

DIPLOMARBEIT

Thema:

**Verbesserung des Lade-Entlade-Verhaltens saurer Zink-Kohle-Batterien
durch den Einsatz von Redox-Mediatoren**

**Ausgeführt am Institut für Technische Elektrochemie
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von Prof. Dr. Christoph Fabjan

**durch Schlegl Harald
Schlachthausgasse 41/1/18, 1030 Wien**

Wien, im Mai 2008

Slh Harald

856.525 II

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Problemstellung	5
3. Theoretischer Teil	7
3.1. elektrochemische Zellen und ihre Einteilung	7
3.2. Thermodynamik elektrochemischer Zellen	9
3.3. Kinetik der Elektrodenprozesse	11
3.4. Wichtige Kenndaten elektrochemischer Speichersysteme	13
3.5. Übersicht über konventionelle Typen von Primär- und Sekundärzellen	15
3.5.1. Primärzellen	15
3.5.2. Sekundärzellen	17
3.6. Die Zink-Braunstein-Batterie	20
3.7. Die Zink-Brom-Batterie	22
3.7.1 Aufbau und Funktionsweise	22
3.7.2. Komplexierung von Brom	23
4. Praktischer Teil	26
4.1. Untersuchungen an gebräuchlichen Leclanche'-Zellen	26
4.1.1. Aufbau gebräuchlicher Leclanche'-Zellen	26
4.1.2. Wiederaufladbarkeit gebräuchlicher Leclanche'-Zellen	27
4.2. Nasschemische Versuche	30
4.2.1. Zubereitung der Manganlösung	30
4.2.2. Zubereitung der Bromlösung	30
4.2.3. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Braunsteinbildung	31
4.2.3.1. Theorie des Zusammenhanges zwischen pH-Wert und Braunsteinbildung	31
4.2.3.2. Versuch der Braunsteinabscheidung durch Zutropfen von Bromlösung zur Manganlösung	35
4.2.3.3. Versuch der Braunsteinabscheidung durch Zutropfen von Bromlösung zur Manganlösung	36
4.2.3.4. Versuch der Braunsteinabscheidung aus höher konzentrierten Lösungen	38
4.2.3.5. Versuch der Braunsteinausfällung durch Zugabe von Natronlauge	40
4.2.3.6. Untersuchung über die Braunsteinausfällung aus Lösungen mit unterschiedlichem Ausgangs-pH-Wert	40
4.2.3.7. Untersuchungen über die Wirkung von Borsäure als Puffer	41
4.2.3.8. Zusammenfassung der experimentellen Befunde über den Zusammenhang zwischen Braunsteinbildung und pH-Wert	43

4.2.4. Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Braunsteinbildung.....	44
4.2.5. Untersuchungen über das Verhalten wässriger Braunsteinsuspensionen.....	44
4.2.5.1. Potential einer wässrigen Braunsteinsuspension.....	44
4.2.5.2. Potential einer Braunsteinsuspension in Manganlösung.....	45
4.2.5.3. Verhalten einer Braunsteinsuspension bei Senkung des pH-Wertes....	46
4.2.5.4. Nachweis der Bildung von Brom aus Bromid durch eine Braunsteinsuspension bei tiefem pH-Wert.....	47
4.2.6. Untersuchung unter Verwendung des Bromkomplexes.....	48
 4.3. Versuche mit Braunstein-Presslingen in T-Zellen.....	49
4.3.1. Versuchsanordnung.....	49
4.3.2. Schema der Versuchsdurchführung.....	49
4.3.3. Herstellung der Presspillen.....	50
4.3.3.1. Zusammensetzung der Presspillen.....	50
4.3.3.2. Schema des Pressens in einer Matrize.....	51
4.3.3.3. Probleme beim Pressen der Braunsteinpillen.....	52
4.3.3.3.1. Probleme mit der Oberflächenbeschaffenheit.....	52
4.3.3.3.2. Probleme mit der Beständigkeit in der Elektrolytlösung.....	52
4.3.3.3.3. Probleme mit der Korrosivität der Elektrolytlösung.....	53
4.3.3.3.4. Verwendung von Pressmatrizen aus Kunststoff.....	53
4.3.3.3.5. Verwendung von Teflonpulver als Presshilfsmittel.....	54
4.3.4. Einspannen der Presspillen in eine Messvorrichtung.....	54
4.3.5. Die T-Zelle als Messzelle.....	55
4.3.6. Aufnahme einer Stromstärke-Potential-Kurve.....	56
4.3.7. Vollständige Entladung von Presspillen.....	58
4.3.7.1. Vollständige Entladung mit 10mA.....	58
4.3.7.2. Vollständige Entladung mit 5 mA.....	59
4.3.7.3. Darstellung der Messergebnisse der Entladeversuche.....	60
4.3.8. Entladung mit Ruheperioden.....	60
4.3.9. Lade-Entlade-Versuche.....	62
4.3.9.1. Laden und Entladen im 1h Rhythmus.....	62
4.3.9.2. Laden und Entladen im 2h Rhythmus.....	64
4.3.10. Vergleichende Darstellung der Lade-Entlade-Versuche.....	66
4.3.11. Lade-Entlade-Versuche unter Stickstoff-Atmosphäre.....	67
4.4. Versuche mit gebräuchlichen Leclanche'-Zellen.....	69
4.4.1. Modifikationen an den kommerziellen Leclanche'-Zellen.....	69
4.4.2. Vergleich der Ruhespannungen.....	70
4.4.3. Entladeversuche mit den modifizierten Zellen.....	70
4.4.4. Lade-Entladeversuche mit den modifizierten Zellen.....	71
 5. Diskussion der Ergebnisse	74
5.1. Diskussion der Lade-Entladeversuche an gebräuchlichen Leclanche'-Zellen.....	74
5.2. Diskussion der nasschemischen Versuche.....	75
5.3. Diskussion der Versuche mit Braunstein-Presspillen	78
5.4. Diskussion der Versuche mit käuflichen Leclanche'-Zellen.....	80
 6. Zusammenfassung der Resultate	81
 7. Literaturverzeichnis.....	83

