, Gießen, 06.-08.10.2008.
- /f/ J.-F. Drillet, R. Dittmeyer, S. Barg, D. Koch, A. Herter, V.M. Schmidt:  
Development of a rechargeable zinc/air fuel cell with a zinc foam anode and a polymer mem-  
brane electrolyte  
60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Beijing, China, 16.-  
21.08.2009.
- /g/ M. Adam, S. Barg, R. Dittmeyer, J.-F. Drillet, A. Herter, D. Koch, V.M. Schmidt, M. Wilhelm:  
Entwicklung einer Zink/Luft-Zelle für die Mikrosystemtechnik  
GdCH-Wissenschaftsforum 2009, Frankfurt/M., 30.08.-02.09.2009.
- /h/ J.-F. Drillet, M. Adam, S. Barg, A. Herter, D. Koch, V.M. Schmidt, M. Wilhelm:  
Development of a rechargeable zinc/air fuel cell with a zinc foam anode and a polymer mem-  
brane electrolyte  
217<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Vancouver, Canada, 25.-30.04.2010.
- /i/ E.L. Gyenge, J.-F. Drillet (V)  
Evaluation of the activity of different MnO<sub>2</sub> for oxygen reduction in alkaline media  
217<sup>th</sup> ECS meeting in Vancouver, 25-30.04. 2010
- /j/ A. Herter, V.M. Schmidt:  
Alkaline Polymer Electrolytes for Batteries and Fuel Cells based on Polyvinylalcohol modified  
with TiO<sub>2</sub>  
61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
Nizza/Frankreich, 26.09.-.10.2010.

Studentische Arbeiten an der HS Mannheim

*Diplomarbeit:*

/k/ Andreas Brinkmann

Elektrolyte auf Basis von Polyvinylalkohol für alkalische Zink/Luft-Zellen, HS Mannheim, 2008.

*Bachelorarbeit:*

// Patrick Illert

Physikalisch-chemische Charakterisierung von modifizierten Polyvinylalkohol-Membranen für die Zink/Luft-Zelle, HS Mannheim, 2010.

*Master-Projektarbeiten:*

/m/ Senol Camur, Anna Stoyanova

Herstellung und Charakterisierung von Elektrolytsystemen für die Zink/Luft-Zelle  
HS Mannheim, 2008.

/n/ Olga Tolstova

Bestimmung der Überführungszahlen in Ionenaustauschermembranen, HS Mannheim, 2011.

*Studienarbeiten:*

/o/ Alexander Pömmel, Daniel Stern

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten auf Basis von Polyvinylalkohol, HS Mannheim, 2008.

/p/ Eduard Sperling

Bestimmung der Überführungszahlen und Charakterisierung von Polyvinylalkohol für Elektrolytanwendungen in alkalischen Zink/Luft-Zellen, HS Mannheim, 2009.

/q/ Julia Ludwig

Bestimmung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von PVA/KOH-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur und KOH-Gehalt, HS Mannheim 2009.

/r/ Martial Vantieghem

Herstellung und Charakterisierung eines Copolymeren aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure für die Anwendung als alkalische Elektrolytmembran, HS Mannheim, 2009.

/s/ Meike Lexis, Monika Hofmann

Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von mit Siliziumdioxid modifizierte alkalische Polyvinylalkoholmembranen, HS Mannheim, 2010.

/t/ Michael Hihn, Thomas Roth

Auswirkung der Zugabe von Zirkondioxid auf die ionische Leitfähigkeit und das Impedanzspektrum auf Polyvinylalkohol basierten Polymermembranen, HS Mannheim, 2011.

/u/ Terence Meeners

Physikalisch-chemische Charakterisierung von alkalischen Polyvinylalkohol-Membranen, HS Mannheim, 2011.

...

## **9 Bekannte Fortschritte auf dem Gebiet**

Die Anzahl der aus der Fachliteratur bekannten Forschungsergebnisse anderer Forschungsstellen ist weltweit sehr gering. Die einzigen nennenswerten Fortschritte über eine direkt elektrisch wiederaufladbare Zink/Luft-Batterie wurden beim französischen Energiekonzern EDF erzielt. Mit Hilfe einer zweiten Sauerstoffelektrode aus Edelstahl für den Ladevorgang konnten die Zelle ca. 200 Zyklen bzw. 5000 h betrieben werden /29/. Bei diesem Zelldesign ist allerdings eine aktive Umschaltung der jeweiligen Luft-Elektroden erforderlich. Dieses Konzept wurde in der ersten Linie für größere Zellen entwickelt.



## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer kommerziellen Zn/Luft-Knopfzelle.....	9
Abbildung 2: Messvorrichtung zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes .....	13
Abbildung 3: Funktionsprinzip der „capillary flow porometry“.....	15
Abbildung 4: (links) Durchfluss in Abhängigkeit des Druckabfalls mit (rot) Trocken-Kurve, (blau) Naß-Kurve, (grün) $\frac{1}{2}$ Trocken-Kurve und (rechts) Porengrößenverteilung für ZiLu87, 93 & 94. ....	16
Abbildung 5: (Links) Durchfluss in Abhängigkeit des Druckabfalls und (rechts) Porengrößenverteilung für ZiLu94, 97 & 98 .....	17
Abbildung 6: Bruchkante einer SiOC-Gasdiffusionselektrode (ZiLu94) (REM-Aufnahmen Uni Bremen) .....	18
Abbildung 7: REM-Aufnahme von $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ $\text{MnO}_2$ auf TGP-H-60.....	18
Abbildung 8: Aufnahmen von GDE mit drei unterschiedlichen SiOC-Materialien und einem Toray carbon paper als Gasdiffusionsschicht nach a) 2 Stunden, b) 4 Tagen c) 1 Monat Lagerung in 6 M KOH. ....	19
Abbildung 9: REM-Bild und EDX-Analyse eines selbsthergestellten $\text{MnO}_2$ +Vulcan Pulvergemisches mit 20 Gew.% PTFE auf TGP-H-60. ....	20
Abbildung 10: REM-Aufnahmen von kommerziellen $\text{MnO}_2$ -Partikeln nach 2h in der Kugelmühle. ....	20
Abbildung 11: XRD-Spektren von in der Kugelmühle zermahlenden $\text{MnO}_2$ -Pulvern.....	21
Abbildung 12: Perowskit (links) vor und (rechts) nach der Kalzinierung. ....	21
Abbildung 13: REM-Aufnahmen von a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ der Fa. Becon und b) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ + Vulcan (50:50) nach 2 Stunden in der Kugelmühle.....	22
Abbildung 14: XRD-Spektrum von (a) selbst hergestelltem und (b) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ der Fa. Becon GmbH.....	22
Abbildung 15: Syntheseweg zur Herstellung einer PVA/KOH – Membran. ....	25
Abbildung 16: PVA/KOH-Membran in Petrischale; PVA/KOH Verhältnis 3:4; Wassergehalt 60-65%.....	26
Abbildung 17: Syntheseweg für eine mit Additiven modifizierte PVA/KOH – Membran .....	26
Abbildung 18: (Links): In einer Petrischale ausgegossene mit $\text{TiO}_2$ modifizierte PVA/KOH/ $\text{H}_2\text{O}$ – Membran mit PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ = 3 : 4 : 0.5, Wassergehalt ca.70%, PVA 145000 (Merck) (rechts): ausgetrocknete PVA/KOH Membran mit 1 g $\text{TiO}_2$ (2,9 Gew. %); PVA/KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 Gew. %.....	27
Abbildung 19: (Links) Feste PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ -Masse während des Ausgiessens, Herstelltemperatur 110 °C. (Rechts) Dehnverhalten nach dem Ausgießen einer PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ ; Membran mit 1,5 g $\text{TiO}_2$ (4,2 Gew. %); Herstelltemperatur 110 °C.....	28

