

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

**„Entwicklung einer wässrigen Kathodenrezeptur für die Herstellung von
mechanisch und elektrochemisch stabilen MnO₂-Elektroden für die
Zink-Ionen-Batterie“**

Bachelorarbeit

Im Studiengang Verfahrenstechnik

Vorgelegt von

Marianne Kronsbein

Frankfurt am Main

am 28. August 2020

Gutachter: Prof. Dr. Marc Hölling (HAW Hamburg)
Gutachter: Dr. Jean-Francois Drillet (Dechema Forschungsinstitut)

Die Abschlussarbeit wurde in den Laboren und in Zusammenarbeit mit dem Dechema
Forschungsinstitut erstellt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ort, Datum, Unterschrift

Zusammenfassung

Der steigende Anteil saisonaler Energiequellen am deutschen Energiemix erfordert Alternativen zu den vorhandenen Speichermethoden, da z.B. Pumpspeicherkraftwerke ihre Kapazitätsgrenze erreicht haben. Für eine kurze bis mittlere Speicherdauer (von Sekunden bis zu einigen Stunden) sind die wiederaufladbaren elektrochemischen Speicher in den letzten Jahre in den Fokus des öffentlichen Interesses gerückt. Die etablierte Lithium-Ionen-Batterie wird aufgrund der begrenzten Ressourcen den Bedarf allein nicht decken können. Da dieses System zudem Sicherheitsrisiken aufweist, wird auf Hochtouren an alternativen Materialien geforscht.

Die Zink-Ionen-Batterie ist dabei ein vielversprechender Kandidat insbesondere für stationäre Anwendungen. Mit der Verwendung von Zink und Mangandioxid als Aktivmaterialien ist der Aufbau einer Batterie möglich, die ausschließlich aus sicheren, ungiftigen und umweltverträglichen Materialien besteht. Entsprechend kann auch in der Herstellung auf potenziell gefährliche Substanzen verzichtet werden.

In dieser Arbeit wurde eine wässrige Kathodentinte unter der Verwendung des Binders Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt und der Einfluss der Kathodenrezeptur sowie des Herstellungsprozesses auf die mechanische und elektrochemische Stabilität untersucht. Unter Verwendung von Edelstahl-Stromableitern wurde mit eine Tinte aus 70 wt% δ -MnO₂, 10 wt% Ruß, 10 wt% Graphit und 10 wt% PTFE eine mechanisch stabile Kathode geschaffen, die beim Laden und Entladen mit einer Stromdichte von 60 mA/g eine Kapazität von 184 mAh/g erreichte. Der Zusatz von 1 wt% Carboxymethylcellulose (CMC) und die Reduktion des PTFE-Anteils auf 9 wt% führte zu einer brüchigeren und schlechter haftenden Beschichtung, die bei 60 mA/g eine Kapazität von 113 mAh/g erzielte. Der Einsatz von 20 wt% Ruß anstelle von Ruß und Graphit brachte eine höhere Kapazität von 154 mAh/g, konnte die mechanische Stabilität aber nicht verbessern. Mit der zuletzt genannten Tintenzusammensetzung wurde die angestrebte spezifische Kapazität von 300 mAh/g gemessen, jedoch nur auf einem Stromableiter aus Kohlenstoffpapier.

In REM-Untersuchungen wurde gezeigt, dass der Anteil an Leitadditiven (Ruß, Graphit) und Bindern (PTFE, CMC) in den Kathoden mit 20 bzw. 10% zu hoch gewählt wurde. Eine vollständige Homogenisierung durch Mahlen in der Kugelmühle konnte daher nicht erreicht werden. Zudem wurde der Einsatz eines Dispergierers und der Zusatz eines Lösemittels mit unpolarem Anteil auf den hydrophoben Binder PTFE untersucht. Es wird vermutet, dass PTFE durch die Ausbildung von Fäden auf Molekül- oder Partikelebene „aktiviert“ wird und erst dann seine volle Binderwirkung entfaltet.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, mechanisch stabile Kathoden über ein wässriges Herstellungsverfahren zu fertigen. Für eine bessere Durchmischung der Komponenten sollte das Verhältnis von Aktivmaterial zu Additiven dennoch optimiert und die Homogenisierung darauf abgestimmt werden, sodass die Additive ihre bindende oder leitende Aufgabe optimal erfüllen können. Für eine langfristige elektrochemische Stabilität ist es nötig, die Zellchemie der Zink-Ionen-Batterie genauer zu untersuchen, damit z.B. das Ladeverfahren sowie die Elektrolytzusammensetzung auf die Reaktionsprozesse angepasst werden können. Des Weiteren sollte mit einer Vorbeschichtung bzw. Vorbehandlung des Edelstahls die Haftfähigkeit der aktiven Schicht auf dem Stromableiter gesteigert werden. An einer Beschichtung auf Kohlenstoffpapier wurde dennoch demonstriert, dass bereits mit den hier hergestellten Kathoden die angestrebte Kapazität von 300 mAh/g erreichbar ist.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Symbolverzeichnis.....	XII
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Zink-Ionen-Batterie.....	5
2.2 Elektrochemische Untersuchungen.....	10
2.2.1 Elektrochemische Potentiale.....	10
2.2.2 Cyclovoltammetrie.....	11
2.2.3 Laden und Entladen.....	12
2.3 Kathodenherstellung: Stand der Technik.....	14
2.4 Physikochemische Untersuchungen.....	16
3 Experimenteller Teil.....	19
3.1 Kathodenfertigung.....	19
3.1.1 Standardverfahren.....	19
3.1.2 Variationen der Kathodenfertigung.....	21
3.2 Elektrochemische Experimente.....	22
3.3 Physikochemische Experimente.....	24
4 Ergebnisse und Diskussion.....	25
4.1 Charakterisierung des MnO ₂ -Pulvers.....	25
4.2 Optische und physikochemische Beurteilung der Kathoden.....	25
4.2.1 Kathodenherstellung.....	25
4.2.2 REM-Untersuchungen.....	33
4.2.3 Benetzbarkeit.....	41
4.3 Elektrochemische Untersuchungen.....	43
4.3.1 Cyclovoltammetrie.....	43
4.3.2 Laden und Entladen der ZIB-Zellen.....	47
5 Fazit und Ausblick.....	59
Literaturverzeichnis.....	61
Anhang.....	67

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der spez. Energie und Energiedichte unterschiedlicher kommerzieller Batterien [5]	1
Abbildung 2: schematischer Aufbau einer galvanischen Zelle (mit Verbraucher)	5
Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm für a) 1 mol/kg Zn b) 0,001 mol/kg Mn [19]	7
Abbildung 4: Struktur von a) α -MnO ₂ b) γ -MnO ₂ und c) δ -MnO ₂ [27, p. 10] [9, p. 2].....	8
Abbildung 5: Cyclovoltogramm der Zinkanode und α -MnO ₂ -Kathode in 0,1 M Zn(NO ₃) ₂ bei 2 mV/s [17, p. 934].....	12
Abbildung 6: Lade- und Entladekurven zweier ZIB mit unterschiedlich synthetisierten δ -MnO ₂ (C ohne und O _d mit Sauerstoff-Fehlstellen) als Kathodenmaterial in 1 M ZnSO ₄ mit 0,2 M MnSO ₄ bei 0,2 A/g [39, p. 6]	14
Abbildung 7: schematische Zusammensetzung einer Elektrode nach [45, p. 9]	15
Abbildung 8: Funktionsprinzip von REM und EDX [52]	17
Abbildung 9: Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit [54] (links) und Reflexion an der Gitterebene [50, p. 112] (rechts).....	18
Abbildung 10: a) Planetenkugelmühle [47], b) Achsialrührer [57].....	19
Abbildung 11: Aufbau des Long Tape Casting Coaters MSK-AFA-L800-BH	20
Abbildung 12: Aufbau, Bestandteile und Anschlüsse der EL-Cell ECC-Air [58, p. 11 f.]	22
Abbildung 13: Röntgendiffraktogramm des MnO ₂ im Vergleich zu K _{0,5} Mn ₂ O ₄	25
Abbildung 14: Beschichtung mit Spalthöhe 500 μ m von a) A-1d, b) B-1d und c) C-1d.....	28
Abbildung 15: Beschichtung von A-12d bei einer Spalthöhe von a) 500 μ m, b) 750 μ m und c) 1000 μ m	28
Abbildung 16: Edelstahlkathoden (\varnothing 18 mm) aus der Beschichtung mit 500 μ m-Spalt der Tinten A, B und C: unterschiedlich große Abplatzungen bei A-1d und vollständig beschichtete Kathoden der Variationen von A, B und C.....	30
Abbildung 17: PTFE kugelförmig mit Benetzungsmittel (grün) vor und in Form von Fäden nach der „Aktivierung“	33
Abbildung 18: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht auf Edelstahlfolie bei 100-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC.....	34
Abbildung 19: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 1000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC	34
Abbildung 20: SE-Aufnahme (oben) mit Beschriftung der Komponenten, BSE-Aufnahme (unten links) mit Ausschnitt der EDX-Messung (unten rechts) der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 5000-facher Vergrößerung - gelb: C, blau: O, grün: F, pink: K, orange: Mn; Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC	35
Abbildung 21: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 10000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC	36
Abbildung 22: SE-Aufnahmen der B-1d/Schicht, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit und PTFE (links) und der C-1d-Schicht/Edelstahl, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, PTFE und CMC (rechts) bei 100-facher Vergrößerung.....	36
Abbildung 23: BSE-Aufnahmen der A-1d-Schicht/Edelstahl (links) und A-12d-Schicht/Edelstahl (rechts) bei 5000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC.....	37
Abbildung 24: SE-Aufnahme der A-1d-Schicht/Edelstahl bei 5000-facher Vergrößerung mit PTFE-Ansammlungen (links), BSE-Bild der A-1d-T120-Schicht/Edelstahl bei 100-facher Vergrößerung mit einem dunkleren Bereich oben rechts (rechts), Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC	38

Abbildung 25: SE-Bild bei 1000-facher Vergrößerung der B-1d-Schicht/Edelstahl mit relativ glatten MnO ₂ -Bereichen und rauen Mischbereichen (links), BSE-Ausschnitt bei 5000-facher Vergrößerung (rechts), Zusammensetzung: MnO ₂ , Ruß, Graphit und PTFE	38
Abbildung 26: BSE-Aufnahmen der Beschichtungen C-1d bei 1000- (links) und C-12d bei 5000-facher Vergrößerung (rechts): Ruß (dunkel) mit PTFE-Ansammlungen (grau) zwischen MnO ₂ (hell)	39
Abbildung 27: Kristalle auf der B-12d-Schicht/Edelstahl, SE-Bild (links) mit Ausschnitt der EDX-Messung (rechts) - gelb: C, blau: O, grün: F, pink: K, orange: Mn.....	39
Abbildung 28: 1000-fache Vergrößerung der Oberfläche von A-1d-K2 mit hauptsächlich MnO ₂ und kleineren Kohlenstoffbereichen (links), die Oberfläche eines Klumpens von B-1d-IP20_I bei 100-facher Vergrößerung zeigt ausschließlich MnO ₂ (rechts).....	40
Abbildung 29: gut durchmischter Bereich von A-1d-D zu erkennen im BSE-Bild bei 5000-facher Vergrößerung (links), Fäden an der Oberfläche von A-1d-D bei 10000-facher Vergrößerung (rechts)	40
Abbildung 30: 7,2 µl Elektrolyttropfen auf Schichten von A-1d, B-1d bzw. C-1d auf einem Edelstahlstromableiter nach 1 s und 1 min, bei B-1d sind Luftblasen im Tropfen zu erkennen	42
Abbildung 31: 7,2 µl Elektrolyttropfen auf Schichten von A-1d, A-1d-T100, A-1d-T120, A-1d-K2, B-1d-IP1_PTFE und B-1d-IP1_IP auf einem Edelstahlstromableiter nach etwa 1 s	42
Abbildung 32: Cyclovoltogramm einer ZIB-Zelle mit A-1d-T120-Kathode/Edelstahl bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1, 0,8 und erneut 1 mV/s (oben) und 0,6, 0,4 und 0,1 mV/s (unten).....	44
Abbildung 33: CV bei einer Scanrate von 0,1 mV/s je einer ZIB-Zelle mit einer Kathode aus A-1d-T120, B-1d und C-1d mit Edelstahlstromableiter.....	45
Abbildung 34: Cyclovoltogramme einer ZIB-Zelle mit C-12d/H14-Kathode bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1, 0,8 und erneut 1 mV/s (oben) und 0,6, 0,4 und 0,1 mV/s (unten).....	46
Abbildung 35: spez. Kapazität und Coulombsche Effizienz der Stromdichteveriation der ZIB mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl.....	48
Abbildung 36: Lade- und Entladekurven der Stromdichteveriation einer ZIB-Zelle mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl	49
Abbildung 37: durchschnittliche spez. Kapazität und CE der Zyklisierung der ZIB mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl.....	50
Abbildung 38: durchschnittlicher spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung der ZIB mit ein Kathoden aus den Tinten A-1d-T120, B-1d und C-1d/Edelstahl.....	51
Abbildung 39: durchschnittlicher spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung von Zellen mit Elektroden aus A-1d-T120 und A-12d (oben) , B-1d und B-12d (Mitte) und C-1d und C-12d (unten) auf Edelstahlstromableitern.....	52
Abbildung 40: (durchschnittlicher) spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung von A-12d (oben) bzw. C-12d (unten) mit Edelstahl-Stromableiter und A-12d bzw. C-12d mit Kohlenstoffpapier (H14) als Stromableiter	54
Abbildung 41: Lade- und Entladekurven je einer ZIB-Zelle mit A-12d auf Edelstahl und A-12d und C-12d auf Kohlenstoffpapier H14 bei 30 mA/g	55
Abbildung 42: Kapazitätsverlauf über die Zyklen zweier Zellen mit der Kathodenzusammensetzung C mit H14-Stromableiter; die Zyklisierung erfolgt direkt im Anschluss an die Stromdichteveriation mit denselben Parametern wie oben beschrieben, eine Zelle wurde jedoch mit, eine ohne die Pausen, in denen die OCV gemessen wird, gemessen	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe	10
Tabelle 2: Varianten der Tintenzusammensetzung in wt%, Abweichungen zu Tinte A sind blau hervorgehoben	20
Tabelle 3: Tintenvariationen mit IP-Anteil im Lösemittel	21
Tabelle 4: Stromdichten in mA/g der Stromdichteveriation	24
Tabelle 5: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung und Homogenisieren auf die Tintenherstellung	27
Tabelle 6: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Beschichtungsdicke, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die Beschichtung	29
Tabelle 7: durchschnittliche Beladung in mg/cm ² und Anzahl der gestanzten Kathoden, in Klammern: Beladung und Anzahl unbeschädigter Kathoden (die Tinten bestehen aus MnO ₂ , Ruß, Graphit, PTFE und CMC mit den Zusammensetzungen in %: A: 70-10-10-9-1, B: 70-10-10-10-0 und C: 70-20-0-9-1)	31
Tabelle 8: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Beschichtungsdicke, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die mechanische Stabilität der Beschichtung beim Stanzen	32
Tabelle 9: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die Komponentenverteilung an der Oberfläche	41
Tabelle 10: Standardabweichung in mAh/g von der durchschnittlichen Kapazität der 3 Zellen jeder Tinte (in der Stromdichteveriation Angabe des Bereichs, für die Zyklisierung der durchschnittliche Wert)	53

Abkürzungsverzeichnis

CE	Coulombsche Effizienz
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Cyclovoltammetrie
EDX	energie-disperse Röntgenspektroskopie
IP	Isopropanol
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LFP	Lithiumeisenphosphat
Li-NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid(-Batterie)
Ni-Cd	Nickel-Cadmium(-Batterie)
Ni-MH	Nickel-Metallhydrid(-Batterie)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Open-Circuit-Voltage/Leerlaufspannung
PbAc	Blei-Säure(-Batterie)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RAM	Rechargeable Alkaline Manganese Batterie
RE/BSE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SE	Sekundärelektronen
SHE	Standardwasserstoffelektrode
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktion
ZIB	Zink-Ionen-Batterie
ZHS	Zinkhydroxidsulfat

Symbolverzeichnis

<i>Symbol</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Einheit</i>
a	Aktivität	
d	Durchmesser	cm
D	Gitterabstand	nm
E	Potential	V
E^0	Standardpotential	V
ΔE	Zellspannung	V
F	Farady-Konstante	C/mol
I	Intensität des Signals im XRD	
j	Stromdichte	mA/g
j_r, j_0	(Austausch-)Stromdichte	mA/cm ²
k	Zählvariable	
l	Abstand	nm
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
n	Elektrochemische Wertigkeit	
Q, \bar{Q}	Spezifische Kapazität, Mittelwert	mAh/g
R	Allg. Gaskonstante	J/K mol
s	Standardabweichung	mAh/g
t	Zeit	
T	Temperatur	K
α	Symmetriefaktor	
η	Überspannung	V
θ	Phasenwinkel	°
λ	Wellenlänge	nm
μ	Effizienz/Wirkungsgrad	
ρ	Dichte	mg/cm ²
<i>Index</i>	<i>Bedeutung</i>	
O	Ausgangswert	
a	Aktiv(-masse)	
C	Coulombsche (Effizienz)	
E	Entladen	
f	flächenbezogen	
i	Zählindex	
K	Kathode	
L	Laden	

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Spätestens mit dem Verleih des Nobelpreises in Chemie im vergangenen Jahr an J. B. Goodenough, M. S. Whittingham und A. Yoshino für die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie wurde die elektrochemische Speicherung von Energie und ihre Bedeutung für die (technische) Entwicklung der Menschheit in den Fokus gerückt. In der Begründung zur Preisverleihung wird besonders betont, dass die Preisträger mit ihrer Arbeit Wegbereiter für eine Gesellschaft sind, die unabhängig von fossilen Energieträgern sein kann. [1, p. 6] Im Hinblick auf die Wende hin zu erneuerbaren Energien aus Wind, Sonne und Wasser ist es notwendig, die natürlichen Fluktuationen in der Strombereitstellung mit Hilfe von Energiespeicherung auszugleichen, um eine ununterbrochene Versorgung mit Energie zu gewährleisten. Whittingham [2, p. 1518 f.] beschreibt Energiespeicher als Mittel der Wahl, die Angebots-Nachfrage-Kurve zu glätten. Dabei werden in Zeiten von geringem Energiebedarf, vor allem in der Nacht, die Speicher gefüllt, um in Zeiten mit hohem Bedarf ihre Energie abzugeben und den Produktionsbedarf zu verringern. Elektrochemische Speicher nehmen dabei eine zunehmend wichtige Rolle ein. Während der Neubau von Wasserspeicherkraftwerken an seine ökonomischen und ökologischen Grenzen stößt, gibt es bereits zahlreiche etablierte elektrochemische Energiespeicher sowie eine Reihe von Projekten zur Erforschung neuer Materialien und Systeme. Zu den etablierten Speichern gehören Blei-Säure- (PbAc), Nickel-Cadmium- (Ni-Cd), Nickel-Metallhydrid- (Ni-MH) und Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Die LIB gibt es in verschiedenen Ausführungen, darunter z.B. die Lithium-Eisenphosphat- (LFP) und Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid- (Li-NMC) Akkumulatoren. In Abbildung 1 ist die spezifische Energie über der Energiedichte der unterschiedlichen Batterien aufgetragen. Mit ihrer eher geringen spez. Energiedichte von 40 Wh/kg sind Blei-Akkumulatoren vor allem als Starterbatterien in Autos und als preiswerte Speicher für kleine Solaranlagen und Notstromaggregate bekannt. Auch Ni-Cd-Batterien wurden in diesem Bereich angewandt und mit ihrer Weiterentwicklung zudem für mobile Anwendungen interessant. In diesem Gebiet werden heutzutage vor allem Ni-MH- und LI-Batterien eingesetzt.

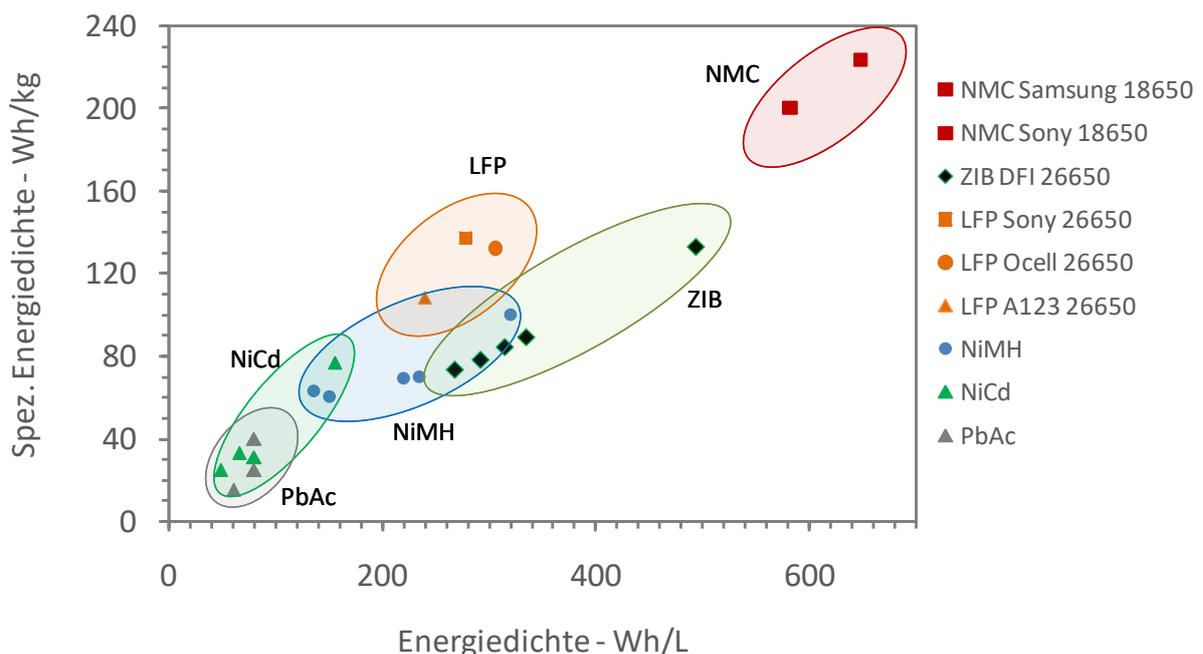


Abbildung 1: Vergleich der spez. Energie und Energiedichte unterschiedlicher kommerzieller Batterien [5]

Aufgrund ihrer hohen (spez.) Energiedichte – eine Li-NMC-Batterie kann bis zu 230 Wh/kg erreichen – sind diese Batterien zudem die bevorzugten Energiespeicher in der Elektromobilität. [3, p. 15.5] LFP-Batterien kommen z.B. in stationären Hausspeichern zum Einsatz [4]. Die etablierten Batterien werden seit ihrer Markteinführung konstant weiterentwickelt. Als Beispiel kann im Bereich der Lithium-Batterien die Li-Metall-Batterie genannt werden. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Bestrebungen andere Materialien zu verwenden, um den Bedarf an Energiespeichern zu decken und die Sicherheitsbedenken der genannten Systeme zu umgehen. Diese begründen sich vor allem in der Verwendung toxischer, umweltgefährdender oder brennbarer Materialien.

Ein Ansatz ist dabei die Zink-Ionen-Batterie (ZIB). In diesem Batterietyp wird Zink als Anode verwendet. Als Kathodenmaterialien werden neben Mangandioxid und Vanadium-basierten Materialien auch Berlinerblau-Analoga, Metall-Schwefel-Verbindungen und eine Reihe von organischen Materialien untersucht. [6][7] Dabei gehört Mangandioxid zu den prominentesten Kathodenmaterialien. Das System Zink-Mangandioxid ist bereits aus der primären alkalischen Batterie bekannt. Die sog. Alkali-Mangan-Batterie hatte 2018 einen Massenanteil von knapp 57% am deutschen Batteriemarkt (primär und sekundär).[8] Sie ist vielseitig anwendbar, u.a. in kleinen mobilen Geräten, Rauchmeldern und Spielzeug. [3, p. 11.1] Entsprechend groß ist das Interesse die primäre Batterie in eine sekundäre Technologie zu überführen. In der Mitte der 1970er Jahre wurde erstmals versucht die Rechargeable Alkaline Manganese (RAM) Batterie am Markt einzuführen. Eine geringe Zyklenstabilität bereitet jedoch nach wie vor Probleme. [3, p. 28.1] Untersuchte Strategien für die RAM sind die Begrenzung der Entladetiefe und das Dopen des MnO_2 mit Zusätzen wie Bismut und Kupfer, um irreversible Reaktionen zu vermeiden. [9]

Ein weiteres, jüngerer Konzept ist die Zink-Ionen-Batterie. Mit der ZIB sollen die Materialien der primären Alkali-Mangan-Zelle und das Funktionsprinzip der Lithium-Metall-Batterie vereint werden. In der ZIB wird ein milder bis leicht saurer Elektrolyt verwendet. Daraus ergibt sich eine deutlich verbesserte Sicherheit sowie die Möglichkeit zur Verwendung ausschließlich ungiftiger, umweltfreundlicher und in großem Maß natürlich vorkommender Materialien. [10, p. 1][11, p. 1][12, p. 1] Aufgrund der Wasserverträglichkeit der Materialien könnte zudem in der Elektrodenproduktion auf organische gesundheitsgefährdende Lösemittel, wie sie in der LIB eingesetzt werden, verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil der Zink-Ionen-Batterie ist der Preis. Aufgrund der im Vgl. zur Li-NMC geringeren spezifischen Energie wird als Anwendungsbereich der ZIB hauptsächlich die stationäre Speicherung gesehen. Die Speicherkosten pro Zyklus von im Handel erhältlichen Lithium-basierten Speichern betragen derzeit etwa 15-35 ct/kWh¹. [13] Nach ersten Schätzungen ist für die ZIB ein Preis von unter 5 ct/kWh möglich. [14] Die ZIB kann unter anderem als Hausspeicher z.B. im Zusammenhang mit einer Photovoltaikanlage, an Ladesäulen oder als Speicher für das Stromnetz eingesetzt werden. Vor der Markteinführung gilt es jedoch noch einige technische Hürden zu überwinden. Zinkseitig sind diese vor allem Dendritbildung und Korrosion [15, p. 306]. Als größte Herausforderung wird hingegen überwiegend das Finden geeigneter Kathodenmaterialien genannt. Das hier betrachtete Mangandioxid hat nur eine geringe Leitfähigkeit, zudem kann es in verschiedenen Phasen auftreten. Es gilt eine stabile Phase zu verarbeiten, die sich auch während des Zyklierens nicht ändert, z.B. durch Auflösen des Mangans in den Elektrolyten. [16, p. 293]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer wässrigen Tintenrezeptur für die ZIB. Unter Verwendung nichttoxischer und nichtentzündlicher Materialien soll eine Kathode auf Basis von $\delta\text{-MnO}_2$ hergestellt werden, die sich sowohl durch mechanische als auch elektrochemische Stabilität

¹ Ergibt sich aus: Preis der Batterie (€)/(Leistung (kWh)*Entladetiefe*Lebensdauer (Zyklen)*Wirkungsgrad)

² Im Verlauf der Entwicklung kann es sinnvoll sein, Zinkpulver mit Zusätzen zu verwenden, die Korrosion und

auszeichnet. Dabei werden unterschiedliche wässrige Kathodenkompositionen betrachtet, die sich in Anteil und Art des Aktivmaterials ($\delta\text{-MnO}_2$), des Binders (PTFE, CMC) und der leitfähigen Komponenten (Ruß, Graphit) unterscheiden. Der Einfluss der Mischreihenfolge sowie die Art der Durchmischung und Homogenisierung werden untersucht. Einhergehend werden die Parameter Beschichtung, Trocknung und Stanzen der Kathoden betrachtet. Mit Hilfe optischer Betrachtung, Rasterelektronenmikroskopie (REM) gekoppelt mit energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgendiffraktion (XRD) werden die Kathoden charakterisiert. Zur Bestimmung der Benetzbarkeit der Kathode wird die Hydrophobizität über eine Kontaktwinkelmessung ermittelt. In Testzellen der Firma „EL-Cell“ werden zudem Lade- und Entladeversuche sowie cyclovoltammetrische Messungen zur elektrochemischen Beurteilung ausgeführt.

Die Arbeit gliedert sich in drei wesentliche Teile. Beginnend in den theoretischen Grundlagen wird auf den Aufbau sowie die Funktionsweise der Zink-Ionen-Batterie eingegangen. Darüber hinaus wird die Bedeutung der Testverfahren für die Charakterisierung der Kathoden beschrieben. Im experimentellen Teil werden die Methoden und Gerätschaften zur Herstellung und Bewertung der Kathoden dargestellt. Unter „Ergebnisse und Diskussion“ wird der Ausgang der Experimente dokumentiert und verglichen. Der anschließende Ausblick gibt auf Grundlage der Erkenntnisse dieser Arbeit eine kurze Übersicht über weitere Forschungsansätze und tiefergehende Fragestellungen.

2 Theoretische Grundlagen

Seit Erfindung der voltaschen Säule im Jahr 1800 ist der grundlegende Aufbau einer Batterie bekannt. Im Laufe der Jahre wurden immer neue Materialien in die Batterietechnologie eingeführt und Steuerungssysteme und -protokolle ausgearbeitet. [2, p. 1521] Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über Aufbau, Funktion und Mechanismen von Batterien insbesondere der Zink-Ionen-Batterie mit MnO_2 -Kathode.

2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Zink-Ionen-Batterie

Linden und Reddy [3, p. 1.3] beschreiben Batterien als chemische Energieträger, die ihre Energie direkt in elektrische Energie umwandeln können. Sie bestehen aus zwei Elektroden - einer Anode und einer Kathode. Anode und Kathode sind vom Elektrolyten umgeben, dieser leitet Ionen aber keine Elektronen. Der Elektrolyt kann flüssig, aber auch fest oder gelartig sein. Ein Separator verhindert, dass sich die Elektroden gegenseitig berühren. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer Batterie. Bei einem einfachen Aufbau, wie er abgebildet ist, spricht man auch von einer galvanischen Zelle. Eine Batterie besteht aus min. einer dieser Zellen. Als Anode wird standardmäßig die im geladenen Zustand elektropositivere Elektrode bezeichnet [2, p. 1521]. Wird der Stromkreis geschlossen, wird die Anode oxidiert. Kationen gelangen über den Elektrolyten zur Kathode. Zeitgleich erreichen die Elektronen die Kathode über einen Stromableiter, an den der Verbraucher angeschlossen wird. Die Kathode wird beim Entladen reduziert.

In der Batterietechnologie wird zwischen primären (ugs. Batterien) und sekundären Batterien (auch Akkumulatoren) unterschieden. Primäre Batterien sind gar nicht, bzw. nur im geringen Maß wiederaufladbar. Sekundäre Batterien, wie die ZIB, können nach dem Entladen durch Anlegen einer externen Spannungsquelle anstelle des Verbrauchers erneut vollständig geladen werden. Zu Letzteren gehören Energiezwischenspeicher wie u.a. Batterien von hybrid-elektrischen Autos, Hausspeicher, die z.B. mit einer Photovoltaikanlage gekoppelt sind, oder technische Großspeicher im Netzbetrieb. [3, p. 1.4 f.] Davon werden die stationären Anwendungen als der Haupteinsatzbereich der ZIB gesehen.

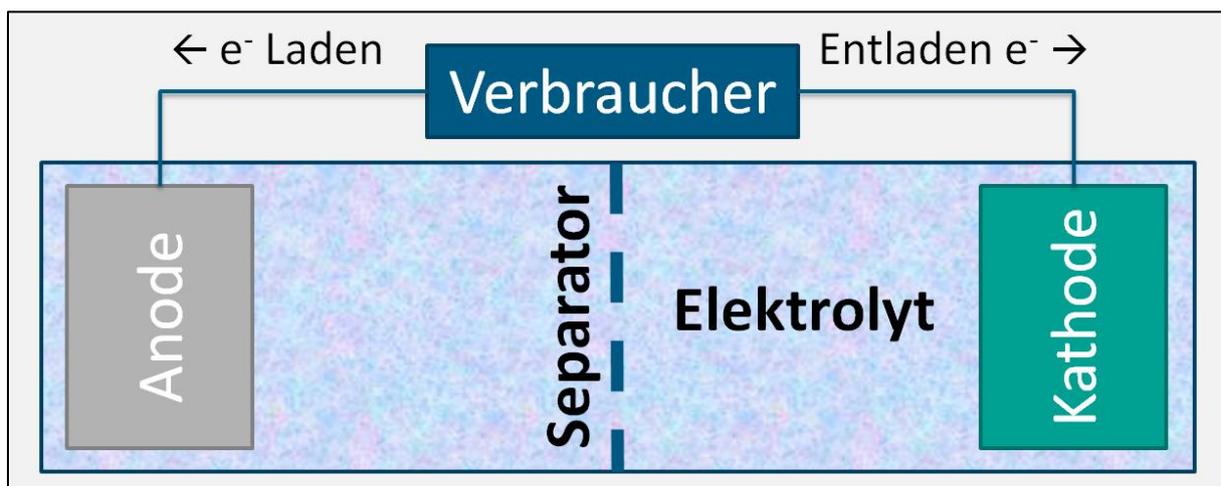


Abbildung 2: schematischer Aufbau einer galvanischen Zelle (mit Verbraucher)

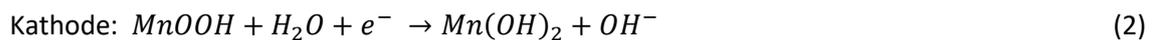
Alkali-Mangan-Batterie, RAM und LIB

Zum Verständnis der Zink-Ionen-Batterie werden hier zuerst die Alkali-Mangan-Batterie und deren Probleme mit der Wiederaufladbarkeit betrachtet. Die Kombination dieser Technologie mit dem Funktionsprinzip der Lithium-Metall-Batterie führt schließlich zur ZIB.

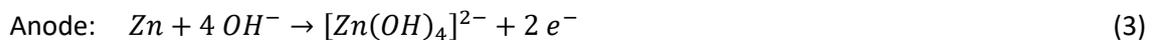
Im der primären Alkali-Mangan-Batterie ist Zink mit einem Standardpotential von -0,76 V vs. die Standardwasserstoffelektrode (SHE) die Anode. Als Kathode wird γ -MnO₂ verwendet. Aus dem Pourbaix-Diagrammen in Abbildung 3 ist zu erkennen, welche Phasen Zink und Mangan in Abhängigkeit von pH und Potential bilden. In den Diagrammen sind die wesentlichen Verbindungen und thermodynamischen Grenzen abgebildet. Die tatsächlichen Reaktionen und Reaktionsprodukte in der Batterie können jedoch andere sein. In alkalischer Umgebung (ca. > pH 5,6) bildet Zink Zinkoxid. Mangandioxid reagiert in der Alkali-Mangan-Batterie mit Wasser zu Manganhydroxid (MnOOH). Entsprechend ergeben sich für die Alkali-Mangan-Batterie die Reaktionen (1)-(6).



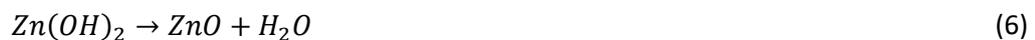
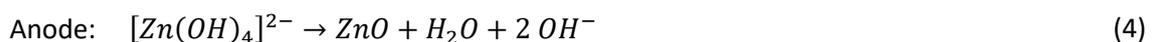
Nach dem ersten zum Teil reversiblen Elektronenschritt erfolgt ein zweiter irreversibler Schritt an der Kathode:



Je nach Wassergehalt der Batterie können zudem Mn₃O₄ und Mn₂O₃ entstehen (siehe Pourbaix-Diagramm für Mangan in Abbildung 3b).



Wird die Löslichkeit des Zinkats überschritten, scheidet sich Zinkoxid ab. Zudem kann sich bei Abnahme der Hydroxid-Konzentration die Reaktion insgesamt zur Bildung von Zn(OH)₂ ändern, das anschließend zu Zinkoxid dehydriert.



[17, p. 3 (SI)][3, p. 11.4 f.][18, p. 2]

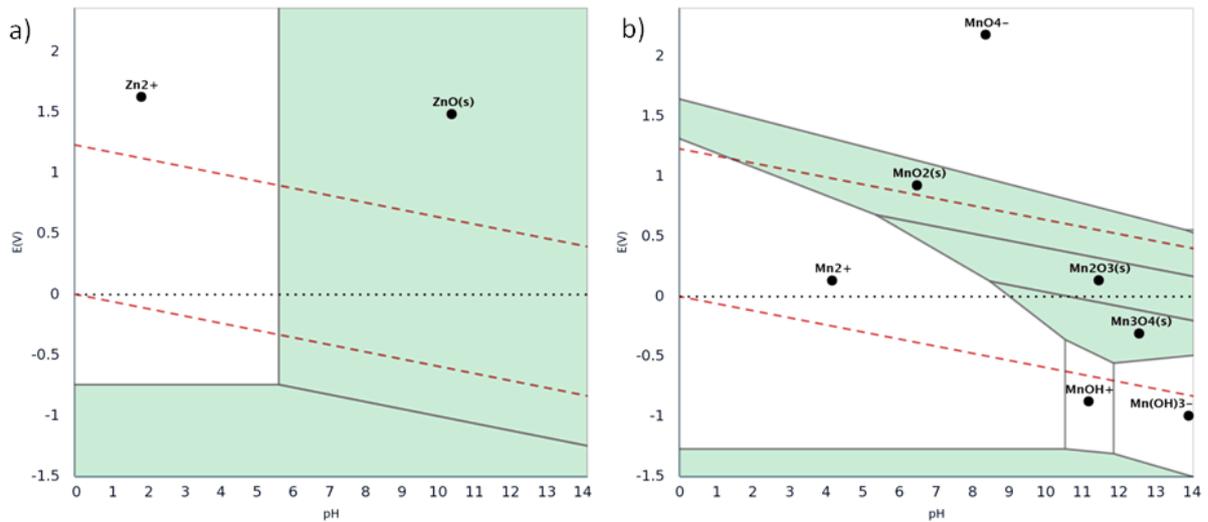


Abbildung 3: Pourbaix-Diagramm für a) 1 mol/kg Zn b) 0,001 mol/kg Mn [19]

Um eine wiederaufladbare alkalische Batterie (RAM) zu erhalten, gibt es Ansätze, die Entladetiefe auf den ersten Elektronenschritt zu begrenzen oder Zusätze wie Bismut oder Kupfer zu verwenden, die das Mangandioxid stabilisieren. Dabei soll die Bildung von irreversiblen Produkten begrenzt bzw. umgangen werden. [9, p. 1]

In den 1970er Jahren wurde das Prinzip der Interkalation in die Energiespeicherung eingeführt. Unter Interkalation versteht man nach Whittingham [2, p. 1521] die reversible Einlagerung von Molekülen in ein kristallines Gitter ohne signifikante Beeinträchtigung der Gitterstruktur, ausgenommen geringer Expansionen und Kontraktionen. Auf diesem Prinzip beruhen die Lithium-Ionen-Batterien. Dabei „wandern einzelne Lithium-Ionen beim Entladen und Laden zwischen den Elektroden hin und her und werden in den Aktivmaterialien eingelagert.“ [20, p. 14] Bei der Lithium-Metall-Batterie liegt das Lithium an der Anode metallisch vor. Die Interkalation erfolgt dann nur an der positiven Elektrode, während das Lithium an der Anode aufgelöst und abgeschieden wird. [20, p. 45]

Die Chemie der ZIB

Um das Prinzip der Interkalation auf die Zink-Mangandioxid-Batterie zu übertragen, ist es notwendig, die Zellchemie grundlegend zu verändern. Dies gelingt durch die Verwendung eines milden, leicht sauren Elektrolyten (pH 4,7-5,6). Anodisch entstehen nach Reaktion (7) im Elektrolyten lösliche Zn²⁺-Ionen (vgl. Abbildung 3), die beim Entladen zur Kathode diffundieren und dort interkalieren können. [17, p. 933]



Als Elektrolyt kommen Zinksalzlösungen wie z.B. ZnSO₄, Zn(NO₃)₂, Zn(ClO₄)₂, ZnCl₂, ZnF₂ oder organische Salze in Frage. ZnSO₄ eignet sich nach Huang et al. [21, p. 14485] besonders gut aufgrund von guter Kompatibilität, einer schnellen zinkseitigen Reaktionskinetik sowie geringer Zink-Dendritbildung und -Korrosion. Zudem ist es kostengünstig. Jedoch kann es bei steigendem pH zur Ausfällung von Zinkhydroxidsulfat (ZHS) nach Reaktion (8) kommen.