1. Einleitung

Mobile Energiequellen sind in der heutigen Welt unverzichtbar. Batterien in der täglichen Anwendung reichen von Radios und Musikgeräten über tragbare Computer, Fernsteuerungen jeder Art bis zu Autobatterien, die Liste ließe sich beliebig lang fortsetzen.

Durch die zunehmende Bedeutung von Mikroelektronik und die zunehmende Computerisierung in allen Lebensbereichen ist gesichert, dass der Bedarf an Batterien in Zukunft sogar noch wachsen wird. Die Dynamik des wachsenden Marktes verlangt andererseits immer leistungsfähigere und kleinere Batterien um konkurrenzfähig zu bleiben. Steigende Sorge um die Umwelt verlangt in zunehmendem Maße schadstoffarme Produktion und recyclingfähige Abfälle.

Wachsende Bedeutung werden in Zukunft Systeme bekommen, die in der Lage sind, fossile Brennstoffe teilweise oder ganz zu ersetzen. Durch begrenzte Ressourcen an fossilen Brennstoffen und ihren Einfluss auf den Treibhauseffekt scheint die Suche nach alternativen Systemen mehr als notwendig. Besonders interessant sind erneuerbare Energiequellen wie Solarenergie oder Windenergie. Diese Energieformen fallen primär oft als elektrische Energie an, die von geeigneten Batteriesystemen gespeichert und wieder abgegeben werden müssen.

Auf dem Markt ist eine große Anzahl verschiedener Batteriesysteme erhältlich. Grundsätzlich kann man zwischen Primärzellen, wiederaufladbaren Sekundärzellen, Brennstoffzellen, bei denen die Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt werden sowie Metall-Gas-Zellen unterscheiden.

Primärzellen und Sekundärzellen sind als saure Zink/Braunstein-Zellen nach Leclanche', die ursprünglichste Form der Batterie, deren alkalische Version, Nickel/Cadmium-Akkus, Nickel/Metallhydrid-Akkus, Lithium-Ionen-Akkus, und viele mehr erhältlich.

Zink/Braunsteinzellen, sowohl sauer als auch basisch, sind sehr alte, dadurch gut erforschte und eingeführte Batteriearten. Die Rohstoffe für diese Batterieart sind nahezu unbegrenzt vorhanden und billig. Sie wurden lange Zeit nur als Primärzellen verwendet. Die basische Version eignet sich ohne größere Modifikationen auch als Sekundärzelle, sofern die Zelle nicht zu tief entladen wird. Momentan wird diese Akku-Art nur von PURE-ENERGY in Kanada erzeugt. [1].

Forschung an den Problemen mit der Wiederaufladbarkeit von Zink/Braunstein sowie deren Lösung scheinen unter all diesen Gesichtspunkten als lohnendes Ziel. Durch die vermehrte Einführung von alkalischen Zink/Braunstein-Sekundärzellen sowie die Möglichkeit einer Wiederaufladbarkeit (realistisch: 25-40 Zyklen) der sogar noch billigeren sauren Zink/Braunstein-Batterie würde der Berg von jährlich 40 Milliarden Primärzellen, die nach Gebrauch weggeworfen oder auf komplizierte Art recycelt werden, [2] wesentlich verkleinert werden.