Abbildung 20: Leicht geschrumpfte PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> Membran (links) und stark geschrumpfte PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> Membran (rechts); TiO <sub>2</sub> -Gehalt: 1 g (2,9 Gew. %); PVA/KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 %.....	28
Abbildung 21: Syntheseweg für ein Copolymer aus Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylsäure (PAA).....	31
Abbildung 22: Ausgegossene PAA/PVA - Membran nach Aktivierung mit 6 molarer KOH. ....	31
Abbildung 23: Eine für den Transport in PE-Folie eingeschweißte PVA/KOH – Elektrolytmembran .....	32
Abbildung 24: Test-Zelle mit blockierenden Goldelektroden für die Impedanzmessungen zur Ermittlung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von Elektrolytmembranen; links: geöffnete Zelle mit den beiden Goldelektroden; rechts: geschlossene Zelle mit den elektrischen Anschlüssen. ....	33
Abbildung 25: Messzelle und Vergleichszelle im Ofen (links) und Apparatur für die Ermittlung der Leitfähigkeit mit Hilfe der EIS (rechts). ....	33
Abbildung 26: Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums (Bode-Plot) zur Berechnung der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von PVA/KOH – Elektrolytmembranen; Ausgewertet wird der Hochfrequenz-Teil des Spektrums zur Berechnungen des Elektrolytwiderstandes R <sub>El</sub> . ....	34
Abbildung 27: Digitales Dickenmessgerät zur Bestimmung der Dicke der Membranen. ....	34
Abbildung 28: Spezifische ionische Leitfähigkeit einer PVA/KOH/H <sub>2</sub> O – Membran (PVA mit M = 72000 g mol <sup>-1</sup> ; Roth) in Abhängigkeit vom PVA zu KOH – Verhältnis und dem Wassergehalt. ....	35
Abbildung 29: Spezifische ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der KOH Menge in der Membran; Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (1 g KOH, 2 g KOH, 3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60 – 65 %; Dicke: 500 µm ± 50 µm. ....	36
Abbildung 30: Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmembranen hergestellt mit unterschiedlichen Lieferformen und Herstellern von Polyvinylalkohol (PVA/KOH = 3 : 4, Wassergehalt ca. 60%, Schichtdicke ca. 500µm, 25°C). ....	36
Abbildung 31: Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit ohne Additiv gegenüber mit Additiven modifizierten Elektrolytmembranen (PVA/KOH = 3 : 4, Schichtdicke ca. 500 µm, Wassergehalt ca. 60%, mit TiO <sub>2</sub> modifizierte Membranen ca. 70% Wassergehalt, 25°C, NaAc = Natriumacetat). ....	37
Abbildung 32: Arrhenius-Plots mit PVA/KOH Membranen unterschiedlicher KOH-Gehalte (1 g KOH, 2 g KOH, 3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60 -65%; Dicke: 500 µm ± 50 µm. ....	38
Abbildung 33: Vergleich der spezifischen ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von Membranen mit unterschiedlichem TiO <sub>2</sub> -Gehalt; Membranen: PVA/KOH,	

PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (3 g PVA); PVA:KOH = 3:4; Wassergehalt: 60 – 65 % (ohne TiO <sub>2</sub> ), 70 – 72 % (mit TiO <sub>2</sub> ); Dicke: 500 µm ± 50 µm.....	40
Abbildung 34: Arrhenius-Plots mit PVA/KOH Membranen unterschiedlicher TiO <sub>2</sub> -Gehalte; Membranen: PVA/KOH, PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (3 g PVA); PVA/KOH Verhältnis 3 : 4; Wassergehalt: 60 – 65 % (ohne TiO <sub>2</sub> ), 70 – 72 % (mit TiO <sub>2</sub> ); Dicke: 500 µm ± 50 µm.....	40
Abbildung 35: Arrhenius-Plots mit Membranen unterschiedlicher KOH-Gehalte (3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH/TiO <sub>2</sub> (3 g PVA) mit 1,5 g TiO <sub>2</sub> ; Wassergehalt: 70 – 72 %; Dicke: 500 µm ± 50 µm. ....	41
Abbildung 37: Glaszelle zur Messung der Hittdorfschen Überführungszahl von PVA/KOH- Polymermembranen. ....	43
Abbildung 38: Vergleich der Überführungszahl $t^+$ in 0,01 M KOH und 0,1 M KOH bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Membrandicke; Membran: PVA/KOH; PVA:KOH Verhältnis: 3:4; Wassergehalt: 60-65%. ....	45
Abbildung 39: Überführungszahl $t^-$ von PVA/KOH, PVA/NaOH und PVA/LiOH Membranen mit unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen im Kathoden- und Anodenraum /26/.....	46
Abbildung 40: Thermogravimetrie mit Mettler/Toledo TGA/SDTA851 <sup>e</sup> . ....	47
Abbildung 41: TGA-Messungen mit Membranen (3 g PVA) mit unterschiedlichen TiO <sub>2</sub> -Gehalten. ....	47
Abbildung 42: Apparatur zur Imprägnierung von porösen Zink – Anoden mit PVA - Lösung niederer Viskosität ( PVA 30000 [Merck]). ....	48
Abbildung 43: Bilder der Qualitativen Analyse der Orga Lab GmbH a) XRD (X-Ray Diffraction) die CK = Kohlenstoff-Linie zeigt die gesamte Durchdringung der porösen Zinkanode mit PVA-Lösung b) REM – Aufnahme der porösen Zink-Anode. ....	49
Abbildung 44: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Firmen Aldrich, Roth und Brüggemann. ....	50
Abbildung 45: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Firmen Aldrich, Roth und Brüggemann nach dem Pressen. ....	50
Abbildung 46: REM-Aufnahmen (OrgaLab) unterschiedlicher Zn-Pulver-Materialien der Fa. Grillo. ...	51
Abbildung 47: Zink-Schaum (Aufnahmen: Uni Bremen Ceramics). ....	52
Abbildung 48: Links: Zink-Schäum von Dez. 2008 vor und nach Lagerung in 6 M KOH. ....	53
Abbildung 49: Zn-Schäume (links) vom Typ 8 (Juni-Aug. 2010) und (rechts) von Typ 9 (Nov. 2010). ....	54
Abbildung 50: Charakterisierung unterschiedlicher Zn-Schäume vom Typ 5 mittels Hg- Porosimetrie.....	57
Abbildung 51: Charakterisierung unterschiedlicher Zn-Schäume vom Typ 5 mit Licht-Mikroskop.....	58
Abbildung 52: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Zn-Schäumen (Typ 6). ....	58
Abbildung 53: Zn-Pasten-Elektroden (Bilder: Fa. Brüggemann). ....	59