Der genaue pH hängt dabei von der ZnSO_4 -Konzentration ab. Allgemein tritt die ZHS-Fällung beim Übergang von sauer zu neutral auf. Die ZHS-Bildung wirkt als Puffer und ist vollständig reversibel durch Senken des pHs, wobei sich das ZHS auflöst. [22, p. 2950 f.] Zum Teil ist diese Reaktion fester Bestandteil des Reaktionsmechanismus und gewolltes Produkt beim Entladen der Zelle [16, p. 398]. Andererseits kann es auch als Nebenprodukt entstehen und aktive Bestandteile der Elektroden blockieren. Es ist nicht endgültig geklärt, inwiefern sich ZHS vor- oder nachteilig auf die Aktivität der Zelle auswirkt.

Die Mangandioxidkathode

Während auch andere Materialien für die Kathode der ZIB untersucht werden, tut sich das aus der Alkali-Mangan-Batterie bekannte Manganoxid als gut geeigneter Kandidat hervor. Mangan tritt in Verbindung mit Sauerstoff in den Oxidationsstufen +II bis +VII auf. Das als Kathodenmaterial verwendete Mangandioxid hat die Oxidationsstufe +IV und ist auch unter dem Namen Braunstein bekannt. [23, p. 328] Im Handel ist es als geruchsloses, schwarzes Pulver erhältlich. MnO_2 ist nicht brennbar und wasserunlöslich, was es zu einem geeigneten Material für ein wässriges System macht. [24, p. 7] Je nach Herstellungsverfahren tritt es in unterschiedlichen Kristallphasen auf. Die Grundstruktur bilden MnO_6 -Oktaeder. Diese sind über ihre Ecken und/oder Kanten verbunden und bilden verschiedene Tunnel- oder Schichtstrukturen aus. [7, p. 3] Die Strukturen werden zum Teil durch eingelagerte Ionen wie Lithium, Barium und Kalium oder auch Wassermoleküle stabilisiert [25, p. 110]. Die Kristallstruktur und damit die Abstände zwischen den Schichten haben einen wesentlichen Einfluss auf das Interkalationsverhalten der Zn^{2+} -Ionen. Man kennt unter anderem α -, γ - und δ - MnO_2 . Abbildung 4 zeigt die Struktur dieser ausgewählten Mangandioxide. Die 2x2-Tunnel des α - MnO_2 haben eine Weite von etwa $0,46 \times 0,46$ nm, die 1x2-Tunnel des γ - MnO_2 ca. $0,23 \times 0,46$ nm und die 1x1-Tunnel $0,23 \times 0,23$ nm. Der Abstand von Schichtmitte zu Schichtmitte des δ - MnO_2 beträgt ungefähr $0,70$ nm [7, p. 3], wobei die Spalthöhe zwischen den Schichten häufig geringer ist und bei unter $0,5$ nm liegt. Diese Größe ist ausreichend für eine Interkalation von Zn^{2+} mit einer Größe von $0,14$ nm. Ähnlich wie Protonen, die ebenfalls interkalieren können, liegt Zn^{2+} häufig hydratisiert vor. Dies führt zu einer Größe von $0,55$ nm bzw. $0,35$ nm im Falle des Hydroniumions. Ggf. ist daher ein (partieller) Abstreifen der Hydrathülle vor der Interkalation nötig. [12, p. 1/6][26, p. 4]

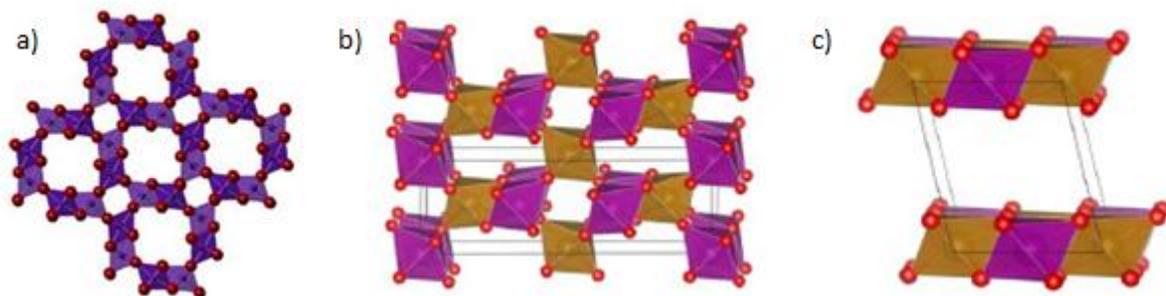


Abbildung 4: Struktur von a) α - MnO_2 b) γ - MnO_2 und c) δ - MnO_2 [27, p. 10] [9, p. 2]

Im Gegensatz zur RAM, bei der wie in der Alkali-Mangan-Batterie γ - MnO_2 als Kathodenmaterial verwendet wird, werden bei der ZIB auch andere MnO_2 -Phasen mit größeren Tunnel- bzw. Schichtabständen eingesetzt. Ebenso wie beim α - MnO_2 , der am meisten untersuchten Phase für die ZIB, ist der Reaktionsmechanismus der hier beschriebenen δ - MnO_2 -Kathode nicht vollständig geklärt. In der Literatur werden drei Hauptmechanismen beim Entladen postuliert. Alle Annahmen beruhen

darauf, dass elektrochemische Untersuchungen (s. 2.2.3 Laden und Entladen) eine zweistufige Reaktion nahelegen. Eine Theorie schließt die Bildung von ZHS mit ein, das nach dem Entladen per XRD auf der Kathode nachgewiesen wurde. Zugrunde liegt dabei die Autoprotolyse des Wassers (Reaktion (9)):



In einem ersten Schritt interkalieren die Protonen in die δ -MnO₂-Schichten. Mit steigendem pH fällt in einem zweiten Schritt nach Reaktion (8) ZHS aus, während weiterhin ausschließlich Protonen in die MnO₂-Matrix eingelagert werden und MnOOH bilden:



Ergänzend oder als eigenständige Theorie zu dieser Annahme steht die Co-Interkalation von H⁺- und Zn²⁺-Ionen. Dabei wird davon ausgegangen, dass im ersten Reaktionsschritt hauptsächlich H⁺ und im zweiten Schritt überwiegend Zn²⁺ bzw. Zn²⁺ parallel zu H⁺ interkaliert, während MnO₂ reduziert wird, siehe (10)(11).



Dafür spricht, dass die Diffusion der Protonen aufgrund der geringeren Größe und Ladung vermutlich schneller ist als die der Zn²⁺-Ionen [28, p. 245]. Zudem wurden schlechtere Ergebnisse erzielt, wenn nicht wässrige Elektrolyten verwendet wurden. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass die im Wasser enthaltenen Protonen ein wichtiger Bestandteil des Reaktionsmechanismus sind. [29, p. 7 ff.] Ein dritter Ansatz geht davon aus, dass sich bei der Mn-Reduktion zwei unterschiedliche Phasen ausbilden – zum einen geschichtetes δ -Zn_xMnO₂ (11), zum anderen das dreidimensionale Spinell ZnMn₂O₄ (12) – wodurch sich eine zweistufige Reaktion ergibt. [28, p. 246]



Tendenziell ist es möglich, dass mehrere Reaktionen in Kombination zueinander auftreten, wobei geklärt werden muss, ob diese ergänzend oder hemmend aufeinander wirken (s. z.B. ZHS oben). Tatsache ist, dass sich die Performance der untersuchten Zn- δ -MnO₂-Zellen über ihre Lebensdauer z.T. signifikant verschlechtert. Zum einen kann dies an der Bildung von irreversiblen Phasen wie Mn₃O₄ und Mn₂O₃ (vgl. Pourbaix-Diagramm Abbildung 3) liegen. Darüber hinaus wird teils vermutet, dass auch das Spinell ZnMn₂O₄ irreversibel ist. Kathodenseitig kann zudem neben dem aufgeführten einfachen Reduktionsschritt von Mn^{IV} zu Mn^{III} aus der Disproportionierung von Mn^{III} (Reaktion (13)) Mn²⁺ entstehen, das sich im Elektrolyten löst. [28, p. 242]



Zusammen mit Sauerstoff kann Mn^{II} beim Laden wieder abgeschieden werden. Dabei entsteht indes nicht zwangsläufig δ -MnO₂. Anodenseitig tritt als Nebenreaktion Wasserstoffkorrosion nach Gleichung (14) auf [30, p. 200]. Die Elektronen, die von Wasserstoff aufgenommen werden, stehen nicht mehr beim Entladen und Laden zur Verfügung. Entstehende Gasblasen behindern die Diffusion und können Aktivmaterial blockieren.



Außerdem scheidet sich Zink ungleichmäßig an der Anode ab, wodurch es zu Dendritbildung kommt. Diese Formveränderung kann zu einer schlechteren Performance der Zelle und im schlimmsten Fall zum Kurzschluss führen, wenn Zinknadeln den Separator durchstechen und einen Kontakt zur Kathode herstellen. [15, p. 306]

2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Für einen elektrochemischen Energiespeicher wie die Batterie ist die elektrochemische Performance von entscheidender Bedeutung. In diesem Abschnitt wird auf die Reaktionspotentiale und deren Bedeutung für das Lade- und Entladeprofil eingegangen.

2.2.1 Elektrochemische Potentiale

Die elektrochemische Spannungsreihe gibt das Potential eines Redox-Paares geordnet im Bezug zur Standardwasserstoffelektrode (SHE) an. Stoffe mit einem niedrigeren Standardpotential sind tendenziell „unedler“ und geben leichter Elektronen ab. Sie werden daher auch als elektropositivere Stoffe bezeichnet. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl an Redox-Paaren mit den zugehörigen Standardpotentialen E^0 bei 25 °C, 1,013 bar und einer Konzentration von 1 mol/l. [31, p. 169 f.]

Tabelle 1: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe

Stoff	Reaktion	Potential in V vs. SHE	Potential in V vs. Zn/Zn ²⁺
Sauerstoff	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,23	1,99
Mangan	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 H_2O$	1,23	1,99
Wasserstoff	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	0	0,76
Zink	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,76	0

In Batterien werden zwei Materialien kombiniert. Als Anode wird ein Stoff mit möglichst niedrigem und als Kathode ein Stoff mit hohem Potential gewählt. Die Zellspannung ΔE des neu entstandenen Systems errechnet sich nach Gleichung (15).

$$\Delta E^0 = E_{Kathode}^0 - E_{Anode}^0 = E_{Mn}^0 - E_{Zn}^0 = 1,23 V - (-0,76 V) = 1,99 V \quad (15)$$

Liegen keine Standardbedingungen vor, kann das Potential E über die Nernst-Gleichung (16) bestimmt werden.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Red)}{a(Ox)} \quad (16)$$

Dabei ist R die Gaskonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T die Temperatur in K, n die übertragene Ladung (Anzahl der e^- in der Reaktionsgleichung), F die Faraday-Konstante ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) und a die Aktivität der Redox-Partner. Bei 25 °C und 1,013 bar gilt dann Gleichung (17):

$$E = E^0 + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}}{n \cdot 96845 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} 2,303 \log \frac{a(Red)}{a(Ox)} = E^0 + \frac{0,059 V}{n} \log \frac{a(Red)}{a(Ox)} \quad (17)$$

Für die Mangan-Reaktion ergibt sich daraus Gleichung (18), wobei die Aktivität des Feststoffs MnO_2 und des Wassers ungefähr gleich 1 ist. [32, p. 25 f.]

$$E = E^0 + \frac{0,059 V}{n} \log \frac{a(MnO_2) a(H^+)^4}{a(Mn^{2+}) a(H_2O)^2} = E^0 - \frac{0,059 V}{2} 4 pH - \frac{0,059 V}{2} \log (a(Mn^{2+})) \quad (18)$$

Die Mn^{2+} -Konzentration ist eher gering, da die Mn^{2+} -Bildung nur als Nebenreaktion abläuft. Entsprechend sind auch der Molanteil und die Aktivität gering und werden hier beispielhaft mit 0,00001 angenommen. In 1 M $ZnSO_4$ -Lösung als Elektrolyt stellt sich ein pH-Wert von etwa 5,5 ein. Für diese Werte ergibt sich dann nach Gleichung (19) ein elektrochemisches Potential E von 0,73 V vs. SHE bzw. 1,49 V vs. Zn/Zn^{2+} für die Mn^{2+} -Oxidation zu MnO_2 .

$$E = 1,23 \text{ V} - 0,118 \text{ V} \cdot 5,5 - 0,0295 \text{ V} \log(0,00001) = 0,73 \text{ V} \quad (19)$$

Jedoch entstehen bei dieser Reaktion Protonen, sodass sich lokal der pH absenkt und das Potential in Richtung 1,99 V vs. Zn/Zn^{2+} verschoben wird. Diese 1,99 V der Sauerstoffbildung bzw. Manganoxidation und die 0,76 V der Wasserstoffbildung bilden den groben Rahmen für die elektrochemischen Untersuchungen. Tatsächlich treten in der ZIB zwei Reaktionspotentiale auf, die den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Reaktionen zwischen Mn^{IV} und Mn^{III} zugeschrieben werden. Die Potentiale liegen im Bereich von 1,20 – 1,60 V (vs. Zn/Zn^{2+}). [11][12] Obwohl nicht vollständig geklärt ist, welche Reaktionen diese Potentiale bedingen, sind es diese, welche in der ZIB angestrebt werden. Nun ist es so, dass die Reaktion nicht genau bei dem theoretisch bestimmten Wert abläuft (Standardpotential), wodurch sich der oben genannte Potentialbereich ergibt. Zum einen gibt es den Durchtrittswiderstand der Elektronen bei der Reaktion. Der Zusammenhang der daraus resultierenden Überspannungen η und der Stromdichte j_f (bezogen auf die Fläche) wird über die Butler-Volmer-Gleichung (20) beschrieben. Dabei sind j_0 die Austauschstromdichte bei $\eta=0$ und α der Symmetriefaktor der Reaktion. Diese können experimentell bestimmt werden. [33, p. 235 ff.]

$$j_f = j_0 \cdot \left(e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right) \quad (20)$$

Hinzukommen Diffusionswiderstände und interne Widerstände. Die Diffusionswiderstände ergeben sich durch die Transportprozesse der Kationen. Sie müssen von der Anode durch den Separator zur Kathode gelangen. Dort erfolgt die Diffusion in die Poren der Kathode zum Aktivmaterial und in das Aktivmaterial hinein. Zu den internen Widerständen zählen der ionische Widerstand des Elektrolyten, die elektrischen Widerstände der Elektrodenmaterialien und der Stromableiter sowie Kontaktierungswiderstände. Bei den internen Widerständen handelt es sich um ohmsche Widerstände. In Kombination führt dies dazu, dass beim Laden die Reaktionen bei etwas höheren und beim Entladen bei etwas niedrigeren Potentialen ablaufen. Die Potentiale sind um die sog. Überspannungen verschoben. [3, p. 2.1] Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wird für die elektrochemischen Versuche ein Potentialfenster im Bereich von 1,0 bis 1,8 oder 1,9 V gewählt, vgl. [11] [12][34]. Dieser Bereich umschließt die beiden Reaktionspotentiale sowie ein Puffer nach oben und unten, um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten. Entsprechend wird die Leerlaufspannung (engl. Open-Circuit-Voltage (OCV)) in diesem Bereich liegen. Sie ergibt sich nach Gleichung (15) aus einem Mischpotential der jeweils zum Zeitpunkt der Messung vorliegenden Zn_xMnO_2 -Komponenten (Kathode) und dem Zn-Potential (Anode).

2.2.2 Cyclovoltammetrie

Zur Charakterisierung der Reaktionsprozesse wird die Cyclovoltammetrie (CV) verwendet. Üblicherweise wird diese in der „Drei-Elektroden-Anordnung“ gemessen. Dies bedeutet, dass die stromleitenden Elektroden an der Arbeits- und Gegenelektrode angeschlossen werden, während das Potential nur zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode (Halbzelle) gemessen wird. Dabei wird im Wechsel eine konstant steigende bzw. fallende Spannung (Dreieckspannung) angelegt. [35, p. 1 f.] Wird die Aktivierungsenergie der Elektrodenreaktion überschritten, beginnt zwischen

Arbeits- und Gegenelektrode ein Strom zu fließen. Während der Reaktion kommt es zur Freisetzung von Reaktionspartnern. In der ZIB sind dies die Zn^{2+} -Ionen. Beim Laden werden sie von der Anode freigesetzt, beim Entladen diffundieren sie aus der Kathode. Zum Ladungsausgleich diffundiert Zn^{2+} durch den Elektrolyten, wodurch jeweils ein Konzentrationsgefälle entsteht. Ist die Menge an Reaktionspartnern erschöpft, nimmt die Diffusionsrate und damit auch der Strom ab. Im Strom-Spannungs-Diagramm zeigt sich ein Maximum in der Stromkurve. Abbildung 5 zeigt so ein Cyclovoltogramm für eine Zink-Anode (rot) und eine α - MnO_2 -Kathode (blau). „Kathodische Ströme (elektrochemische Reduktion) werden definitionsgemäß negativ aufgetragen, anodische Ströme (elektrochemische Oxidation) positiv.“ [31, p. 48] Es ist zu erkennen, dass jeweils eine Spannungsdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak auftritt. Diese Differenz tritt unabhängig von der Reversibilität auf. Es gilt jedoch, dass die Differenz größer wird, je schlechter die Reversibilität der Reaktion ist. Bei solchen Reaktionen ist die Peaklage zudem abhängig von der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Ist die Reaktion irreversibel tritt kein Gegenpeak auf. Zusätzlich zu dem durch die Reaktion hervorgerufenen faradayschen Strom, beinhaltet der gemessene Strom auch einen kapazitiven Anteil. Dieser wird durch die Auf- und Entladung der Elektrolyt-Elektroden-Doppelschicht hervorgerufen. Der kapazitive Anteil kann bei einer niedrigen Potentialänderungsgeschwindigkeit („scan rate“) von < 1 mV/s meist vernachlässigt werden. [3, p. 2.19 ff.][36, p. 4 ff.]

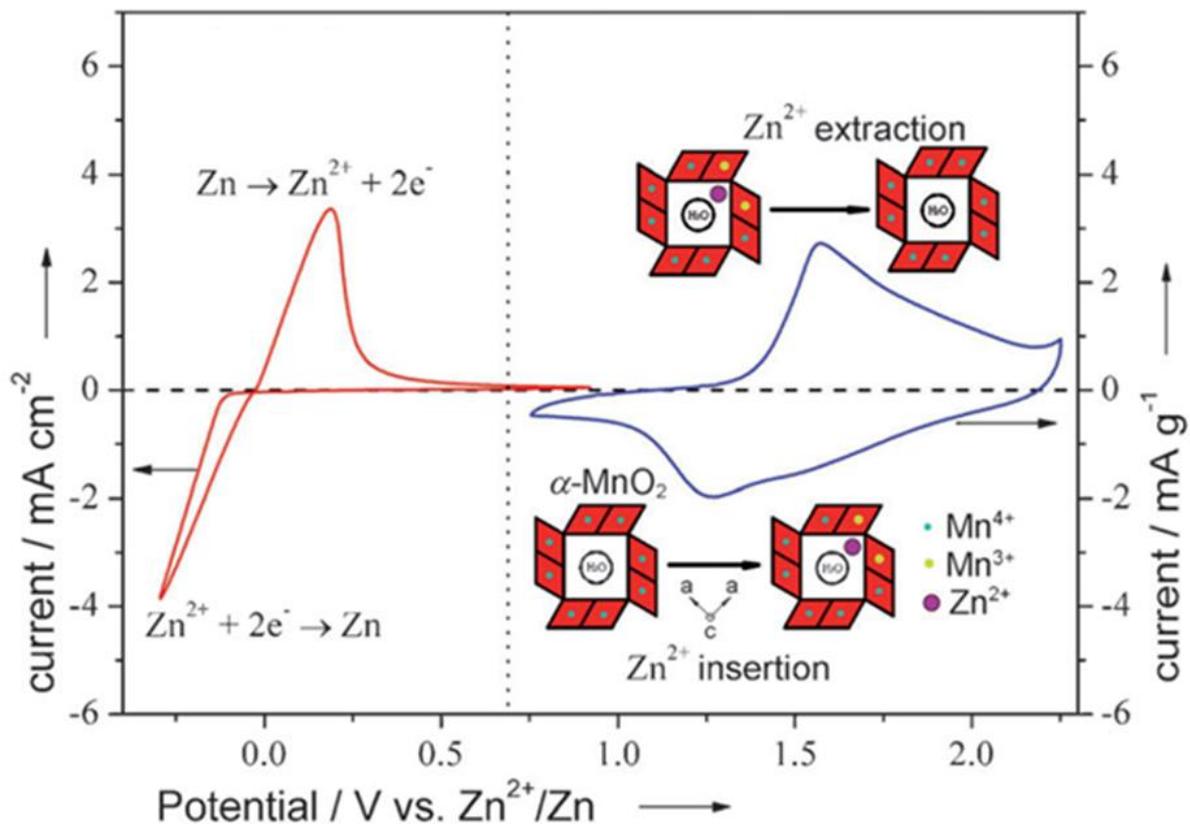


Abbildung 5: Cyclovoltogramm der Zinkanode und α - MnO_2 -Kathode in $0,1$ M $Zn(NO_3)_2$ bei 2 mV/s [17, p. 934]

2.2.3 Laden und Entladen

Nach Jossen [37, p. 1] stellt das reversible Laden „die wichtigste Aufgabe beim Betrieb von Akkumulatoren dar.“ Entsprechend sollte die Methode auf das Batteriesystem angepasst werden. Die Ladeverfahren können in drei Hauptmethoden unterteilt werden: Laden mit konstantem Strom, Laden mit konstanter Spannung und unregelmäßige Ladung, wobei letztere Schäden in der Batterie

hervorrufen kann und daher selten angewandt wird [38]. Die unterschiedlichen Methoden können über bestimmte Wechsel- und Abschaltkriterien miteinander kombiniert werden. Typischerweise werden Schritte mit konstantem Strom und konstanter Spannung verschaltet, um die Belastung der Batterie zu verringern. Da der Reaktionsmechanismus der ZIB bislang nicht vollständig bekannt ist, muss ihre Lademethodik noch angepasst werden. Derzeit wird hauptsächlich mit konstantem Strom geladen und auch entladen. Beim Laden wird dabei meist als Abbruchkriterium das Erreichen einer Zellspannung von 1,8 bzw. 1,9 V und beim Entladen von 1,0 V gesetzt, gemäß dem oben beschriebenen Potentialfenster.

Beim Laden und Entladen laufen Reaktionen in der Zelle ab, wodurch sich die Zellspannung mit der Zeit ändert. Aus der Integration der Stromdichte (bezogen auf die Aktivmasse der limitierenden Elektrode, hier der MnO_2 -Elektrode) über die Zeit wird die spezifische Kapazität bestimmt. Bei einer konstanten Stromdichte j ergibt sich nach Gleichung (21) ein linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Kapazität Q und Lade- bzw. Entladezeitspanne Δt . [17, p. 935]

$$Q = \int j \cdot dt = j \cdot \Delta t \quad (21)$$

Die Zellspannung kann über die Zeit oder die Kapazität aufgetragen werden. Diese Lade-bzw. Entladekurven haben idealerweise einen flachen Verlauf. Aufgrund der oben beschriebenen Überspannung kommt es im Fall der ZIB dazu, dass die Spannung im Verlauf der Messung steigt bzw. sinkt. Durch die Begrenzung der Spannung beim Laden und Entladen kann es passieren, dass die Ladeschlussspannung vor dem vollständigen Laden bzw. Entladen erreicht wird. [3, p. 3.2] Zink hat eine theoretische spezifische Kapazität von 820 mAh/g. Die begrenzende spez. Kapazität ist jedoch die des MnO_2 . Bei einem einfachen Elektronenschritt von Mn^{IV} zu Mn^{III} beträgt sie 308 mAh/g, bei einem zweifachen Elektronenschritt entsprechend 616 mAh/g. [3, p. 1.10 f.] Der Bezug der Kapazität auf die Aktivmasse an der Kathode dient in der Forschung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse. In der Praxis ist hingegen die Energiedichte in Bezug auf die Gesamtmasse der Batterie inklusive Gehäuse relevant.

Abbildung 6 zeigt beispielhaft Lade- und Entladekurven für zwei ZIB-Zellen mit verschiedenen $\delta\text{-MnO}_2$ -Materialien. Die Kurven zeigen die für die MnO_2 -basierte ZIB typischen Plateaus. In diesem Fall liegen die Ladeplateaus etwa bei 1,50 und 1,55 V und die Entladeplateaus bei 1,37 und 1,25 V.

Als Maß für die Stromnutzung wird aus dem Verhältnis von Ladekapazität Q_L und Entladekapazität Q_E die Coulombsche Effizienz (CE) μ_C bestimmt (Gleichung (22)) [40]:

$$\mu_C = \frac{Q_L}{Q_E} \quad (22)$$

Wird das Laden bzw. Entladen beendet, nähert sich die Spannung der unbelasteten Zelle der Leerlaufspannung an. Je nach Geschwindigkeit der Transportvorgänge an den Elektrolyt-Elektroden-Grenzflächen und der Elektronenleitung stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht langsamer oder schneller ein [3, p. 2.16 ff.].

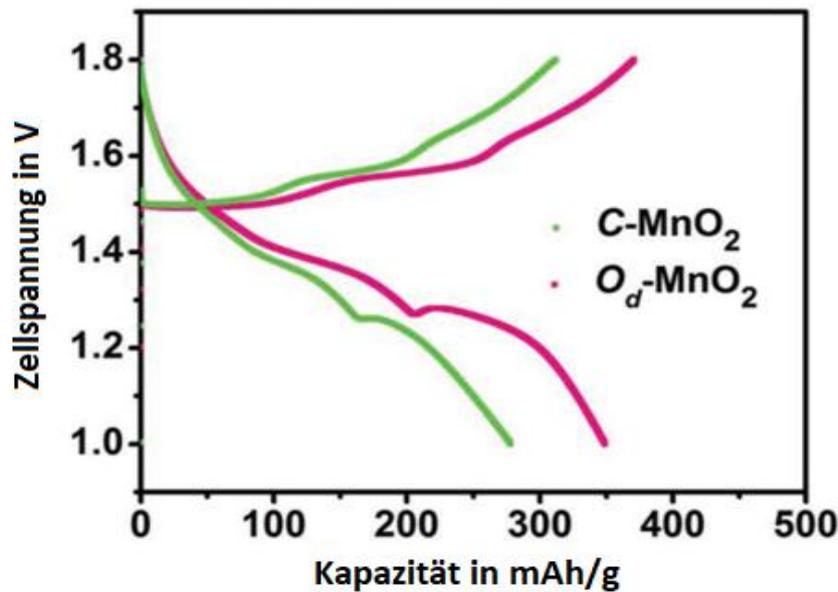


Abbildung 6: Lade- und Entladekurven zweier ZIB mit unterschiedlich synthetisierten δ - MnO_2 (C ohne und O_d mit Sauerstoff-Fehlstellen) als Kathodenmaterial in 1 M ZnSO_4 mit 0,2 M MnSO_4 bei 0,2 A/g [39, p. 6]

2.3 Kathodenherstellung: Stand der Technik

Die Kathodenherstellung für die ZIB orientiert sich an der für die LIB. Dies umschließt den Bereich der Kathodenkomponenten und -fertigung. In diesem Abschnitt werden der Stand der Technik der LIB-Elektrodenherstellung beschrieben und die Anpassungen für die ZIB dargestellt.

Materialien

Die Aktivmaterialien liegen in der Regel pulverförmig vor. In dieser Form können sie nicht als Elektrode verwendet werden und müssen entsprechend verarbeitet werden. Allgemein gelingt dies über die Herstellung einer Tinte, die auf einen Stromableiter beschichtet wird. Der Stromableiter muss gegen die umgebenden Medien auch bei den später angelegten Potentialen stabil sein. In der LIB wird daher an der negativen Elektrode Kupfer- und an der positiven Elektrode Aluminiumfolie verwendet. Das Aktivmaterial (für die Anode meist Graphit, für die Kathode z.B. NMC oder LFP) wird mit Additiven versetzt und in einem Lösemittel zu einer Tinte verarbeitet. Bei den Additiven unterscheidet man zwischen Leitadditiven und Bindemitteln. Als Leitadditive werden hauptsächlich Ruße und Graphite eingesetzt. Sie sollen die Leitfähigkeit der Elektroden steigern, indem sie Brücken zwischen den häufig nur schlecht leitfähigen aktiven Oxidmaterialpartikeln untereinander und dem Stromableiter bilden. Bindemittel werden zur Stabilisierung der Elektrode zugesetzt. Sie sollen eine gute Ko- bzw. Adhäsion zwischen den Partikeln und dem Stromableiter sicherstellen. Der schematische Aufbau einer Elektrode ist in Abbildung 7 dargestellt. In der LIB wird üblicherweise Polyvinylidendifluorid (PVDF) als Binder verwendet. Die haarähnliche Struktur des PVDF hält die Komponenten zusammen. Jedoch ist PVDF nicht wasserlöslich, sodass die Verwendung organischer Lösemittel notwendig ist. Diese organischen Lösemittel wie z.B. das häufig verwendete N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bergen große Sicherheits- und Gesundheitsrisiken. Um den damit einhergehenden größeren Prozessaufwand beim Transport des Lösemittels und dem späteren Trocknen der Elektroden zu umgehen, wird versucht wasservertägliche Bindemittel einzusetzen. Für die Kathoden der LIB ist dies nur begrenzt möglich, da die Aktivbestandteile mit Wasser reagieren. Auf der Anodenseite ist es hingegen Stand der Technik wasserbasierte Tinten zu verwenden. Als Binder wird dabei eine Kombination aus Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

verwendet. Die genauen Anteile der Komponenten variieren von Hersteller zu Hersteller. Meist liegt der Leitadditivanteil bei 1-5% und der Bindemittelanteil bei 2-8%. Im Labormaßstab können die Additivanteile auch größer sein, da hier Masse und Volumen der Elektroden oft eine untergeordnete Rolle spielen. [20, p. 23/26/222 f.]

Für die ZIB ist Zink als Folie erhältlich und kann in dieser Form als Anode genutzt werden, wobei die Langzeitstabilität dieser Folien noch überprüft werden muss.² Für das pulverförmige MnO_2 bestehen die gleichen Voraussetzungen wie für die Aktivmaterialien der LIB. Oftmals wird daher die gleiche Rezeptur wie für die LIB verwendet und eine NMP-basierte Tinte mit PVDF hergestellt. [12, p. 2][39, p. 9] Da die Batterie später mit einem wässrigen Elektrolyten betrieben wird, bietet es sich an, auch die Tinte auf Wasserbasis herzustellen. Hierfür wird als Binder u.a. das chemisch hoch beständige Polytetrafluorethylen (PTFE), besser bekannt unter dem Handelsname Teflon von DuPont, verwendet. [41, p. 7] Wegen seiner hydrophoben Eigenschaften wird PTFE häufig in Brennstoffzellen eingesetzt. Dabei legen sich PTFE-Fäden um die Komponenten der Elektrode. [42, p. 69] Zusätzlich kann auch das aus der Anodenrezeptur der LIB bekannte CMC als Geliermittel verwendet werden. Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von LA133, einem Acetonitril-Copolymer. [34, p. 423] Da die Kathodenrezeptur eine Mischung aus unpolaren (PTFE, Ruß, Graphit) und polaren (MnO_2) Materialien vorsieht, wird das Lösemittel zum Teil auch mit kurzkettigen Alkoholen versetzt, um eine bessere Durchmischung zu ermöglichen. [43, p. A93] Als Stromableiter können z.B. Edelstahlfolie [34, p. 423][44, p. 139] oder Kohlenstoffpapier [16, p. 294] genutzt werden.

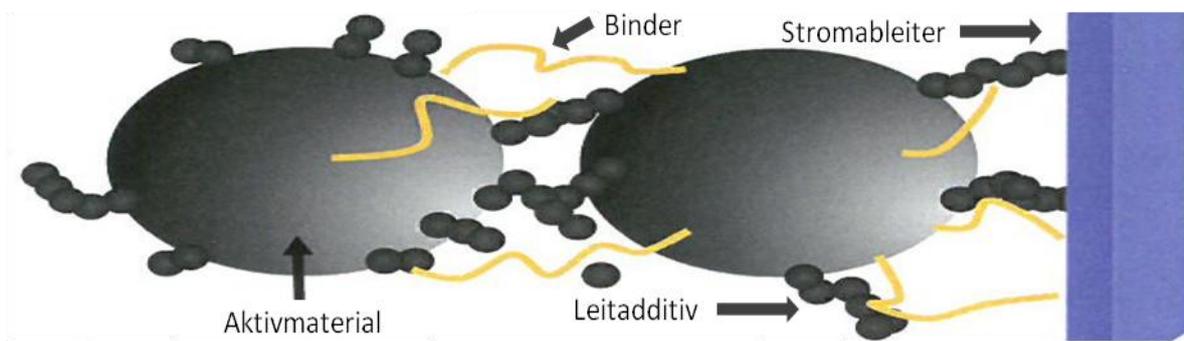


Abbildung 7: schematische Zusammensetzung einer Elektrode nach [45, p. 9]

Kathodenfertigung

Die eigentliche Kathodenfertigung kann in fünf Schritte unterteilt werden. Auf das Mischen folgt die Beschichtung. Anschließend wird die Kathode getrocknet und verdichtet, um im letzten Schritt in die passende Form geschnitten oder gestanzt zu werden.

Großtechnisch werden die Materialien in einem geeigneten Mischer zusammengeführt und zu einer Tinte, auch Slurry genannt, vermischt. Im ersten Schritt erfolgt eine Trockenvermischung der Aktivmaterialien und Leitadditive. Schritt zwei stellt die Nassvermischung mit Lösemittel und Binder dar. Die Homogenität der Tinte ist ein wesentliches Qualitätsmerkmal. Auf das Mischen im Lösemittel erfolgt daher eine Dispergierung. Im Labormaßstab kann durch Schütteln des Mischbehälters eine erste, grobe Vermischung erlangt werden. Ebenso wie das Mischen auf einem Achsialrührer kann das Schütteln nach Stieß [46, p. 369 f.] in die Kategorie „Mischen mit bewegtem Mischbehälter“ eingeordnet werden. Dabei rotiert der Mischbehälter um eine Achse, wobei das Mischgut durch

² Im Verlauf der Entwicklung kann es sinnvoll sein, Zinkpulver mit Zusätzen zu verwenden, die Korrosion und Dendritbildung hemmen. Die Elektrodenherstellung ähnelt dann der hier beschriebenen Kathodenherstellung.

Wandreibung mitbewegt wird. Eine Zugabe von Kugeln in den Mischbehälter vergrößert die Oberfläche und damit die Reibung. Darüber hinaus können Kugelmühlen und Scherrührer verwendet werden. Neben dem Mischen und Homogenisieren werden Partikel dabei zerkleinert oder Agglomerate aufgebrochen. In der Kugelmühle bewirkt die Drehbewegung des Behälters, dass die Partikel zwischen Kugeln und Behälterwand zerrieben werden. Lösen sich die Kugeln von der Wand und prallen aneinander, werden dazwischenliegende Partikel zerkleinert. Je größer die Kugeln sind, desto höher ist der Prallanteil. [47, p. 3] Der Scherrührer arbeitet nach dem Rotor-Stator-Prinzip. Die hohen Scherkräfte zwischen Rotor und Stator homogenisieren die Tinte. [48, p. 8] Nach dem Dispergieren ist es wichtig, dass eine Reagglomeration verhindert wird. Außerdem sollte die Tinte möglichst keine Gaseinschlüsse enthalten. Fehler, die im Mischprozess eingebracht werden, lassen sich nachträglich nicht beheben.

Beim Beschichten wird die Tinte auf einen Stromableiter aufgetragen. Abhängig von der Viskosität der Tinte können dafür beispielsweise Schlitzdüsen, Rasterwalzen oder Rakel verwendet werden. Beim Beschichten mit der Rakel, wird die Tinte durch deren Spalt auf den Stromableiter aufgetragen. Die Spalthöhe, die die Schichtdicke und die Aktivmaterialbeladung bestimmt, kann sich ebenso wie die Beschichtungsgeschwindigkeit auf die spätere Stabilität und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode auswirken. Bei zu schnellem Beschichten können sich z.B. Blasen an der Oberfläche bilden. Bei langsamem Beschichten kann die Tinte bereits während des Beschichtungsvorgangs antrocknen. Hier spielt auch die Beschichtungstemperatur eine wichtige Rolle.

Im Anschluss an die Beschichtung wird die Tinte getrocknet. Trocknungstemperatur und -dauer beeinflussen die Geschwindigkeit der Lösemittelverdampfung und damit einhergehend die Stabilität der Kathode im Sinne von Haftfestigkeit der Tinte am Stromableiter, Rissbildung an der Oberfläche sowie Restfeuchtegehalt.

Nach dem Abkühlen der Beschichtung auf Raumtemperatur wird sie verdichtet. Dabei wird die Oberfläche geglättet, die Porosität der Beschichtung verringert und die Haftung zwischen Material und Stromableiter erhöht. Die Verdichtung kann über Kalandrieren zwischen Walzen oder Pressen zwischen Platten erfolgen. Die Wahl des Druckes ist dabei von entscheidender Bedeutung, da die Porosität Einfluss auf das spätere Benetzungsverhalten hat. Zu hohe Drücke können zudem zur Rissbildung führen.

Abschließend werden die Kathoden zugeschnitten. Der Zuschnitt kann je nach Form über Laser oder Messer erfolgen. Runde Kathoden können ausgestanzt werden. Das Stanzen und das Lösen des Stanzeisens bedeuten für die Kathode eine hohe mechanische Belastung. Diese kann zur Ablösung der Beschichtung vom Stromableiter führen. Eine Verformung der Kathode, z.B. leichte Knicke oder Wölbungen am Rand, führen neben der mechanischen Belastung beim Zellaufbau zu einer schlechten Kontaktierung und sollten vermieden werden.

[20, p. 223 ff./238 ff.][49, p. 4 ff.]

2.4 Physikochemische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Kathode werden neben der elektrochemischen Performance auch Eigenschaften wie die Homogenität und Hydrophobizität untersucht. Dazu werden die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren angewandt.