2. Problemstellung

Aufgrund der starken Verbreitung von Zink-Braunstein-Zellen ist ihre Wiederaufladbarkeit ein großes Anliegen, sowohl in wirtschaftlicher als auch in umwelttechnischer Hinsicht. Während die Entwicklung von wiederaufladbaren alkalischen Zink-Braunstein-Zellen gelungen ist, stehen der Verwendung von sauren Zink/Braunstein-Zellen (Leclanche'-Zellen) als Sekundärzellen verschiedene Probleme entgegen.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Möglichkeiten für eine Wiederaufladbarkeit saurer Zink-Braunstein-Zellen untersucht werden. Dabei war die Prüfung der Wirksamkeit des Einsatzes von aktivem Brom in Form eines flüssigen Polybromidkomplexes als Redoxmediator für die Erzielung einer verbesserten Wiederaufladbarkeit, das heißt Oxidation von Mn^{3+} zu MnO_2 der Grundgedanke.

Die Rückoxidation des Mangan zum Braunstein auf der Kathodenseite ist vor allem bei zu tiefer Entladung problematisch.

Als Ausgangspunkt sollte die Möglichkeit einer Wiederaufladung von im Handel erhältlichen Leclanche'-Zellen untersucht werden.

Anschließend waren Untersuchungen der relevanten Reaktionen im nasschemischen System durchzuführen. Bei verschiedenen Bedingungen (z.B. unterschiedlichem pH-Wert des Elektrolyten) wurde die Reaktion von aktivem

Brom mit Mn^{2+} -haltigen Lösungen studiert, insbesondere die Bildung von Braunstein durch Oxidation des zweiwertigen Mangans bei Reduktion des eingesetzten Broms zu Bromid.

Die Wiederaufladbarkeit war weiters an Modellversuchen mit Presspillen aus Braunstein-Graphit-Mischungen in Versuchszellen (T-Zellen) zu studieren. Mit Zinkelektroden waren Lade-Entlade-Versuche durchzuführen.

Der abschliessende Teil der praktischen Arbeit sollte im direkten Einbringen eines Bromkomplexes in die Kathodenmasse käuflicher Leclanche'-Zelle und dem Studium des Einfluss, der sich dadurch auf die Wiederaufladbarkeit dieser Zellen ergab, bestehen.

Die Versuchsergebnisse waren zu diskutieren und auszuwerten, zu beurteilen welche Möglichkeit der Wiederaufladbarkeit von sauren Zink-Braunstein-Zellen bestehen und Vorschläge zu machen, welche Richtungen der Weiterentwicklung dieser Zellen am aussichtsreichsten wären.

3. Theoretischer Teil

3.1. elektrochemische Zellen und ihre Einteilung

In einer elektrochemischen Zelle erfolgt die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie oder umgekehrt.

Die elektrochemische Zelle besteht aus zwei räumlich getrennten Halbzellen, verbunden mit einem Elektronenleiter. An den Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten verbunden sind, laufen die eigentlichen elektrochemischen Reaktionen unter Austausch von Elektronen ab.

Eine Batterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher und ein Wandler. Bei der Entladung wird gespeicherte chemische Energie durch die elektrochemische Redoxreaktion in elektrische Energie gewandelt. Die umgewandelte Energie kann von einem vom Stromnetz unabhängigen elektrischen Verbraucher genutzt werden. [3]

Nach der Art ihrer Funktion unterscheidet man Primärzellen, Sekundärzellen, Brennstoffzellen und Metall-Gas-Zellen.

Primärzellen enthalten Reaktionspartner die nur in begrenzten Mengen umgesetzt werden können. Nachdem diese Komponenten verbraucht sind kann die Zelle keine Arbeit mehr leisten und eine Wiederaufladung ist nicht vorgesehen.

Bei den Sekundärzellen liefert die elektrochemische Reaktion umkehrbare Produkte, sodass nach Entladung der Zelle, durch äußere Zufuhr einer bestimmten Elektrizitätsmenge der ursprüngliche Zustand vor der Entladung wiederhergestellt werden kann. Die Zelle kann also nach jeder Entladung wieder neu aufgeladen werden.

Zum Unterschied von Primär- und Sekundärzellen sind Brennstoffzellen dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanden getrennt und kontinuierlich den jeweiligen Elektroden zugeleitet und dort elektrochemisch umgesetzt werden. Meist wird Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet.

In Metall-Gas-Zellen ist die Gaselektrode einer Brennstoffzelle mit der Metallelektrode einer Sekundärzelle kombiniert.