Abbildung 54: DSC-Profil einer Zn-Paste (Angaben Fa. Brüggemann). .....	59
Abbildung 55: Pressvorrichtung für Zink-Pastenelektroden (im roten Kreis).....	60
Abbildung 56: Testzelle für Gasdiffusionselektroden.....	61
Abbildung 57 a) CVs von unterschiedlichen MnO <sub>2</sub> -Beladungen in 6 M KOH bei 40 mVs <sup>-1</sup> und Raumtemperatur. b) Linear Sweep Voltammogrammen (LSVs) von denselben Systemen in O <sub>2</sub> -Atmosphär bei 5 mV s <sup>-1</sup> und Raumtemperatur. Die Massenverhältnisse MnO <sub>2</sub> :Vulcan bzw. MnO <sub>2</sub> +Vulcan:PTFE betragen dabei 100:50 bzw. 100:20.....	62
Abbildung 58: CVs von unterschiedlichen 0,5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> -Vulcan/TCP in 6 M KOH bei 40 mV s <sup>-1</sup> und Raumtemperatur.....	62
Abbildung 59: ORR an unterschiedlichen MnO <sub>2</sub> -Vulcan-Gemischen.....	63
Abbildung 60: Graphische Ermittlung der Tafel-Steigung für die ORR an den kommerziellen MnO <sub>2</sub> -Systemen.....	64
Abbildung 61: Einfluss der MnO <sub>2</sub> -Beladung und der Vulcan/PTFE-Sperrschicht auf das CV in 6 M KOH (links) und auf die ORR (rechts) in 6 M KOH bei (links) 40 mV/s .....	64
Abbildung 62: (links) CV von 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich (MnO <sub>2</sub> :Vulcan 1:1) + 0,5 mg cm <sup>-2</sup> Vulcan (60 Gew.% PTFE) in reinem 6 M KOH bei dE/dt = 40 mV/s. (Rechts) Polarisationskurven unterschiedlicher GDE in Luft. ....	65
Abbildung 63: Zyklische Voltammogramme von 0,5 mg cm <sup>-2</sup> La <sub>0,6</sub> Ca <sub>0,4</sub> CoO <sub>3</sub> /Vulcan (1:1)/TGP-H-60 (links) in 6 M KOH bei dE/dt = 40 mV s <sup>-1</sup> und (rechts) in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei dE/dt = 5 mV s <sup>-1</sup> .....	65
Abbildung 64: GDE mit (links) Separator und (rechts) PTFE-Folie der Fa. Varta. (Mitte) Ausgestanzte Elektroden.....	66
Abbildung 65: ORR-Vergleich an unterschiedlichen Systemen. ....	66
Abbildung 66: Halbzelle mit einer verpressten Zink-Elektrode als Arbeitselektrode. ....	67
Abbildung 67: CVs von zwei unterschiedlichen verpressten Zn-Anoden in 6 M KOH bei 40 mV/s und Raumtemperatur. ....	68
Abbildung 68: U-I Kurven einer verpressten Zn-Anode der Fa. Brüggemann in 6 M KOH.....	68
Abbildung 69: Versuchsanordnung mit der Zink-Arbeitselektrode, dem Luggingkappillar und C-Papier als Gegenelektrode am (links) Versuchsbeginn und (rechts) Versuchsende.....	69
Abbildung 70: Ermittlung des Ladungsaustauschs während einem Zyklus bei dE/dt = 40mV/s. ....	70
Abbildung 71: 200 zyklische Voltammogramme von unterschiedlichen Zn-Schäumen in 6 M KOH bei 40 mV s <sup>-1</sup> (siehe Tabelle 16 und Abbildung 49 für Herstellerdaten und Bilder).....	71
Abbildung 72: CV-Vergleich (jeweils 200 Zyklen) von drei unterschiedlichen Zink-Schäumen (oben: Grillo; unten links Brüggemann; unten rechts Grillo) bei 40 mV s <sup>-1</sup> in 6 M KOH. ....	72