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedisperser Röntgenspektroskopie

Zur Beschreibung der Verteilung der Kathodenkomponenten wird die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Dabei wird ein Elektronenstrahl auf die Probe gelenkt, der mit dieser interagiert, wodurch Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (RE, engl. backscattered electrons BSE)

erzeugt werden. Diese werden, wie in Abbildung 8 gezeigt, detektiert und elektronisch zu einem REM-Bild zusammengefügt. Das SE-Bild gibt dabei Informationen über die Topographie wieder, während die BSE energetisch von der Ordnungszahl des bestrahlten Materials abhängen und einen Materialkontrast zeigen. [50, p. 290 ff.] In Kombination mit den Informationen über die verwendeten Materialien können einzelne Strukturen bestimmten Komponenten zugeordnet werden. Dabei unterstützt auch die energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX). Hierbei werden die bei Elektronenbestrahlung ebenfalls entstehenden Röntgenstrahlen detektiert. Das Energieniveau dieser Strahlung ist charakteristisch für ein bestimmtes Element, wodurch sich Elementspektren und -karten erstellen lassen. [51, p. 60]

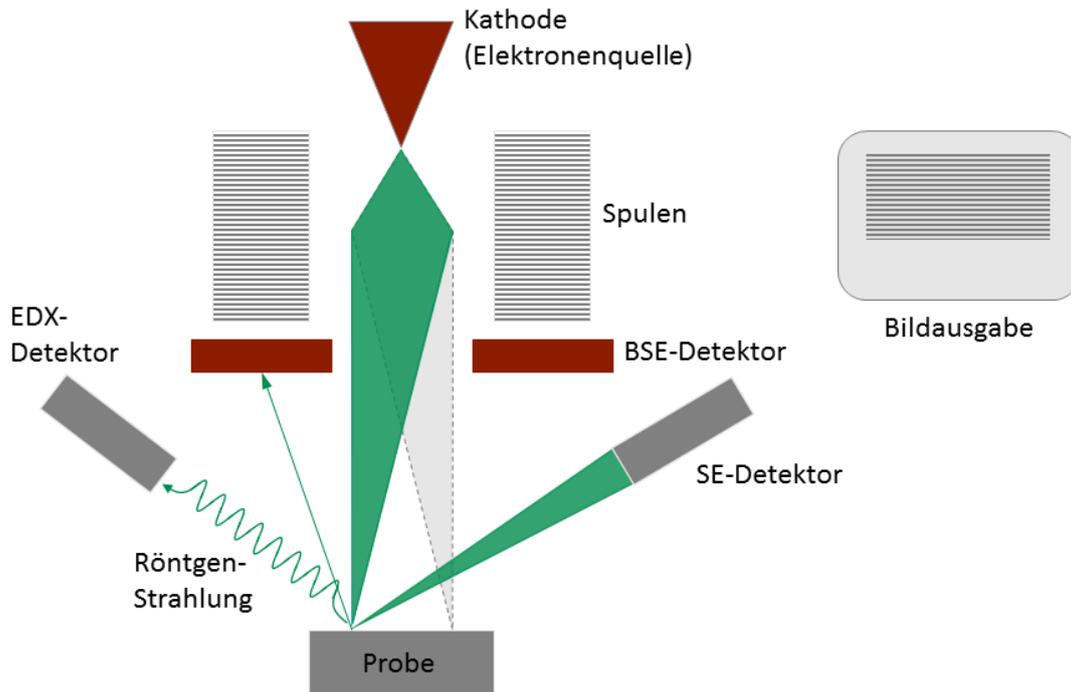


Abbildung 8: Funktionsprinzip von REM und EDX [52]

Kontaktwinkelmessung

Mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung wird ein Hinweis auf die Hydrophobizität der Kathode geliefert. Dabei wird ein Tropfen Elektrolyt auf die Kathodenoberfläche aufgebracht. Nach Vollmer [53, p. 13 ff.] hängt der Benetzungswinkel „im Wesentlichen von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der freien Oberflächenenergie des Festkörpers und der Oberflächenbeschaffenheit ab.“ Um einen Tropfen zu verformen und damit einhergehend die Oberfläche zu vergrößern, muss Arbeit geleistet werden. Die dafür notwendige Energie stammt u.a. aus der Oberflächenenergie der Kathode. Dabei ist die zur Verfügung stehende Energie größer, je mehr polare Anteile die Oberfläche enthält. Ein Kontaktwinkel von 90° wird als Grenzwert zwischen hydrophiler ($<90^\circ$, s. Abbildung 9 links) und hydrophober Oberfläche betrachtet. Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto besser ist die Benetzung der Kathode.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) wird zur Bestimmung von Kristallphasen eingesetzt. Dabei wird die Probe mit Röntgenstrahlen bekannter Wellenlänge λ bestrahlt. Unter einem bestimmten Winkel θ wird die Strahlung an der Gitterebene so reflektiert, dass die Differenz zwischen den Abständen l_0

und l ein k -faches von λ ist, s. Abbildung 9 rechts. Mit Hilfe der Gleichung (23) kann daraus der Gitterabstand D bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Strahlung nicht nur an der ersten, sondern auch an der zweiten, dritten, ... Ebene reflektiert werden kann. [50, p. 112]

$$2D \sin(\theta) = k \cdot \lambda \quad (23)$$

Da der Gitterabstand für bestimmte Phasen charakteristisch ist, ergibt sich für jedes Material ein Diffraktogramm, von dem aus auf die vorliegende(n) Spezies geschlossen werden kann. [51, p. 44]

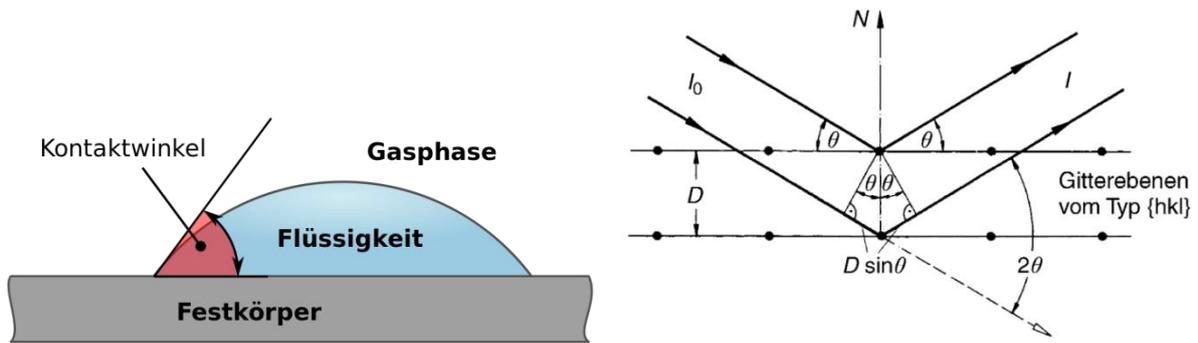


Abbildung 9: Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit [54] (links) und Reflexion an der Gitterebene [50, p. 112] (rechts)

3 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil kann in die Bereiche der Kathodenherstellung sowie elektrochemische und physikochemische Untersuchungen aufgeteilt werden. Die Versuchsdurchführung ist im Einzelnen nachfolgend aufgeführt.

3.1 Kathodenfertigung

Für die Kathodenherstellung wurde ein Standardverfahren festgelegt. In verschiedenen Variationen wird in einzelnen Parametern vom Standard abgewichen, um den Einfluss dieser Parameter zu bestimmen.

3.1.1 Standardverfahren

Für die Kathodenfertigung wird im ersten Schritt δ -MnO₂ mittels Festkörpersynthese (solid state) in Anlehnung an die Methode nach Ma et al.[55, p. 115] hergestellt. Dafür wird elektrolytisches Mangandioxid (EMD; Tronox LLC; 8344 AB) und Kaliumcarbonat (K₂CO₃; Carl Roth; >=99%, p.a., ACS, ISO) im Molverhältnis 4:1 gemischt und im Rohofen RHTC 80-710/15 von Nabertherm bei 700 °C für 8 h in synthetischer Luft kalziniert.

Anschließend wird das Produkt in wässriger Suspension für 1 h in der Planeten-Kugelmühle PM 100 von Retsch bei 400 rpm gemahlen. Die Planeten-Kugelmühle besteht aus einem mit Achat ausgekleideten Mahlbecher, welcher gegenüber einem Gegengewicht auf einem Sonnenrad positioniert wird, s. Abbildung 10a). Je nach Aufgabevolumen wird ein Mahlbecher mit 50 bzw. 125 ml Fassungsvermögen gewählt. Dabei sollte das Füllvolumen etwa ein Drittel des Bechervolumens einnehmen. [56, p. 1] In den Mahlbecher werden zehn Achatkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm gegeben. Nach dem Einspannen des Mahlbechers und dem Einstellen des Gegengewichts kann der Mahlvorgang gestartet werden. Dabei dreht sich das Sonnenrad im Verhältnis 1:2 entgegengesetzt zum Mahlbecher, wodurch es zu Prall- und Reibwirkungen zwischen Kugeln und Mahlbecher kommt. [47, p. 3] Vorversuche haben ergeben, dass sich bei einer Drehzahl von 400 rpm die Partikelgröße nach einer Mahlzeit von 1 h nicht mehr verringert.

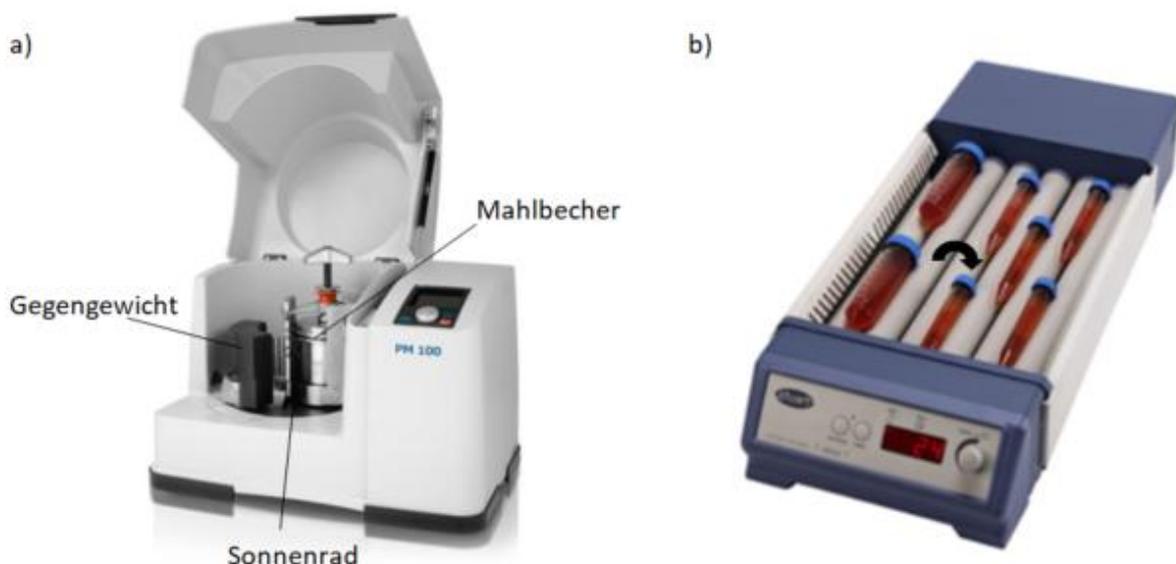


Abbildung 10: a) Planetenkugelmühle [47], b) Achsialrührer [57]

Für die Tintenherstellung werden drei verschiedene Rezepturen verwendet. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen können Tabelle 2 entnommen werden. Im Standardherstellungsprozess werden zuerst $\delta\text{-MnO}_2$ und die Kohlenstoffkomponenten Ruß (C-Nergy Super C65; Imerys) und Graphit (C-Nergy KS 6 L Graphite; Imerys) eingewogen und für kurze Zeit auf dem Achsialrührer „rollermixer SRT6D“ von Stuart (Abbildung 10b) bei 60 rpm gemischt. Zweifach destilliertes Wasser wird im Masseverhältnis 7:1 bezogen auf $\delta\text{-MnO}_2$ eingewogen. PTFE (Quintech; Teflonemulsion TFE-3859; 60 wt%) und Na-Carboxymethylcellulose (CMC; Dow Wolff Cellulosics GmbH; Walocel CRT 10000 P) werden hinzugegeben. Anschließend wird die Mischung kurz geschüttelt. In drei Schritten wird das Feststoffgemisch zum Lösemittel-Binder-Gemisch hinzugegeben. Nach jeder Zugabe wird die Suspension geschüttelt. Die angemischte Tinte wird mit zehn Glaskugeln (\varnothing 10 mm) für 1, 4 bzw. 12 Tage auf den Achsialrührer zum Mischen gelegt.

Tabelle 2: Varianten der Tintenzusammensetzung in wt%, Abweichungen zu Tinte A sind blau hervorgehoben

Komponente	Tinte A (Standard)	Tinte B	Tinte C
$\delta\text{-MnO}_2$	70	70	70
PTFE	9	10	9
CMC	1	0	1
Ruß (C65)	10	10	20
Graphit (KS6L)	10	10	0

Im Anschluss wird die Tinte mit zehn Achatkugeln (\varnothing 10 mm) in der Kugelmühle bei 400 rpm für 1 h gemahlen. Nach weiteren 2-6 h Rühren auf dem Achsialrührer erfolgt die Beschichtung auf Edelstahl (1.4404; h+s Präzisionsfolien; 20 μm Dicke). Die Edelstahlfolie wird auf den Long Tape Casting Coater MSK-AFA-L800-BH von MTI Corporation aufgelegt und über eine Vakuumpumpe angesaugt. Die Tinte wird auf die Edelstahlfolie aufgebracht und von einer automatisch geschobenen Rakel auf die Folie beschichtet. An der Rakel kann manuell die Spalthöhe eingestellt werden. Die Tinten werden mit einer Spalthöhe von 500, 750 und 1000 μm beschichtet. Darüber hinaus kann die Vorschubgeschwindigkeit der Rakel sowie die Temperatur der Platte angepasst werden. Die Geschwindigkeitsstufe 29 bei einer Plattentemperatur von 35 °C hat sich in Vorversuchen als geeignet herausgestellt. Der Aufbau des Coaters ist in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Aufbau des Long Tape Casting Coaters MSK-AFA-L800-BH

Auf die Beschichtung folgt die Trocknung. Sobald die Tinte angetrocknet ist, wird die Edelstahlfolie von der Platte des Coaters gelöst und im Trockenofen bei 80 °C für 18 h getrocknet. Im nächsten Schritt erfolgt das Pressen der Beschichtung bei 400 N/cm² für 60 s in der hydraulischen Laborpresse

LaboPress P 200 S von Vogt bei Raumtemperatur. Abschließend werden runde Kathoden mit einem Durchmesser von 18 mm gestanzt. Das Stanzeisen T07 von MTI Corporation wird manuell betrieben und besteht aus einem Stempel und dem dazugehörigen Gegenring. Die Kathoden werden umgeben von Aluminiumfolie zwischen Stempel und Ring platziert und gestanzt.

Zur Bestimmung der Aktivmasse m_a wird die Kathode gewogen und ihre Masse m_K bestimmt. Nach Abzug der Masse des Stromableiters, berechnet aus dem Durchmesser $d_K (= 1,8 \text{ cm})$ der Kathode und der Dichte ρ des Stromableiters (Edelstahl 1.4404: $15,7 \text{ mg/cm}^2$; Kohlenstoffpapier H14: $6,19 \text{ mg/cm}^2$), wird der $K_{0,5}MnO_2$ -Anteil bestimmt und anschließend über die Molare Masse M (K: $39,1 \text{ g/mol}$; $K_{0,5}MnO_2$: $106,5 \text{ g/mol}$) die Kaliummasse herausgerechnet, s. Gleichung (24):

$$m_A = \left(m_K - \frac{\pi}{4} d_K^2 \cdot \rho \right) \cdot 0,7 \cdot \left(1 - \frac{0,5 M(K)}{M(K_{0,5}MnO_2)} \right) = (m_K - 2,54 \text{ cm}^2 \cdot \rho) \cdot 0,57 \quad (24)$$

3.1.2 Variationen der Kathodenfertigung

Zur Untersuchung des Einflusses bestimmter Parameter auf die mechanische Stabilität und die Homogenität der Tinte wird vom Standardprozess der Kathodenfertigung abgewichen. Von allen Zusammensetzungen werden mindestens zwei Ansätze mit verschieden langer Mischzeit (s.o.) auf dem Achsialrührer angesetzt. Die Mischzeit wird variiert, da sich in einem Vorversuch angedeutet hat, dass sich diese auf die Haftung der Beschichtung am Stromableiter auswirkt. Tinten der Zusammensetzung A werden neben $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Raumtemperatur (RT), 100 und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Darüber hinaus wird eine Tinte in der Kugelmühle mit 2 mm-Achatkugeln gemahlen, während eine weitere nach dem Mahlvorgang für 5 min bei 15000 rpm im Ultra Turrax T25 digital von IKA dispergiert wird. Die Schereinheit des Dispergierers besteht aus einem ringförmigen Stator in dessen Inneren sich ein ringförmiger Rotor befindet. Beginnt sich der Rotor zu drehen wird die Tinte in den Scherspalt zwischen Rotor und Stator gesogen und dort zerkleinert. [48, p. 8]

Für Tinten der Zusammensetzung B werden neben rein wässrigem Lösemittel auch Wasser-Isopropanol (IP)-Gemische verwendet. Dafür werden bis zu 20 wt% des Lösemittels durch Isopropanol (2-Propanol; VWR Chemicals; $\geq 99,9\%$) ersetzt. In Tabelle 3 sind diese Tinten mit dem jeweiligen IP-Anteil sowie der Variation in der Zugabereihenfolge aufgelistet.

Tabelle 3: Tintenvariationen mit IP-Anteil im Lösemittel

Bezeichnung	IP-Anteil in %	Besonderheit
B-1d-IP10	10	IP-Zugabe zum Wasser
B-1d-IP20_I	20	IP-Zugabe zum Wasser
B-1d-IP20_II	20	IP-Zugabe nach Feststoffzugabe
B-1d-IP20_III	20	IP-Zugabe 1 h nach Feststoffzugabe
B-1d-IP20_IV	20	IP-Zugabe schrittweise, 1 h nach Feststoffzugabe
B-1d-IP1_PTFE	1	Verdünnte PTFE-Zugabe nach Feststoffzugabe
B-1d-IP1_IP	1	Verdünnte IP-Zugabe nach Feststoffzugabe

Eine Übersicht der hergestellten Tinten/Beschichtungen ist im Anhang zu finden. Die Benennung der Tinten erfolgt nach dem Muster X-Y-Z. Dabei gibt X die Tintenzusammensetzung (A, B, C) an. Y steht für die Anzahl der Tage, die die Tinte auf dem Achsialrührer gemischt wurde und wird in Form von 1d, 4d bzw. 12d angegeben. Z steht für den Parameter, der vom Standard abweicht. Ist Z nicht angegeben, wurde die Kathode mit reinem Wasser als Lösemittel angesetzt, in der Kugelmühle mit 10 mm-Kugeln gemahlen, bei 400 N/cm^2 gepresst und bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Trocknungstemperaturvariation wird mit einem T und der entsprechenden Temperatur in $^\circ\text{C}$ bzw. RT für Raumtemperatur angezeigt. Der Mahlprozess mit 2 mm-Kugeln wird mit K2, die zusätzliche

Verwendung des Dispergierers mit D gekennzeichnet. Die Angabe der IP-Zugabe erfolgt mit IP und dem entsprechenden Anteil am Lösemittel in % (s. Tabelle 3).

Darüber hinaus werden einige Tinten zusätzlich zur Beschichtung auf Edelstahlfolie auf Kohlenstoffpapier (H14, Freudenberg) beschichtet. Die Beschichtung erfolgt per Hand mit der Raket Model 360 von Erichsen bei einer Spalthöhe von 300 bzw. 400 μm .

3.2 Elektrochemische Experimente

Die elektrochemischen Untersuchungen werden in den Testzellen ECC-Air der Firma EL-CELL ausgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Zellen werden nach Herstellerangabe, vgl. [58, p. 8 f.], zusammengesetzt, wobei die Luftkanäle am Oberteil mit einer Dichtung verschlossen werden. Als Referenzelektrode wird Zinkdraht verwendet (\varnothing 1 mm; Chempur; 99,999%). Es wird je eine nach oben beschriebenen Verfahren hergestellte Kathode (\varnothing 18 mm) eingesetzt. Zinkfolie (Goodfellow; Dicke: 100 μm , \varnothing 18 mm) bildet die Anode. Auf der Anode wird ein Polypropylen-Separator (Freudenberg; 0,05 mm Dicke) platziert. Darüber werden zwei Glasfaser-Separatoren (Whatmann; 0,7 mm Dicke) verbaut. Elektroden und Separatoren haben einen Durchmesser von 18 mm. Auf die Separatoren werden je zwei bzw. drei Tropfen 1 M ZnSO_4 -Lösung ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich; puriss. P.a., ACS reagent, reag. ISO, reag. Ph. Eur., $\geq 99,5\%$) gegeben. Dies entspricht einer Masse von etwa 400 mg.

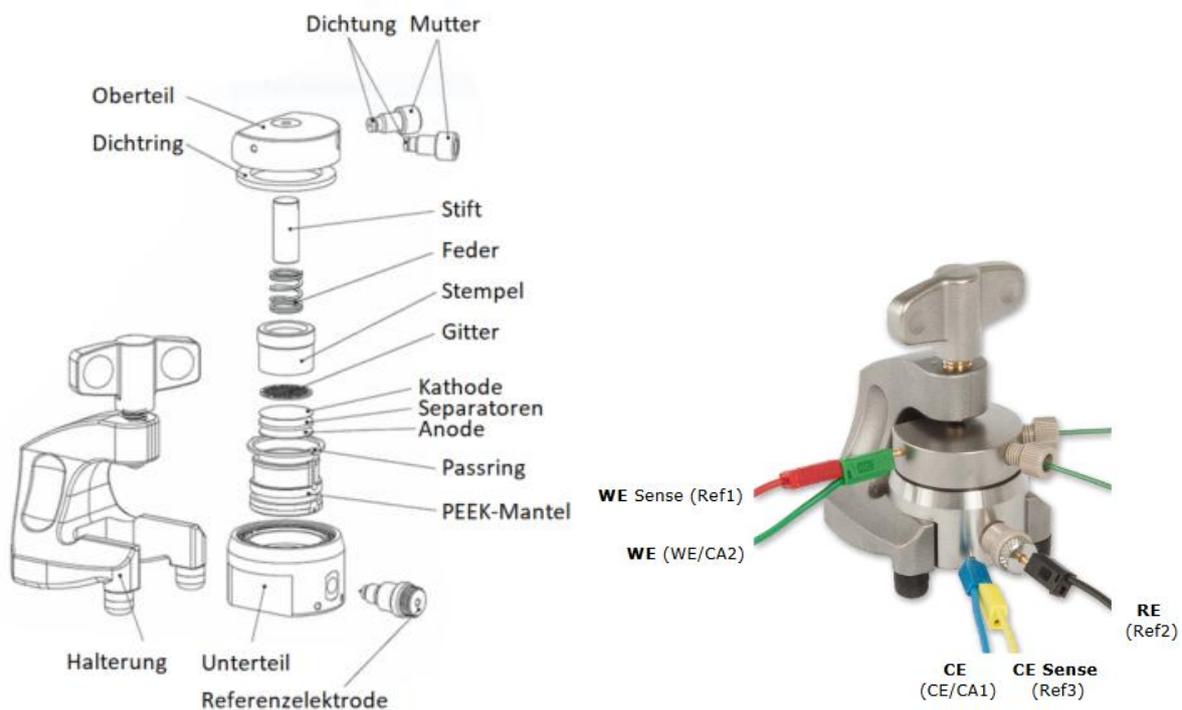


Abbildung 12: Aufbau, Bestandteile und Anschlüsse der EL-Cell ECC-Air [58, p. 11 f.]

Die zusammengesetzten Zellen werden mindestens eine Stunde zur Benetzung der Elektroden mit dem Elektrolyten stehen gelassen. Anschließend wird eine Impedanzmessung durchgeführt. Auf diese folgt die Stromdichteveriation, um das Lade- und Entladeverhalten bei unterschiedlichen Stromdichten zu bestimmen. Diese wird am Potentiostat/Galvanostat von BioLogic (BCS-810) durchgeführt. Die Messung erfolgt über die Vollzelle (2-Elektrodenanordnung), d.h. dass die stromleitenden (CE, WE, s. Abbildung 12) sowie die Spannungselektroden (Ref1, Ref3) jeweils an Anode und Kathode angeschlossen werden. Es wird mit einer halbstündigen Messung der OCV begonnen. Anschließend wird bei einer bestimmten Stromdichte entladen und darauffolgend bei

gleicher Stromdichte geladen. Zwischendurch wird jeweils für 30 min pausiert und die OCV gemessen, um die Versuchsbedingungen besser an die Realität anzupassen. Dies berücksichtigt, dass bei der Anwendung von Akkumulatoren häufig Pausen zwischen Laden und Entladen eingelegt werden, z.B. zur Schonung des Speichers. Bei einem Wechsel von einem Abschnitt zum nächsten erfolgt zudem eine einminütige OCV-Messung. Aus Tabelle 4 können die Stromdichten und die Anzahl der Wiederholungen entnommen werden. Die Stromdichten werden nach der theoretisch zu erwartenden Ladezeit bei vollständigem Laden bzw. Entladen gewählt. Daher wird die Stromdichte häufig als Lade-/Entladerate C_m angegeben, wobei m für die Anzahl der Stunden für eine vollständige Ladung/Entladung steht. [17, p. 934] Nach Umstellung von Gleichung (21) ergibt sich Gleichung (25). Für eine Ladezeit Δt von 20 h würde sich dann bei einer theoretischen Kapazität Q von 300 mAh/g eine Stromdichte j von 15 mA/g ergeben.

$$j = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{300 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}}{20 \text{ h}} = 15 \frac{\text{mA}}{\text{g}} \quad (25)$$

Der Ladeschritt endet beim Erreichen der Spannung von 1,9 V, der Entladeschritt bei 1,1 V. Der Entladeschritt wird auf 1,1 V anstelle von 1,0 V begrenzt, da der Spannungsabfall in diesem Bereich nur mit einem geringen Kapazitätszugewinn einhergeht, vgl. [12, p. 5]. Um der Disproportionierung des Mangans entsprechend Reaktion (13) weniger Zeit zu geben, wird auf diesen Kapazitätsanteil verzichtet. Laden bzw. Entladen in Abschnitt 1 und 2 werden zudem beendet, sollte eine Kapazität von 300 mAh/g (entspricht einem Elektronenschritt) erreicht werden. Es werden je drei Zellen mit einer Beschichtung auf Edelstahl von A-1d-T120, A-12d, B-1d, B-12d, C-1d bzw. C-12d getestet. A-12d und C-12d werden mit einer bzw. zwei Zellen ebenfalls mit Kohlenstoffpapier als Stromableiter getestet. Zur Auswertung wird nach Gleichung (26) jeweils der Mittelwert der Lade- und Entladekapazität gebildet. Dabei ist \bar{Q} der Mittelwert der Kapazität, Q_i die Kapazität der Zellen und k die Anzahl der getesteten Zellen je Beschichtung.

$$\bar{Q} = \sum Q_i \cdot \frac{1}{k} \quad (26)$$

Um die Streuung um den Mittelwert zu bestimmen wird zudem die Standardabweichung s nach Gleichung (27) berechnet.

$$s = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum (\bar{Q} - Q_i)^2} \quad (27)$$

Die durchschnittliche Entladekapazität wird zusammen mit der Coulombschen Effizienz, berechnet aus den Durchschnittswerten der Lade- und Entladekapazität nach Gleichung (22), über die Zyklen aufgetragen.

Zudem werden aus den Abschnitten 2-8 Lade- und Entladekurven erstellt. Dafür werden die Spannungen des jeweils vierten Lade-Entlade-Zyklus über die spezifische Kapazität dargestellt. Die Kapazität wird dabei für jeden Schritt getrennt betrachtet und die Startkapazität wird bei jedem neuen Laden und Entladen auf 0 mAh/g gesetzt. So entsteht ein Diagramm, bei dem sich Lade- und Entladekurve eine Abszisse teilen. Die Kurve mit steigender Spannung ist dabei die Ladekurve, die mit fallender Spannung die Entladekurve. Der Spannungsverlauf der OCV-Messung wird hier nicht aufgetragen. Die Leerlaufspannung lässt sich dennoch aus dem Startwert der jeweiligen Kurve ablesen.

Tabelle 4: Stromdichten in mA/g der Stromdichteveriation

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8
Stromdichte in mA/g	15	30	60	150	300	150	60	30
Entspricht	C20	C10	C5	C2	C1	C2	C5	C10
Zyklusanzahl	1	2	5	5	5	5	5	5

Nach der Stromdichteveriation wird die Cyclovoltammetrie durchgeführt, um die Kathodenpotentiale zu bestimmen und die Zellprozesse zu charakterisieren. Im Potentialfenster von 1,1 bis 1,9 V werden je sechs Zyklen bei einer Spannungsänderung von 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,1 und erneut 1 mV/s durchgeführt. Ein Zyklus startet jeweils bei 1,5 V. Zu Beginn und am Ende wird für 5 min bzw. maximal 10 h die OCV gemessen. Die CV-Messung wird in der 3-Elektrodenanordnung durchgeführt. D.h. die stromleitenden Elektroden werden an Anode und Kathode angeschlossen, während das Halbzellenpotential zwischen Kathode (Ref1) und Zinkdraht-Referenzelektrode (Ref2) bestimmt wird, s. Abbildung 12. Für die Auswertung wird jeweils der fünfte Zyklus einer Änderungsrate in einem Stromdichte-Spannungs-Diagramm dargestellt.

Auf eine weitere Impedanzmessung folgt abschließend die Zyklisierung der Zelle bei 60 mA/g bzw. C5 in der 2-Elektrodenanordnung. Dabei soll die Zyklenfestigkeit der Zelle ermittelt werden. Wie in der Stromdichteveriation wird abwechselnd bei konstanter Stromdichte entladen und geladen. Dazwischen wird für je 30 min die OCV gemessen. Die Auswertung erfolgt wie für die Stromdichteveriation. Zum Teil werden die Ergebnisse der Stromdichteveriation und der Zyklisierung in einem Diagramm dargestellt.

3.3 Physikochemische Experimente

Im REM FlexSEM 1000 II von Hitachi werden die unterschiedlichen Kathoden betrachtet. Dafür werden die gestanzten Kathoden mit Leitsilber auf den Probenhalter aufgebracht und in das REM eingeschleust. An drei zufällig gewählten Punkten pro Kathode werden je ein SE- und ein BSE-Bild in 100-, 1000-, 5000- und 10000-facher Vergrößerung bei 10 kV Spannung und einer Spotsize von 60/60/30/20 aufgenommen. Am selben Gerät wird an jeder der gewählten Stellen zudem eine EDX-Messung ausgeführt. Die Messung erfolgt bei 10 kV, 5000-facher Vergrößerung und einer Spotsize von ca. 62. Dabei wird auf einer Fläche von ca. 10x7 µm eine Elementkarte für die Elemente K, Mn, O, C und F erstellt. Das verwendete Programm EDAX von Ametek generiert zudem eine Kalkulation über die Anteile der Elemente. Der Messaufbau für REM und EDX ist im Anhang dargestellt.

Die Kontaktwinkelmessung wird am OCA 15 plus von dataphysics ausgeführt. Die zu untersuchende Probe wird auf einen Probenhalter aufgebracht, der sich zwischen einer Lichtquelle und einer Kamera befindet. Anschließend wird ein 7,2 µl großer Tropfen 1 M ZnSO₄-Lösung auf die Probe getropft. Die Kamera nimmt den Schatten dieses Tropfens auf. Im zugehörigen Auswertungsprogramm „SCA 20“ von dataphysics wird die Kontaktlinie der Probe eingestellt und die Kontur des Tropfens übernommen. Das Programm errechnet daraus den Kontaktwinkel zwischen Probe und Tropfen. Erfahrungen mit dem Gerät haben gezeigt, dass der bestimmte Winkel bis zu 10° vom tatsächlichen Wert abweichen kann. Die Messung wird je Probe an drei Stellen durchgeführt. Alle Tinten werden an der 500 µm-Spalt-Beschichtung untersucht.

Die XRD-Messung des δ-MnO₂-Pulvers wird am D8 advance von Bruker ausgeführt. Das entstehende Diffraktogramm aus der Auftragung der Signalintensität I über den Winkel 2θ wird mit Hilfe der Software „Match!“ von Crystal Impact ausgewertet und mit einer Datenbankreferenz verglichen.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Kathodenherstellung, physikochemischen und elektrochemischen Untersuchungen präsentiert. Die Ergebnisse werden nach Experimenten getrennt dargestellt und diskutiert. Alle Rohdaten, Kalkulationen und Aufnahmen sind, sofern nicht anders angegeben, als digitaler Anhang auf den beiliegenden externen Speichermedien angefügt.

4.1 Charakterisierung des MnO_2 -Pulvers

Als Hauptkomponente der ZIB-Kathode wurde das Schichtoxid $\delta\text{-MnO}_2$ entsprechend Kapitel 3.1.1 hergestellt. In Abbildung 13 ist das Diffraktogramm des synthetisierten MnO_2 -Pulvers (blau) aufgetragen und der Datenbankreferenz [00-042-1317] von $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (schwarz) gegenübergestellt. Dabei ist die relative Intensität I über den Winkel 2θ angegeben. Die Hauptpeaks bei $12,59^\circ$ und $25,32^\circ$ entsprechen einem Gitterabstand von $0,70$ bzw. $0,35$ ($0,35 \times 2 = 0,70$) nm. Dies entspricht dem Abstand der Oxidschichten von $\delta\text{-MnO}_2$. Zudem passen die Peaks sehr gut zu den Peaks des $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, das bei der Kalzinierung mit Kaliumkarbonat als Produkt in Frage kommt. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass das angestrebte Schichtoxid $\delta\text{-MnO}_2$ reinphasig hergestellt wurde.

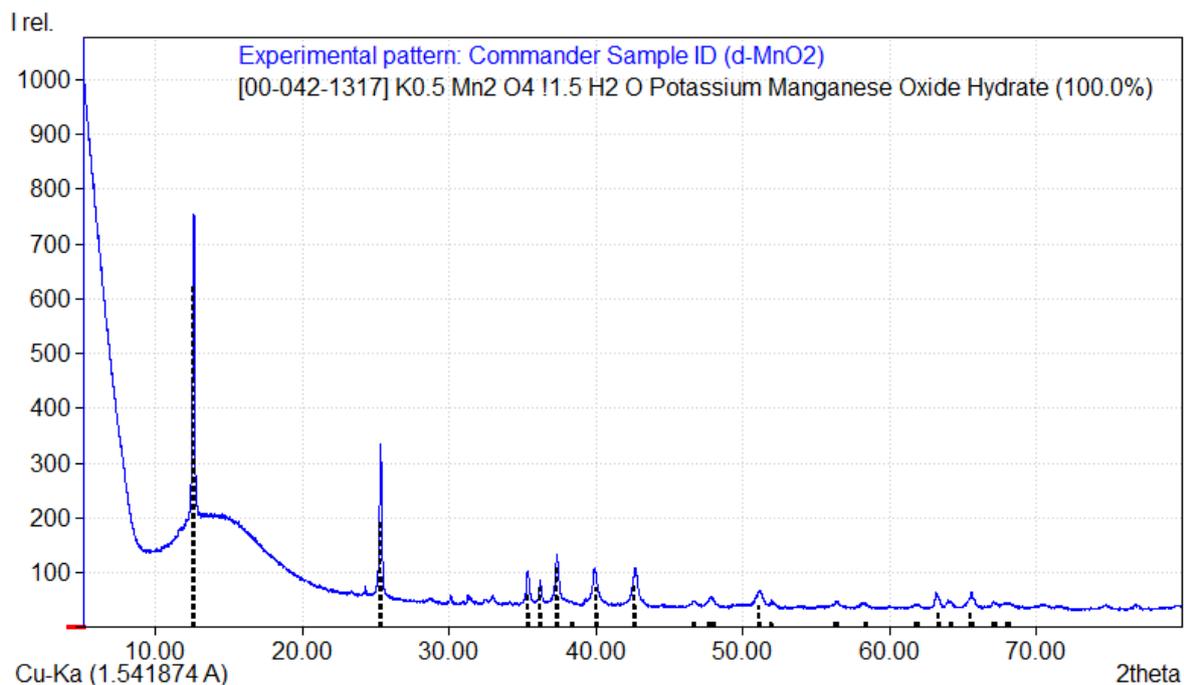


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramm des MnO_2 im Vergleich zu $\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$

4.2 Optische und physikochemische Beurteilung der Kathoden

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Kathodenrezepturen und Herstellungsverfahren anhand von optischer Betrachtung, REM-Untersuchung und Kontaktwinkelmessung verglichen. Dabei wird ein Fazit basierend auf der Beschichtbarkeit und Haftfestigkeit der Tinten sowie deren Homogenität und Benetzbarkeit gezogen.

4.2.1 Kathodenherstellung

Dieser Teil gibt die optische Beurteilung der Tinten für die einzelnen Prozessschritte – Tintenherstellung, Beschichten, Pressen, Stanzen (inkl. Trocknung) – wieder. Darüber hinaus werden

die Beladung der Kathoden als Parameter betrachtet und die Kathoden bezüglich ihrer mechanischen Stabilität bewertet. Zudem wird ein Erklärungsansatz für die Wirkung von PTFE als Binder präsentiert.

Tintenherstellung

Zu Beginn des Herstellungsprozesses unterscheiden sich die verschiedenen Rezepturen (eine Übersicht ist im Anhang dargestellt) in ihrer Erscheinung nur geringfügig. Der Kohlenstoff nimmt unabhängig von der Art etwa das 3- bis 4-fache Volumen des MnO_2 ein. Durch Schütteln des MnO_2 -Kohlenstoff-Binder-Lösemittel-Gemischs lassen sich alle Tinten zu einer ersten groben Dispersion vermischen. Im Laufe des Mischens auf dem Achsialrührer teilt sich das Gemisch in eine Phase mit größeren Partikelanteilen bis zu Partikelagglomeraten und eine relativ flüssige Phase. Diese besteht vermutlich hauptsächlich aus Lösemittel mit nur einem geringen Feststoffanteil. Beim anschließenden Mahlen können bei den Standardtinten die beiden Phasen wieder vermischt werden, sodass eine homogene Tinte entsteht. Auffällig ist dabei, dass Tinten, die 12 Tage auf dem Achsialrührer gemischt wurden, in dem darauffolgenden Mahlvorgang weniger am Mahlbecher zu haften scheinen und sich besser daraus entfernen lassen.

Der Effekt der Phasenbildung ist besonders stark bei den Tinten mit 10 oder 20% IP im Lösemittel (B-1d-IP10 und B-1d-IP20_I) ausgeprägt. Schon nach kurzer Zeit setzen sich Teile des Lösemittels als klare Flüssigkeit ab. Die Feststoffe bilden um die Glaskugeln einen zusammenhängenden Partikelwulst, der sich nach wiederholtem Schütteln nur teilweise mit dem Flüssigkeitsüberstand vermischen lässt. Auch beim darauffolgenden Mahlen in der Kugelmühle können Tinten dieser Rezeptur nicht zu homogenen Gemischen verarbeitet werden. Stattdessen verbinden sich die Komponenten zu größeren Stücken, deren Konsistenz an Gummi erinnert. Die spätere oder schrittweise Zugabe des IP wie in den Ansätzen B-1d-IP20_II/III/IV, siehe Tabelle 3, bringt ebenfalls nicht die erwünschte Homogenität. Beim Mahlen bilden sich kleinere Klumpen, die eine Beschichtung unmöglich machen. Es wird vermutet, dass das IP nicht nur als Emulgator für die Kohlenstoffe, sondern auch für das PTFE wirkt. Die bindende Wirkung des sehr hydrophoben PTFE würde durch die Zugabe des IP deutlich zunehmen. Bei einem IP-Anteil von größer 10% scheint dieses zum Teil durchaus gewollte Phänomen jedoch über das gewünschte Maß hinauszugehen. Die Tintenrezepturen B-1d-IP10 und B-1d-IP20 sind daher für die ZIB ungeeignet. In einem nächsten Schritt wurde deswegen in Anlehnung an die Anodenrezeptur für die LIB von MTI [59] der IP-Anteil auf 1% reduziert. Aufgrund der oben getroffenen Annahme, dass IP das Verhalten des PTFE stark beeinflusst, wurde zudem die Reihenfolge der Zugabe variiert. Während bei der Tinte B-1d-IP1_IP, bei der IP als Letztes hinzugefügt wurde, nach dem Mahlen noch feine Körner zu erkennen sind, wirkt die Tinte, der PTFE nachträglich zugefügt wurde (B-1d-IP1_PTFE), sehr homogen.