3.2. Thermodynamik elektrochemischer Zellen

Reversible Zellspannung (RZS): Unter reversibler Zellspannung (Symbol ΔE) versteht man die in Volt angegebene Potentialdifferenz, die zwischen den beiden Elektroden einer elektrochemischen Zelle besteht, sie wird in Volt ausgedrückt. Ein veralteter Ausdruck für die reversible Zellspannung ist elektromotorische Kraft (EMK). Die thermodynamische Beziehung zwischen der reversiblen Zellspannung und der freien Enthalpie einer Redoxreaktion ist gegeben durch:

$$\Delta G = - z F \Delta E$$

ΔG ...freie Reaktionsenthalpie

z ...Anzahl der übergehenden Elektronen

F ...Faraday-Konstante (96500 As/mol)

ΔE ...reversible Zellspannung

Die reversible Zellspannung (ΔE) ist die Triebkraft, welche die Elektronen in

einer elektrochemischen Zelle antreibt. Sie ist die Differenz der Potentiale (E) des Reaktionspartners, der während der Reaktion reduziert wird, und jenes, der oxidiert wird und ein Maß für die Spontanität einer Redoxreaktion. Da die Spontanität einer chemischen Reaktion durch die freie Enthalpie (ΔG) ausgedrückt wird, müssen beide Größen (ΔE und ΔG) proportional zu einander sein. Wenn dabei die Energie jedes Elektrons um $-e \cdot E$ variiert (wobei e die Elementarladung eines Elektrons ist), beträgt die gesamte Energie-Änderung für z mol Elektronen $-z \cdot F \cdot E$.

Eine Redoxreaktion läuft freiwillig ab, wenn die reversible Zellspannung positiv ist, sie läuft nicht spontan ab, wenn die reversible Zellspannung negativ ist.

Fall1: Die Reaktion ist exergon, ihr ΔG ist negativ, ihre reversible Zellspannung ΔE also positiv. Eine solche Reaktion läuft spontan ab. Anwendungen sind Quellen elektrischer Energie wie Batterien und Akkumulatoren.

Fall2: Die Reaktion ist endergon, ihr ΔG ist positiv, ihre reversible Zellspannung ΔE also negativ. Eine solche Reaktion läuft nicht spontan ab sondern es muss von außen Energie zugeführt werden. Anwendungen sind elektrochemische Synthesen und die Galvanisierung.

Die Normalpotentiale der Reaktionspartner der Redoxreaktion sind neben der Art des Redoxsystems (welche Elemente werden oxidiert beziehungsweise reduziert) auch von der Temperatur und den Konzentrationen des oxidierten und des reduzierten Teils abhängig. Die temperaturabhängige Abhängigkeit von den Konzentrationen werden in der Nernst'schen Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ox.}}}{a_{\text{Red.}}}$$

E ...Gleichgewichtspotential des Redoxpaares Red/Ox

E_0 ...Standardpotential des Redoxpaares ($a_{\text{Ox.}} = a_{\text{Red.}}$, $T=298\text{K}$, $p=1\text{atm.}$)

R ...allgemeine Gaskonstante ($8,314\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

$a_{\text{Ox.}}$, $a_{\text{Red.}}$...Aktivitäten der oxidierten bzw. reduzierten Form des Redoxpaares

3.3. Kinetik der Elektrodenprozesse

Die aus der Thermodynamik errechnete reversible Zellspannung wird in der Praxis nur dann erreicht, wenn kein Strom fließt. Sobald der Stromkreis geschlossen wird und Strom zu fließen beginnt, fällt die Ruhespannung bei der freiwilligen Reaktion (bei einer Batterie: Entladen) um einen bestimmten Wert ab. Bei der unfreiwilligen Reaktion (Laden) steigt die Spannung im Vergleich zur Ruhespannung an. Diese Spannungsdifferenz erklärt sich durch die inneren Widerstände der galvanischen Zelle, den Überspannungen oder Polarisationen. Die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion (Halbzellenreaktion) hängt in hohem Maße vom Potential ab. Quantitativ wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (Stromdichte) und Potential durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben.

Je nach ihrer Ursache unterscheidet man zwischen

-) Durchtrittsüberspannung
-) Diffusionsüberspannung
-) Reaktionsüberspannung
-) Kristallisationsüberspannung
-) Widerstandsüberspannung

Durchtrittsüberspannung: Während der meisten elektrochemischen Reaktionen werden Metallionen der Elektrolytlösung durch die Phasengrenze

hindurch an die Metallelektrode angelagert oder gehen von der Metallelektrode durch die Phasengrenze in Lösung. Diesen Vorgang nennt man Durchtrittsreaktion. Im Metall sind die Kationen auf Gitterplätzen eingebaut, in der Lösung liegen sie in Form hydratisierter Ionen vor. Der Übergang von der einen Phase in die andere, der Austritt aus dem Metallverband bzw. das Abstreifen der Hydrathülle, sind Prozesse, die eine Aktivierungsenergie erfordern. Diese zusätzliche Energie muss durch eine erhöhte Spannung aufgebracht werden. Die Durchtrittsüberspannung ist temperaturabhängig, bei Erhöhung der Temperatur senkt sich die Durchtrittsüberspannung.