Abbildung 73: Links: Zink/Luft-Laborzelle. Rechts: verpresste Zink-Anode, Celgard3401-Separator und Pt-Luft-Kathode.....	73
Abbildung 74: Links) Entlade- und (rechts) Entlade- und Ladekurven einer verpressten Zink-Anode (Fa. Brüggemann) einem Separator und einer Pt-Luft-Kathode in der Zink/Luft-Laborzelle. ....	74
Abbildung 75: Zink/Luft-Laborzelle (Anode 13mm : Kathode 27mm) mit Komponenten nach dem Entladevorgang.....	74
Abbildung 76: U-I & 5 mA-Entladekurven von drei verschiedenen Zn-Pasten (links) bzw. Zn-Schäumen (rechts) aus dem Juni09-Batch .....	75
Abbildung 77: Mikroskop-Aufnahmen einer frühzeitig passivierten Zn-Schaum-Anode .....	76
Abbildung 78: Zn/Luft-Laborzellen (Anode 10 mm im Durchmesser, Kathode 12 mm im Durchmesser). ....	77
Abbildung 79: Entladekurven in der 10mm/12mm Plexiglas-Laborzelle. ....	77
Abbildung 80: Fumatec Polymermembranen FumaAB und FumaAP. Die in KOH behandelten Proben sind in ihrer Petri-Schale fotografiert worden.....	78
Abbildung 81: Entladeexperimente mit Fumapem-Membranen, Zn-Paste und MnO <sub>2</sub> -GDE. ....	79
Abbildung 82: Unterschiedliche PVA- Membranen: (links): PVA:KOH:-----:H <sub>2</sub> O: 8,1:10,8:----:81,1 Gew.% (mitte): PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O: 7,8:10,4:3,9:77,9 Gew.% (rechts): PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O: 8,0:10,7:1,3:80,0 Gew.% .....	80
Abbildung 83: Entladekurven von unterschiedlichen Systemen: Zincair 112 & 113: Zn-Paste G2 // PVA: KOH:H <sub>2</sub> O, 8:11:81 wt% // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 0,5 mg cm <sup>-2</sup> Vulcan. Zincair 114: Zn-Paste G2 // PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O, 8:10:4:78 wt% // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 0,5 mg cm <sup>-2</sup> Vulcan. ....	81
Abbildung 84: Entladekurven von unterschiedlichen Systemen: Zincair 118: Zn-Paste G2 // PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O, 8:11:1:80wt% // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 0,5 mg cm <sup>-2</sup> Vulcan + 60 % PTFE. Zincair 119: Zn-Paste G2 // PVA:KOH:H <sub>2</sub> O, 8:11:81 wt% // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich + 0,5 mg cm <sup>-2</sup> Vulcan + 60 % PTFE.....	81
Abbildung 85: Entladeverhalten von Zink/Luft-Laborzellen mit unterschiedlichen PVA-infiltrierten Zn-Schaum-Anoden, einer PVA-1%TiO <sub>2</sub> (27.08.10)-Membran und einer 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich-Luft-Kathode. ....	83
Abbildung 86: Bode-Plots von unterschiedlichen Zink/Luft-Laborzellen mit entweder G2-Zn-Pasten (114, 118 & 119) oder Zn-Schäumen (133, 134 & 135) als Anodenmaterial, PVA oder TiO <sub>2</sub> -modifizierten Membranen und MnO <sub>2</sub> als Luft-Kathodenkatalysator (siehe Tabelle 24). Zum Vergleich sind Messungen an einer kommerziellen Zelle (Znair121) eingefügt. ....	85
Abbildung 87: Entladeverhalten unterschiedlicher MnO <sub>2</sub> -Luft-Elektroden (V5, V11 & V17) der Fa. Varta mit einer Zink-Paste (75% G2-Zink + 1% CMC + 24% 6 M KOH (3%ZnO)). .....	87
Abbildung 88: Kupfer-Laborzelle mit Luftversorgungsrohren.....	88