Gleiches gilt für die Tinte A-1d-K2. Ein Unterschied in der Homogenität zwischen der Verwendung von 10 bzw. 2 mm-Kugeln kann direkt im Anschluss an das Mahlen erst einmal nicht beurteilt werden. Der Einsatz des Dispergierers bei Tinte A-1d-D führt jedoch wie die IP-Zugabe zum Klumpen der Tinte. Auch hier wird die Wirkung auf das PTFE als Ursache vermutet. Die REM-Untersuchung (s. Abbildung 17) zeigt, dass das PTFE hauptsächlich in Form von Kugeln vorliegt. Die hohen Scherkräfte beim Dispergieren könnten dafür sorgen, dass diese Kugeln zu PTFE-Fäden gezogen werden, wie sie aus der Elektrodenfertigung der Brennstoffzelle bekannt sind [42, p. 69]. Dadurch erhöht sich die Oberfläche und einhergehend die Bindewirkung des PTFE, wodurch es zur Bildung von Klumpen kommen könnte. Der Einsatz eines Dispergierers bei einem PTFE-Anteil von 10% ist daher nicht sinnvoll. Ein zusammenfassender Überblick über die Ergebnisse der Tintenherstellung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung und Homogenisieren auf die Tintenherstellung

Parameter	Einfluss auf die Tinte	
Zusammensetzung	Alle Zusammensetzungen:	MnO ₂ -C-Volumen 1:4, inhomogen vor dem Mahlvorgang, anschließend homogen zähflüssiger
	Mit Graphit:	geringere Adhäsion am Mahlbecher
Rührzeit	Längere Rührzeit:	geringere Adhäsion am Mahlbecher
Homogenisieren	Kugelmühle:	homogene Tinte
	Dispergierer:	Klumpenbildung
IP-Anteil	1%:	homogene/feinkörnige Tinte
	10/20%:	Klumpenbildung

Rakel-Beschichtung

Alle Tinten, die beim Ansetzen keine Klumpen gebildet haben, lassen sich nach 2-6 h Mischen auf dem Achsialrührer erfolgreich bei einer Plattentemperatur von 35 °C auf einer Edelstahlfläche von bis zu 10 x 30 cm beschichten. Graphithaltige Tinten sind dabei etwas zähflüssiger als die Tinten, in denen nur Ruß eingesetzt wurde. Die Tinten, die nach dem Standardverfahren hergestellt wurden, werden mit einer Spalthöhe von 500, 750 und 1000 µm beschichtet. Die Beschichtung der Variationen (IP1, K2) erfolgt einzig bei 500 µm. Bereits im Aussehen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Tinten.

Tinten der Zusammensetzung C sind deutlich dunkler als A und B, da sie kein Graphit enthalten. Beschichtungen mit A und B sind gräulicher, wobei B etwas heller ist als A. A und B zeigen beide bis zu 1 mm große Punkte, die sich bei A dunkler bei B heller von der Umgebung abheben. Bei C ist dies nicht zu beobachten. Dort bildet die Beschichtung jedoch flakeartige Strukturen aus. Die Tinte bildet keine deckende Schicht. Vielmehr sind einzelne Flakes zu erkennen an deren Unterbrechungen der Edelstahl durchscheint. Auch bei A und B sind Ansätze dieser Flakestruktur zu erkennen. Diese sind jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Bei A lässt sich der Edelstahl, der an den Bruchkanten durchschimmert, nur aus bestimmten Betrachtungswinkeln erkennen, während bei B nur einzelne Edelstahlpunkte zu sehen sind. Die 1d-Varianten jeder Zusammensetzung sind in Abbildung 14 nebeneinander dargestellt.

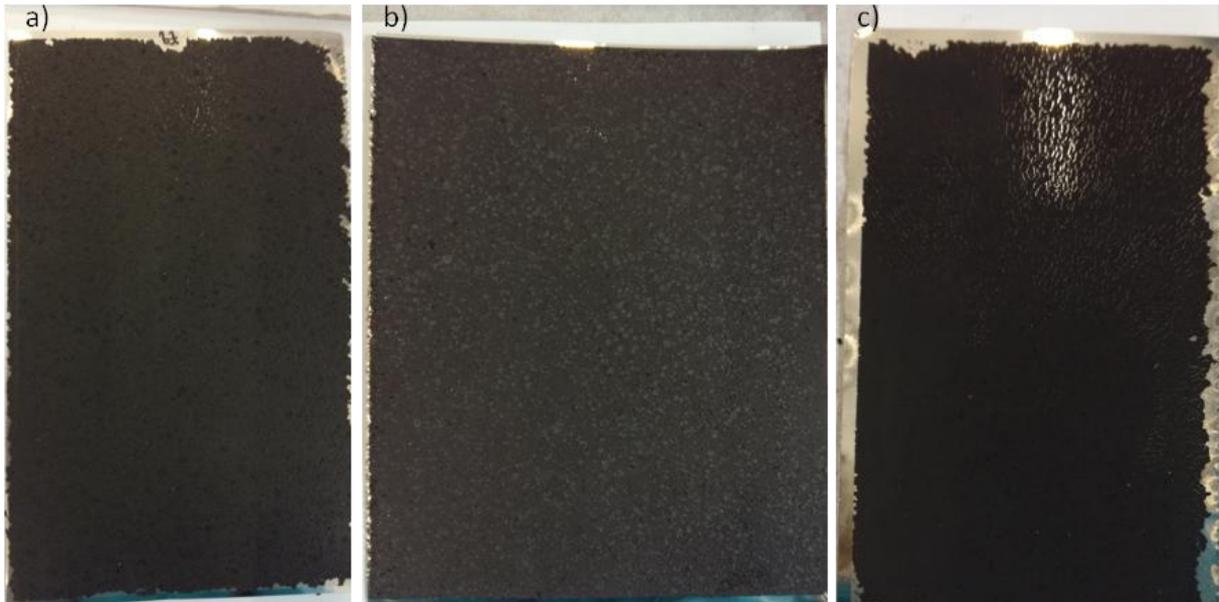


Abbildung 14: Beschichtung mit Spalthöhe 500 µm von a) A-1d, b) B-1d und c) C-1d

Längeres Mischen der Tinten auf dem Achsialrührer führt dazu, dass die Beschichtung tendenziell etwas deckender wirkt. Die Ausbildung der Flakes bleibt dennoch erhalten, sodass sich für die Tinten A und C auf den ersten Blick kaum Unterschiede ergeben. Bei B-12d scheint die Flakebildung hingegen ausgeprägter. Die Ränder der Flakes stehen von der Fläche ab.

Dieselbe Beobachtung kann für steigende Beschichtungsdicken gemacht werden. Je größer die Spalthöhe eingestellt wurde, desto brüchiger ist die getrocknete Beschichtung, s. Abbildung 15 am Beispiel von A-12d. Im Vergleich der Beladung von B-1d und B-12d aus Tabelle 7 ist zu erkennen, dass eine höhere Masse bei B-12d erzielt wurde. Vermutlich ist bei B-12d daher auch die Schichtdicke der getrockneten Beschichtung höher, sodass die ausgeprägtere Flakestruktur auf die Beschichtungsdicke zurückgeführt werden kann und kein Ergebnis des längeren Mischens ist. Darüber hinaus nimmt bei A und B die Anzahl der andersfarbigen Punkte bei dickerer Beschichtung ab.

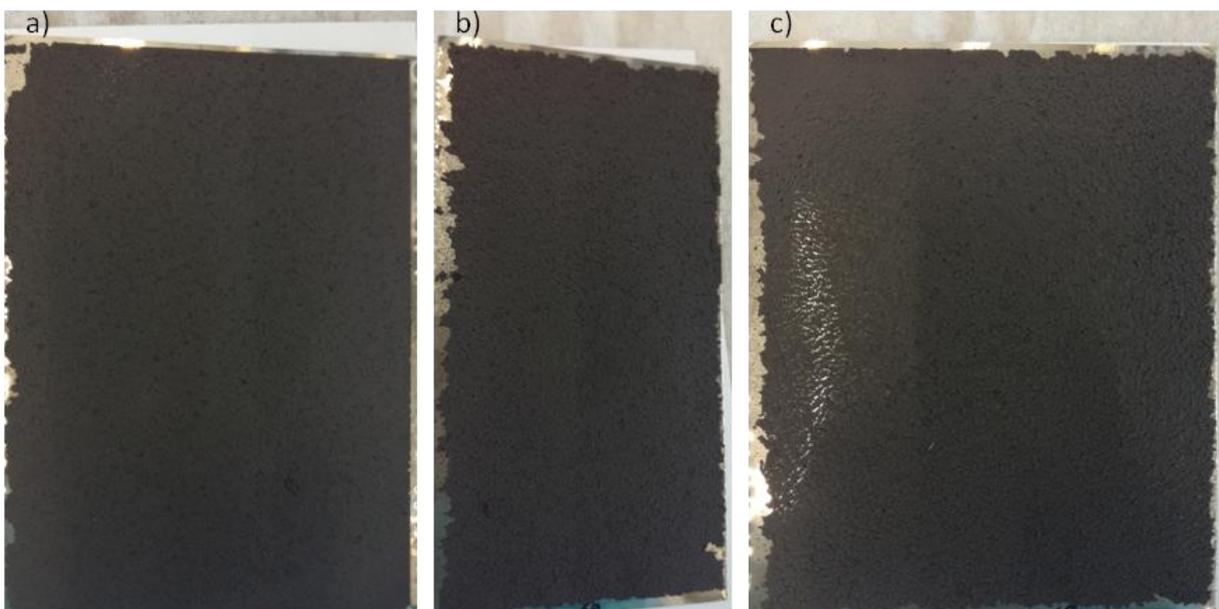


Abbildung 15: Beschichtung von A-12d bei einer Spalthöhe von a) 500 µm, b) 750 µm und c) 1000 µm

Das Auftreten der Punkte verringert sich auch etwas mit steigender Trocknungstemperatur. Ansonsten hat diese keinen Einfluss auf die äußere Erscheinung der Beschichtung.

Eine deutliche Verbesserung bringt das Mahlen mit 2 mm-Kugeln der Tinte A. Die Beschichtung von A-1d-K2 ist sehr deckend. Der Edelstahl ist nur an wenigen sehr kleinen Punkten durch die Beschichtung erkennbar. Allerdings treten auch hier die dunkleren Punkte auf. Zudem weist die Beschichtung einige „stückige“ Erhebungen auf.

Die mit 1% IP angesetzten Tinten ergeben wie alle B-Tinten eine sehr deckende Beschichtung. Mit B-1d-IP1_IP gelingt eine gleichmäßige Beschichtung, die zudem kleinere graue Punkte im Vergleich zu B-1d aufweist. B-1d-IP1_PTFE weist auf der einen Seite ebenfalls wenige graue Punkte auf. Auf der anderen Seite ist die Beschichtung jedoch eher uneben und hat sogar größere Lücken.

Zusammenfassend führt die Verwendung von Graphit wie bei Tinte A und B zu einer zusammenhängenderen Schicht. CMC hat hingegen eher den Effekt, dass die Beschichtung weniger gut deckt. Höhere Beschichtungsdicken führen ebenso zu einer rissigeren Beschichtung. Eine höhere Trocknungstemperatur und das längere Mischen der Tinte haben kaum oder nur einen gering positiven Einfluss auf die Gestalt der Beschichtung. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Erkenntnisse.

Die Tinten A-12d, B-12d, C-12d sowie A-1d-K2, B-1d-IP1_PTFE und B-1d-IP1_IP wurden neben Edelstahl auch auf Kohlenstoffpapier beschichtet. Die Erscheinung der Beschichtung ist für alle außer B-12d vergleichbar mit der Beschichtung auf Edelstahl. Das Auftragen von B-12d auf Kohlenstoffpapier ist hingegen beinahe nicht möglich. Während der Verzicht auf CMC anscheinend positive Auswirkungen bei der Edelstahlbeschichtung hat, scheint das genaue Gegenteil für die Beschichtung von Kohlenstoffpapier zu gelten.

Tabelle 6: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Beschichtungsdicke, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die Beschichtung

Parameter	Einfluss auf die Beschichtung	
Zusammensetzung	Ohne CMC:	alle beschichtbar deckend
	Mit CMC:	brüchig
	Mit Graphit:	gräulich, zusammenhängend
Schichtdicke	dickerer Beschichtung:	brüchiger
Rührzeit	längere Rührzeit:	z.T. etwas deckender
Homogenisieren	Kleinere Kugeln beim Mahlen:	deckender
	Dispergierer:	nicht beschichtbar
Trocknungstemperatur		keine Unterschiede
IP-Anteil	1%:	deckend, z.T mit kleinen Bröckchen
	10/20%:	nicht beschichtbar

Kaltpressen der Elektroden

Alle Kathoden wurden bei 400 N/cm² und Raumtemperatur für 60 s zwischen Aluminiumfolie gepresst. Dabei werden unabhängig von der Tinte hochstehende Flakeränder angepresst und kleinere Stücke geplättet, sodass die Kathoden anschließend insgesamt glatter wirken als vor dem Pressen. Größere Erhebungen/Bröckchen wie bei A-1d-K2 sind zum Teil an der Aluminiumfolie haften geblieben. Dasselbe gilt für z.T. größere Flächen der Beschichtungen mit den Tinten B-1d-IP1_PTFE/_IP. Tinten der Zusammensetzung B in denen Graphit aber kein CMC verwendet wurde, schmieren ein wenig an die Folie ab. Für die Tinten der Zusammensetzung A mit CMC kann dies nicht beobachtet werden. Bei Tinten, die auf Kohlenstoffpapier beschichtet wurden, gibt es eher

Verluste als bei den entsprechenden Beschichtungen auf Edelstahl. Dies spricht dafür, dass die Haftung der Tinte auf Edelstahl tendenziell besser ist als auf Kohlenstoffpapier. Die Beschichtungsdicke, die Trocknungstemperatur sowie die Länge des Mischprozesses auf dem Achsialrührer scheinen keinen Einfluss auf das Pressverhalten zu haben.

Stanzen von Knopfelektroden

Die mechanische Belastung beim Stanzen von Kathoden (\varnothing 18 mm) hat eine große Auswirkung auf die Beschichtung und kann daher als Indikator für die Haftfestigkeit betrachtet werden. Es handelt sich dabei nicht um ein anerkanntes Verfahren, wie z.B. die Haftzugfestigkeitsprüfung [60, p. 7]. Jedoch lassen sich optische und gravimetrische Aussagen über die Beschichtung treffen. Während beim Stanzen der Beschichtungen auf dem weichen Kohlenstoffpapier ausschließlich gute Ergebnisse erzielt werden, kommt es bei den steiferen Edelstahl-Kathoden (20 μ m Stärke) zu zum Teil erheblichen Fehlstellen, da zum Stanzen deutlich mehr Kraft aufgewendet werden muss.

Wie ausgehend von der optischen Beurteilung der Struktur der Beschichtung zu erwarten war, schneiden die Tinten der Zusammensetzung A und C schlechter ab als B. Sowohl B-1d als auch B-12d können unabhängig von der Beschichtungsdicke ohne Ablösen der Beschichtung gestanzt werden, siehe Abbildung 16. Auch die Tinten, die mit 1% IP angesetzt wurden, sind unter der mechanischen Belastung stabil, soweit sich dies optisch beurteilen lässt.

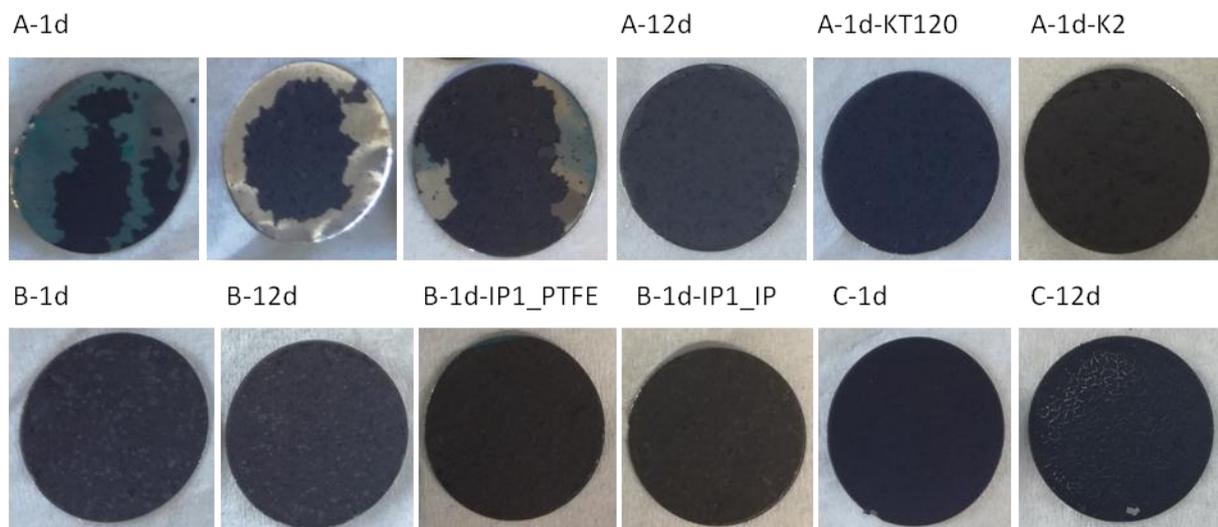


Abbildung 16: Edelstahlkathoden (\varnothing 18 mm) aus der Beschichtung mit 500 μ m-Spalt der Tinten A, B und C: unterschiedlich große Abplatzungen bei A-1d und vollständig beschichtete Kathoden der Variationen von A, B und C

Für Tinten des Typs A, die bei 80 °C getrocknet wurden, ist dies nicht der Fall. Es ist nicht möglich eine einwandfreie Kathode aus A-1d zu stanzen. Die Fehler erstrecken sich dabei, wie in Abbildung 16 gezeigt, von kleineren Abplatzungen am Rand bis zum Verlust von etwa der Hälfte der Beschichtung. Nur geringfügig besser verhält es sich mit den länger gerührten Tinten. Nur 12,5 bis 50% der gestanzten Kathoden von A-4d und A-12d sind nach dem Stanzen noch flächig beschichtet und können als gelungen bezeichnet werden, vgl. Tabelle 7. Zudem spielt hier die Beschichtungsdicke eine Rolle. Je dicker die Schicht ist, desto schlechter ist tendenziell der Erfolg beim Stanzen. Wie aus Tabelle 7 zu erkennen ist, liegen die durchschnittlichen Beladungen aller Kathoden und der Kathoden, die gelungen sind, beim gleichen Wert, obwohl bei den nicht gelungenen erkennbare Anteile der Beschichtung fehlen. Dies spricht zum einen dafür, dass die Verteilung der Feststoffe auf

dem Stromableiter nicht gleichmäßig erfolgt. Zum anderen scheinen Bereiche, an denen mehr Masse aufgetragen ist, grundsätzlich schlechter zu halten.

Vorteilhaft wirkt sich hingegen eine höhere Trocknungstemperatur auf die Haftfestigkeit aus. Während bei A-1d-T100 die Hälfte der Kathoden eine nahezu vollständige Beschichtung aufweisen, sind es bei A-1d-T120 beinahe alle. Die Trocknung bei Raumtemperatur führt hingegen wie die Trocknung bei 80 °C zu vergleichsweise mehr Fehlstellen nach dem Stanzen. Einzig das Mahlen der Tinte mit 2 mm-Kugeln führt dazu, dass die Beschichtung auch unter Belastung stabil bleibt. Jedoch wird wie bei den mit IP versetzten Tinten (B-1d-IP1_PTFE/_IP) nur eine eher geringe Beladung von durchschnittlich 2,5-3,2 mg/cm² erreicht.

Eine ähnliche Problematik wie bei A zeigt sich bei C. Auch hier haftet die Tinte eher schlecht. Die 500 µm-Beschichtung von C-1d hält auf der einen Seite relativ gut, s. Abbildung 16, auf der anderen Seite sollte bedacht werden, dass alle losen Anteile bereits vor dem Stanzen abgeblättert sind. Mit steigender Beschichtungsdicke nimmt die Qualität der gestanzten Kathoden ab. Zum Teil löst sich die 1000 µm-Beschichtung beinahe vollständig ab. Annähernd genauso verhält es sich mit der Tinte C-12d.

Allgemein scheint das längere Mischen keinen besonderen Einfluss auf die spätere Haftfestigkeit zu haben. Im Vergleich der Beladungen, besonders bei der 500 µm-Beschichtung, werden jedoch höhere Massen erzielt, je länger die Tinte gemischt wurde. Auf die Haftfestigkeit wirkt sich positiv der Verzicht auf CMC in der Tintenrezeptur, eine höhere Temperatur bei der Trocknung und eine dünnere Schicht aus. Wobei sich bei Letzterer eine Aktivmassenbeladung von etwa 4,5 bis 5,5 mg/cm² ergibt. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse des Stanzens zusammengefasst.

Tabelle 7: durchschnittliche Beladung in mg/cm² und Anzahl der gestanzten Kathoden, in Klammern: Beladung und Anzahl unbeschädigter Kathoden (die Tinten bestehen aus MnO₂, Ruß, Graphit, PTFE und CMC mit den Zusammensetzungen in %: A: 70-10-10-9-1, B: 70-10-10-10-0 und C: 70-20-0-9-1)

Tinte	500 µm		750 µm		1000 µm	
A-1d	3,4/10	(-/-)	5,6/8	(-/-)	5,9/8	(-/-)
A-1d-RT	5,3/7	(5,4/2)	-	-	-	-
A-1d-T100	4,7/6	(4,9/3)	-	-	-	-
A-1d-T120	5,1/7	(5,1/6)	-	-	-	-
A-1d-K2	2,5/6	(2,5/6)	-	-	-	-
A-4d	4,5/8	(5,2/1)	6,8/8	(7,0/3)	7,5/7	(-/-)
A-12d	4,7/8	(4,7/4)	6,4/8	(-/-)	8,3/10	(8,3/2)
B-1d	3,0/6	(3,0/6)	5,3/10	(5,3/10)	7,6/7	(7,6/7)
B-12d	4,5/8	(4,5/8)	7,6/9	(7,6/9)	9,7/9	(9,7/9)
B-1d-IP1_PTFE	3,2/6	(3,2/6)	-	-	-	-
B-1d-IP1_IP	2,5/6	(2,5/6)	-	-	-	-
C-1d	3,9/6	(3,8/5)	5,7/8	(7,5/2)	5,9/6	(-/-)
C-12d	5,0/10	(5,2/4)	5,3/8	(5,8/4)	6,3/10	(10,2/1)

Tabelle 8: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Beschichtungsdicke, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die mechanische Stabilität der Beschichtung beim Stanzen

Parameter	Einfluss auf die mechanische Stabilität der Beschichtung beim Stanzen	
Zusammensetzung	Ohne CMC:	stabil
	Mit CMC:	nur bei vorsichtigem Stanzen stabil
Schichtdicke	Dickere Beschichtung:	tendenziell schlechtere Haftung
Rührzeit	Längere Rührzeit:	geringfügig stabiler
Homogenisieren	Kleinere Mahlkugeln:	stabil
Trocknungstemperatur	Höhere Temperatur:	Beschichtung hält besser
IP-Anteil	1%:	stabil

Fazit

Zusammenfassend schneiden die Tinten der Zusammensetzung B am besten ab. Ohne CMC gelingt eine deckende, stabile Beschichtung, die nur beim Pressen etwas schmiert. Die Verwendung von Graphit neben Ruß sorgt für eine geschmeidigere, zusammenhängende Schicht. Längeres Mischen der Tinten im Herstellungsprozess wirkt sich vor allem auf die erreichten Beladungen aus. Effekte auf den Zusammenhalt und die Haftfestigkeit können nicht bzw. kaum beobachtet werden. Jedoch könnten etwaige positive Einflüsse durch die erhöhte Beladung kompensiert werden, da diese mit rissigeren und instabileren Beschichtungen einhergeht. Für eine bessere Haftfestigkeit empfiehlt es sich, eine höhere Temperatur bei der Trocknung zu wählen.

Wie bereits im Abschnitt der Tintenherstellung angeschnitten, besteht die Vermutung, dass das PTFE bei bestimmten Behandlungen eine Art „Aktivierung“ erfährt. PTFE ist sehr hydrophob, sodass es bereits vom Hersteller mit Benetzungsmitteln (z.B. 2,6,8-Trimethyl-4-nonyloxypolyethylenoxyethanol [61, p. 2] oder Poly(oxy-1,2-ethanediyl) [62, p. 1][63, p. 2]) versetzt werden muss, um eine stabile wässrige Dispersion zu erlangen. Eine REM-Untersuchung (Abbildung 17, links) von getrocknetem (80 °C) PTFE zeigt, dass das PTFE in kugelförmiger Form vorliegt. Analog zur Mizellenbildung von Emulsionen wird angenommen, dass das relativ unverzweigte Polymer [64] von dem Benetzungsmittel umgeben wird und eine Form mit möglichst geringer Oberfläche (Kugel) annimmt. Die Erhöhung des unpolaren Anteils im Lösemittel, z.B. durch die Zugabe von IP, würde dann dazu führen, dass sich die PTFE-Moleküle immer weiter entfalten. Auch das Zerreiben der Kugeln, wie es vermutlich beim Mahlen mit kleineren Kugeln oder im Dispergierer geschieht, würde zur Ausbildung von Fäden führen. Vermutlich bilden sich bei der mechanischen Bearbeitung Fäden, die in der Größenordnung deutlich oberhalb der Molekülketten liegen, deren Entfaltung bei der Zugabe von IP postuliert wird. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde getrocknetes PTFE in IP redispergiert und unter höherem Kraftaufwand per Hand verrührt. Wie in Abbildung 17 gezeigt, lassen sich im REM in dieser Probe PTFE-Stränge nachweisen. Die Ausbildung von PTFE-Fäden, sei es auf Molekül- oder 100-Nanometerebene, führt einerseits zu einer deutlich höheren Kontaktfläche, andererseits besteht die Möglichkeit, dass sich das PTFE dreidimensional um die anderen Komponenten legt. Das PTFE würde sich dann ähnlich wie PVDF verhalten, dass sich großflächig an die Oberfläche der Aktivmaterialien und Leitadditive bindet [65, p. 1048]. Der bindende Effekt verstärkt sich dadurch deutlich, weshalb eine Art „Aktivierung“ des PTFE angenommen wird. Mit 9 bzw. 10 wt% PTFE haben die hier hergestellten Tinten einen relativ hohen Binderanteil. (Zur Erinnerung: bei der LIB werden 2-8% Binder verwendet.) Bei der Verwendung von 10 bzw. 20% IP im Lösemittel und dem Homogenisieren im Dispergierer wurde mutmaßlich zu viel PTFE „aktiviert“, sodass es zur Bildung von Klumpen gekommen ist. Beim (wahrscheinlich) sanfteren Mahlen in der Kugelmühle und der Zugabe von 1% IP führt die geringere „Aktivierung“ hingegen dazu, dass sich eine homogenere, gut

haftende Beschichtung ergibt. Jedoch weisen auch A-1d-K2 und B-1d-IP1_PTFE kleinere Klümpchen auf, die sich als Erhebungen in der Beschichtung zeigen oder den Spalt der Rakel zusetzen und zu Lücken in der Beschichtung führen. In Anbetracht der antiadhäsiven Eigenschaften von PTFE [66, p. 1] kann auch das geringere Anhaften von A/B/C-12d am Mahlbecher als Indiz für eine minimale PTFE-„Aktivierung“ während des Mischens auf dem Achsialrührer gesehen werden.

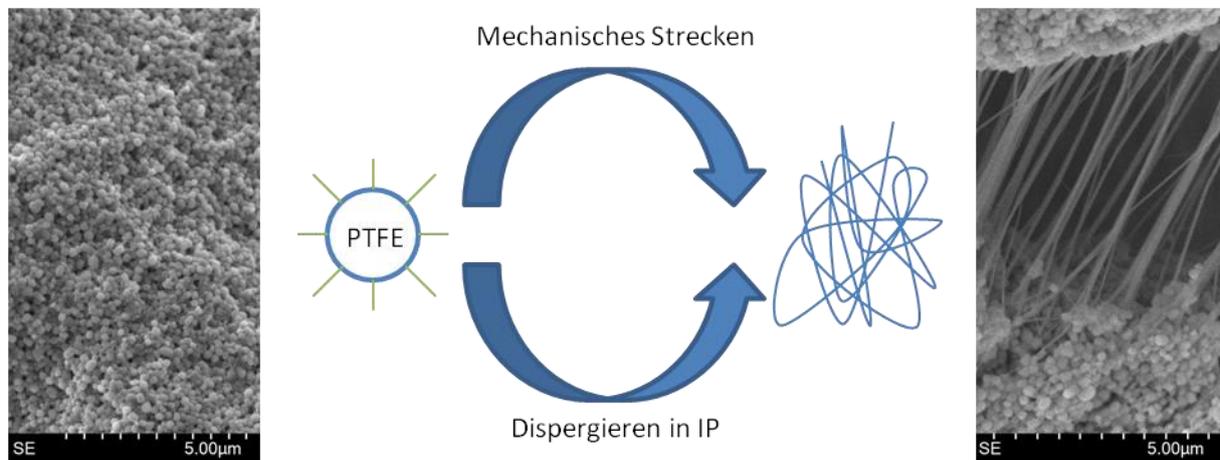


Abbildung 17: PTFE kugelförmig mit Benetzungsmittel (grün) vor und in Form von Fäden nach der „Aktivierung“

Aus Sicht der mechanischen Stabilität ist es sinnvoll, eine Tinte aus MnO_2 als Aktivmaterial in Kombination mit Ruß und Graphit als Leitadditive und PTFE als Binder zu verwenden. Für eine bessere Homogenität und Haftfestigkeit sollten beim Mahlen kleine Kugeln, z.B. mit einem Durchmesser von 2 mm genutzt werden. Die Zugabe von geringen Mengen Isopropanol zum Lösemittel ist ebenfalls vorteilhaft. Voraussetzung ist jedoch, dass der PTFE-Anteil verringert wird, um Klumpenbildung zu vermeiden. Bei einer Beschichtung auf Kohlenstoffpapier bietet sich darüber hinaus die Beigabe von CMC an.

4.2.2 REM-Untersuchungen

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen wird die Partikelverteilung an der Oberfläche der einzelnen Beschichtungen untersucht. Eine ausführliche Beurteilung der Bilder wird am Beispiel von A-4d unternommen. Dabei wird u.a. auf die Kathodenkomponenten sowie deren Partikelgrößen eingegangen. Anschließend erfolgt jeweils die Auswertung der Bilder für die unterschiedlichen Zusammensetzungen A, B und C. Die Aufnahmen der Tinten A-1d-K2/-D und der mit IP angesetzten Tinten werden gesondert betrachtet.

Übersicht am Beispiel von Tinte A-4d

Für die Untersuchung der Homogenität an der Oberfläche der Kathoden wurden REM und EDX eingesetzt. Abbildung 18 zeigt die SE- neben der BSE-Aufnahme bei 100-facher Vergrößerung einer Kathode der Tinte A-4d. Die Tinte enthält alle hier verwendeten Komponenten (MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC) und wurde für vier Tage auf dem Achsialrührer gemischt, in der Kugelmühle gemahlen (10 mm-Kugeln, 1 h, 400 rpm), anschließend auf Edelstahl beschichtet, getrocknet (80°C) und für 60 s bei 400 N/cm^2 gepresst. In der 100-fachen Vergrößerung können größere Fehlstellen wie Risse erkannt werden. Die BSE-Aufnahme gibt einen ersten Überblick über die Verteilung der Komponenten, da das schwerere Element Mangan heller dargestellt wird als die Kohlenstoffe.

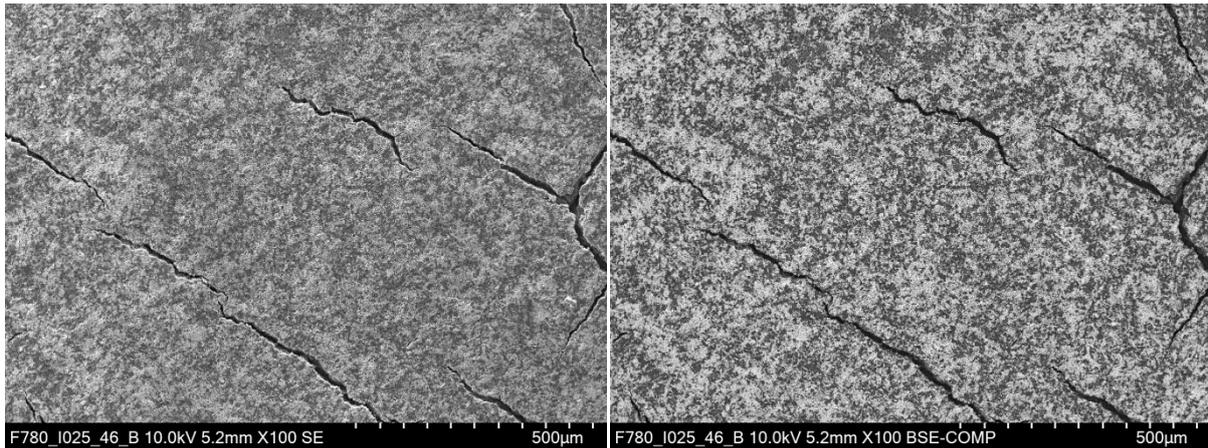


Abbildung 18: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht auf Edelstahlfolie bei 100-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC

Bei 1.000-facher Vergrößerung (s. Abbildung 19) werden erste „Inseln“ sichtbar. In etwa $25 \times 25 \mu\text{m}$ großen Bereichen liegt hauptsächlich Mangandioxid vor. Diese sind umgeben von etwa 5-10 μm breiten Kohlenstoffstreifen.

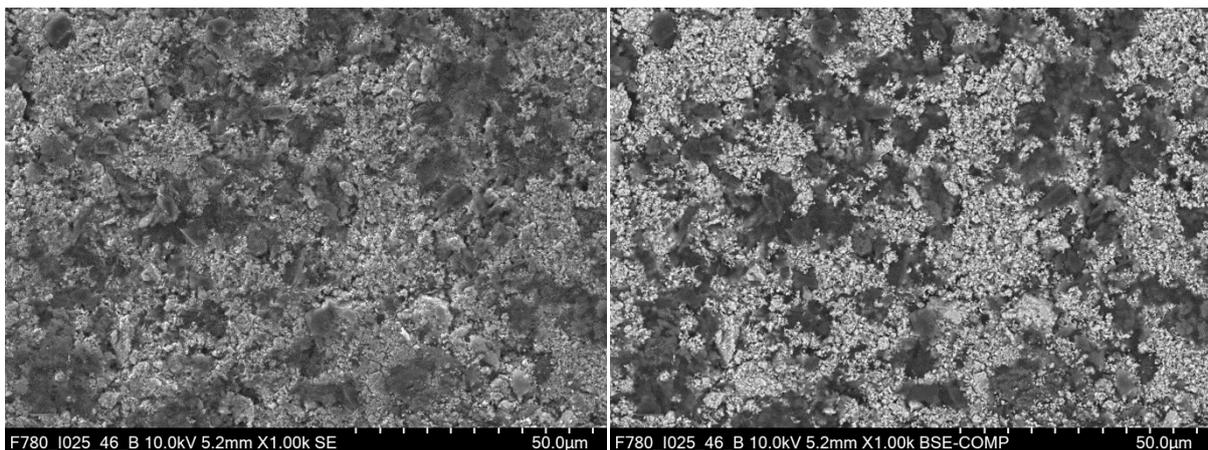


Abbildung 19: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 1000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC

Abbildung 20 zeigt die 5.000-fache Vergrößerung. In dieser Vergrößerung lassen sich die einzelnen Strukturen den Komponenten zuordnen. Die bis zu $3 \mu\text{m}$ großen, flachen Partikel sind Graphitflocken, während die kleinen sehr porösen Strukturen vom Ruß gebildet werden, vgl. [20, p. 27]. Per EDX, Abbildung 20 (unten rechts), können die kugelförmigen Strukturen aufgrund des hohen Fluor-Anteils (grün) dem PTFE zugeordnet werden. Die heller dargestellten unförmigen Partikel weisen Mangan (orange), Sauerstoff (blau) und Kalium (pink) auf, also die Bestandteile des $\text{K}_{0,5}\text{MnO}_2$. Die EDX-Karten für jedes einzelne Element sind im Anhang zu finden.

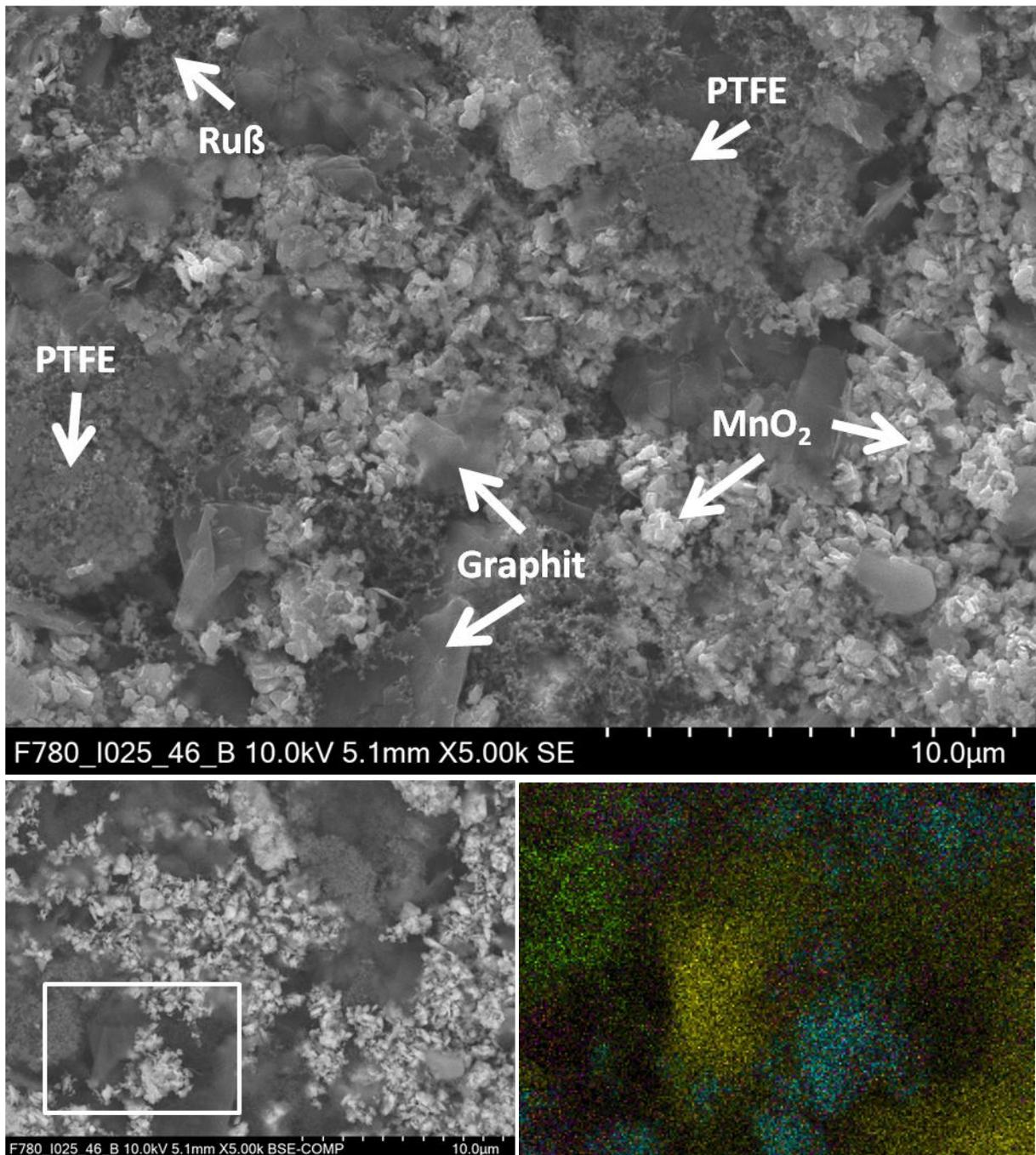


Abbildung 20: SE-Aufnahme (oben) mit Beschriftung der Komponenten, BSE-Aufnahme (unten links) mit Ausschnitt der EDX-Messung (unten rechts) der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 5000-facher Vergrößerung - gelb: C, blau: O, grün: F, pink: K, orange: Mn; Zusammensetzung: MnO₂, Ruß, Graphit, PTFE und CMC

Aus der 10.000-fachen Vergrößerung lassen sich die Partikelgrößen bestimmen (Abbildung 21). Die im BSE-Bild hellgrau dargestellten PTFE-Kugeln haben einen Durchmesser von etwa 200 nm. Die Rußpartikel sind etwa 65 nm groß. Bereiche mit einem hohen Ruß-Anteil werden im BSE-Bild beinahe schwarz dargestellt. Die Graphitflocken haben eine Größe von 2-3,5 µm. Aufgrund ihrer geringen Dicke dringt der Elektronenstrahl zum Teil vollständig durch das Graphit hindurch. Im SE-Bild lässt sich die darunterliegende Struktur zum Teil erahnen, während in der BSE-Aufnahme Graphitpartikel dort vorliegen, wo die Aufnahme etwas verschwommen wirkt. Die Mangandioxid-Partikel liegen häufig in größeren Ansammlungen vor, in denen die Grenzen der Einzelpartikel z.T. schwer zu bestimmen sind. Die Größe der MnO₂-Partikel liegt im Bereich von 150-500 nm.