Diffusionsüberspannung: Während der elektrochemischen Reaktion verändert sich die Konzentration von Reaktionspartnern an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. Idealerweise sollte sich innerhalb des Elektrolyt sofort eine Gleichverteilung der Stoffe einstellen, in der Praxis ergibt sich durch Behinderungen bei Antransport oder Abtransport von Stoffen von oder zur Elektrode ein Konzentrationsgefälle, zu dessen Überwindung man erhöhte Spannung benötigt.

Reaktionsüberspannung: Der eigentlichen elektrochemischen Reaktion folgt zeitlich eine andere chemische Reaktion, die langsamer verläuft. Dadurch können sich die Gleichgewichtskonzentrationen der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Stoffe nicht schnell genug einstellen.

Kristallisationsüberspannung: Häufig ist die Abscheidung von Metall-Ionen an festen Metallelektroden viel stärker gehemmt, als die Abscheidung an flüssigen Elektroden. Diese Beobachtung lässt sich durch das Kristallwachstum erklären. Die größte Zahl der Teilchen wird zunächst an einem energetisch ungünstigeren Platz adsorbiert. Das Teilchen muss dann durch eine mit einer Aktivierungsenergie verbundenen Diffusion entlang der Oberfläche (Oberflächendiffusion) in eine energetisch günstigere, endgültige Position befördert werden, beispielsweise in eine Ecke oder Kante. Dieser Prozess verlangt zusätzliche Spannung.

Widerstandsüberspannung: Elektrolyt, Elektroden, Zuleitungen und Ableitungen haben keine unendlich große Leitfähigkeit. Sie alle setzen fließendem Strom einen Ohmschen Widerstand entgegen. Zur Überwindung der Summe dieser Ohmschen Widerstände ist zusätzliche Spannung erforderlich.

Die gesamte Überspannung setzt sich als Summe aus den genannten Teilüberspannungen zusammen.

3.4. Wichtige Kenndaten elektrochemischer Speichersysteme

Zellspannung: wie schon in Abschnitt 3.2. erwähnt, ergibt sich aus der Thermodynamik der Halbelemente die reversible Zellspannung (Spannung zwischen den Elektroden ohne Stromfluss). Die reversible Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der Einzelpotentiale der Halbzellen. Bei Stromfluss nimmt die Zellspannung durch den Einfluss der in Abschnitt 3.3. beschriebenen Überspannungen (inneren Widerstände) ab.

Kapazität: die maximale Ladungsmenge, die einer elektrochemischen Zelle entnommen werden kann. Sie hängt von der Menge und Art der elektrochemischen Komponenten ab, aber auch von der Art der Entladung (mit welcher Stromstärke beziehungsweise welchem Widerstand), sowie von der Art der Zellkonstruktion. Bezieht man die Kapazität auf die Masse der elektrochemischen Zelle so erhält man die Ladungsdichte.

Leistungsdichte: die elektrische Leistung, die der elektrochemischen Zelle entnommen werden kann, bezogen auf ihre Masse. Die elektrische Leistung ist das Produkt von Spannung und Stromstärke und so ergibt sich:

$$\text{Leistungsdichte} = \frac{U \cdot I}{m}$$

U...Spannung der Zelle

I ...Stromstärke während der Entladung

m ...Masse der elektrochemischen Zelle

Die Leistungsdichte ist von der Größe des inneren Widerstandes der elektrochemischen Zelle abhängig.

Energiedichte: die elektrische Energie, die der Zelle entnommen werden kann, bezogen auf ihre Masse. Die elektrische Energie ist die Leistung einer elektrochemischen Zelle über den Zeitraum, über den sie diese Leistung bieten kann, integriert. Als Formel ergibt sich

$$\text{Energiedichte} = \frac{\int U \cdot I \cdot dt}{m}$$

Die Energiedichte ist vom inneren Widerstand der Zelle sowie von der Entladestromstärke abhängig.

Zyklenzahl: die Anzahl von Lade- und Entladevorgängen während der Lebensdauer einer Batterie. Sie ist stark von der Entladungstiefe abhängig, geringe Entladungstiefe erhöht die mögliche Zyklenzahl.

Selbstentladung: der Kapazitätsverlust einer Batterie, der während der Zeiten, in denen nicht entladen wird, eintritt. Sie ist ein Maß für die Lagerungsfähigkeit einer Batterie. Gründe für die Selbstentladung sind oft innere Kurzschlüsse durch zu hohe Durchlässigkeit des Separators.