Abbildung 89: Entladekurven von Zellen mit Zn-Pasten in der neuen 10/14mm-Laborzelle.....	89
Abbildung 90: Entladekurven mit unterschiedlichen Zn-Schäumen als Anodenmaterial und einer GDE der Fa. Varta (V17) als Luftkathode bei Raumtemperatur.....	90
Abbildung 91: Erste Ladeversuche in der Kupfer-Laborzelle mit: Links: G2_B <sub>1000</sub> (50:50) Zn-Paste // Separator // 4,4 mg cm <sup>-2</sup> LaCaCoO <sub>3</sub> // 2PTFE; Rechts: wie Znair 174 mit 2% Graphit (KS75) in der Zink-Paste. ....	91
Abbildung 92: Entlade/Ladezyklen in der Zink/Luft-Laborzelle mit einer G3-Zink-Paste .....	92
Abbildung 93: Skizze sowie Komponenten des ZiLuZell-Demonstrators von unten nach oben: Gehäuse, Zn-Schaum/Paste, Celgard-Separator, PVA-Membran, GDE und Endplatte. ....	93
Abbildung 94: Spannvorrichtung mit Zn/Luft-Zelle.....	93
Abbildung 95: Links: Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an einem ZiLuZell-Demonstrator bestückt mit 450 mg Zn-Paste(90G2_10U) (69% Zink) // Celgard3401 // PVA // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich. Rechts: Stromspannungskurve am Messungsanfang (0% DOD). ....	94
Abbildung 96: Bilder von vier ZiLuZell-Demonstratoren nach dem Entladevorgang.....	95
Abbildung 97: ZiLuZell-Demonstrator mit KOH-Sperrschicht nach dem Entladevorgang.....	95
Abbildung 98: Links: Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an einem ZiLuZell-Demonstrator bestückt mit 430 mg Zn-Paste (90G2_10U) // Celgard3401 // PVA (März 2010) // 10 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> + (1:1) Vulcan + 20% PTFE + Sperrschicht aus 1mg cm <sup>-2</sup> Vulcan + 60% PTFE auf TGP-H-60 + 30% PTFE. Rechts: Stromspannungskurve am Messungsanfang. ....	96
Abbildung 99: Entladevorgang bei unterschiedlichen Stromstärken an zwei ZiLuZell-Demonstratoren bestückt mit 310 mg Zn-Schaum (Znair 71/FD 45D; FD 55D / Znair 72) // Celgard3401 // PVA (März 2010) // 10 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> + (1:1) Vulcan + 20% PTFE + Sperrschicht aus 1 mg°cm <sup>-2</sup> Vulcan + 60% PTFE auf TGP-H-60 + 30% PTFE.....	96
Abbildung 100: Vergleich von drei unterschiedlichen Entladevorgängen an zwei ZiLuZell-Demonstratoren und an einer kommerziellen Zelle.....	97
Abbildung 101: von links nach rechts: Zellbecher mit Zn-Anode und Abdichtungsring, Zelldeckel mit Luft-Kathode und PVA-Membran, fertige Zn/Luft-Zelle. ....	98
Abbildung 102: Links: Feb. 2011-Probe: PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (8,0:10,7:0,7:80,6 Gew.%) Mitte: April. 2011-Probe: PVA:KOH:TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O (4,2:11,2:0,7:83,9 Gew.%) Rechts: mit PVA imprägnierte Zn-Schäume .....	98
Abbildung 103: Zn/Luft-Zellen die (links) in Feb. und (rechts) in April bei der DECHEMA getestet wurden; Die richtige Reihenfolge der April-Probe lautet von oben links: H, I, J, K, L, M, D, E, F, G.....	100
Abbildung 104: Zellen mit (links) H <sub>2</sub> -Blasen und (rechts) einer Kaliumkarbonat-Schicht .....	100

---

Abbildung 105: Links: Zusammenfassung der Entladekurven von Zellen mit zwei unterschiedlichen PVA-Membranen bei 10 mA-Entladestrom. Als Vergleich dient die Entladung von zwei kommerziellen Zn/Luft-Zellen der Fa. Varta. Rechts: U-I-Kurven bei 0% DOD. ....	101
Abbildung 106: Entlade- bzw. Ladekurven (links) einer Zelle mit einem Zink-Schaum und einer GDE mit Separator und (rechts) einer Zelle mit einer Zink-Paste und einer GDE mit einer PVA/TiO <sub>2</sub> -Membran bei 5 mA Lade- bzw. Entladestrom.....	102
Abbildung 107: Entlade- bzw. Ladekurven (links) einer Zelle mit einer Varta-Zink-Paste und einer GDE mit Separator und (rechts ) einer Zelle mit einer DEHEMA-Zink-Paste und einer GDE mit Separator bei 5 mA Lade- bzw. Entladestrom.....	103
Abbildung 108:..Einige Zn/Luft-Zellen von Feb. 2011 nach dem Lade-/Entladetest. ....	103
Abbildung 109: XRD-Spektren von (links) Timcal KS75 und (rechts) der Ablagerung auf der Zn/Luft-Zelle nach Versuchsende.....	104
Abbildung 110: Versuchsvorrichtung für die Vermessung von kommerziellen Zn/Luft-Knopfzellen. ....	105
Abbildung 111: Bode-Plots an zwei kommerziellen Zn/Luft-Zellen bei unterschiedlichen(0-100%) DOD zur Ladebestimmung. ....	106