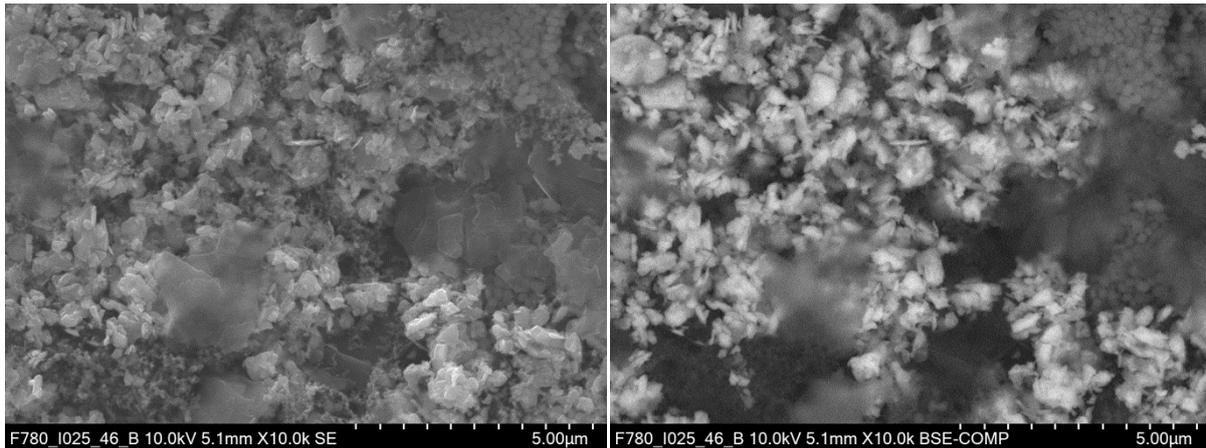


Abbildung 21: SE- und BSE-Aufnahme der A-4d-Schicht/Edelstahl bei 10000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC

Die Größe der einzelnen Komponenten ist in allen Aufnahmen identisch. Die Verteilung weist je nach Tinte hingegen deutliche Unterschiede auf. Wie bereits die augenscheinliche Beurteilung der Beschichtung vermuten ließ, sind bei der Beschichtung der Tinte C bis zu 50 μm breite Risse (Abbildung 22 rechts) sichtbar, in deren Zwischenraum der Edelstahl zu erkennen ist. Die Risse der Beschichtung der Tinte A sind deutlich schmaler, s. Abbildung 18. Die Beschichtungen der Tinten der Zusammensetzung B weisen keine Risse, dafür aber kraterartige Vertiefungen auf (Abbildung 22 links). Zudem sehen die Randbereiche sehr angepresst aus, was bei A und C erst einmal nicht zu beobachten ist. Beide Beschichtungen wirken eher glatt.

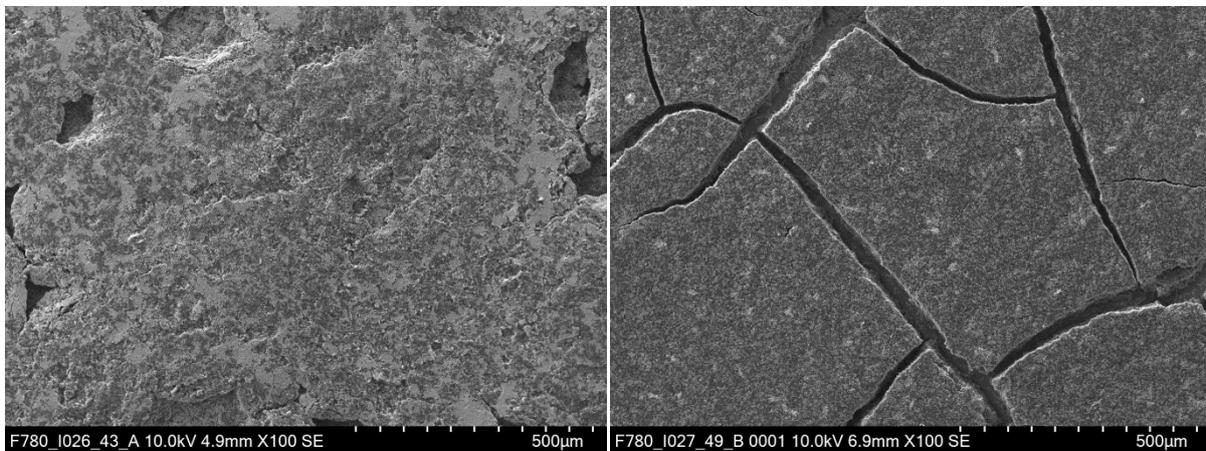


Abbildung 22: SE-Aufnahmen der B-1d/Schicht, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit und PTFE (links) und der C-1d-Schicht/Edelstahl, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, PTFE und CMC (rechts) bei 100-facher Vergrößerung

Beschichtungen mit Tinten der Zusammensetzung A (MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC)

Die Beschichtung der Tinte A-1d ist relativ gut gemischt. Die etwa 5-15 μm großen Bereiche, in denen MnO_2 vorliegt, sind mit Ruß durchsetzt. In Abbildung 23 (links) zeigen sich daneben auch Bereiche ähnlicher Größenordnung in denen hauptsächlich Ruß vorliegt. Graphit ist regelmäßig über beide Bereiche verteilt, wobei es meistens flach aufliegt. Dies könnte daran liegen, dass bei der Verwendung der Rakel die Graphitpartikel an der Oberfläche ausgerichtet werden. Wird bedacht, dass der Ruß bei Tinte A im Vergleich zu MnO_2 etwa das doppelte Volumen einnimmt, ist zu erklären, warum ein großer Anteil des oberflächennahen Volumens von Ruß eingenommen wird. (Unter der

Annahme, dass sich die Volumina im Misch- und Mahlprozess nicht signifikant ändern.) Für Beschichtungen mit A-4d (Abbildung 20) und A-12d (Abbildung 23 rechts) nehmen die Bereiche, in denen hauptsächlich MnO_2 vorliegt an Fläche zu. Darüber hinaus ist in diesen Bereichen weniger Ruß vorzufinden als bei der A-1d-Beschichtung.

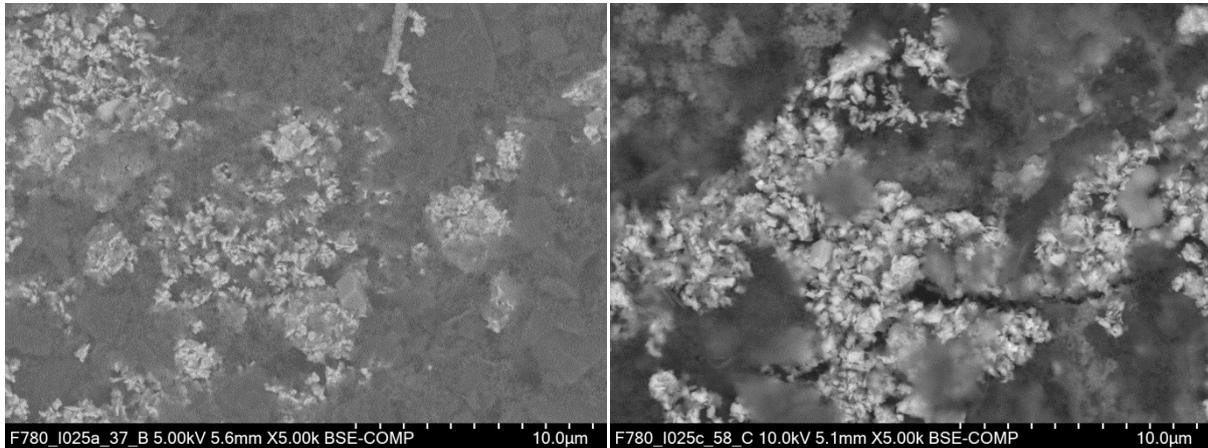


Abbildung 23: BSE-Aufnahmen der A-1d-Schicht/Edelstahl (links) und A-12d-Schicht/Edelstahl (rechts) bei 5000-facher Vergrößerung, Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC

In Abbildung 23 (rechts) ist des Weiteren zu erkennen, dass sich in den Ruß-Bereichen auch Ansammlungen von PTFE befinden. Auch bei den Beschichtungen A-1d-T100 und A-1d-T120 lassen sich solche PTFE-Ansammlungen nachweisen. Zum Teil ist PTFE neben Ruß sogar die vorherrschende Komponente, wie in Abbildung 24 (links) gezeigt. An anderen Messpunkten zeigt sich hingegen kein PTFE. Dies führt zu der Annahme, dass das PTFE sehr ungleichmäßig über die Beschichtung verteilt ist. Ähnliche Beobachtungen können auch für die anderen Tintenzusammensetzungen gemacht werden. Ansonsten führt eine höhere oder niedrigere Trocknungstemperatur zu keinen signifikanten Änderungen in der Homogenität oder Struktur der Beschichtung. Alle weisen die bei 100-facher Vergrößerung zu erkennenden ähnlich großen Risse auf. Die einzelnen Komponenten sind relativ gut durchmischt, wobei sich jedoch ein deutlicher Überschuss an Kohlenstoff und PTFE zeigt. Bei der Beschichtung der Tinte A-1d-T120 zeigt sich in Abbildung 24 (rechts) bei 100-facher Vergrößerung ein ovaler bis runder Bereich, in dem deutlich weniger MnO_2 auftritt. Dieser könnte eventuell zu einem der mit dem Auge sichtbaren dunkleren Punkte auf der Beschichtung gehören, da MnO_2 bräunlicher ist als die schwarz-gräulichen Kohlenstoffe.

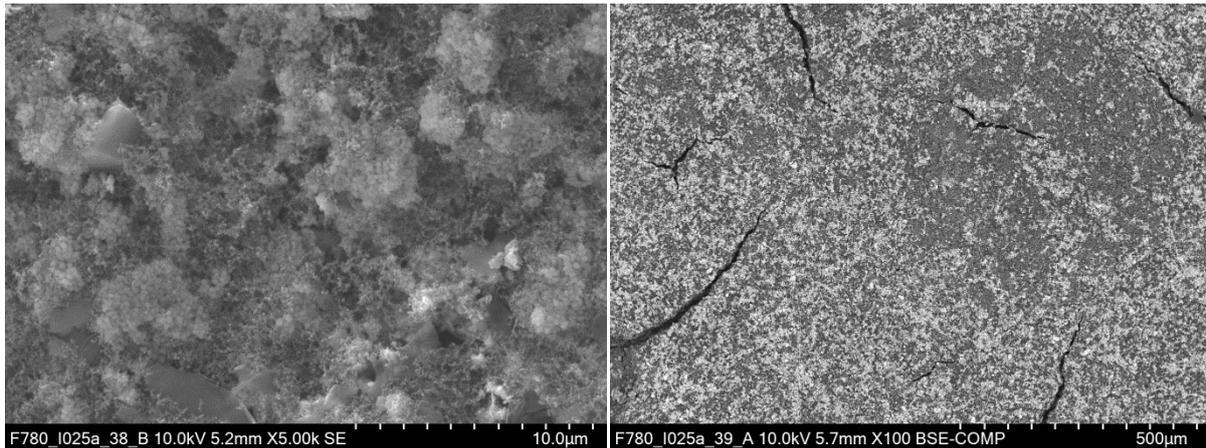


Abbildung 24: SE-Aufnahme der A-1d-Schicht/Edelstahl bei 5000-facher Vergrößerung mit PTFE-Ansammlungen (links), BSE-Bild der A-1d-T120-Schicht/Edelstahl bei 100-facher Vergrößerung mit einem dunkleren Bereich oben rechts (rechts), Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC

Beschichtungen mit Tinten der Zusammensetzung B (MnO_2 , Ruß, Graphit und PTFE)

Beschichtungen mit Tinte B schließen an der Tendenz an, die Beschichtungen mit den länger gerührten Tinten der Zusammensetzung A zeigen. Kleinere und größere Bereiche, die relativ glatt gepresst wirken, bilden bis zu $150\ \mu\text{m}$ große, z.T. zusammenhängende MnO_2 -„Inseln“, in denen kaum Kohlenstoff vorzufinden ist, s. Abbildung 25. Umgeben sind diese „Inseln“ von einem Ruß-Graphit-Gemisch (vgl. Abbildung 25 rechts), in dem vereinzelt MnO_2 -Partikel vorliegen. An einigen Stellen ist das Gemisch zudem mit PTFE-Ansammlungen durchsetzt. Ein Unterschied zwischen den Beschichtungen mit B-1d und B-12d besteht nicht.

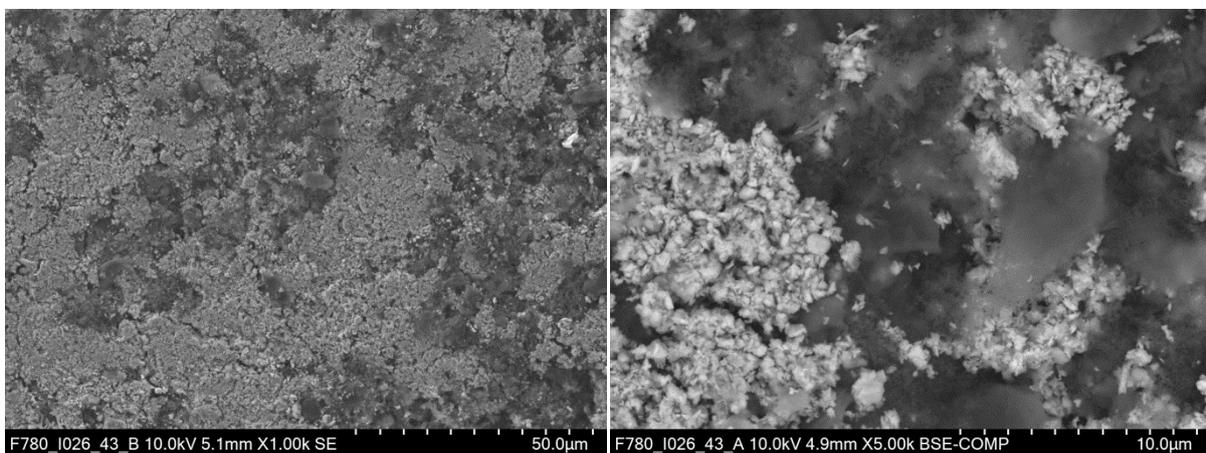


Abbildung 25: SE-Bild bei 1000-facher Vergrößerung der B-1d-Schicht/Edelstahl mit relativ glatten MnO_2 -Bereichen und rauen Mischbereichen (links), BSE-Ausschnitt bei 5000-facher Vergrößerung (rechts), Zusammensetzung: MnO_2 , Ruß, Graphit und PTFE

Beschichtungen mit Tinten der Zusammensetzung C (MnO_2 , Ruß, PTFE und CMC)

Bei den Beschichtungen der Tinte C ist wie bei denen von Tinte A ein sehr hoher Ruß-Anteil erkennbar. Gleichmäßig verteilte $2,5\text{-}10\ \mu\text{m}$ bzw. $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ (C-12d) große Bereiche weisen Ruß-durchsetztes MnO_2 auf. Dazwischen liegen $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ große Ruß-Bereiche (Abbildung 26). Zudem treten PTFE-Ansammlungen auf, die deutlich durch Ruß vom MnO_2 abgetrennt sind. Diese Verteilung, wie in Abbildung 26 gezeigt, tritt sowohl bei der Beschichtung mit C-1d wie auch bei der mit C-12d auf. Dabei sind die MnO_2 -Bereiche zahlreicher und größer als die PTFE-Bereiche.

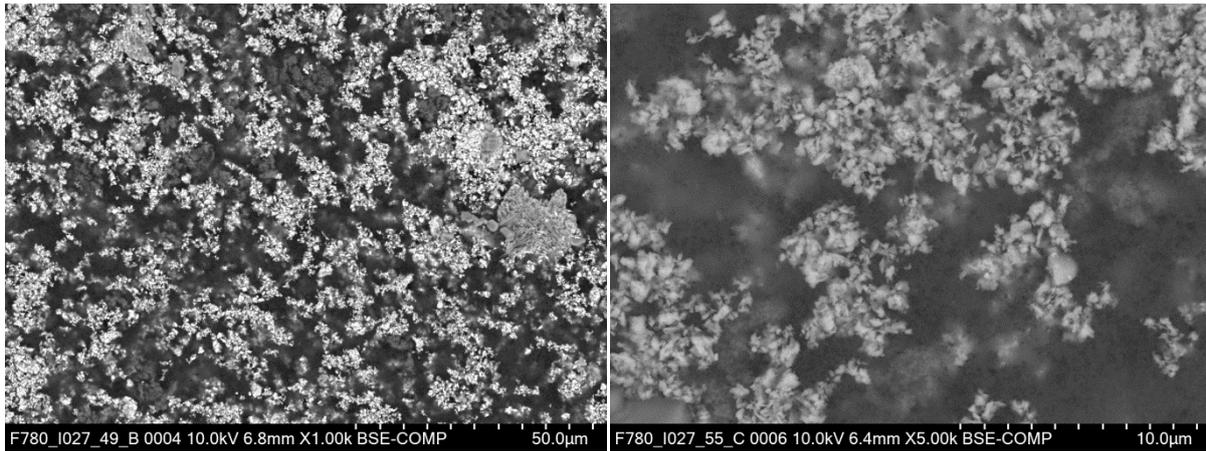


Abbildung 26: BSE-Aufnahmen der Beschichtungen C-1d bei 1000- (links) und C-12d bei 5000-facher Vergrößerung (rechts): Ruß (dunkel) mit PTFE-Ansammlungen (grau) zwischen MnO_2 (hell)

Auf den Beschichtungen der Tinte C sind zudem einige sehr glatte Kristalle zu finden. Auch bei Beschichtungen mit anderen Tinten treten diese Partikel auf, z.B. wie in Abbildung 27 (links) gezeigt bei der B-12d-Schicht. Auf Schichten der Tinte C können sie aber in deutlich größerer Menge nachgewiesen werden. Diese Strukturen können nicht den oben beschriebenen Komponenten zugeordnet werden. Eine EDX-Messung (Abbildung 27 rechts, Elementkarten im Anhang) deutet daraufhin, dass es sich bei den Partikeln um Kaliumhydroxid oder Kaliumcarbonat handeln könnte. KOH entsteht bei der Reaktion von Kalium mit Wasser. Dieses kann mit CO_2 weiter zu K_2CO_3 reagieren. [67, p. 22 ff.] Das dafür nötige Kalium wird bei der MnO_2 -Synthese eingebracht und kann im Laufe des Mahlens, Rührens und Beschichtens ausgewaschen werden. CO_2 liegt in der Umgebungsluft vor. H_2O kann ebenfalls aus feuchter Luft kommen, zudem wird es als Lösemittel verwendet.

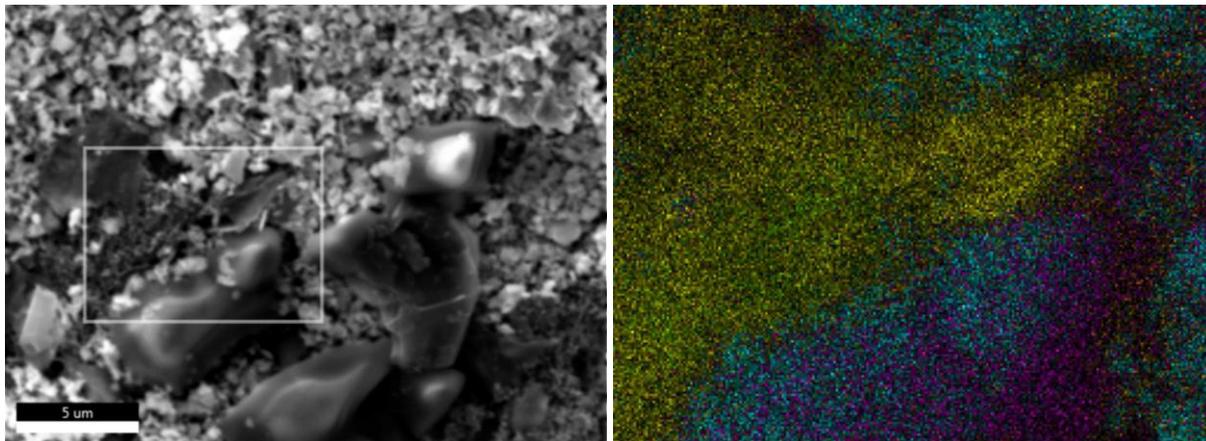


Abbildung 27: Kristalle auf der B-12d-Schicht/Edelstahl, SE-Bild (links) mit Ausschnitt der EDX-Messung (rechts) - gelb: C, blau: O, grün: F, pink: K, orange: Mn

Beschichtungen mit homogenisierten Tinten und Tinten mit IP

Die Beschichtungen der Tinten A-1d-K2, A-1d-D sowie aller Tinten, die mit IP hergestellt wurden, zeigen hauptsächlich MnO_2 an der Oberfläche. Sowohl die Beschichtung aus A-1d-K2 als auch beide aus B-1d-IP1 haben eine unebene Oberfläche mit wenigen 5-10 μm großen Kohlenstoffbereichen (Abbildung 28 links). Bei der A-1d-K2-Schicht sind ein paar Graphit-Flakes und etwas Ruß auf dem MnO_2 zu finden, während dies bei Beschichtungen der IP-Tinten nicht der Fall ist. Darüber hinaus

wurden auch die Tinten mit 10 bzw. 20% IP im Lösemittel untersucht. Abbildung 28 (rechts) zeigt den Extremfall bei einem Klumpen der Tinte B-1d-IP20_I, bei dem ausschließlich MnO_2 an der Oberfläche vorhanden ist.

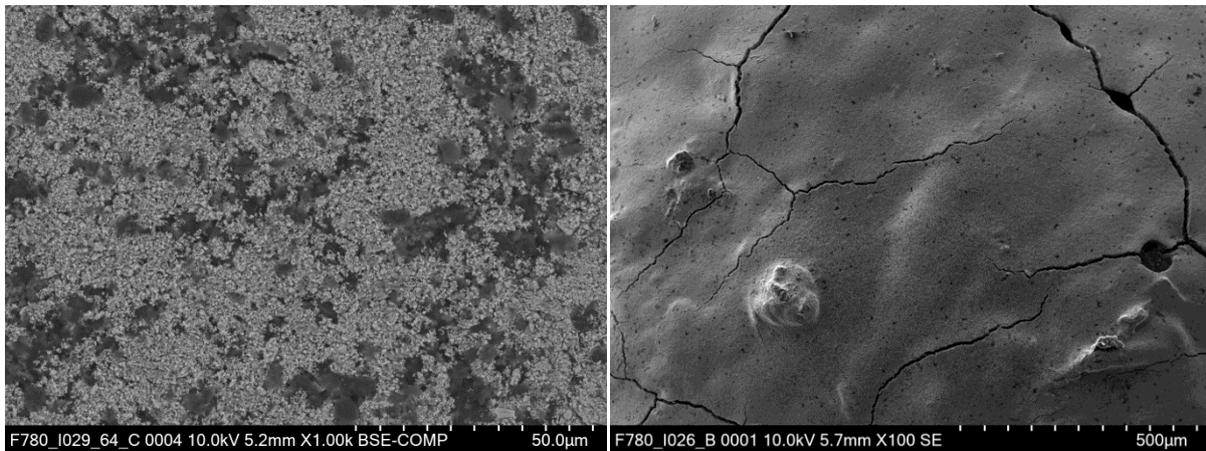


Abbildung 28: 1000-fache Vergrößerung der Oberfläche von A-1d-K2 mit hauptsächlich MnO_2 und kleineren Kohlenstoffbereichen (links), die Oberfläche eines Klumpens von B-1d-IP20_I bei 100-facher Vergrößerung zeigt ausschließlich MnO_2 (rechts)

Die Klumpen der Tinte A-1d-D weisen unter Betrachtung im REM ebenfalls reine Mn-Bereiche auf. Daneben gibt es auch Bereiche, in denen die Komponenten gut gemischt vorliegen, siehe Abbildung 29. Darüber hinaus zeigen sich bei A-1d-D (Abbildung 29 rechts) Fäden, bei denen es sich vermutlich um PTFE handelt. Diese Beobachtung stützt die oben beschriebene Theorie der PTFE-„Aktivierung“ durch mechanisches Strecken.

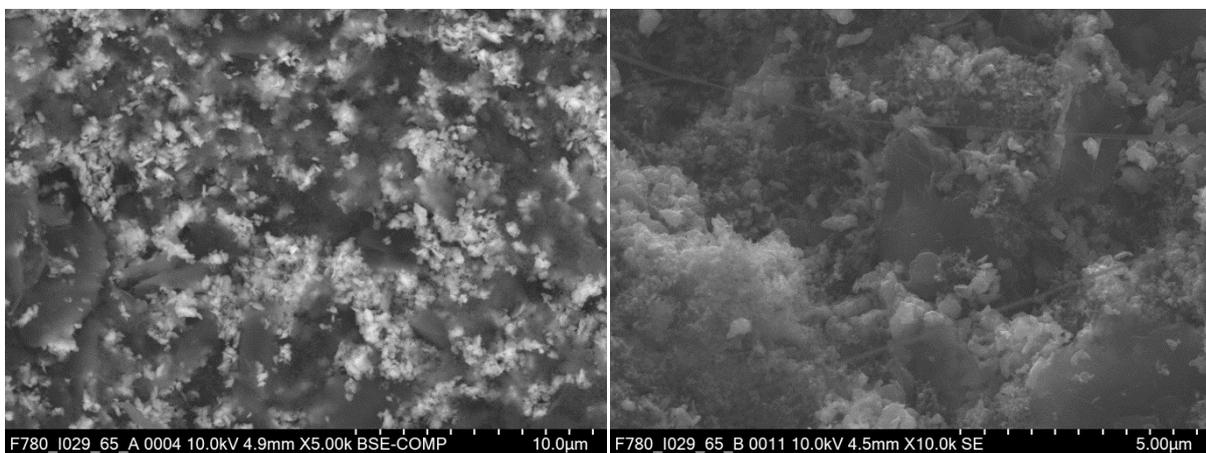


Abbildung 29: gut durchmischter Bereich von A-1d-D zu erkennen im BSE-Bild bei 5000-facher Vergrößerung (links), Fäden an der Oberfläche von A-1d-D bei 10000-facher Vergrößerung (rechts)

Es wird vermutet, dass auch der große MnO_2 -Anteil an der Oberfläche mit der „Aktivierung“ des PTFE zusammenhängt. PTFE ist unpolar, ebenso wie die Kohlenstoffe. MnO_2 ist hingegen polar. C-1d (Abbildung 26) zeigt, dass MnO_2 und PTFE meist durch Ruß getrennt voneinander auftreten. Vergrößert sich die Oberfläche des PTFE bei der Bildung von Fäden, wird angenommen, dass sich hauptsächlich die Kohlenstoffe um das PTFE legen und sich das MnO_2 zum polaren Lösungsmittel, also an die Oberfläche, orientiert. Dieser Effekt ist besonders stark bei den Tinten ausgebildet, die in der Herstellung geklumpt sind, während bei einem geringen IP-Anteil und der Bearbeitung mit 2 mm-Kugeln in der Kugelmühle noch Kohlenstoff an der Schicht-Oberfläche auftritt. Jedoch kommt der

Kohlenstoff dort bereits in deutlich geringerer Menge vor, als die Volumenverteilung erwarten lassen würde. Die größeren und zum Teil auch reineren MnO₂-Bereiche der länger gerührten Tinte können auch eine Folge der PTFE-„Aktivierung“ sein.

Fazit

Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse der REM-Untersuchungen ist in Tabelle 9 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es durchaus möglich ist, bereichsweise unter alleiniger Anwendung der Kugelmühle zur Homogenisierung eine gute Kohlenstoff-MnO₂-Mischung zu erlangen. Der Kohlenstoffanteil von 20% ist indes relativ hoch und sollte reduziert werden. Die PTFE-Verteilung zeigt noch Verbesserungsmöglichkeiten. Die an der Oberfläche sichtbaren Kugelansammlungen sind eher ungleichmäßig verteilt. Zudem besteht die Vermutung, dass sie in dieser Form auch nur bedingt gut binden. Eine deutliche Reduktion des PTFE-Anteils im Zusammenhang mit der Zugabe von IP in der Tintenherstellung, wäre ein Lösungsansatz für diesen Umstand.

Tabelle 9: Einfluss der Parameter Tinten- und Lösemittelzusammensetzung, Homogenisieren und Trocknungstemperatur auf die Komponentenverteilung an der Oberfläche

Parameter	Einfluss auf die Komponentenverteilung an der Oberfläche	
Zusammensetzung	Bei allen Tinten:	stellenweise PTFE-Ansammlungen
	Mit CMC:	Risse in der Beschichtung
	Mit CMC und Graphit:	gut durchmischte Bereiche und C-Bereiche
	Ohne CMC:	Mischbereiche und MnO ₂ -Bereiche
	Ohne Graphit:	gleichmäßige MnO ₂ -Verteilung, kleinere MnO ₂ - und C-Bereiche
Rührzeit	Längere Rührzeit:	Komponenten sind stärker entmischt
Homogenisieren	Kleinere Mahlkugeln:	hauptsächlich MnO ₂ an der Oberfläche
	Dispergierer:	ausschließlich MnO ₂ an der Oberfläche, gute Durchmischung an Bruchstellen erkennbar
Trocknungstemperatur		Keine Unterschiede
IP-Anteil	Mit IP:	Hauptsächlich MnO ₂ an der Oberfläche
	1%:	wenige Kohlenstoffbereiche

4.2.3 Benetzbarkeit

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurden die Beschichtungen auf Edelstahl hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit mit dem Elektrolyten (1 M ZnSO₄) untersucht. Die Kontaktwinkelmessung hat gezeigt, dass sich der Elektrolyt in allen Fällen sehr schnell auf der Beschichtung verteilt bzw. in diese eingesaugt wird. Um einen Unterschied zwischen den Tinten zu erkennen, wurden je eine Aufnahme/Auswertung etwa eine Sekunde nach dem Setzen des Tropfens vorgenommen sowie die Entwicklung des Tropfens nach einer Minute betrachtet. Aufgrund der rauen Oberfläche der Beschichtung ist es zu Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Kontaktlinie gekommen. Zudem ist der Kontaktwinkel wegen des sehr schnellen Aufsaugens des Tropfens durch die Beschichtung stark zeitabhängig. Daher werden hier keine konkreten Werte für den Benetzungswinkel betrachtet, sondern Tendenzen verglichen.

Es hat sich gezeigt, dass die Tropfen auf den Beschichtungen der Zusammensetzungen A und C schneller verlaufen als bei B, siehe Abbildung 30 am Beispiel der 1d-Tinten. Nach einer Minute ist nur noch bei B ein Tropfen erkennbar. Zudem lässt sich beobachten, dass bei A die Beschichtung vom Stromleiter abhebt oder insgesamt aufquillt. Es wird vermutet, dass das schnellere Verlaufen bzw. Aufsaugen des Elektrolyten bei A und C durch CMC bedingt ist, das in beiden Tinten enthalten ist. Vom CMC wird angenommen, dass es das Wasser aufsaugt und so auch zum Schwellen der

Beschichtung führt. Ergänzend oder alternativ könnten auch die schlechtere Haftung und die rissigere Struktur von A- und C-Beschichtungen dazu führen, dass sich der Tropfen schneller verteilt, in dem der Elektrolyt in die Risse oder den Grenzbereich zwischen Stromableiter und Beschichtung gesogen wird.

Die Beschichtung B-1d zeigt zu Beginn einen sehr hohen Kontaktwinkel von ca. die 80-90°. Dieser verringert sich jedoch relativ schnell. Alle Beschichtungen können somit als hydrophil eingestuft werden (Kontaktwinkel <90°). Da PTFE sehr hydrophob ist und der Anteil in der Tinte vergleichsweise hoch ist, sollte dies bei einer guten Verteilung zu einem hohen Kontaktwinkel führen. Die Kontaktwinkelmessung bestätigt daher die Beobachtungen aus dem REM, dass das PTFE bei den 1d-Tinten inhomogen verteilt und nur geringfügig „aktiviert“ ist.

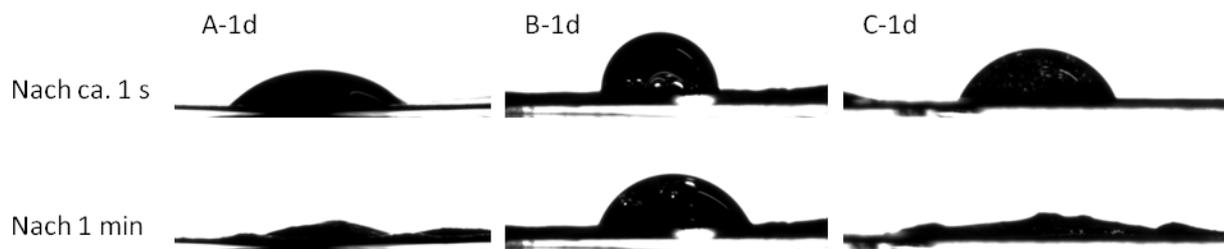


Abbildung 30: 7,2 µl Elektrolyttropfen auf Schichten von A-1d, B-1d bzw. C-1d auf einem Edelstahlstromableiter nach 1 s und 1 min, bei B-1d sind Luftblasen im Tropfen zu erkennen

Die länger gerührten Tinten A-4d, A-12d und C-12d (hier nicht gezeigt) weisen eine Tendenz zu höheren Kontaktwinkeln auf als die Tinten A-1d und C-1d. Dies kann mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen „Aktivierung“ des PTFE und dem daraus folgenden Anstieg der Hydrophobizität erklärt werden. Bei der Tinte B-12d zeigt sich hingegen die gegenteilige Tendenz. Hier könnte ebenfalls die PTFE-„Aktivierung“ eine Rolle spielen. Im REM hat sich gezeigt, dass der Anteil und die Reinheit des MnO₂ an der Oberfläche mit der Rührzeit zunimmt. Ein hoher Anteil an MnO₂ an der Oberfläche sollte diese hydrophiler machen und zu einer flacheren Benetzung führen, wie in Abbildung 31 gezeigt.

Darüber hinaus zeigt sich, wie in Abbildung 31 dargestellt, auch ein größerer Winkel (70-80°) und ein stabilerer Tropfen bei den Tinten A-1d-T100 und A-1d-T120. Beim Stanzen hatten diese Tinten zudem eine bessere mechanische Stabilität. Dieser Aspekt und die etwas hydrophobere Oberfläche weisen darauf hin, dass das PTFE bei der Trocknung bei 100 bzw. 120 °C besser bindet als bei 80 °C, indem es z.B. etwas weicher wird und sich so besser um die anderen Komponenten legt.

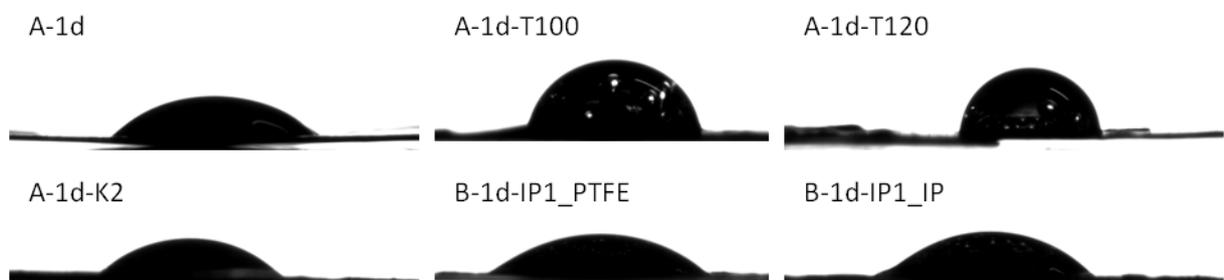


Abbildung 31: 7,2 µl Elektrolyttropfen auf Schichten von A-1d, A-1d-T100, A-1d-T120, A-1d-K2, B-1d-IP1_PTFE und B-1d-IP1_IP auf einem Edelstahlstromableiter nach etwa 1 s

Dass der Elektrolyt sich verteilt und in die Beschichtung eindringt, ist definitiv positiv, da eine gute Benetzung der Kathode für die elektrochemische Performance von entscheidender Bedeutung ist.

Bei fast allen Beschichtungen bilden sich nach der Benetzung mit dem Elektrolyt Luftblasen in dem Tropfen (wie in Abbildung 30 bei B-1d zu erkennen), was darauf hindeutet, dass die Luft, die in der porösen Beschichtung eingeschlossen ist, von der Flüssigkeit verdrängt wird. Dieser Effekt tritt bei den Beschichtungen aus Tinten mit IP und der mit kleineren Kugeln gemahlene Tinte (A-1d-K2) vermindert oder gar nicht auf, siehe Abbildung 31. Die REM-Aufnahme Abbildung 20 zeigt, dass Ruß porösere Strukturen bildet als MnO_2 . Da bei den Tinten A-1d-K2 und B-1d-IP1_PTFE/IP hauptsächlich MnO_2 an der Oberfläche vorliegt, dringt der Elektrolyt eventuell langsamer in die Poren ein, sodass die Blasenbildung deutlich unauffälliger ist. Die Beschichtungen weisen des Weiteren den geringsten Kontaktwinkel (um 40°) nach etwa 1 s auf, was vermutlich auf die hydrophile MnO_2 -Oberfläche zurückzuführen ist.

Fazit

Die Kontaktwinkelmessung zeigt, dass sich die Beschichtungen unabhängig von Komposition und Herstellung gut benetzen lassen. Dabei scheint CMC dafür zu sorgen, dass der Elektrolyt schneller in die Beschichtung einzieht. Die Untersuchung weist jedoch auch darauf hin, dass das hydrophobe PTFE eher schlecht verteilt ist, da bei allen Beschichtungen der Kontaktwinkel kleiner als 90° ist. In Folge dessen wird angenommen, dass das PTFE noch nicht optimal bindet. Die Kontaktwinkelmessung stützt damit die Erkenntnisse aus den REM-Aufnahmen.

4.3 Elektrochemische Untersuchungen

4.3.1 Cyclovoltammetrie

Mit der Cyclovoltammetrie sollen Erkenntnisse über die Reaktionsprozesse und deren Potentiale erlangt werden. Zur Einführung werden die Cyclovoltagramme einer Zelle mit einer A-1d-T210-Kathode ausführlich beschrieben. Anschließend erfolgt der Vergleich der Kurvenverläufe am Beispiel weiterer Zellen mit Edelstahlstromableiter. Darüber hinaus werden ausgewählte Ergebnisse für Zellen mit Kohlenstoffpapier als Stromableiter betrachtet.