3.5. Übersicht über konventionelle Typen von Primärzellen und Sekundärzellen

3.5.1. Primärzellen

Die **saure Zink-Braunstein-Zelle**, auch **Leclanche'-Zelle**, Trockenelement, Zink-Kohle-Zelle oder Zink-Kohle-Trockenbatterie besteht aus einer Zinkelektrode (Anode) und Braunsteinpulver (Kathode) mit einer Kohleelektrode als elektrischer Zuleitung. Als Elektrolyt wird dabei eine 20%ige Ammoniumchloridlösung eingesetzt. Der Elektrolyt hat sauren pH-Wert und ist durch den Einsatz eines Verdickungs- oder Geliermittels oder einer Flüssigkeit aufsaugenden Separators immobilisiert. Die Zelle liefert eine Spannung von etwa 1,5 Volt.

Zink-Braunstein-Zellen sind preiswert in der Herstellung und waren und sind sehr verbreitet.

Nachteil: Zink-Braunstein-Zellen sind oft nicht auslaufsicher, es entsteht weiters ein unlöslicher Zinkkomplex (Diamminzinkchlorid). Dieser setzt sich an den Elektroden ab und erhöht den inneren Widerstand der Zelle.

Die **alkalische Zink-Braunstein-Zelle** ist eine Zink-Braunstein-Zelle mit alkalischem Elektrolyt, der elektrochemisch aktive Stoff in der negativen Elektrode ist Zink und in der positiven Elektrode Braunstein (Mangandioxid). Die

Zellspannung beträgt etwa 1,5 Volt. Als Elektrolyt wird eine immobilisierte alkalische Lösung, und zwar konzentrierte Kalilauge verwendet. Vorteile gegenüber der Leclanche´-Zelle sind höhere Kapazität, bessere Belastbarkeit und längere Lagerfähigkeit, sowie bessere Auslaufsicherheit.

Die **Nickel-Oxyhydroxid-Batterie** :Neu entwickelt wurde das Material für die Kathode, das Nickel-Oxyhydroxid. Ein „Tablet Mix Control System“ kontrolliert und optimiert zudem die Anteile der Materialien Nickel-Oxyhydroxid, Mangandioxid und Graphit für die gesamte Zelle, sie liefert 1,5 Volt Zellspannung. Der Vorteil der Nickel-Oxyhydroxid-Batterie gegenüber z. B. einer Alkali-Batterie liegt in der typisch gleichmäßigeren Leistungsabgabe über die gesamte, auch deutlich längere Nutzungsdauer.

Die **Quecksilberoxid-Zink-Batterie** hat eine Anode aus Zinkpulver und eine Kathode aus Quecksilberoxid. Den Elektrolyten bildet eine geleeartige Masse aus Kaliumhydroxid. Eine Quecksilberoxid-Zink-Batterie liefert eine äußerst konstante Spannung von 1,35 Volt. Verwendung: Knopfzellen. Vorteile: klein und leicht. Nachteil: enthält Quecksilber, bei der Entsorgung massive Umweltprobleme. Deswegen wurde diese Art von Knopfzellen fast völlig von Zink-Luft-Batterien und Silberoxid-Zink-Zellen ersetzt.

Eine **Zink-Luft-Batterie** ist eine Knopfzelle, deren Spannung von maximal 1,65 V aufgrund einer Zink-Sauerstoff-Reaktion entsteht. In der Zink-Luft-Batterie wird Zinkmetall mit Luftsauerstoff in einem alkalischen Elektrolyten zum Oxid oder Hydroxid oxidiert und die dabei freiwerdende Energie elektrochemisch genutzt. Vorteil: in der Bauform als Knopfzelle bietet sie durch besonders hohe Energiedichte und eine annähernd waagerechte Entladungskurve die optimale Stromversorgung für analoge und digitale Hörgeräte.

Silberoxid-Zink-Zelle : Die Anode einer Silberoxid-Zink-Zelle besteht aus Zinkpulver, das im Verlauf der Entladung oxidiert wird. Die Kathode besteht aus Silberoxid, das beim Entladen zu elementarem Silber reduziert wird. Als Elektrolyt kommt verdünnte Kalilauge zum Einsatz. Die Nennspannung einer solchen Zelle beträgt etwa 1,5 V. Verwendung: Knopfzelle.