## 11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Durchgangswiderstand von SiOC-Proben der Uni Bremen (24.03.2009)	13
Tabelle 2:	Durchgangswiderstand von SiOC-Proben (30.09.09); 27 mm in Durchmesser	14
Tabelle 3:	Verwendete Chemikalien, Lieferanten und Reinheiten zur Herstellung von PVA/KOH-Elektrolytmembranen sowie von mit Titandioxid modifizierten Membranen	24
Tabelle 4:	Massenanteile in Gew. % von $\text{TiO}_2$ in einer PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ Membranen vor- und nach der Trocknung; PVA/KOH = 3:4; Wassergehalt 70 – 72 % (Gew. %).	27
Tabelle 5:	Wassergehalte der zu untersuchenden Membranen nach der Herstellung	29
Tabelle 6:	Aktivierungsenergien von PVA/KOH-Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (1 g KOH, 2 g KOH, 3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH (3 g PVA); Wassergehalt: 60 – 65 %; Dicke: 500 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .	39
Tabelle 7:	Aktivierungsenergien von PVA/KOH Membranen mit unterschiedlichen $\text{TiO}_2$ -Gehalten; Membranen: PVA/KOH, PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ (3 g PVA); PVA/KOH = 3 : 4; Wassergehalt: 60 - 65% (ohne $\text{TiO}_2$ ), 70 - 72% (mit $\text{TiO}_2$ ); Dicke: 500 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .	41
Tabelle 8:	Aktivierungsenergien von Membranen mit unterschiedlichen KOH-Gehalten (3 g KOH, 4 g KOH); Membran: PVA/KOH/ $\text{TiO}_2$ (3 g PVA) mit 1,5 g $\text{TiO}_2$ ; Wassergehalt: 70-72%; Dicke: 500 $\mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ .	42
Tabelle 9:	Werte für die mit der Glaszelle ermittelten Überföhrungszahlen für $\text{OH}^-$ -Ionen ( $t^*$ ).	44
Tabelle 10:	Vergleich der Überföhrungszahlen von PVA/KOH Membranen unterschiedlicher Dicke in 0,01 M KOH und 0,1 M KOH.	45
Tabelle 11:	Zusammensetzung unterschiedlicher Zn-Pulver (Angaben: Fa. Brüggemann).	51
Tabelle 12:	Eigenschaften der von der Fa. Grillo zur Verfügung gestellten Pulvermaterialien (Angaben: Fa. OrgaLab).	52
Tabelle 13:	Rechts: Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ3 (Feb. 2009).	53
Tabelle 14:	Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 5 (Juni 2009).	53
Tabelle 15:	Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 6 (Juli 2009).	54
Tabelle 16:	Herstellerdaten der Zn-Schäume vom Typ 7 (Feb. 2010)	55
Tabelle 17:	Zn-Schäume von Juni bis August 2010 (Typ 8) (Angaben: Uni Bremen).	55
Tabelle 18:	Zink-Schäume vom November 2010 (hergestellt im Aug 2010); D45: Dekan 45 Vol%, FD: freeze drying, 550: Sintertemperatur 550°C (Angaben Uni Bremen Ceramics). Leitfähigkeitsangaben von Uni Bremen/Varta.	56
Tabelle 19:	Bestimmung der Zink- bzw. ZnO-Anteils mit der Fe-Titrationsmethode von unterschiedlichen Zn-Schäumen (Mai-Nov.2010). Bei den Mai-Proben handelt sich um G5- und nicht um G4-Proben. Die Mai-Proben wurden bei 625°C gesintert. Das Zink von Varta stammt von Umicore. (Angaben: Fa. OrgaLab).	56