CV-Ergebnisse einer ZIB-Zelle mit A-1d-T120-Elektroden

Die Cyclovoltammetrie wurde im Anschluss an die unten gezeigte Stromdichteveriation durchgeführt. Abbildung 32 zeigt die Stromdichte-Spannungskurven der positiven Halbzelle einer Zelle mit einer Kathode der Beschichtung A-1d-T120 auf Edelstahl und einer Aktivmasse von $12,5 \text{ mg}$ ($4,9 \text{ mg/cm}^2$). Im oberen Diagramm sind die Stromantworten für die Spannungsvorschubsgeschwindigkeiten 1 mV/s zu Beginn (blau) und zum Ende (grün) der CV-Messung und $0,8 \text{ mV/s}$ im Potentialfenster von $1,1\text{-}1,9 \text{ V}$ dargestellt. Die bei $0,6$, $0,4$ und $0,1 \text{ mV/s}$ sind im unteren Diagramm abgebildet. Die Stromdichte liegt beim ersten 1 mV/s -Scan etwa zwischen -400 und 290 mA/g . Im zweiten 1 mV/s -Scan wird bei $1,1 \text{ V}$ nur noch -300 mA/g erreicht. Bei langsameren Änderungsraten ist die Stromdichte geringer. Die Kurven bei einer Scanrate zwischen $0,4$ und 1 mV/s haben eine relativ ähnliche Steigung bei abnehmendem und steigendem Potential und zeigen keine deutlichen Reduktions- oder Oxidationspeaks. Sie erinnern daher eher an das Cyclovoltagramm eines realen Kondensators [31, p. 48]. Die Kurven weisen jedoch auf der Oxidationsseite um $1,75 \text{ V}$ und auf der Reduktionsseite um $1,3 \text{ V}$ betragsmäßig höhere Ströme auf, die von dem linearen Verlauf abweichen. Dass die Zelle diesen CV-Verlauf zeigt, könnte vermutlich daran liegen, dass die Beschichtung eher schlecht mit dem Stromableiter kontaktiert ist, wodurch sich hohe Durchtrittswiderstände für die Elektronen vom Stromableiter zur Beschichtung ergeben. Wenn dieser Prozess der limitierende Schritt ist, kann dies dazu führen, dass sich die Zelle ähnlich wie ein Kondensator verhält und die

diffusionsbedingten Peaks überdeckt. Bei einer langsameren Scanrate von 0,1 mV/s rückt dieser Effekt in den Hintergrund und es werden für die diffusionslimitierte Reaktionen typischen Peaks erkennbar. Die gezeigte Kurve hat einen Reduktionspeak bei 1,26 V und -133 mA/g sowie einen Ansatz zu einem weiteren Peak zu 1,1 V hin. Der Oxidationspeak liegt bei 1,70 V und 150 mA/g mit einer Schulter bei etwa 1,66 V.

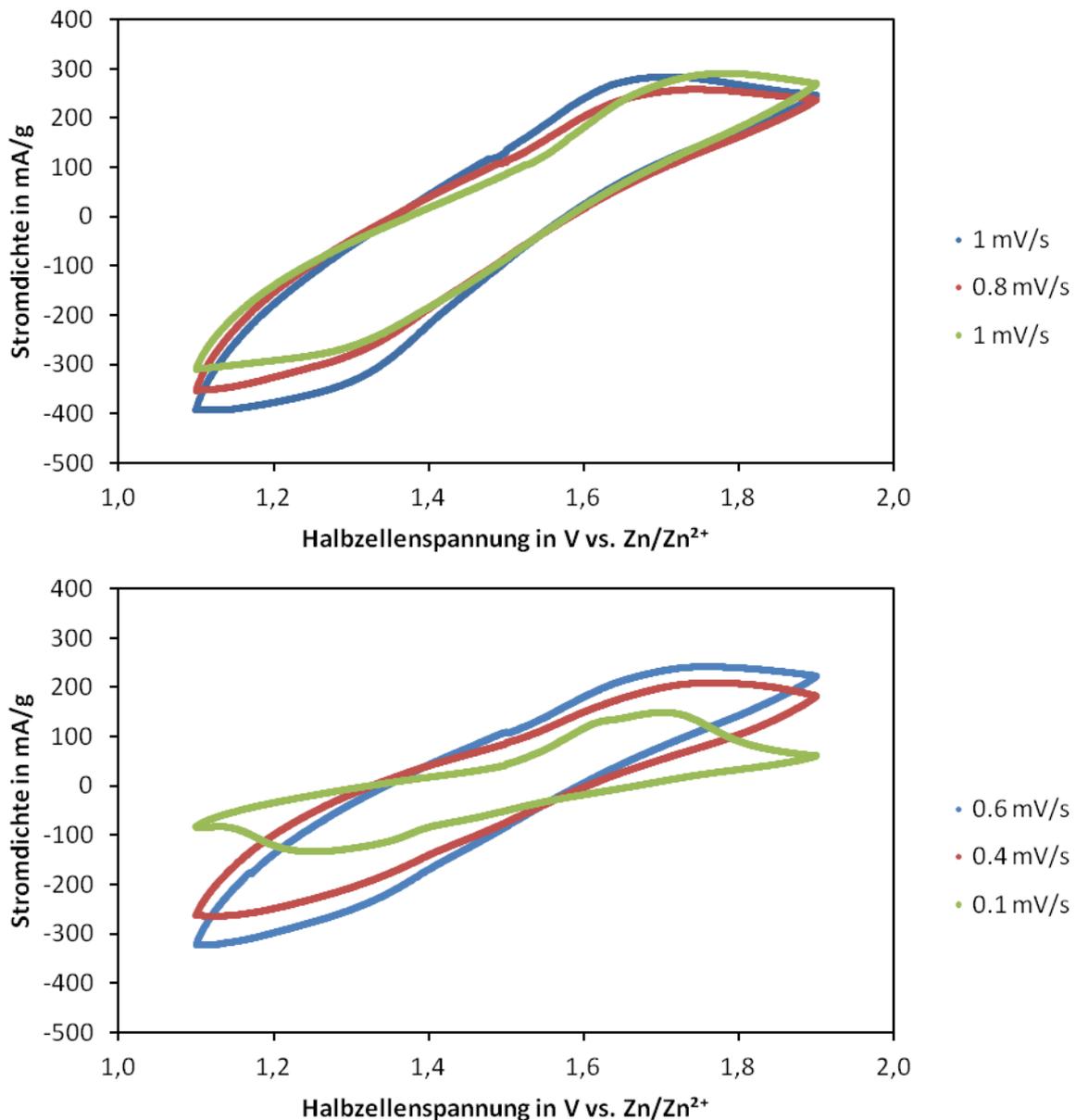


Abbildung 32: Cyclovoltogramm einer ZIB-Zelle mit A-1d-T120-Kathode/Edelstahl bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1, 0,8 und erneut 1 mV/s (oben) und 0,6, 0,4 und 0,1 mV/s (unten)

Vergleich der CV-Ergebnisse von ZIB-Zellen mit unterschiedlichen Kathoden

Die CV-Messung wurde an je drei Zellen einer Kathode mit A-1d-T120, A-12d, B-1d, B-12d, C-1d bzw. C-12d durchgeführt. Alle Zellen zeigen bei einer Scanrate $\geq 0,4$ mV/s den für die A-1d-T120-Kathode dargestellten Verlauf. Da aus diesen Kurven nur schwer eine Aussage über die Elektrodenreaktionen zu treffen ist, werden nur die 0,1 mV/s-Scans verglichen. Auch bei dieser Scanrate scheint der Kontaktierungswiderstand noch eine bedeutende Rolle zu spielen, sodass sich die in Abbildung 33 am Beispiel je einer Zelle mit Kathoden aus A-1d-T120, B-1d und C-1d gezeigten Kurvenverläufe ergeben.

Die dargestellten Ergebnisse können nur bedingt als repräsentativ für die jeweiligen Kathodenzusammensetzungen angesehen werden. Tendenziell haben Zellen einer Tintenzusammensetzung, unabhängig ob 1d oder 12d, einen ähnlichen Verlauf. Es gibt jedoch Abweichungen unter den Zellen zu dem einen oder anderen Verlauf. Entweder tritt der oben beschriebene Verlauf (A-1d-T120) mit einem Reduktionspeak um 1,25 V, einem Reduktionspeakansatz bei 1,1 V und einem Oxidationspeak bei 1,70-1,75 V mit Schulter bei etwa 1,66 V auf. Alternativ zeigt sich ein breiterer Oxidationspeak ohne Schulter mit einem Maximum bei durchschnittlich 1,68 V, wie bei der B-1d- und C-1d-Kathode gezeigt. Reduktionsseitig gibt es entweder einen Peak bei 1,24 V mit einem ausgeprägteren Peakansatz zu 1,1 V hin (B-1d) oder nur einen Reduktionspeak bei 1,18 V (C-1d). Alle Kurven haben zudem eine Reduktionsschulter bei etwa 1,45 V. In der Literatur werden üblicherweise je zwei Oxidationspeaks bei etwa 1,55 V und 1,60 V und zwei Reduktionspeaks bei 1,23 V und 1,37 V angegeben [11, p. 5][12, p. 4][39, p. 5]. Dagegen sind die hier gezeigten Ergebnisse jeweils um etwa 0,11 V zu höheren bzw. niedrigeren Potentialen verschoben.

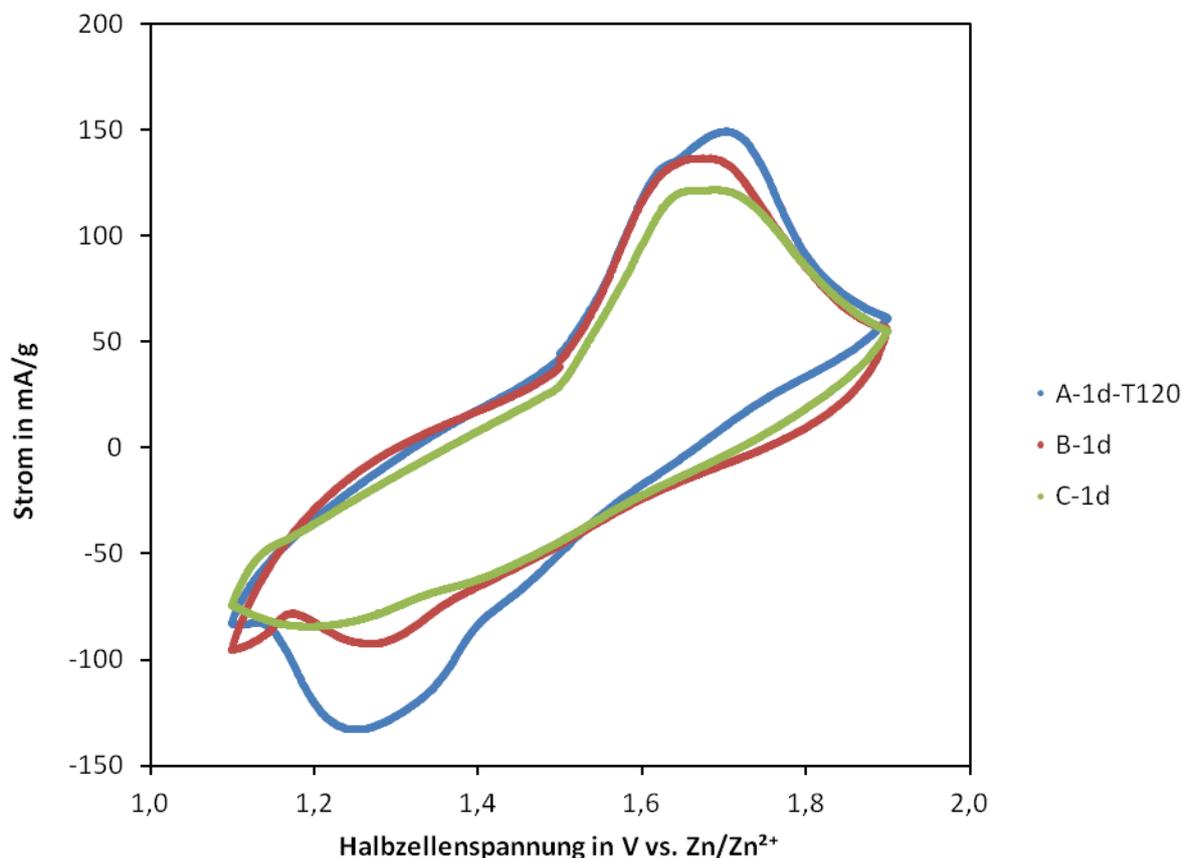


Abbildung 33: CV bei einer Scanrate von 0,1 mV/s je einer ZIB-Zelle mit einer Kathode aus A-1d-T120, B-1d und C-1d mit Edelstahlstromableiter

CV-Ergebnisse der ZIB-Zellen mit Kohlenstoffpapier als Stromableiter

Die Kathoden aus A-12d und C-12d wurden neben dem Edelstahlstromableiter auch mit einem H14-Stromableiter getestet. Für diese Zellen ergeben sich deutlich andere Cyclovoltogramme. Alle drei Zellen (1x A-12d, 2x C-12d) haben einen sehr ähnlichen Verlauf. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse einer Zelle mit C-12d-Kathode und einer Aktivmasse von 8,4 mg (3,3 mg/cm²) dargestellt. Alle Kurven haben einen im Vergleich zu den Zellen mit Edelstahl scharfen Oxidationspeak mit Schulter und einen

Reduktionspeak. Für Scanraten $\leq 0,8$ mV/s ist zusätzlich ein zweiter Reduktionspeak zu erkennen. Im ersten 1 mV/s-Scan werden Stromdichten zwischen -960 und 1740 mA/g erreicht. Diese Werte sind bedeutend höher als die Stromdichten, die mit Edelstahlstromableitern gemessen wurden. Auch hier nehmen die Stromdichten bei langsameren Scans ab. Der zweite 1 mV/s-Scan erreicht jedoch nur die Stromdichte des 0,6 mV/s-Scan. Zudem sind die Peakpositionen zu höheren Potentialen verschoben im Vergleich zum ersten Scan. Allgemein verschiebt sich der Oxidationspeak bei langsameren Scans zu etwas geringeren Potentialen und der Reduktionspeak zu geringfügig höheren Potentialen, wie es für quasireversible Prozesse typisch ist [36, p. 10]. Die Reduktionspeaks im 0,1 mV/s-Scan liegen damit bei 1,23 V und 1,39 V und der Oxidationspeak bei 1,50 V mit einer Schulter bei 1,58 V. Diese Werte decken sich mit den publizierten Werten für δ -MnO₂.

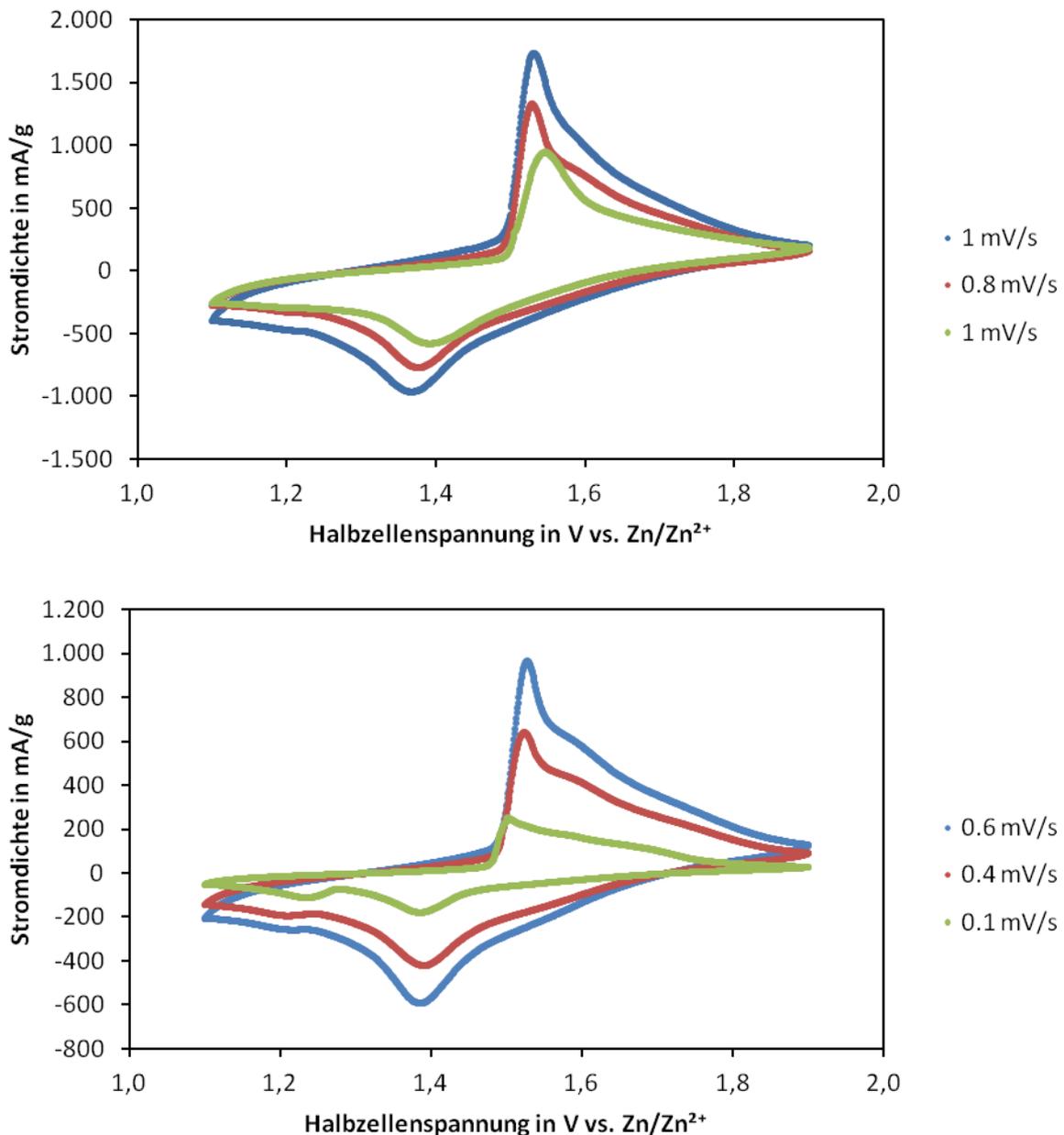


Abbildung 34: Cyclovoltogramme einer ZIB-Zelle mit C-12d/H14-Kathode bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1, 0,8 und erneut 1 mV/s (oben) und 0,6, 0,4 und 0,1 mV/s (unten)

Fazit

Die Cyclovoltammetrie bestätigt die mindestens zweistufige Reduktion und Oxidation des Mangandioxids. Dabei kann es sich um die im Theorieteil beschriebenen Reaktionen zwischen MnO_2 und H^+ oder Zn^{2+} handeln (Gleichung (9)-(11)). Eine genauere Differenzierung, ob bzw. in welchem Verhältnis Zn^{2+} und/oder H^+ interkalieren und welche Spezies bei den Reaktionen gebildet werden, muss in weiterführenden Versuchen erforscht werden. Dafür bieten sich zum Beispiel die elektrochemische Impedanzspektroskopie [3, p. 2.25], Ionen- bzw. Gaschromatographie und Photoelektronenspektroskopie (XPS) an [68].

Die Oxidationspeaks bei 1,50 und 1,58 V sowie die Reduktionspeaks bei 1,23 und 1,39 V, wie sie in der Literatur beschrieben sind, sind jedoch nur mit Kohlenstoffpapier als Stromableiter zu erkennen. Mit Edelstahlstromableitern sind die Peaks um etwa 0,11 V verschoben oder überhaupt nicht sichtbar. Der kondensatorähnliche Verlauf bei schnelleren Scanraten deutet darauf hin, dass bei den Edelstahl-Zellen nicht die Diffusion limitierend ist, sondern der Elektronenübergang vom Edelstahl auf die Beschichtung. Der sichtbar andere Kurvenverlauf bei den Zellen mit H14-Stromableiter unterstützt diese These, da sich die Zellen nur durch den Stromableiter unterscheiden. Soll der günstigere Edelstahl als Stromableiter beibehalten werden, muss die Haftung und damit die Kontaktierung zwischen Edelstahl und Beschichtung z.B. durch eine Vorbeschichtung verbessert werden. Des Weiteren wird vermutet, dass die dreidimensionale Kohlenstoffstruktur des H14-Stromableiters im Gegensatz zur glatten Edelstahlfolie für eine Verteilung der Tinten auf dem Stromableiter sorgt, die eine porösere Schicht und damit eine bessere Zugänglichkeit der aktiven Zentren ermöglicht.

4.3.2 Laden und Entladen der ZIB-Zellen

Der Abschnitt „Laden und Entladen“ umfasst die Stromdichtevariation und die Zyklisierung. Anhand der Ergebnisse von A-1d-T120 wird das Laden und Entladen ausführlich beschrieben. Anschließend erfolgt der Vergleich der Tinten sowie der Stromableiter. In einem gemeinsamen Fazit werden die Erkenntnisse aus diesem Abschnitt zusammengefasst.

Lade- und Entladeversuche der ZIB-Zelle mit einer Kathode aus Tinte A-1d-T120

Abbildung 35 zeigt die gemittelte Kapazität und Coulombsche Effizienz (CE) über die Zyklen der Stromdichtevariation der ZIB-Zellen mit Kathoden aus Tinte A-1d-T120 und Edelstahl als Stromableiter. Dabei handelt es sich um die Durchschnittswerte aus den Messdaten dreier Zellen mit dem gleichen Kathodentyp. Das Diagramm unterteilt sich in die Bereiche der unterschiedlichen Stromdichten in der Reihenfolge 15, 30, 60, 150, 300 und wieder 150, 60 und 30 mA/g, entsprechend Tabelle 4. Die Kapazität nimmt dabei Werte zwischen 228 und 4 mAh/g an, wobei die durchschnittliche Aktivmasse bei 12,8 mg liegt. Es ist zu erkennen, dass die Kapazität höhere Werte erreicht bei niedriger Stromdichte und entsprechend geringere Wert bei hoher Stromdichte. Ausgenommen ist dabei der erste Zyklus bei 15 mA/g, der mit 134 mAh/g nur etwas mehr als die halbe Kapazität des zweiten Zyklus erreicht. Zudem ist zu erkennen, dass der jeweils erste Zyklus einer Stromdichte eine höhere Kapazität bei steigender Stromdichte bzw. niedrigere Kapazität bei fallender Stromdichte annimmt. Das Testprotokoll beginnt mit dem Entladeschritt. Im jeweils ersten Schritt wird entsprechend mit einer anderen Stromdichte entladen als zuvor geladen. Die Kapazität des ersten Entladeschritts wird also von dem vorherigen Ladeschritt bei geringerer/höherer Stromdichte beeinflusst und fällt entsprechend höher/niedriger aus als in den folgenden Zyklen. Aus diesem Grund wird die CE erst für den jeweils zweiten Zyklus jeder Stromdichte angegeben. Im

allerersten Entladeschritt bei 15 mA/g liegt das MnO_2 in der Form der Synthese vor. Dies bedeutet, dass die bei der Synthese eingelagerten Kaliumionen noch im Material enthalten sind und dadurch die Kapazität verringern oder auch Zn^{2+} -Ionen bei der Interkalation behindern. [44, p. 138] Dazu kommt, dass die Zelle in den ersten Zyklen zum Teil eine Aktivierung durchläuft bis der Elektrolyt die Kathode vollständig benetzt hat. Dieser Einfluss sollte jedoch eher gering sein, da vor dem Start des Ladens und Entladens genügend Zeit während der Standzeit der Zelle (min. 1 h) und der Impedanzmessung (3 h) zur Benetzung gegeben sein sollte. Ist keine vollständige Benetzung erfolgt, ist die am Prozess beteiligte Aktivmasse geringer als die gesamte Aktivmasse, auf die die Kapazität bezogen wird. Entsprechend verringert sich die theoretisch mögliche spez. Kapazität um diesen Anteil. [16, p. 297][41, p. 3]

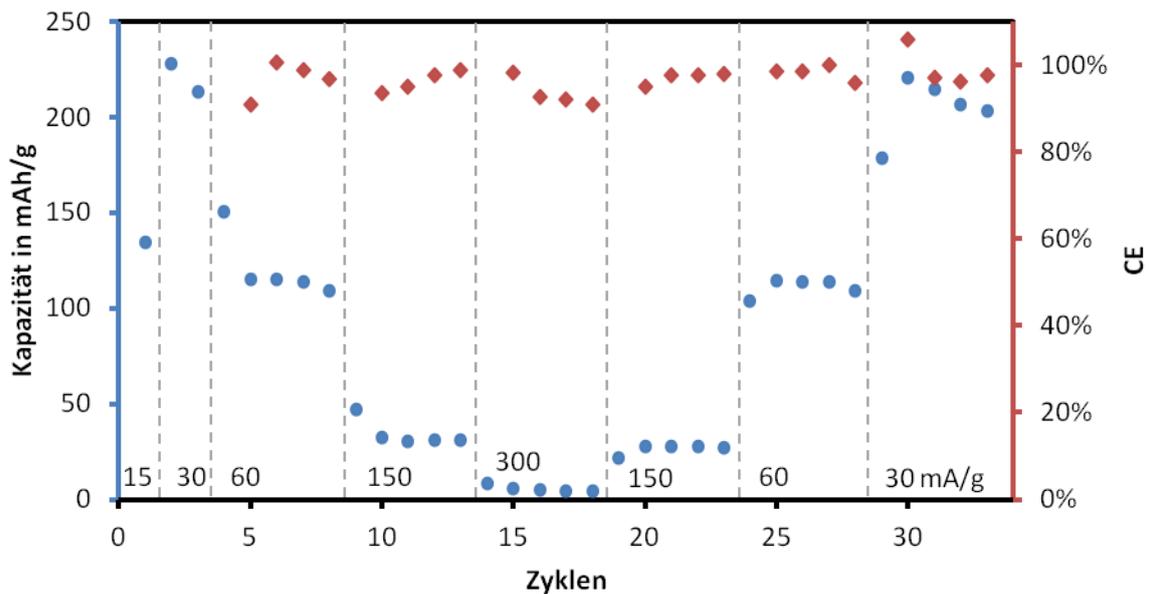


Abbildung 35: spez. Kapazität und Coulombsche Effizienz der Stromdichteveriation der ZIB mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl

In Abbildung 36 sind die Lade- und Entladekurven des jeweils 4. Zyklus einer Stromdichte gezeigt. Dafür wurden beispielhaft die Messdaten einer Zelle mit einer A-1d-T120-Kathode ausgewählt. Das Diagramm zeigt den Spannungsverlauf über die spez. Kapazität. Bei 30 mA/g wird die höchste Kapazität erreicht. Die Ladekurve zeigt deutlich erkennbare Plateaus bei ca. 1,59 und 1,65 V und die Entladekurve um 1,37 und 1,23 V. Die Ladeplateaus bei 60 mA/g sind bereits um 0,04 bzw. 0,06 V nach oben verschoben, während bei 150 und 300 mA/g keine Plateaus mehr zu erkennen sind. Die gleiche Tendenz tritt in den Entladekurven auf. Die Plateaus bei 60 mA/g liegen im Bereich von 1,32 und 1,13 V, sind also um 0,05 bis 0,1 V zu niedrigeren Potentialen verschoben. Im Vergleich zu Literaturwerten liegen die Potentiale beim Laden deutlich höher bzw. beim Entladen niedriger als die für eine Stromdichte von 100 mA/g angegebenen 1,50 und 1,58 V beim Laden und 1,41 und 1,25 V beim Entladen [12, p. 4].

Darüber hinaus ist die Differenz zwischen der Ladeschlussspannung von 1,9 V und der Startspannung der Entladekurve, die etwa der OCV entspricht, kleiner je geringer die Stromdichte ist. Der Versatz in den Plateaus und die Spannungsdifferenz zwischen belastetem und unbelastetem System geben darüber Aufschluss, dass die Überspannungen höher sind je höher die Stromdichte ist. Dadurch werden bei höheren Stromdichten die Potentialgrenzen schneller erreicht. Es erfolgt kein vollständiges Entladen bzw. Laden, sondern es werden nur die in Abbildung 35 gezeigten spez.

Kapazitäten erreicht. Von den Überspannungen aus internen Widerständen ist bekannt, dass sie proportional zum angelegten Strom steigen. Auch die Diffusionswiderstände erhöhen sich. Aufgrund der Kathodenkomposition und -struktur ist das genaue Verhältnis zwischen den daraus resultierenden Überspannungen und der Stromstärke jedoch nur schwer zu bestimmen. [3, p. 2.1 f.] Daraus folgt, dass bei 30 mA/g eine spez. Kapazität von 215 mAh/g erreicht wird, während bei 60, 150 bzw. 300 mA/g nur 113, 29 bzw. 5 mAh/g erreicht werden.

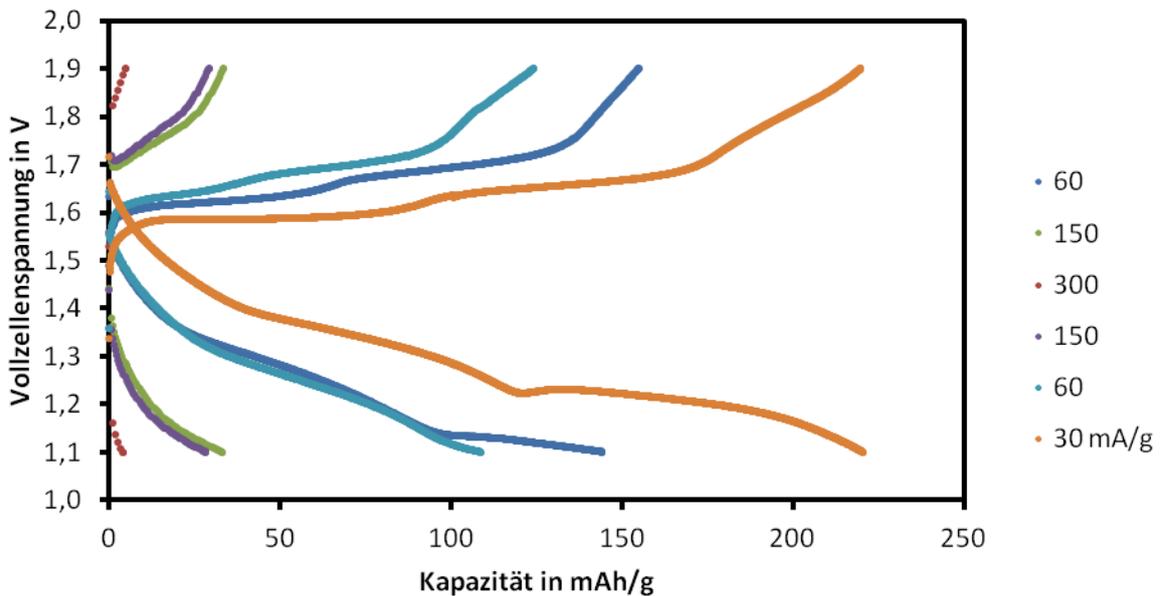


Abbildung 36: Lade- und Entladekurven der Stromdichteveriation einer ZIB-Zelle mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl

Im Anschluss an die CV-Messung und eine erneute Impedanzmessung erfolgt die Zyklisierung bei 60 mA/g, um die Zyklenfestigkeit der Zellen zu bestimmen. Abbildung 37 stellt die spez. Kapazität und CE über die Zyklen der Zyklisierung dar. Ebenso wie in der Stromdichteveriation liegt die Coulombsche Effizienz um 100%. Die Kapazität des 34. Zyklus wird durch die vorangegangene Cyclovoltammetrie und Impedanzmessung beeinflusst und liegt unterhalb der folgenden Kapazitäten. Diese schließt mit 102 mAh/g etwas unterhalb der Kapazität des 60 mA/g-Schritts aus der Stromdichteveriation an. Die Kapazität nimmt im Verlauf der Zyklisierung relativ konstant mit durchschnittlich 1,2 mAh/g pro Zyklus auf 65 mAh/g ab. Dabei unterliegt die Kapazität zyklischen Schwankungen, besser zu erkennen in der CE. Wird der Kapazitätsverlauf der Rohdaten über die Zeit betrachtet (s. Anhang), ist zu erkennen, dass ein Zyklus etwa 24 h dauert. Dabei wird das Maximum nachmittags/abends und das Minimum früh am Morgen erreicht. Mit hoher Wahrscheinlichkeit hängt dieser Verlauf mit der Raumtemperaturentwicklung des Labors zusammen. Die Kapazitätsschwankungen können auf beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeiten und Diffusionsprozesse aufgrund von Temperaturschwankungen zurückgeführt werden. Dies erklärt jedoch nicht die kontinuierliche Abnahme der spez. Kapazität. Vielmehr wird angenommen, dass die Abnahme auf eine Kombination aus dem Strukturkollaps und der Auflösung des MnO_2 sowie der Verblockung der Kathode mit ZHS zurückzuführen ist. Eine ausführliche Diskussion erfolgt später.

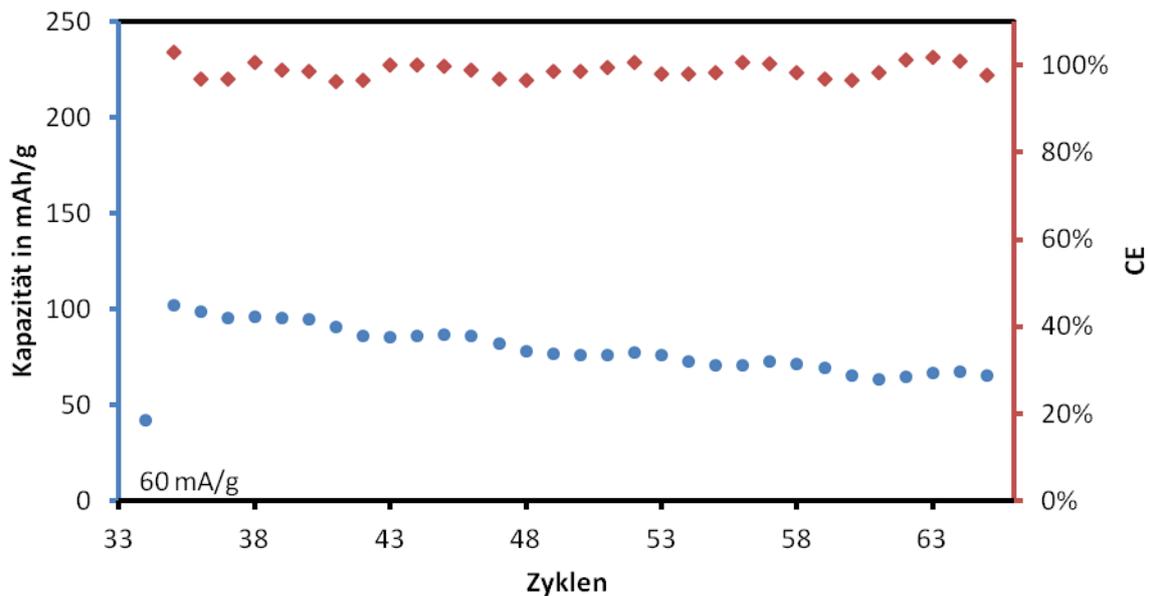


Abbildung 37: durchschnittliche spez. Kapazität und CE der Zyklisierung der ZIB mit einer Kathode aus A-1d-T120/Edelstahl

Vergleich der elektrochemischen Performances der ZIB mit unterschiedlichen Kathoden

Im ersten Schritt werden hier die elektrochemischen Performances der ZIB mit Kathoden aus verschiedenen Tintenkompositionen verglichen. Während die Insertionsschicht aus Tinte A mit MnO₂, Ruß, Graphit, PTFE und CMC hergestellt wurde, enthält die B-Schicht kein CMC und die C-Schicht kein Graphit. Die verwendeten Kathoden wurden so gewählt, dass ihre Aktivmassen bei durchschnittlich 11,8 mg (4,6 mg/cm²) liegen. Da von A-1d keine vollständig beschichteten Kathoden zur Verfügung standen, wurden Kathoden von A-1d-T120 gewählt. Die Beschichtungen von B und C wurden jeweils bei 80 °C getrocknet und wie A-1d-T120 für einen Tag auf dem Achsialrührer gerührt. In Abbildung 38 ist der Kapazitätsverlauf über die Zyklen in einem gemeinsamen Diagramm angegeben. Der linke Teil zeigt die Kapazitäten der Stromdichtevariation mit den entsprechenden Stromdichten in mA/g. Rechts sind die Kapazitäten der Zyklisierung bei 60 mA/g dargestellt. Zwischen Zyklus 33 und 34 (dickere gestrichelte Linie) wurde die Cyclovoltammetrie sowie eine Impedanzmessung durchgeführt. Abbildung 38 stellt die Kapazitäten, die mit Kathoden aus A-1d-T120 erreicht wurden, denen von B-1d- und C-1d-Kathoden gegenüber. In der Stromdichtevariation liegt die Differenz zwischen den Zellen bei bis zu 120 mAh/g, während in der abschließenden Zyklisierung alle Kapazitäten etwa im gleichen Bereich liegen. Es ist zu erkennen, dass mit B-1d und C-1d zu Beginn deutlich höhere Kapazitäten erreicht werden. Die Kapazitäten von B und C im ersten 60 mA/g-Schritt liegen mit 196 bzw. 208 mAh/g etwa doppelt so hoch wie die 100 mAh/g von A. Dieses Verhältnis von B-1d und C-1d zu A-1d-T120 vergrößert sich über die nächsten Stromdichteabschnitte. Bei abnehmender Stromdichte ist zu erkennen, dass C-1d nicht mehr die Werte von vorher erreicht, während A-1d-T120 und B-1d einen relativ symmetrischen Kapazitätsverlauf zeigen. Dies führt dazu, dass sich bei 30 mA/g die Kapazitäten aller Zellen annähern und eine Kapazität um 230 mAh/g erreichen.

In der Zyklisierung zeigen alle Kurven einen ähnlichen Verlauf bei vergleichbaren Kapazitäten. Während die Kapazität der Zellen mit A-1d-T120-Kathoden mit 102 mAh/g etwa an den vorangegangenen 60 mA/g-Schritt anschließt, liegen die Kapazitäten der Zellen mit B-1d- und C-1d-

Kathoden jedoch um 60-70 mAh/g niedriger als zuvor. Im Verlauf der Zyklisierung nähern sich die Kapazitäten immer weiter an und liegen im 65. Zyklus bei etwa 70 mAh/g.

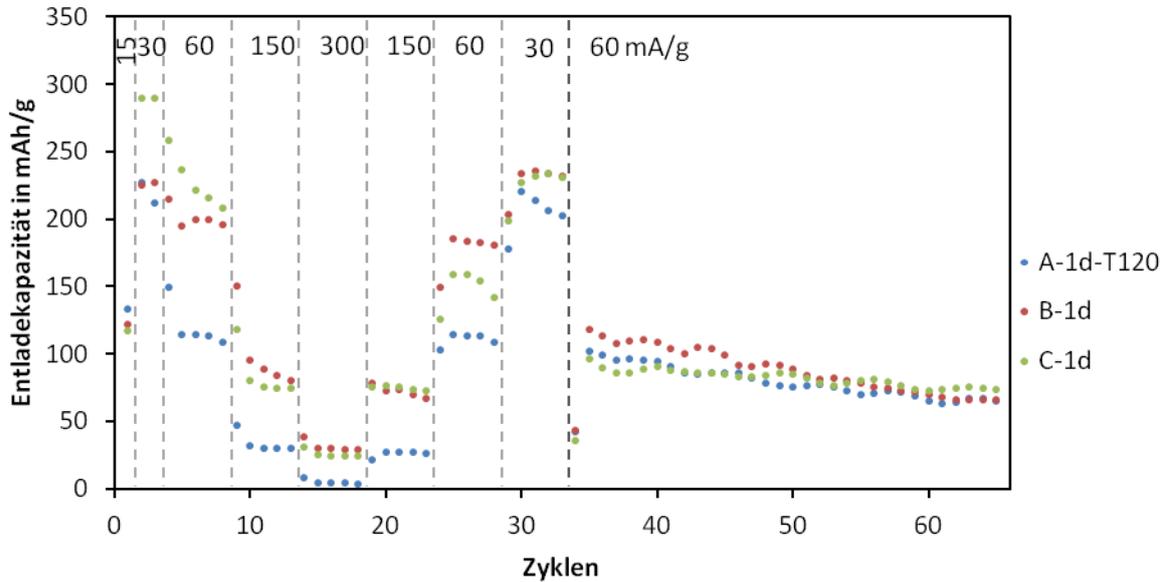


Abbildung 38: durchschnittlicher spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung der ZIB mit ein Kathoden aus den Tinten A-1d-T120, B-1d und C-1d/Edelstahl

In einem zweiten Schritt erfolgt der Vergleich zwischen Kathoden aus 1d- und 12d-Tinten. Hier können ähnliche Beobachtungen wie beim Kompositionsvergleich angestellt werden, siehe Abbildung 39. Unterschiede treten vor allem in der Stromdichteveriation auf, während die Kapazitätsdifferenzen in der Zyklisierung geringfügig sind. Ein gemeinsames Diagramm aller Tinten ist im Anhang zu finden. In Abbildung 39 (oben) ist zu erkennen, dass die Zellen mit Kathoden aus A-12d eine geringfügig bessere Performance haben als Zellen mit A-1d-T120. Die Kapazitäten liegen bei kleinen Stromdichten etwa 20 mAh/g höher, bei großen 1,5-10 mAh/g. In der Zyklisierung sind die Kapazitäten von A-12d durchschnittlich 14% höher als die von A-1d-T120. Beim 1d/12d-Vergleich der Zellen mit Kathoden aus den Tinten B (Mitte) und C (unten) schneiden die länger gerührten Tinten jeweils schlechter ab. B-12d erreicht in der Stromdichteveriation nur 65-90% der Kapazität von B-1d. Ab Zyklus 60 liegen beide etwa bei 65 mAh/g. Zellen mit C-12d-Kathoden zeigen einen sehr symmetrischen Kapazitätsverlauf. Dennoch bleibt die Performance von C-12d deutlich hinter der von C-1d zurück. Besonders auffällig sind die Unterschiede im ersten 60 mA/g-Schritt, wo C-12d mit 116 mAh/g nur knapp oberhalb von A-1d und mehr als 90 mAh/g unter C-1d liegt. In der fortlaufenden Messung nimmt die Differenz ab bis in der Zyklisierung die Kapazitäten auf demselben Niveau liegen.

Die Coulombsche Effizienz liegt bei den Zellen aller Kathodenkompositionen ähnlich wie bei den A-1d-T120-Zellen durchschnittlich bei 98-100%. Dies spricht für eine gute Stromnutzung bei allen Zellen.

Anhand der Durchschnittswerte der Kapazitäten schneidet die ZIB-Zelle mit B-1d-Kathode gefolgt von der Zelle mit C-1d-Kathode am besten ab. Schlusslicht ist die Zelle mit einer Kathode aus A-1d-T120. Zellen mit Kathoden aus länger gerührten Tinten liegen in der Reihenfolge B, A, C dazwischen. Die größten Unterschiede zeigen sich zu Beginn der elektrochemischen Untersuchungen, während es im laufenden Experiment keinen klaren Favoriten mehr gibt.

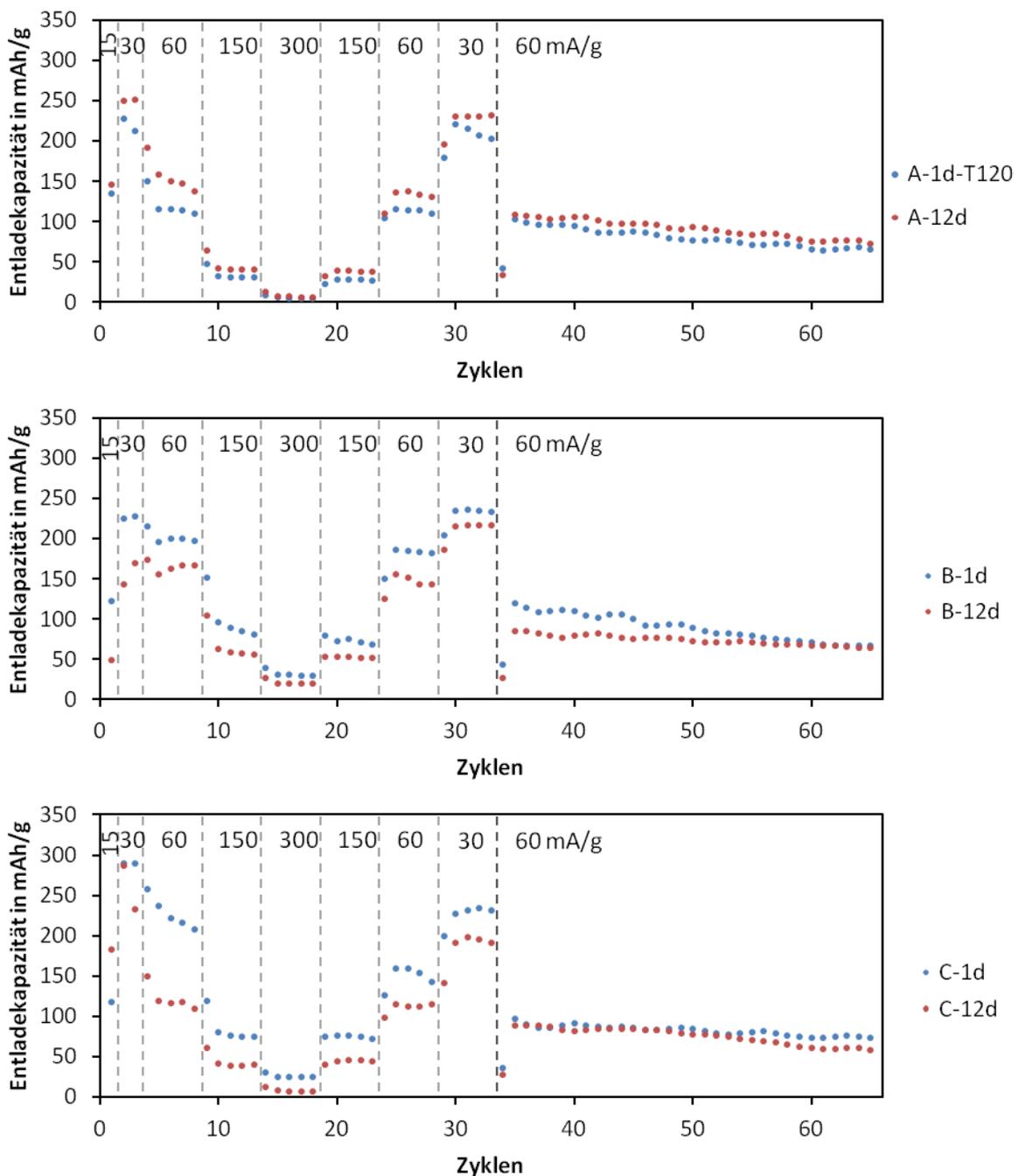


Abbildung 39: durchschnittlicher spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung von Zellen mit Elektroden aus A-1d-T120 und A-12d (oben) , B-1d und B-12d (Mitte) und C-1d und C-12d (unten) auf Edelstahlstromableitern

Ein Blick auf die Standardabweichungen in Tabelle 10 zeigt, dass auch zwischen den einzelnen Zellen mit Kathoden einer Beschichtung Abweichungen bestehen. Tendenziell ist die Standardabweichung in der Stromdichteveriation bei allen Tinten höher je größer die spezifischen Kapazitäten sind/je geringer die Stromdichte ist. Bei den Versuchen mit Tinten der Zusammensetzung A und C liegt die Abweichung bei 4 bzw. 1 mAh/g bei einer Stromdichte von 300 mA/g und bei niedrigerer Stromdichte bei 20 bis ca. 35 mAh/g. Die Standardabweichungen der Tinten B liegen etwa 10-20 mAh/g darüber. Damit liegt die Standardabweichung in den letzten beiden Abschnitten der

Stromdichtvariation durchaus im Bereich der Differenzen zwischen den einzelnen Tinten. Dies unterstreicht, dass die spez. Kapazitäten je nach Tinte zu Beginn sehr unterschiedlich sein können und im Verlauf der Zyklen immer weiter konvergieren. In der Zyklisierung liegt die Standardabweichung bei allen Tinten um 20 mAh/g, also in einem ähnlichen Bereich wie die Kapazitätsdifferenzen zwischen den Kathodenkompositionen. Dass die Standardabweichung etwa ein Drittel der durchschnittlichen Kapazität beträgt, liegt auch daran, dass die Zellen nicht synchron gemessen wurden und sich durch die sommerlichen Temperaturschwankungen größere Unterschiede bei den einzelnen Zellen ergaben.

Tabelle 10: Standardabweichung in mAh/g von der durchschnittlichen Kapazität der 3 Zellen jeder Tinte (in der Stromdichteveriation Angabe des Bereichs, für die Zyklisierung der durchschnittliche Wert)

Kathode aus	A-1d-T120	A-12d	B-1d	B-12d	C-1d	C-12d
Stromdichteveriation	4-37	4-21	13-54	12-41	1-25	1-34
Zyklisierung (\emptyset)	33	13	23	18	18	22

Vergleich der ZIB-Performance mit Stromableitern aus Edelstahl und Kohlenstoffpapier

Neben der Beschichtung auf Edelstahl wurden die Tinten A-12d und C-12d auch erfolgreich auf dem Kohlenstoffpapier H14 beschichtet. Von A-12d wurde eine, von C-12d wurden zwei solcher Kathoden elektrochemisch in Testzellen der Firma EL-Cell getestet. Die Ergebnisse (für C-12d der Durchschnitt beider Zellen) sind in Abbildung 40 im Vergleich zu den Ergebnissen mit Edelstahlstromableitern dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Beschichtungen auf Kohlenstoffpapier deutlich höhere Kapazitäten erreichen als die jeweilige Beschichtung auf Edelstahl. C-12d erreicht bei einer Stromdichte von 30 und 60 mA/g sogar die angestrebten 308 mAh/g, die theoretisch für einen einfachen Elektronenschritt beim MnO_2 möglich sind. Die Kapazitäten nehmen zudem bei hoher Stromdichte nicht so stark ab. A-12d erreicht auf Kohlenstoffpapier 110 mAh/g, C-12d sogar 152 mAh/g bei 300 mA/g, während beide auf Edelstahl nur eine Kapazität von etwa 6 mAh/g haben. Die Kapazität von C-12d liegt durchschnittlich 50 mAh/g höher als die von A-12d. Auf Edelstahl haben die Zellen mit Kathoden aus Tinte C-12d schlechter abgeschnitten als Zellen mit A-12d. In der Zyklisierung sind die Kapazitäten von C-12d noch etwa 30 mAh/g höher als die von A-12d auf Kohlenstoffpapier.

Abbildung 40 zeigt, dass die Kapazitäten beider H14-basierten Zellen in der Zyklisierung zuerst ansteigen. Dieses Verhalten kann bei keiner der auf Edelstahl beschichteten Kathoden beobachtet werden. Nach dem Erreichen des Maximums nimmt jedoch auch hier die Kapazität ab. Dabei ist der Abfall sogar größer als bei den Edelmetalkathoden (1-1,2 mAh/g pro Zyklus). A-12d fällt von 190 mAh/g in 28 Zyklen auf 112 mAh/g. Das entspricht durchschnittlich 2,8 mAh/g pro Zyklus. Die Kapazität von C-12d reduziert sich innerhalb von 25 Zyklen durchschnittlich von 205 auf 140 mAh/g (2,6 mAh/g pro Zyklus).

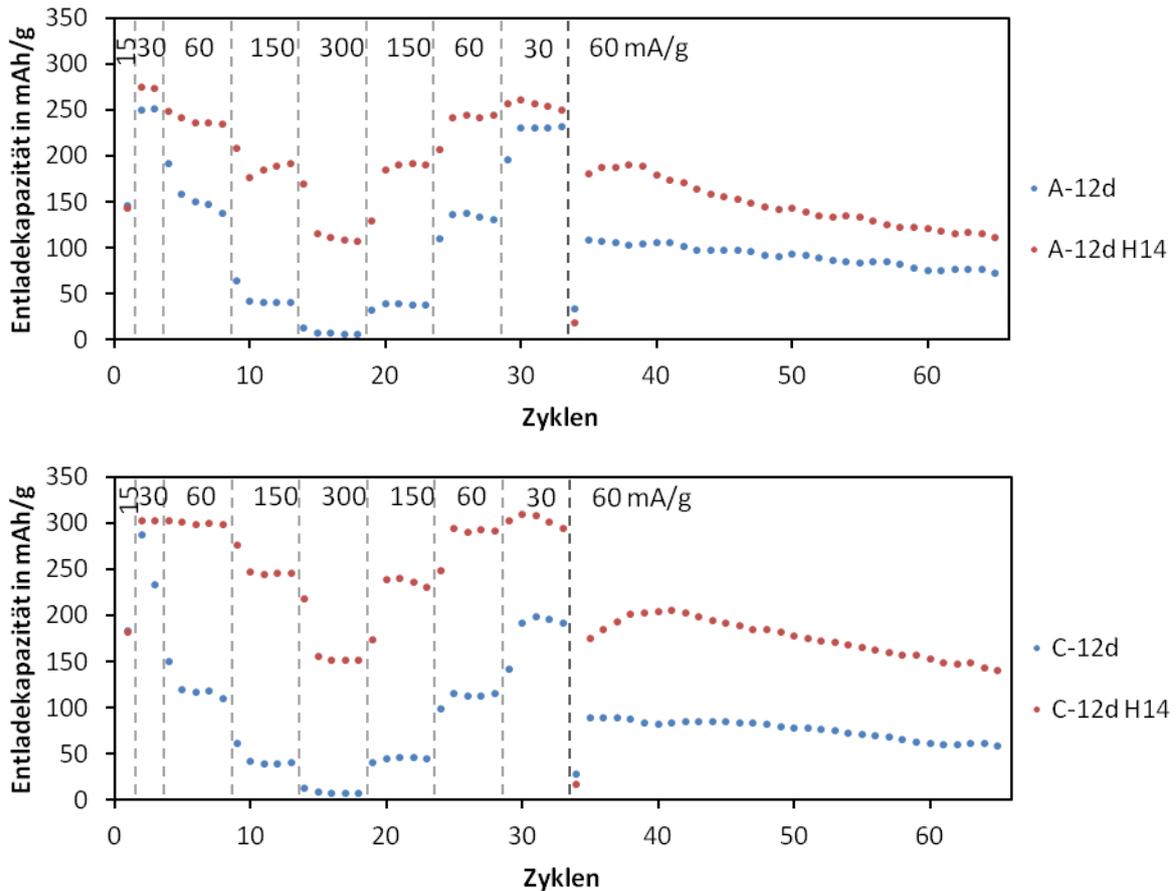


Abbildung 40: (durchschnittlicher) spez. Kapazitätsverlauf in der Stromdichteveriation und Zyklisierung von A-12d (oben) bzw. C-12d (unten) mit Edelstahl-Stromableiter und A-12d bzw. C-12d mit Kohlenstoffpapier (H14) als Stromableiter

Ein Blick auf die Aktivmassen zeigt, dass die Massen auf den Kohlenstoffpapieren mit etwa $8,0 \text{ mg}$ ($3,1 \text{ mg/cm}^2$) nur zwei Drittel der durchschnittlichen Aktivmasse von $11,8 \text{ mg}$ ($4,6 \text{ mg/cm}^2$) auf dem Edelstahl betragen. Da die Stromstärke auf die Aktivmassen angepasst wird, ist auch diese bei den Tests der H14-Kathoden geringer. Entsprechend verringern sich die Überspannungen aus internen Widerständen, wodurch, wie für A-1d-T120 beschrieben, die Schlussspannungen später erreicht werden und eine höhere Kapazität gewonnen wird. Dieser Effekt erklärt aber nicht die hohe Kapazitätsunterschiede von bis zu 200 mAh/g zwischen den Stromableitern. Andere Zellen mit vergleichbaren Aktivmassen zeigen den gleichen Unterschied zwischen Edelstahl und Kohlenstoffpapier als Stromableiter. Abbildung 41 zeigt die Lade- und Entladekurven jeweils einer Zelle von A-12d (Edelstahl) und A-12d und C-12d (Kohlenstoffpapier) bei einer Stromdichte von 30 mA/g . Die Ladeplateaus der H14-Kathoden liegen etwa $0,1 \text{ V}$ unter denen der Edelstahl-Kathode. Auch beim Entladen zeigt sich ein Versatz von etwa $0,1 \text{ V}$ bei den Plateaus. Damit passen die Ladeplateaus ($1,51 \text{ V}$ und ca. $1,59 \text{ V}$) der H14-Kathoden gut zu den Peakpositionen aus dem CV. Die Entladeplateaus (ca. $1,42 \text{ V}$ und $1,33 \text{ V}$) liegen bei etwas höheren Potentialen. Da die Reaktionen bei allen Zellen dieselben sind, kann der Unterschied zwischen den Plateaus nur aus den Überspannungen resultieren. Kohlenstoffpapier hat aufgrund seiner faserigen Struktur eine deutlich höhere Oberfläche als der vergleichsweise glatte Edelstahlstromableiter. Es wird vermutet, dass diese höhere Kontaktfläche dazu führt, dass sich der Widerstand beim Elektronenübergang vom Kathodenmaterial zum Stromableiter verringert. Entsprechend würden sich die Überspannungen verringern und höhere Kapazitäten erreicht werden.

Zudem ist vermutlich ebenso wie die Beladung auch die Schichtdicke geringer. Aufgrund der Struktur des Kohlenstoffpapiers könnte darüber hinaus die Beschichtung insgesamt poröser sein als auf der Edelstahlfolie. Beide Effekte würden die Diffusion und damit die Erreichbarkeit des Aktivmaterials erleichtern, wodurch die diffusionsbedingten Überspannungen sinken würden.

Vorversuche haben gezeigt, dass bei anderen Tintenrezepturen ähnliche Ergebnisse mit Stromableitern aus Edelstahl und Kohlenstoffpapier möglich sind. Daher wird ausgeschlossen, dass die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Stromableiter der Grund für die großen Differenzen sind.

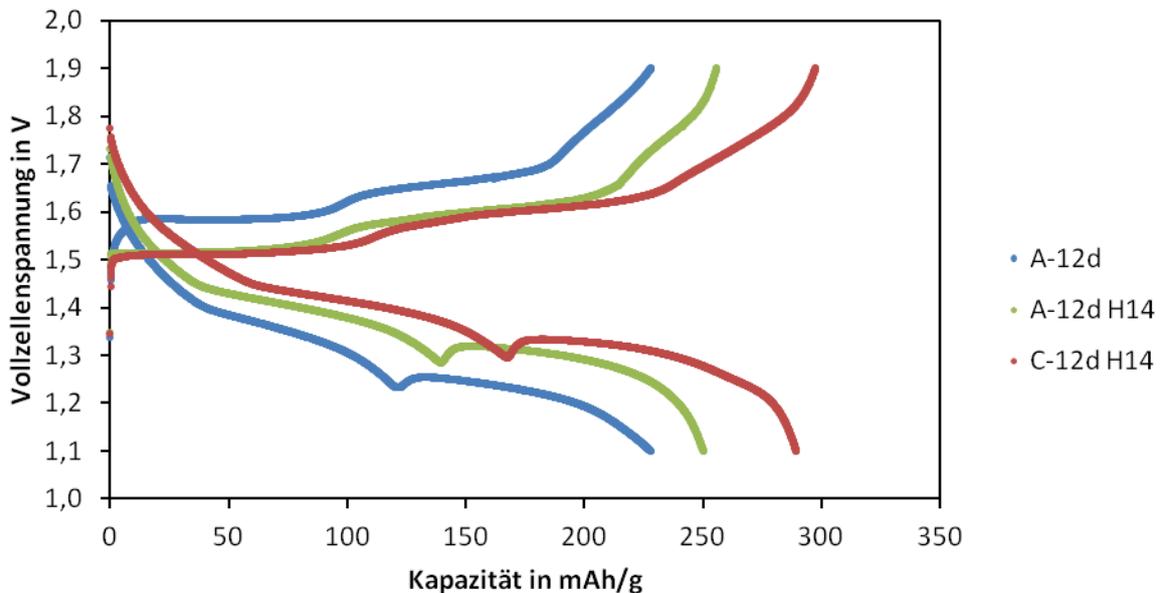


Abbildung 41: Lade- und Entladekurven je einer ZIB-Zelle mit A-12d auf Edelstahl und A-12d und C-12d auf Kohlenstoffpapier H14 bei 30 mA/g

Fazit

Die Lade- und Entladeversuche zeigen, dass vor allem zu Beginn der Messungen Unterschiede zwischen den einzelnen Tinten zu erkennen sind, während sich die Kapazitäten im fortschreitenden Versuch angleichen. Da bei allen Zellen die gleichen Reaktionen ablaufen, können diese Kapazitätsdifferenzen nur mit unterschiedlich hohen Überspannungen erklärt werden. Der ionische Transportwiderstand des Elektrolyten sollte bei allen Zellen gleich sein. Der Widerstand des Elektrodenmaterials, der Kontaktierungswiderstand und die Diffusionswiderstände können je nach Kathodenkomposition und -verarbeitung variieren. Eindeutig zeigt sich dieser Unterschied bei der Verwendung von Kohlenstoffpapier an Stelle von Edelstahl als Stromableiter. Die Verwendung des Ersten führt zu deutlich geringeren Überspannungen, vermutlich durch eine bessere Kontaktierung der Schicht und Zugänglichkeit zum Aktivmaterial. Im Vergleich der Zellen mit Kathoden aus den Tinten A und C ergeben sich im ersten 60 mA/g-Schritt jeweils um 90 bzw. 180 mAh/g höhere Kapazitäten auf H14. Die Verwendung von Kohlenstoffpapier scheint daher sinnvoll. Alternativ kann mit einer Vorbeschichtung des Edelstahls die Haftfähigkeit der Beschichtung auf dem Stromableiter verbessert werden. Damit sollte gleichzeitig der Kontaktierungswiderstand sinken. Diese Vorbeschichtung besteht üblicherweise aus leitfähigen Materialien mit einem hohen Binderanteil. [17, p. SI1]

Für die verschiedenen Tintenkompositionen zeichnet sich ab, dass B (ohne CMC) die beste elektrochemische Performance auf Edelstahl hat (184 mAh/g bei 60 mA/g), gefolgt von C (ohne

Graphit)(154 mAh/g bei 60 mA/g). Die Zusammensetzung A (MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE, CMC) schneidet am schlechtesten ab (113 mAh/g bei 60 mA/g).

Die möglichen Gründe dafür sind vielfältig. Erstens kann dabei die Kathodenzusammensetzung eine wichtige Rolle spielen. Wie man in den REM-Aufnahmen erkennen kann, bildet Ruß eine poröse Struktur. Diese ermöglicht zahlreiche Diffusionswege. Werden zusätzlich die größeren Graphitflocken in die Kathode eingebracht, kann dies dazu führen, dass Diffusionswege blockiert werden. Dies geschieht, wenn Graphit horizontal auf der Oberfläche oder in der Beschichtung liegt und als Barriere zu den dahinterliegenden Bereichen wirkt. Andererseits gibt es den sogenannten Wandeffekt, der aussagt, dass sich die Porosität an der „Wand“, hier der Graphitflocke, erhöht [46, p. 67]. Dieser Effekt würde die Diffusion entlang des Graphits erleichtern. Ein weiterer Vorteil des Graphits ist seine Größe. Da verglichen zu Ruß weniger Elektronenübergänge von Partikel zu Partikel nötig sind, könnte es sich positiv auf die Leitfähigkeit auswirken und den Widerstand in der Kathode verringern. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn die Graphitflocken senkrecht zum Stromableiter stehen. Eine weitere Komponente, in der sich die Tinten unterscheiden, ist das CMC. Die Kathodenherstellung hat gezeigt, dass sich für Tinten ohne CMC eine zusammenhängendere Beschichtung ergibt. Gut verbundene Materialien wirken sich positiv auf die Leitfähigkeit aus. Eine brüchige Kathode führt auf der einen Seite zu einer geringeren Leitfähigkeit in der Schicht. Auf der anderen Seite aber auch zu einer hohen Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode, was sich wiederum positiv auf die Diffusion auswirken kann.

Ein zweiter Parameter ist die Kontaktierung von Kathodenmaterial und Stromableiter. Beim Stanzen hat sich gezeigt, dass der Verzicht auf CMC eine bessere Haftung auf Edelstahl mit sich führt. Die deutlich bessere Haftung von B könnte zu geringeren Kontaktierungswiderständen führen und erklären, warum diese Zusammensetzung im Vergleich zu den anderen so gut abschneidet. Bei A und C gab es innerhalb der Beschichtungen bereits große Unterschiede in der Haftung. Daher ist es schwer abzuschätzen, ob eine der beiden Beschichtungen eine bessere Kontaktierung als die andere aufweist und wie sich diese auf die elektrochemische Performance auswirkt.

Ein dritter Erklärungsansatz ist der Einfluss der Komponentenverteilung. Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop haben gezeigt, dass die reinen MnO_2 -Bereiche an der Oberfläche mit der Länge des Rührers auf dem Achsialrührer zunehmen. Viel MnO_2 an der Oberfläche ist auf der einen Seite erst einmal positiv, da sich z.B. Diffusionswege verkürzen. Auf der anderen Seite ist mit den aufgenommenen Bildern keine Aussage über die Verteilung in der Tiefe möglich. Aufgrund des volumetrischen Verhältnisses von MnO_2 zu Kohlenstoff (etwa 1:4) wird jedoch analog zu der Verteilung an der Oberfläche angenommen, dass nur wenige begrenzte Bereiche homogen durchmischt sind. Zudem wird davon ausgegangen, dass sich vor allem bei den länger gerührten Tinten das unpolare PTFE in irgendeiner Weise entfaltet („aktiviert“) und es so zu einer Trennung von polaren und unpolaren Komponenten kommt. Ein PTFE/Kohlenstoff-Knäuel unter der Oberfläche könnte für den polaren wasserbasierten Elektrolyten hinderlich sein und zu einer schlechteren Benetzung führen, wodurch die Diffusion erschwert wird. MnO_2 , das in oder unter so einer Ansammlung vorliegt, wäre für die Zn^{2+} -Ionen eventuell schwerer zugänglich. Zudem können die Kohlenstoffe nur dann ihre leitende Aufgabe übernehmen, wenn die Komponenten gut durchmischt vorliegen und Kontakt zueinander haben. Darüber hinaus ist PTFE elektrisch isolierend. Legen sich PTFE-Stränge auf die Oberfläche der Kohlenstoffe und ggf. des MnO_2 , könnte dies die Leitfähigkeit der gesamten Kathode verschlechtern.

Das Zusammenspiel dieser Effekte führt dazu, dass sich elektrochemische Unterschiede zwischen den verschiedenen Beschichtungen ergeben. Die unzureichende Durchmischung verhindert jedoch, dass

eventuell mögliche deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Tintenkompositionen und -herstellungsverfahren hervortreten.

Derzeit werden die Differenzen eher durch andere Phänomene überlagert. Dafür spricht, dass sich die Kapazitäten der Zellen im Laufe der elektrochemischen Versuche annähern. Erstens wird angenommen, dass die Schichtstruktur im Verlauf der elektrochemischen Untersuchungen kollabiert [12, p. 5] und sich vermutlich die Spinelle ZnMn_2O_4 [11, p. 6] und Mn_3O_4 sowie Mn_2O_3 formen. Diese Manganoxidspezies gelten als inaktiv und nehmen nicht mehr am Reaktionsprozess teil, wodurch sich die Kapazität verringert. Zweitens wird sich parallel dazu auch etwas Mangan im Elektrolyten lösen, wodurch die Kapazität weiter verringert wird [28, p. 246]. Häufig wird dem Elektrolyten daher MnSO_4 zugesetzt. Aufgrund der damit einhergehenden Verschiebung des Gleichgewichts kann die Mn-Auflösung eingedämmt werden. [21, p. 14486]

Ein dritter Erklärungsansatz für die Kapazitätsabnahme ist die Bildung von ZHS. Lee et al. [22] beschreiben die Entstehung von ZHS beim Entladen einer $\alpha\text{-MnO}_2$ -basierten Zelle. Es kommt zur ZHS-Ausfällung, da der pH während des Entladens ansteigt. Häufig wird davon ausgegangen, dass beim Laden eine vollständige Auflösung des ZHS erfolgt (vgl. auch [16, p. 298]). Lee et al. weisen nach, dass beim Laden der pH auf einen Wert fällt, der ausreichend für diese Auflösung ist. Jedoch wird der Ausgangswert des pHs nicht wieder erreicht. In der genannten Publikation wird angenommen, dass die zur ZHS-Bildung nötigen OH^- -Ionen bei der Mangan-Auflösung entstehen. Sollte das Mangan nicht vollständig unter Entstehung von Protonen wieder abgeschieden werden, erhöht sich der pH. Wird ergänzend davon ausgegangen, dass Protonen z.B. bei der Wasserstoffkorrosion zu Wasserstoff reagieren, stehen dem System im Laufe der Zeit immer weniger H^+ zur Verfügung, wodurch der pH-Wert langfristig ansteigt. Setzt sich dieser Trend fort, kann dies dazu führen, dass mehr ZHS abgeschieden und schließlich nicht mehr vollständig aufgelöst wird. Aufgrund der engen Packung in den Testzellen, würde das ZHS die Elektrodenoberfläche mit der Zeit zusetzen und so zu höheren Diffusionswiderständen und geringeren Kapazitäten führen. Weiterführende Versuche haben gezeigt, dass eine langsamere Abnahme der Kapazität erfolgt, wenn auf die OCV-Messungen zwischen Laden und Entladen verzichtet wird, siehe Abbildung 42. Es wird vermutet, dass die Wasserstoffkorrosion hauptsächlich in der unbelasteten Phase abläuft. Selbst unter der Annahme, dass sich das ZHS, das beim Entladen gebildet wird, beim Laden vollständig auflöst, würde es so zu einer Erhöhung des pH und der Ausfällung von ZHS kommen, ohne dass dem System nutzbare elektrische Energie entnommen oder hinzugefügt wird. Während es also infolge der Interkalation und Re-Interkalation von H^+ und/oder Zn^{2+} zu einer Phasentransformation des MnO_2 kommt, wäre der Kapazitätsverlust aufgrund einer Elektrodenverblockung durch ZHS ein hauptsächlich zeitabhängiger Faktor. Um die Auswirkung des ZHS auf die Diffusion einzuschränken, schlagen Lee et al. [22, p. 2954] die Fertigung einer sehr porösen Kathode vor. Alternativ wäre auch denkbar, den Elektrolyten mit einem Puffer zu versetzen, sodass der pH-Wert unterhalb der ZHS-Fällung gehalten wird.

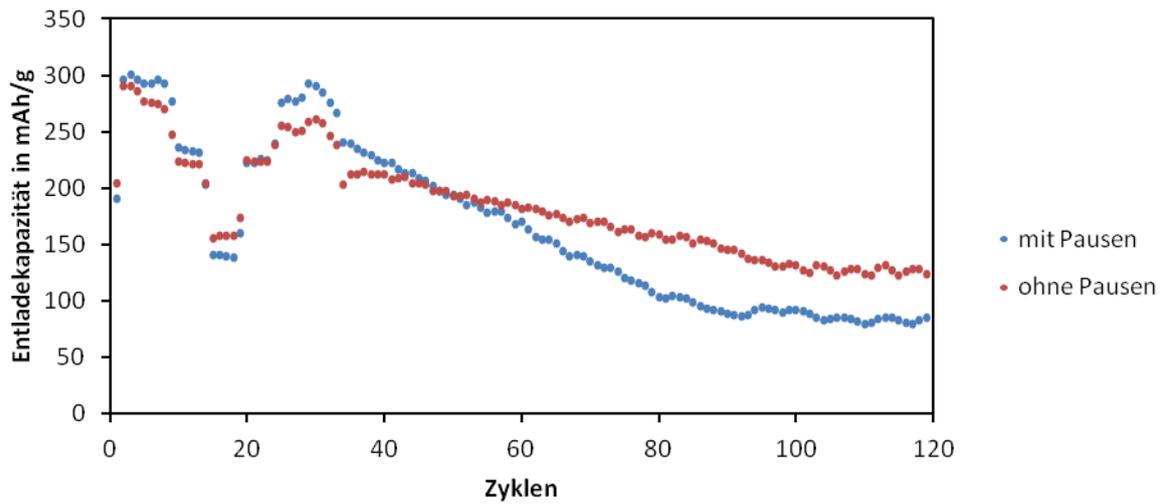


Abbildung 42: Kapazitätsverlauf über die Zyklen zweier Zellen mit der Kathodenzusammensetzung C mit H14-Stromableiter; die Zyklisierung erfolgt direkt im Anschluss an die Stromdichteveriation mit denselben Parametern wie oben beschrieben, eine Zelle wurde jedoch mit, eine ohne die Pausen, in denen die OCV gemessen wird, gemessen

5 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es bereits möglich ist, eine homogene Tinte auf wässriger Basis und darauf aufbauend eine mechanisch stabile Kathode mit einer hohen Kapazität von 300 mAh/g herzustellen.

Mit einem Aktivmaterial-Leitadditiv-Binder-Verhältnis von 7:2:1 wurden Tinten hergestellt, die sich mit einer Rakel flächig auf Edelstahl beschichten lassen. Bei der Verwendung von MnO_2 , Ruß, Graphit und PTFE wurde dabei die beste mechanische und elektrochemische Stabilität erzielt. Der Zusatz des Geliermittels/Binders CMC führte zu einer schlechter haftenden, brüchigeren Beschichtung, ermöglichte aber die Beschichtung auf Kohlenstoffpapier. Die schlechtere Anhaftung führte bei den Tinten mit CMC dazu, dass unter der mechanischen Belastung beim Stanzen die Beschichtung vom Edelstahl-Stromableiter teilweise abgelöst wurde.

Eine bessere Haftung konnte mit höheren Trocknungstemperaturen von 100 und 120 °C erreicht werden. Die Erhöhung der Temperatur auf über 120 °C ist ein Parameter der weiterführend untersucht werden kann. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Trocknungstemperatur auf die elektrochemische Performance betrachtet werden.

Des Weiteren ist im Herstellungsprozess die Variation der Elektrodenverdichtung möglich. Beispielsweise können höhere oder niedrigere Drücke als die hier angewandten 400 N/cm² verwendet werden. Andere Maßnahmen wären das Pressen bei erhöhter Temperatur oder das Kalandrieren.

REM-Untersuchungen der Kathoden bestätigten, dass mit einfachem Mahlen in der Kugelmühle (1 h, 400 rpm) nur bereichsweise eine homogene Verteilung der Komponenten erreicht werden kann. Die Anteile an Leitadditiven und Binder sind mit 20 bzw. 10% jedoch sehr hoch, sodass eine vollständige Durchmischung der hydrophilen und hydrophoben Komponenten erschwert wurde. Im ersten Schritt scheint es sinnvoll, den Additivanteil zu verringern. Dies ist auch im Hinblick auf die Kommerzialisierung der Batterie relevant. Zudem kann der Einfluss der Beschichtungsparameter Spalthöhe, Vorschubgeschwindigkeit und Temperatur auf die Verteilung der Einzelkomponenten in der Elektrode untersucht werden.

Darüber hinaus wurde die Wirkung von Isopropanol und anderen Homogenisierverfahren – längeres Rühren, Mahlen mit kleineren Kugeln, Dispergieren im Scherrührer – auf die Struktur der Tinten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es zu einer Art „Aktivierung“ des PTFE kommt. Es wird davon ausgegangen, dass sich durch die Entfaltung der Molekülketten in einem Lösemittel mit unpolarem Anteil oder durch mechanisches Strecken PTFE-Fäden ausbilden. Dies führt dazu, dass das hydrophobe PTFE besser bindet, zugleich aber eine Entmischung polarer und unpolarer Komponenten erfolgt. Eine Verringerung des PTFE-Anteils muss auf diese „Aktivierung“ im Herstellungsprozess abgestimmt werden. Je mehr PTFE aktiviert wird, desto geringer ist der nötige PTFE-Anteil für eine mechanisch stabile Elektrode. REM-Untersuchungen des Kathodenquerschnitts könnten hilfreich sein, die Komponentenverteilung unter der Oberfläche zu beurteilen und den Grad der „Aktivierung“ zu bestimmen. Alternativ kann zudem auf einen anderen Binder umgestellt werden. Mögliche Alternativen wären das an der LIB-Anode verwendete SBR, der Acetonitril-Copolymer LA133 oder das Verdickungsmittel Xanthan Gum [69]. PTFE bietet sich jedoch aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität als Binder an.

Im Herstellungsprozess wurde gezeigt, dass sich eine geringe PTFE-„Aktivierung“ positiv auf die Beschichtungsstabilität auswirkt. Diese kann z.B. durch Zugabe von 1% Isopropanol zum Lösemittel oder durch feineres Mahlen in der Kugelmühle erlangt werden. Eine stärkere Aktivierung führte hingegen zur Klumpenbildung und machte die Tinte unbeschichtbar.

Für die elektrochemische Performance konnte mit Hilfe einer Kontaktwinkelmessung gezeigt werden, dass alle Kathoden unabhängig von Komposition oder Herstellungsverfahren eine gute Benetzbarkeit mit dem Elektrolyten aufweisen.

Auf einem Edelstahlstromableiter hatte die Tinte ohne CMC mit einer Kapazität von 184 mAh/g bei 60 mA/g die beste elektrochemische Performance. Eine Tinte mit CMC aber ohne Graphit erreichte 154 mAh/g. Die Tinte, bei der alle hier verwendeten Komponenten (MnO_2 , Ruß, Graphit, PTFE und CMC) eingesetzt wurden, kam nur auf 113 mAh/g bei 60 mA/g. Tinten mit einer längeren Rührzeit schnitten tendenziell etwas schlechter ab. Der Einfluss der PTFE-„Aktivierung“ auf die elektrochemische Performance muss noch untersucht werden. Elektrochemische Untersuchungen, bei denen Kohlenstoffpapier als Stromableiter eingesetzt wurde, zeigten, dass die angestrebten 300 mAh/g mit den hergestellten Tinten erreicht werden können. Die Tinte ohne Graphit erreichte auf einem H14-Stromableiter sowohl bei 30 als auch bei 60 mA/g eine Kapazität von etwas mehr als 300 mAh/g. Auch bei einer hohen Stromdichte von 300 mA/g konnte noch eine Kapazität von 152 mAh/g gemessen werden.

Vermutlich erlaubt das Kohlenstoffpapier eine bessere Kontaktierung und höhere Porosität der Beschichtung als der Edelstahl. Die schlechte Kontaktierung zum Edelstahl könnte dazu geführt haben, dass mögliche ausgeprägtere Unterschiede bei der elektrochemischen Performance der Tinten nicht sichtbar wurden. Sollte weiterhin der günstigere Edelstahl als Stromableiter verwendet werden, ist es notwendig die Kontaktierung zur Beschichtung zu verbessern. Dies kann durch eine Vorbeschichtung geschehen, für die eine geeignete Rezeptur abgestimmt werden muss. Ergänzend kann die Oberfläche zum Beispiel durch das Anrauen des Edelstahls vergrößert werden. Je nach Preis-Leistungs-Verhältnis mag es jedoch auch sinnvoll sein, auf Kohlenstoffpapier als Stromableiter umzusteigen.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten zudem, dass die Kapazität aller Zellen innerhalb von etwa 65 Zyklen auf ca. 70 mAh/g beim Laden und Entladen mit 60 mA/g abnimmt. Es wird angenommen, dass dies an Prozessen liegt, die unabhängig von der Rezeptur und Herstellung der Kathoden sind. In Frage kommen dafür z.B. der Strukturkollaps von $\delta\text{-MnO}_2$, die Bildung von ZHS und die Korrosion des Zinks. Zur Verbesserung der elektrochemischen Stabilität ist es wichtig, die Prozesse in der ZIB besser zu verstehen. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe elektrochemischer Impedanzmessung, Ionen- bzw. Gaschromatographie, XPS-Analyse und XRD-Messungen bei bestimmten Lade- und Entladezuständen geschehen. Durch Zusätze im Elektrolyten kann die Kathode stabilisiert werden und Einfluss auf die Zellchemie genommen werden. Als Beispiel wurden in dieser Arbeit der Zusatz von MnSO_4 und/oder eines Puffers genannt. Abschließend kann ein auf die ZIB abgestimmtes Lade-Entlade-Protokoll erstellt werden.