Tabelle 20:	Zink-Restgehalt in Abhängigkeit der Standzeit in Wochen.	60
Tabelle 21:	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchungen von Zinkpulvern (Angaben: Fa. Brüggemann).	69
Tabelle 22:	Zusammensetzung und Herstellungsparameter von Zn 5, 11 & 13.	72
Tabelle 23:	Liste der Entladeexperimente mit Fumapem-Membranen, Zn-Paste und MnO <sub>2</sub> -GDE.	79
Tabelle 24:	Ergebnisse der Messungen in Abbildung 85 mit PVA-infiltrierter Zn-Schaum // PVA-1%TiO <sub>2</sub> (27.08.10) // 5 mg cm <sup>-2</sup> MnO <sub>2</sub> Aldrich. Alle Proben bis auf die Nr. 7 wurden bei 625°C gesintert.	84
Tabelle 25:	Zusammenstellung der Zellen.	84
Tabelle 26:	Zusammenfassung der ersten Entladeversuche in der neuen 10/14mm-Laborzelle mit einer Zn-Paste G2 und kommerziellen GDE der Fa. Varta.	89
Tabelle 27:	Zusammenfassung der Versuche mit Zn-Schäumen und kommerziellen GDE der Fa. Varta in der neuen 10/14mm-Laborzelle.	90
Tabelle 28:	Zusammensetzung der Zn/Luft-Zellen (oben) von 09 Feb. und (unten) von 29. April 2011.	99
Tabelle 29:	Erzielte Kapazitäts- und Energieerträge der primären Zink/Luft-Zellen. Es wurde bei allen Versuchen ca. 845 mg Zink verwendet.	101

## 12 Literaturverzeichnis

- /1/ W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Eds.);  
Handbook of Fuel Cells, Vols. 1-4, Weinheim, 2005
- /2/ V.M.Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik, Weinheim, 2003.
- /3/ Y. F. Yao, N. Gupta, H.S. Wroblowa  
*J. Electroanal. Chem.* **223** (1987) 107-117
- /4/ M. A. Dzieciuch, N. Gupta, H. S. Wroblowa  
*J. Electrochem. Soc.* **35** (10) (1988) 2415-2418
- /5/ V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu  
*J. Pow. Sources* **195** (2010) 1271-1291
- /6/ J.-F. Drillet, V. M. Schmidt  
K. Völker-Stiftungsprojekt, FHTG Mannheim, 2002.
- /7/ S. Müller, F. Holzer, O. Haas  
*J. Applied Electrochem.* **28** (1998) 895-898.
- /8/ S. Müller, F. Holzer, O. Haas  
*Electrochem. Soc. Proceed.* **97-18** (1997) 859-863
- /9/ S. Müller, K. Striebel und O. Haas  
*Electrochim. Acta* **39**, (11-12) (1994) 1661-1668
- /10/ N.-L. Wu, W.-R.Liu, S.-J.Su  
*Electrochim. Acta* **48** (2003) 1567-1571
- /11/ X. Wang, P.J. Sebastian, M.A. Smit, H. Yang, S.A. Gamboa  
*J. Power Sources* **124** (2003) 278-284
- /12/ EFRB-Berichte, online-Bestellung an der Uni-Bibliothek Hannover (TIBORDER)  
<http://tws.gbv.de>
- /13/ J.-F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V. M. Schmidt  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 368-371
- /14/ Z. Wei, W. Huang, S. Zhang, J. Tan  
*J. Power Sources* **91** (2000) 83-85
- /15/ D.B. Zhou, H.V. Poorten  
*Electrochim. Acta* **40** (12) (1995) 1819-1826
- /16/ J. Lammminen, J. Kivisaari, M.J. Lampinen, M. Viitanen, J. Vuorisalo  
*J. Electrochem. Soc.* **138** (4) (1991) 905-908
- /17/ N. Vassal, E. Salmon, J.-F. Fauvarque  
*Electrochim. Acta* **45** (2000) 1527-1532
- /18/ C.-C. Yang, S.-J. Lin  
*J. Power Sources* **112** (2002) 497-503.
- /19/ V. Hermann et al.  
*Electrochim. Acta.* **46** (2000) 365-372.
- /20/ C.-C. Yang, S.-J. Lin,  
*J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 777.
- /21/ G.M. Wu, S.J. Lin, C.C. Yang  
*J. Membr. Sci.* **275** (2006) 127.

- /22/ A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska  
*Solid State Ionics* **133** (2000) 265
- /23/ V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik-Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, Weinheim: Wiley-VCH (2003)
- /24/ C.-C. Yang  
*Materials Letters*, 58 (2003) 33
- /25/ C. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Aufl.,  
Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- /26/ C.-C. Yang, S.-J. Lin, and G.-M. Wu.  
*Materials Chemistry and Physics* **92** (2005) 251
- /27/ C.-C. Yang, S.J, Lin,  
*J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 777
- /28/ Y. Chabre, J. Pannetier  
*Prog. Solid St. Chem.* **23** (1995) 1-130
- /29/ Development of a rechargeable zinc-air battery  
G. Toussaint, P. Stevens, L. Akroura, R. Rouget and F. Fourgeot  
*ECS Transactions* **28** (32) (2010) 25-34