Die Zink-Ionen-Batterie hat das Potential die elektrochemischen Speichersysteme in der stationären Energiespeicherung zu ergänzen. Auf dem Weg zum marktreifen Produkt werden aber neben den genannten Aspekten der Kathode auch noch die weiteren Bestandteile der Batterie wie Anode, Separator und Elektrolyt genauer betrachtet und optimiert werden müssen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Fernholm, „The Nobel Prize in Chemistry 2019,“ 2019. [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/popular-chemistryprize2019.pdf>. [Zugriff am 02. Juli 2020].
- [2] M. S. Whittingham, „History, Evolution, and Future Status of Energy Storage,“ *Proceedings of the IEEE*, Bd. 100, pp. 1518 - 1534, 2012.
- [3] T. B. Reddy, Hrsg., *Linden's Handbook of Batteries*, 4. Hrsg., New York: The McGraw-Hill Companies, 2011.
- [4] P. Schröder und M. Geiger, „4 Gründe für Lithium-Eisenphosphat in einem Batteriespeicher,“ *sonnen*, 2017. [Online]. Available: <https://sonnen.de/wissen/4-gruende-fuer-lithium-eisenphosphat-einem-batteriespeicher/>. [Zugriff am 21. Juli 2020].
- [5] W. Peters und J.-F. Drillet, „Design einer Zink-Ionen-Batterie für stationäre Anwendungen,“ in *s DFI Stiftungstag*, Frankfurt, 2019.
- [6] J. Ming, J. Guo, C. Xia, W. Wang und H. N. Alshareef, „Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications,“ *Material Sciences & Engineering R*, Bd. 135, pp. 58 - 84, 2018.
- [7] C. Li, X. Zhang, W. He, G. Xu und R. Sun, „Cathode materials for rechargeable zinc-ion batteries: From synthesis to mechanism and applications,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 449, 2019.
- [8] „Altbatterien,“ Umweltbundesamt, 2019. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altbatterien#im-jahr-2018-hat-deutschland-alle-von-der-eu-geforderten-mindestziele-erreicht>. [Zugriff am 06. August 2020].
- [9] B. A. Magar, N. Paudel, T. N. Lambert und I. Vasiliev, „Ab Initio Studies of Discharge Mechanism of MnO₂ in Deep-Cycled Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, 2020.
- [10] M. Sharma und R. Sharma, „Zn-ion batteries: ZnMn₂O₄ as cathode material,“ *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [11] S. Khamsanga, R. Pornprasertsuk, T. Yonezawa, A. A. Mohamad und S. Kheawhorn, „δ-MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries,“ *Scientific Reports*, 2019.
- [12] C. Guo, Q. Zhou, H. Liu, S. Tian, B. Chen, J. Zhao und J. Li, „A case study of b- and d-MnO₂ with different crystallographic forms on ion-storage in rechargeable aqueous zinc ion battery,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 324, 2019.

- [13] P. Kloth, „Kosten für PV-Stromspeicher -Wirtschaftlichkeit im Detail,“ energieheld, 2020. [Online]. Available: <https://www.energieheld.de/solaranlage/photovoltaik/stromspeicher/kosten>. [Zugriff am 13. Juli 2020].
- [14] „Technology,“ Enerpoly, 2018. [Online]. Available: <https://enerpoly.com/technology/>. [Zugriff am 07. August 2020].
- [15] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, A. Kvasha, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang und J. A. Blazquez, „An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 15, pp. 304 - 328, 2018.
- [16] A. Dhiman und D. G. Ivey, „Electrodeposited Manganese Oxide on Carbon Paper for Zinc-Ion Battery Cathodes,“ *Batteries & Supercaps*, Bd. 3, pp. 293 - 305, 2019.
- [17] C. Xu, B. Li, H. Du und F. Kang, „Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery,“ *Angewandte Chemie Int. Ed.*, Bd. 51, pp. 933 - 935, 2012.
- [18] A. Zainab und E. Naglla, „Alkali- Mangan- Batterie,“ 2013. [Online]. Available: https://chemie.osz-biv.de/LK1_2012_2013/ref/Alkali_Mangan_Batterie.pdf. [Zugriff am 27. August 2020].
- [19] K. A. Persson, B. Waldwick, P. Lazic und G. Ceder, „Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states,“ *Physical Review B*, Bd. 85, 2012.
- [20] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [21] S. Huang, J. Zhu, J. Tian und Z. Niu, „Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries,“ *Chemistry - A European Journal*, Bd. 25, pp. 14480 - 14494, 2019.
- [22] B. Lee, H. R. Seo, H. R. Lee, C. S. Yoon, J. H. Kim, K. Y. Chung, B. W. Cho und S. H. Oh, „Critical Role of pH Evolution of Electrolyte in the Reaction Mechanism for Rechargeable Zinc Batteries,“ *ChemSusChem*, Bd. 9, pp. 2948 - 2956, 2016.
- [23] G. Blumenthal, D. Linke und S. Vieth, „Die 1. Reihe der Übergangselemente Titan Ti, Vanadium V, Chrom Cr, Mangan Mn, Eisen Fe, Cobalt Co, Nickel Ni,“ in *s Chemie*, Wiesbaden, B.G. Teubner Verlag, 2006, pp. 319 - 333.
- [24] „Sicherheitsdatenblatt Mn(IV)-oxid ≥ 98 %, reinst,“ Carl Roth, 2019. [Online]. Available: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-7751-DE-DE.pdf?context=bWVfZdGVyYyFHNiY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNjk3NzF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNiY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDMvaDVlZg5NDc5NTU2MzAxMTAucGRmfDVmMjMzMjZlZlZDUwY2U5ZTUzZTc4YUwUwNzdjZWQ2NTFhNjM1ODM5MzRlMDZlZnc5MjE1>. [Zugriff am 21. Juli 2020].

- [25] M. S. Whittingham und P. Y. Zavalij, „Manganese dioxides as cathodes for lithium rechargeable cells: the stability challenge,“ *Solid State Ionics*, Bd. 131, pp. 109 - 115, 2000.
- [26] Z. Hou, M. Dong, Y. Xiong, X. Zhang, H. Ao, M. Liu, Y. Zhu und Y. Qian, „A High-Energy and Long-Life Aqueous Zn/Birnessite Battery via Reversible Water and Zn²⁺ Coinsertion,“ *Small*, Bd. 16, 2020.
- [27] P. C. Metz, „Total Scattering Analysis of Disordered Nanosheet Materials,“ New York, 2017.
- [28] Y. Zhao, Y. Zhu und X. Zhang, „Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zin-ion batteries,“ *InfoMat.*, Bd. 2, pp. 237 - 260, 2020.
- [29] L. Kang, M. Cui, Z. Zhang und F. Jiang, „Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries with Mild Electrolytes: A Comprehensive Review,“ *Batteries & Supercaps*, Bd. 3, 2020.
- [30] K. Müller, „Elektrochemie der Wasserstoffkorrosion,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 12, Nr. 3, pp. 199 - 201, 1961.
- [31] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, Elektrochemische Speicher- Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018.
- [32] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston/Brüssel: National Association of Corrosion Engineers/Cebelcor, 1974.
- [33] C. H. Hamann, D. Hoogestraat und R. Koch, Grundlagen der Kinetik - Von Transportprozessen zur Reaktionskinetik, Berlin: Springer Spektrum, 2017.
- [34] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li und F. Kang, „Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 229, pp. 422 - 428, 2017.
- [35] „Cyclovoltammetrie,“ TU Clausthal, 2007. [Online]. Available: <https://silo.tips/download/tu-clausthal-stand-institut-fr-physikalische-chemie-praktikum-c-cyclovoltammetri>. [Zugriff am 19. August 2020].
- [36] „Versuch zur Cyclovoltammetrie,“ Universität Kassel, [Online]. Available: <http://www.chemie.uni-kassel.de/mmc/pub/ws0809/skripte/fskript-dynamische-elektrochemie-cyclovoltammetrie.pdf>. [Zugriff am 29. Juli 2020].
- [37] A. Jossen, „Ladung von elektrochemischen Akkumulatoren - Grundlagen, Kennlinien, Alterung - ,“ [Online]. Available: <https://basytec.de/Literatur/Ladung.pdf>. [Zugriff am 28. Juli 2020].
- [38] „W-, IU- und IUoU-Kennlinie,“ Ralf Hottmeyer, 2012. [Online]. Available: https://www.accu3000.de/storage/app/media/info/Akkus_und_Batterien/Ladetechnik_W-IU-und_IUoU-Kennlinie.pdf. [Zugriff am 20. August 2020].

- [39] T. Xiong, Z. G. Yu, H. Wu, Y. Du, Q. Xie, J. Chen, Y.-W. Zhang, S. J. Pennycook, W. S. V. Lee und J. Xue, „Defect Engineering of Oxygen-Deficient Manganese Oxide to Achieve High-Performing Aqueous Zinc Ion Battery,“ *Advanced Energy Materials*, Bd. 1803815, pp. 1-9, 2019.
- [40] „Wirkungsgrad,“ Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien e. V., 2020. [Online]. Available: <https://www.batterieforum-deutschland.de/infoportal/lexikon/wirkungsgrad/>. [Zugriff am 24. August 2020].
- [41] B. Wu, G. Zhang, M. Yan, T. Xiong, P. He, L. He, X. Xu und L. Mai, „Graphene Scroll-Coated α -MnO₂ Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery,“ *Small*, 2018.
- [42] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, 3. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
- [43] C. Xu, S. W. Chiang, J. Ma und F. Kang, „Investigation on Zinc Ion Storage in Alpha Manganese Dioxide for Zinc Ion Battery by Electrochemical Impedance Spectrum,“ *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 1, pp. A93 - A97, 2013.
- [44] J. Lee, J. B. Ju, W. I. Cho, B. W. Cho und S. H. Oh, „Todorokite-type MnO₂ as a zinc-ion intercalating material,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 112, pp. 138 - 143, 2013.
- [45] D. S. Dsoke, „EIS in Supercapacitors and Li-ion batteries,“ in *s Elektrochemische Impedanzspektroskopie - Grundlagen und Anwendungen*, Frankfurt am Main, 2016.
- [46] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, 3. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [47] „Planeten-Kugelmühle PM 100,“ Retsch GmbH, 2020. [Online]. Available: https://www.retsch.de/de/api/?action=product_pdf&productId=18&id=2296508&L=6&userId=&site=retsch&print_language=6&print_info=1&print_image=1&print_examples=1&print_advantages=1&print_features=1&print_videolink=1&print_principle=1. [Zugriff am 24. Juli 2020].
- [48] „Dispergierer,“ IKA®-Werke GmbH & Co. KG, 2015. [Online]. Available: https://www.ika.com/ika/pdf/flyer-catalog/Disperser_Brochure_IWS_DE_wop_screen.pdf. [Zugriff am 24. Juli 2020].
- [49] H. H. Heimes, A. Kampker, C. Lienemann, M. Locke, C. Offermanns, S. Michaelis und E. Rahimzei, „Produktionsprozess einer Lithium-Ionen-Batteriezelle, 3. Auflage,“ REM und VDMA, Aachen, Frankfurt am Main, 2018.
- [50] E. Macherauch und H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, 11. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011.
- [51] J. Bauch und R. Rosenkranz, Physikalische Werkstoffdiagnostik, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.

- [52] „Rasterelektronenmikroskopie,“ TU Clausthal, 2020. [Online]. Available: <https://www.czm.tu-clausthal.de/seal/analytik/rasterelektronen-mikroskopie-rem/>. [Zugriff am 10. August 2020].
- [53] H. Vollmer, Neue Methoden zur Analyse der Benetzung von Pkw-Seitenscheiben, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018.
- [54] „Kontaktwinkel,“ Wikipedia, 2019. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel>. [Zugriff am 10. August 2020].
- [55] T. Ma, G.-L. Wu, X. Zeng, Y. Li, Y. Ren, C. Sun, S. M. Heald, J. Jorne, K. Amine und Z. Chen, „Solid state synthesis of layered sodium manganese oxide for sodium-ion battery by in-situ high energy X-ray diffraction and X-ray absorption near edge spectroscopy,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 341, pp. 114 - 121, 2017.
- [56] „Kugelmühlen - Richtwerte für Materialmenge und Kugeln,“ Retsch GmbH, 2020. [Online]. Available: https://www.retsch.de/dltmp/www/5aba547e-60f4-4144-8d32-350c8ac9dd60-2d90a49afb8b/info_ball_mills_ball_charge_de.pdf. [Zugriff am 03. August 2020].
- [57] „Rollers,“ Cole-Parmer, 2020. [Online]. Available: <http://www.stuart-equipment.com/category.asp?dsl=83&mnu=27>. [Zugriff am 03. August 2020].
- [58] „User Manual - Electrochemical Test Cell ECC-Air,“ EL-CELL GmbH, 2016. [Online]. Available: https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Air_Release_1.91.pdf. [Zugriff am 03. August 2020].
- [59] „Li-Ion Battery Anode -Double Layer CMS Graphite Coated on Copper Foil,“ MTI Corporation, [Online]. Available: <https://www.mtixtl.com/Li-IonBatteryAnode-CopperfoildoublesidecoatedbyCMSGraphite241mm.aspx>. [Zugriff am 10. August 2020].
- [60] R. Diehm, M. Müller, D. Burger, J. Kumberg, S. Spiegel, W. Bauer, P. Scharfer und W. Schabel, „High-Speed Coating of Primer Layer for Li-Ion Battery Electrodes by Using Slot-Die Coating,“ *Energy Technology*, Bd. 2000259, 2020.
- [61] „Sicherheitsdatenblatt PTFE Fluoroplastic Dispersion DISP 30,“ Chemours, 2018. [Online]. Available: <https://www.quintech.de/wp-content/uploads/2020/07/SDS-TeflonDISP30-2018-DE.pdf>. [Zugriff am 12. August 2020].
- [62] „Safety Data Sheet,“ Polysciences, Inc., 2015. [Online]. Available: <https://www.polysciences.com/skin/frontend/default/polysciences/pdf/21539.pdf>. [Zugriff am 12. August 2020].
- [63] „Sicherheitsdatenblatt Polytetrafluoroethylene preparation,“ Sigma-Aldrich, 2019. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=665800&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F665800%3Flang%3Dde>. [Zugriff am 12. August 2020].

- [64] S. Samavedi, L. K. Poindexter, M. V. Dyke und A. S. Goldstein, „Chapter 7 - Synthetic Biomaterials for Regenerative Medicine Applications,“ in *s Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation*, Academic Press, 2014, pp. 81 - 99.
- [65] A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori und K. Zaghbi, „LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 163, pp. 1047 - 1052, 2007.
- [66] „Teflon PTFE - Properties Handbook,“ DuPont Fluoroproducts, [Online]. Available: http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf. [Zugriff am 12. August 2020].
- [67] W. Ternes, *Biochemie der Elemente*, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013.
- [68] „Analytik und Alterung,“ MEET - Münster Electrochemical Energy Technology, 2018. [Online]. Available: <https://www.uni-muenster.de/MEET/research/analytics.html>. [Zugriff am 24. August 2020].
- [69] J. He, H. Zhong, J. Wang und L. Zhang, „Investigation on xanthan gum as novel water soluble binder for LiFePO₄ cathode in lithium-ion batteries,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 714, pp. 409 - 418, 2017.

Anhang

Dieser Anhang enthält eine Übersicht über die hergestellten Tinten und Kathoden (A) sowie die Beschreibung von Aufbau und Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops und der energiedispersen Röntgenspektroskopien (B). Die Aufschlüsselung der in 4.2.2 REM-Untersuchungen dargestellten Elementkarten nach den einzelnen Elementen ist in Anhang C enthalten. Anhang D umfasst eine Darstellung des Kapazitätsverlaufs in der Zyklisierung über die Zeit sowie ein gemeinsames Kapazität-Zyklus-Diagramm aller elektrochemisch getesteten Tinten. Die Rohdaten, Berechnungen und weiteren Aufnahmen sind aufgrund des hohen Umfangs auf den beigelegten externen Speichermedien abgelegt.

Anhang A: Kathodenübersicht

In den Tabellen A.1 und A.2 sind die hergestellten Tinten mit Zusammensetzung und Lösemittel angegeben. Zudem sind die Parameter bei der Herstellung – Homogenisieren, Beschichten, Trocknen, Pressen – aufgeführt. Die Benennung der einzelnen Tinten ist in der untersten Zeile dargestellt. Tabelle A.1 enthält die Variationen der Tinte A. Tabelle A.2 die der Zusammensetzungen B und C.

Tabelle A.1: Übersicht über die hergestellten Kathoden der Zusammensetzung A

Tinte		Tinte A					
Zusammensetzung	d-MnO ₂	70					
	PTFE	9					
	CMC	1					
	C65	10					
	KS6L	10					
Lösemittel	H ₂ O	100					
	IP	0					
Mischen	Zeit in d	1		1	4	12	
Mahlen	Kugelgröße in mm	10		2	10	10	
Beschichtung	Spalthöhe in µm	500	500	500	500	500	500
		750				750	750
		1000				1000	1000
Trocknen	Temperatur in °C	80	RT 100 120	80	80	80	80
Pressen	Druck in N/cm ²	400	400	400	400	400	400
Anmerkung				Dispergierer			
Benennung		A-1d	A-1d-T...	A-1d-D	A-1d-K2	A-4d	A-12d

Tabelle A.2: Übersicht über die hergestellten Kathoden der Zusammensetzung B und C

Tinte		Tinte B					Tinte C	
Zusammensetzung	d-MnO ₂	70					70	
	PTFE	10					9	
	CMC	0					1	
	C65	10					20	
	KS6L	10					0	
Lösemittel	H ₂ O	100	90	80	99	100		
	IP	0	10	20	1	0		
Mischen	Zeit in d	1	12	1	1	1	1	12
Mahlen	Kugelgröße in mm	10	10	10	10	10	10	10
Beschichtung	Spalthöhe in µm	500	500	-	-	500	500	500
		750	750				750	750
		1000	1000				1000	1000
Trocknen	Temperatur in °C	80	80			80	80	80
Pressen	Druck in N/cm ²	400	400			400	400	400
Anmerkung					*	* ²		
Benennung		B-1d	B-12d	B-1d-IP10	B-1d-IP20_	B-1d-IP1_...	C-1d	C-12d

* IP-Zugabe: zum Wasser; im Anschluss; nach 1 h; schrittweise nach 1 h

*² PTFE bzw. IP verdünnt im Anschluss

Anhang B: Aufbau und Funktionsweise von REM und EDX

Das Rasterelektronenmikroskop besteht aus einer Probenkammer, in die die Probe auf einem Träger eingeführt wird. Für die Messung wird die Kammer evakuiert. Eine Elektrodenquelle emittiert Primärelektroden, die durch eine Gleichspannung beschleunigt werden. Diese werden von einer Objektivlinse zu einem Strahl einer bestimmaren Spotsizes gebündelt. Mithilfe von Spulen wird der Strahl über die Probe gelenkt. Die bei der Interaktion mit der Probe entstehenden Rückstreu- und Sekundärelektroden werden von den entsprechenden Detektoren detektiert. Die Detektoren wandeln die Signale in elektrische Spannungen um. Diese können z.B. (analog) auf einem Schirm wiedergegeben oder nach Wunsch weiterverarbeitet werden. [50, p. 368 ff.] Abbildung B.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

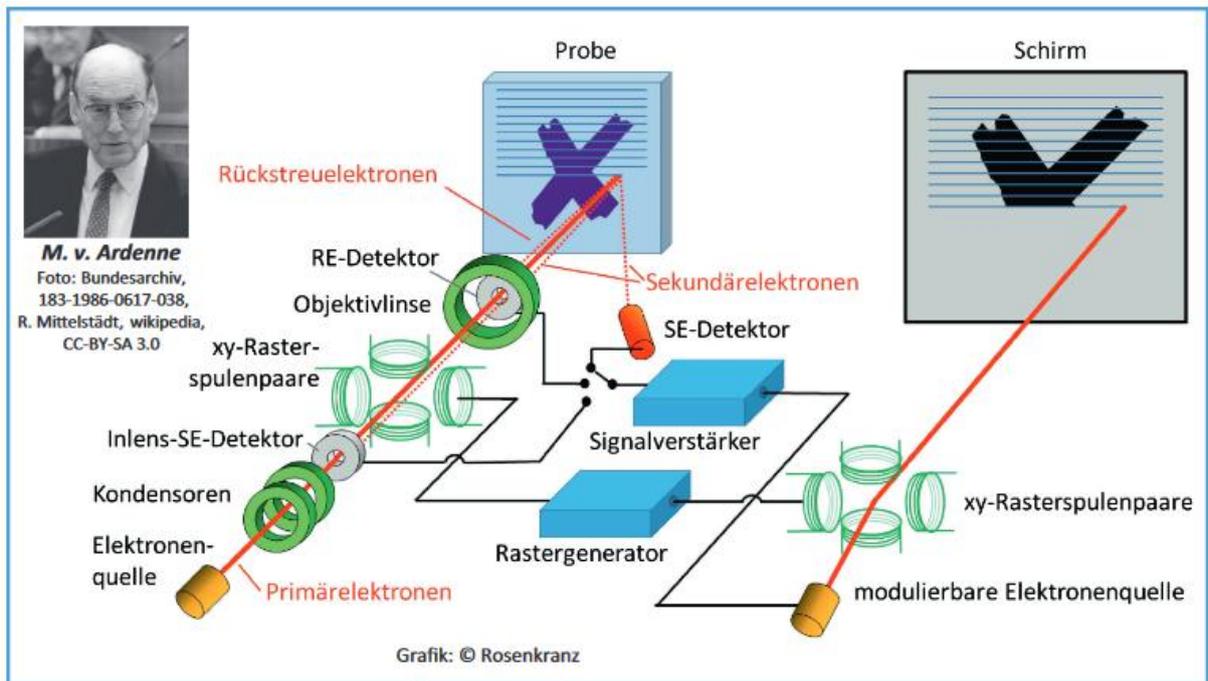


Abbildung B.1: schematischer Aufbau der Rasterelektronenmikroskopie [51, p. 6]

Für die EDX-Messung wird der gleiche Aufbau wie beim REM benötigt. Jedoch wird hier die auftretende Röntgenstrahlung detektiert. Es treten sowohl Brems- als auch für den Werkstoff charakteristische Eigenstrahlungen auf. Je nach Spannung der Elektronenquelle entstehen Röntgenstrahlen an der Oberfläche bis hin zu $1\ \mu\text{m}$ Probentiefe. Über mathematische Ausgleichsrechnungen ordnet das Auswertungsprogramm den detektierten Energieniveaus der Strahlung ein Element zu. Liegen die Energieniveaus detektierter Elemente zu nahe beieinander, kann es vorkommen, dass diese nicht eindeutig zugeordnet werden können. [50, p. 373][51, p. 60] Ein schematischer Aufbau für EDX wird in Abbildung B.2 gezeigt.

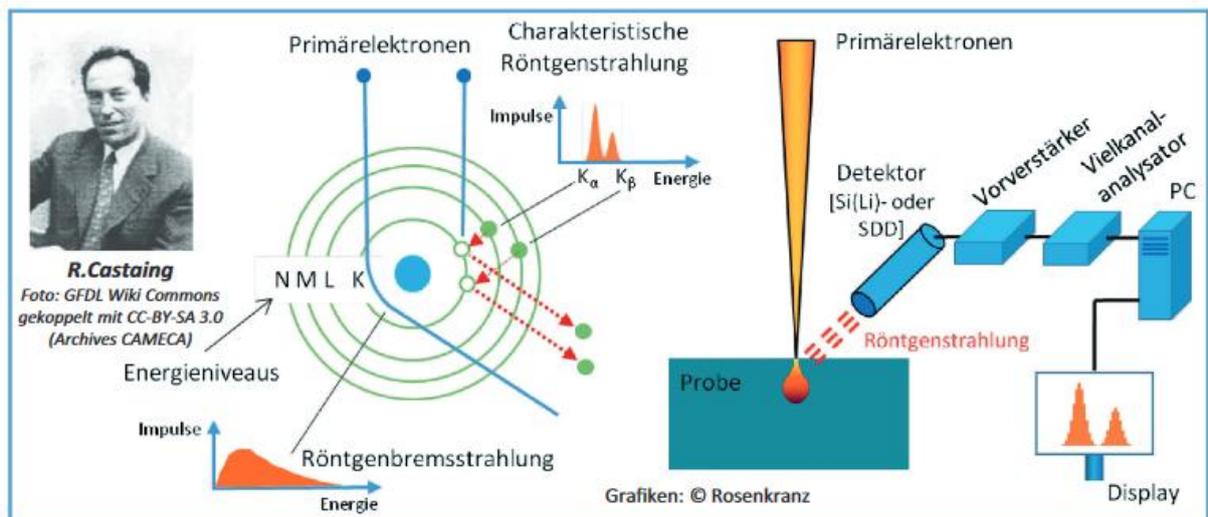


Abbildung B.2: schematischer Aufbau der energiedispersen Röntgenspektroskopie [51, p. 60]

Anhang C: EDX-Karten

Die Abbildungen C.1 und C.2 stellen die EDX-Messungen nach Elementen aufgeschlüsselt dar. Aus C.1 lassen sich am Beispiel der A-4d-Beschichtung die Strukturen den Komponenten zuordnen. Der untersuchte Ausschnitt ist im SE-Bild oben links weiß eingerahmt. Bei den flachen Flocken handelt es sich um Graphit aus Kohlenstoff (gelb). Ebenfalls aus Kohlenstoff bestehen die porösen Strukturen, die vom Ruß gebildet werden. Die hellgrauen kugelförmigen Ansammlungen haben einen hohen Fluoranteil (grün) und können daher dem PTFE zugeordnet werden. Die hellen/weißen Strukturen bestehen aus Sauerstoff (blau), Mangan (orange) und Kalium (pink), den Bestandteilen des $K_{0,5}MnO_2$.

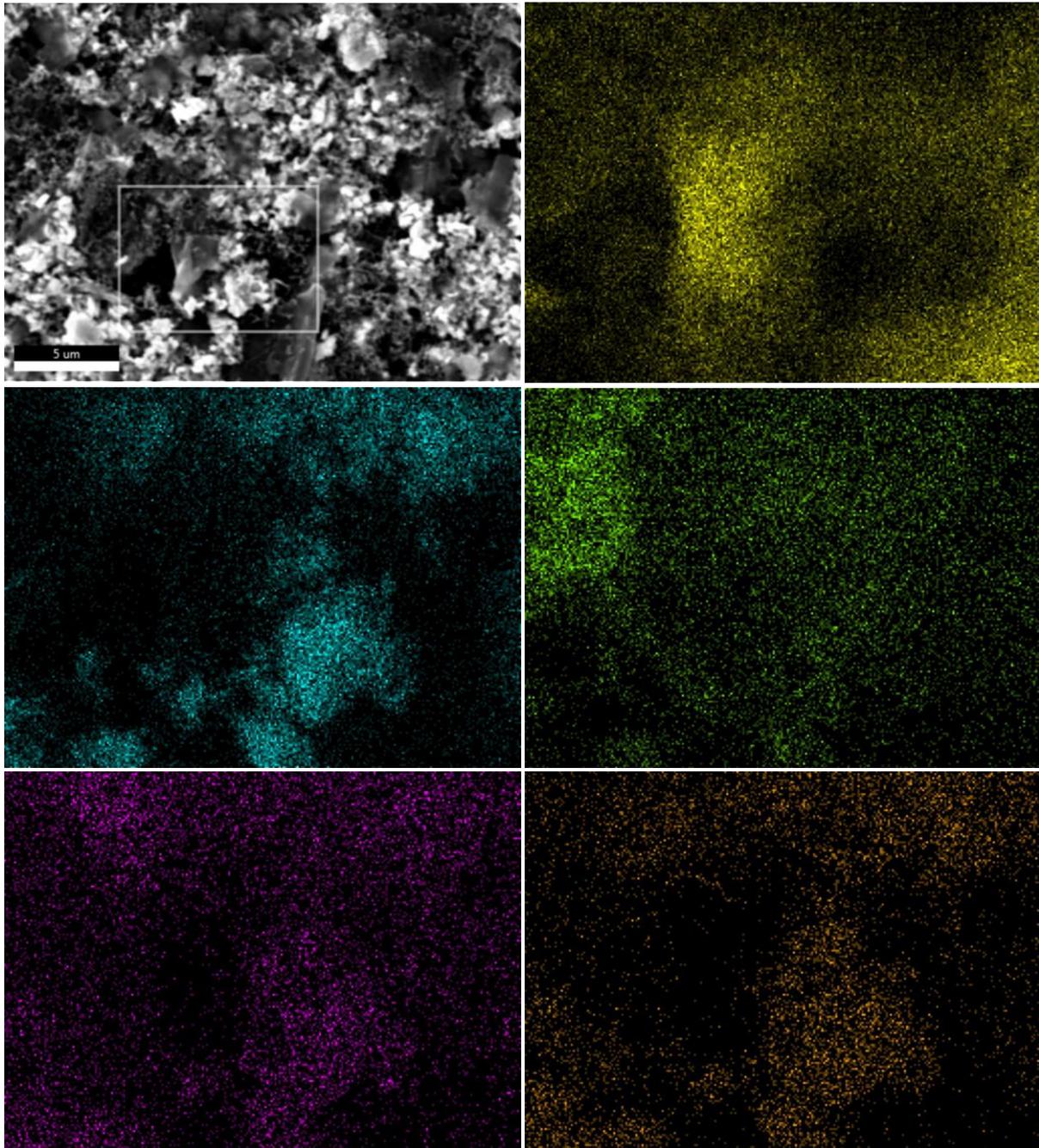


Abbildung C.1: untersuchter Ausschnitt und Elementverteilung nach Elementen aufgeschlüsselt für die A-4d-Schicht – gelb: Kohlenstoff, blau: Sauerstoff, grün: Fluor, pink: Kalium, orange: Mangan

Abbildung C.2 stellt die Ergebnisse der EDX-Messung der glatten Kristalle auf der B-12d-Schicht dar. Das SE-Bild oben links zeigt den untersuchten Ausschnitt. Die Kristalle haben einen hohen Sauerstoff- (blau) und Kaliumanteil (pink). Zudem wurde etwas Kohlenstoff (gelb) detektiert. Dies führt zu der Annahme, dass es sich bei den Kristallen um KOH oder K_2CO_3 handelt.

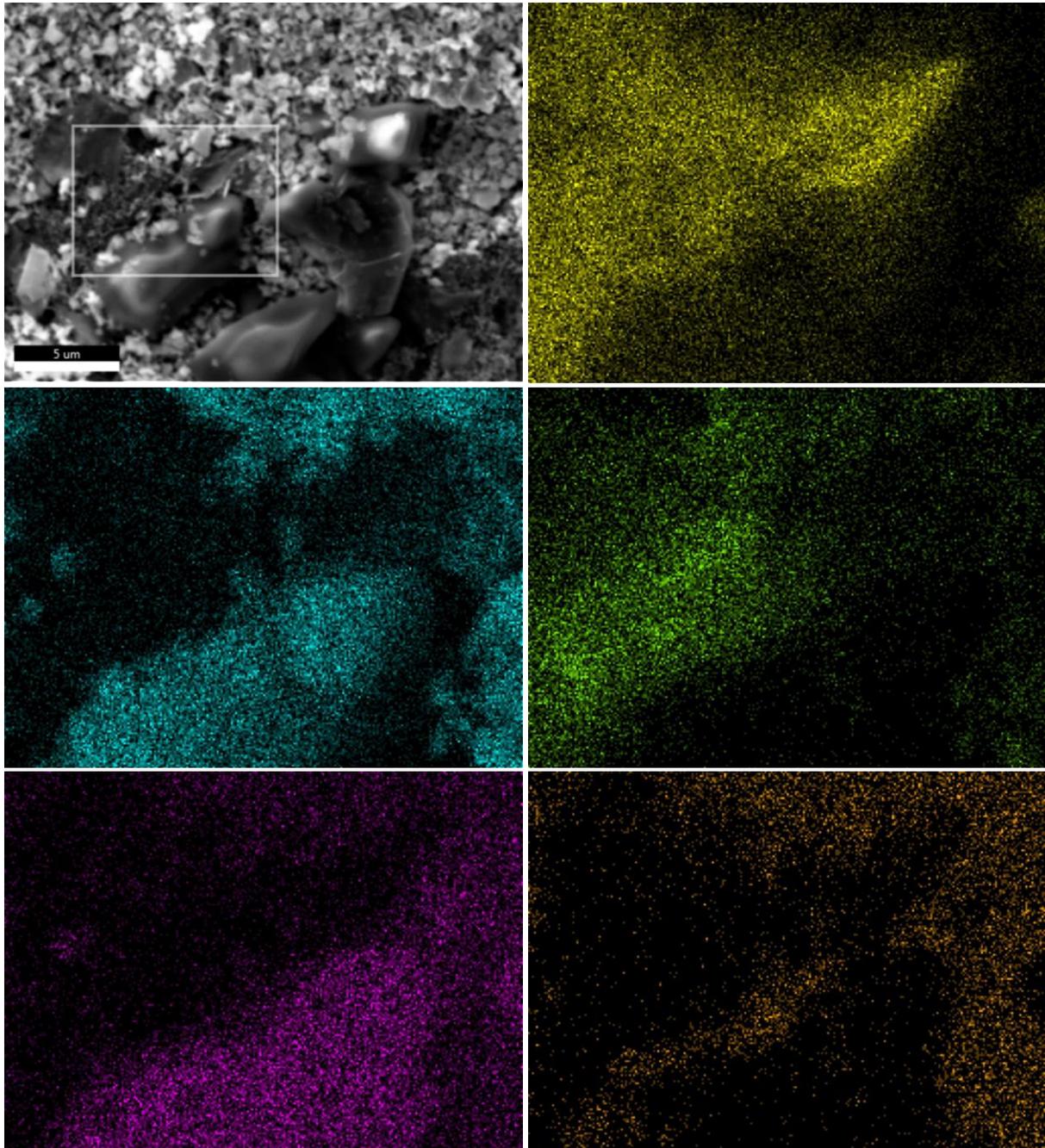


Abbildung C.2: untersuchter Ausschnitt und Elementverteilung nach Elementen aufgeschlüsselt für die B-12d-Beschichtung – gelb: Kohlenstoff, blau: Sauerstoff, grün: Fluor, pink: Kalium, orange: Mangan

Anhang D: Elektrochemische Untersuchungen

Abbildung D.1 zeigt den Kapazitätsverlauf über die Zeit einer Zelle mit A-1d-T120 und Edelstahlstromableiter in der Zyklierung. Es ist zu sehen, dass die Periode der Schwankungen etwa 24 h beträgt, wobei die Maxima am späten Nachmittag erreicht werden und die Minima am frühen Morgen. Daher wird davon ausgegangen, dass die Schwankungen mit der Labortemperatur korrelieren.

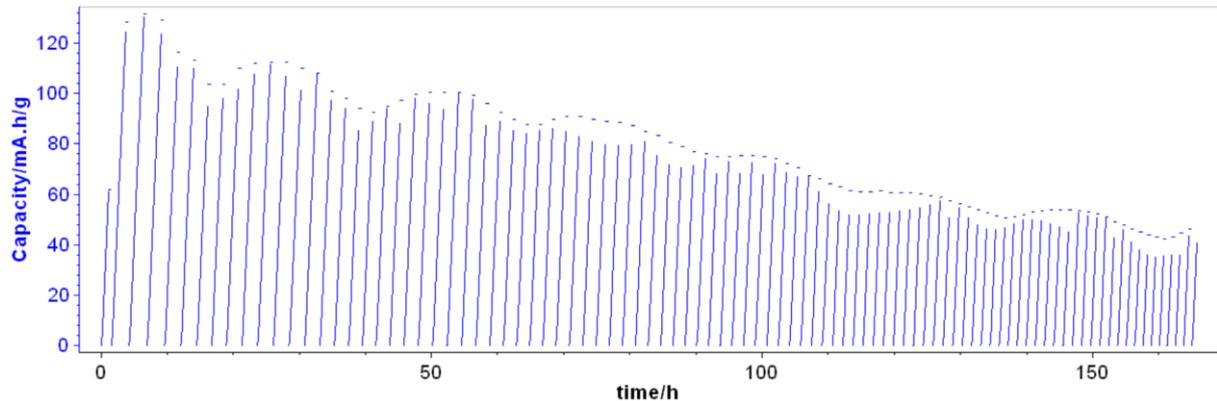


Abbildung D.1: Kapazitätsverlauf über die Zeit einer Zelle mit A-1d-T120/Edelstahl-Kathode, Start am 29.07.2020 um 15:11 Uhr

In Abbildung D.2 sind die durchschnittlichen Kapazitäten der elektrochemisch untersuchten Tinten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass B-1d (grün) die beste Performance zeigt, gefolgt von C-1d (hellblau) und B-12d (lila). Die Zellen mit Kathoden aus A-12d (rot), C-12d (orange) und A-1d (dunkelblau) haben durchschnittlich geringere Kapazitäten.

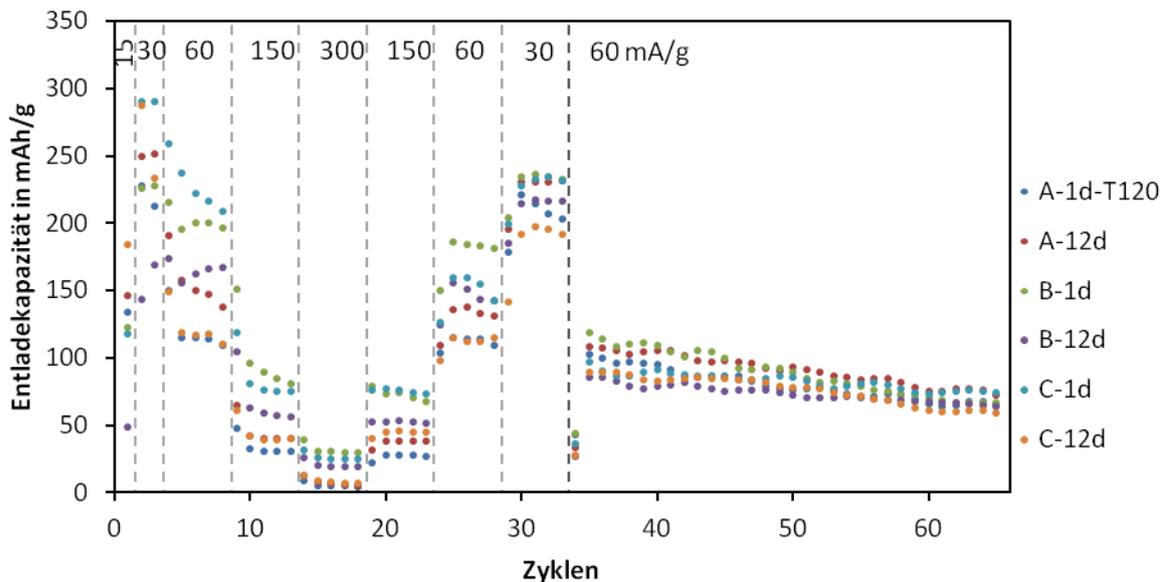


Abbildung D.2: durchschnittlicher Kapazitätsverlauf der ZIB über die Zyklen aller elektrochemisch getesteter Kathodenrezepturen