Lithium-Zellen: Eine Lithium-Batterie ist eine Primärzelle, bei der Lithium als aktives Material in der negativen Elektrode verwendet wird. Als positive Elektroden werden Thionylchlorid, Braunstein, Schwefeldioxid, Kohlenstoffmonofluorid, Iod, Eisensulfid oder Luft verwendet. Je nach Kathode werden Zellspannungen zwischen 1,8 Volt und 3,7 Volt erzielt. Vorteil ist das sehr negative Potential des Lithium, das höhere Zellspannungen ermöglicht. Weitere Vorteile sind die hohe Energiedichte und die geringe Selbstentladung. Nachteil ist die extreme Reaktivität des Lithium, die Probleme bei der Herstellung verursacht und den Einsatz aprotischer Elektrolyte, wie Propylencarbonat oder Acetonitril notwendig macht.

3.5.2. Sekundärzellen

Bei einem **Bleiakkumulator** (kurz Bleiakku) handelt es sich um einen Akkumulator, bei der die Elektroden im geladenen Zustand aus Blei und Bleidioxid und der Elektrolyt aus verdünnter Schwefelsäure besteht. Im entladenen Zustand bestehen beide Pole aus Blei(II)-sulfat. Die Zellspannung beträgt ungefähr 2 Volt. Anwendung: Starterbatterien für Autos und Motorräder, aber auch stationäre Anwendungen wie zum Beispiel Notstromaggregate. Vorteile: verlässlich über einige Jahre, preisgünstig, einfach wiederaufladbar,

gute Zyklenfestigkeit, hohe Leistungsdichte, gut recycelbar. Nachteile: schwer, bezogen auf das Gewicht geringe Energiedichte, Empfindlichkeit gegen Tiefenentladung.

Nickel-Cadmium-Akkumulator: Die Elektroden des NiCd-Akkumulators bestehen in geladenem Zustand aus Platten, die am Minuspol mit fein verteiltem Cadmium und am Pluspol mit Nickel(III)-oxidhydroxid beladen sind. Als Elektrolyt wird 20-30%ige Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Diese Kombination liefert eine Spannung von 1,3 V. Vorteile: viel Erfahrung mit diesem Akku, hohe Strombelastbarkeit, hervorragendes Tieftemperaturverhalten. Nachteile: enthält Cadmium, ein giftiges Schwermetall, dies führt zu Entsorgungsproblemen und Verboten. Probleme mit Tiefenentladung und Memoryeffekt.

Lithium-Ionen-Akkumulator (auch Lithium-Ionen-Akku): Das aktive Material der negativen Elektrode (Anode) eines gängigen (2005) Li-Ionen-Akkus besteht aus Graphit. Die positive Elektrode (Kathode) enthält meist Lithium-Metalloxide in Schichtstruktur wie LiCoO_2 (Lithiumcobaltoxid), LiNiO_2 oder dem Spinell LiMn_2O_4 . Der Lithium-Ionen-Akkumulator muss komplett wasserfrei sein. Meist wählt man eine Mischung von wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln (Ethylencarbonat, Propylencarbonat) mit niedrigviskosen Alkylcarbonaten/Äthern (Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat oder 1,2-Dimethoxyethan) und Lithiumsalzen als Elektrolyten. Beim Laden wandern Lithium-Ionen zwischen die Graphitebenen (nC); sie bilden mit dem Kohlenstoff eine Interkalationsverbindung (Li_xnC). Beim Entladen wandern die Lithiumionen zurück in das Metalloxid und die Elektronen können über den äußeren Stromkreis zur positiven Elektrode fließen [4]. Die Zellspannung beträgt 3,6 Volt.

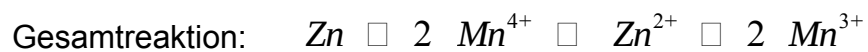
Vorteile: hohe Energiedichte, hohe Leistungsdichte, bei korrekter Lagerung und Nutzung Lebensdauer von einigen Jahren. Nachteile: Tiefenentladung schädigt den Akku, man benötigt Ladegeräte mit genau einstellbarer Ladeschlussspannung. Bei unsachgemäßer Verwendung Brand- und Explosionsgefahr.

Lithium-Polymer-Akkumulator: Wie beim Lithium-Ionen-Akku besteht die Kathode (negative Elektrode) aus Graphit, die Anode aus Lithiumoxid. Im Gegensatz dazu enthalten Lithium-Polymer-Akkus aber keinen flüssigen Elektrolyten, sondern einen auf Polymerbasis, der als feste bis gelartige Folie vorliegt. Vorteile: Energiedichte und Leistungsdichte sind sogar noch besser als beim Li-Ionen-Akku. Nachteile: Empfindlichkeit gegenüber Kälte, Hitze, Überladen, zu tiefem Entladen. Der Akku darf nicht im entladenen Zustand gelagert werden.

Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren verwenden eine Kathode mit Nickelhydroxid und eine Anode aus einem Metallhydrid. Die Anode besteht aus einer Metall-Legierung, die reversibel Wasserstoff speichern kann, in dem sie ihn ins Kristallgitter einlagern, und so ein Metallhydrid aufbauen. Als Metalllegierung wird zum Beispiel $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ verwendet (früher diente LaNi_5H_6 einer nahezu drucklosen Wasserstoffspeicherung). Der Elektrolyt enthält 20%ige Kalilauge mit einem pH-Wert von 14. Die Spannung beträgt ca. 1,3 Volt. Vorteile: im Vergleich zu NiCd-Akkus doppelt so hohe Energiedichte, erhöhte Haltbarkeit. Nachteile: sehr hohe Selbstentladung, Batterieträgheitseffekt: beim unvollständigen Entladen vor dem Wiederaufladen wird die Akkuspannung geringer.

3.6. Die Zink-Braunstein-Batterie

Die Redoxreaktionen in Zink-Braunstein-Batterien lauten:



oder, wenn der Braunstein bis auf die zweiwertige Stufe reduziert wird:



Von der Zink-Braunstein-Zelle existieren zwei Varianten, die ursprüngliche saure Ausführung, bekannt als Leclanche'-Zelle, sowie die alkalische Zink-Braunstein-Zelle. In der Leclanche'-Zelle dient verdickte Ammoniumchlorid-Paste als Elektrolyt, in der alkalischen Zelle konzentriertes Kaliumhydroxid. [13]

In der Zelle wird als Mn^{4+} -Salz Braunstein eingesetzt, wird auf die dreiwertige Stufe reduziert, entsteht vor allem Manganoxyhydroxid $\text{MnO}(\text{OH})$. Reduziert auf die zweiwertige Stufe entsteht aus dem Braunstein ein Gemisch aus Mangan(II)oxid MnO und Mangan(II)hydroxid $\text{Mn}(\text{OH})_2$, die in wässriger Lösung als Hexaaquo-Komplexe vorliegen [5].

Die entstehende Zinkverbindung Zn^{2+} ist in der Leclanche'-Zelle Diamminzinkchlorid mit der Formel $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. In der alkalischen Zelle entsteht Zinkoxid ZnO .

Die Leclanche'-Zelle wurde in Europa und Nordamerika in den letzten Jahrzehnten zunehmend von der alkalischen Zink-Braunstein-Zellen und moderneren Batterietypen ersetzt, weltweit werden aber immer noch sehr viele Leclanche'-Zellen produziert.

Die Probleme der Leclanche'-Zelle bestehen, wie schon in Punkt 3.5.1. erwähnt in ihrer mangelnden Auslaufsicherheit und ihrer im Vergleich zur alkalischen Zelle geringeren Kapazität, Strombelastbarkeit, Lagerfähigkeit und der höheren Selbstentladung.

Sowohl die Leclanche'-Zelle als auch die alkalische Zink-Braunstein-Zelle gelten als Primärelemente. Von der alkalischen Zink-Braunsteinzelle existiert eine von Karl Kordesch erfundene Modifikation, die von einer kanadischen Firma als Sekundärelement produziert wird. Probleme, die eine Wiederaufladbarkeit verhindern, sind auf der Anodenseite, dass Zink bei der Wiederabscheidung dazu neigt, sich ungleichmäßig und in Dendritenform abzuscheiden, was einen intrazellulären Kurzschluss verursachen kann. Außerdem haftet das wiederabgeschiedene Zink in Gegenwart gebräuchlicher Verdickungsmittel schlecht auf der Zinkelektrode. Die Untersuchung dieser Probleme ist Gegenstand einer anderen Diplomarbeit.[6]

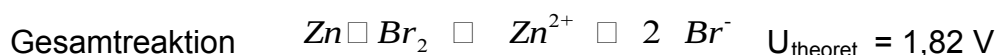
Auf der Kathodenseite besteht das Problem vor allem in irreversiblen Strukturveränderungen des Braunsteins. Mangan, sofern es bis zur Stufe Mn^{2+}

reduziert wurde, lässt sich nur mehr sehr schlecht zum Braunstein rückoxidieren [7]. Für eine Verwendung als Sekundärelement muss man daher bemüht sein, bei der Entladung die Reduktion nur bis zur Stufe des Mn^{3+} durchzuführen und eine tiefere Reduktion zu Mn^{2+} zu vermeiden. Eine gebräuchliche Strategie ist, Zink im Unterschuss einzusetzen. Durch die Zinkbegrenzung kommt die Braunsteinreduktion schon auf der Stufe Mn^{3+} zum Stillstand. Überlegungen, die Braunsteinreduktion durch den Einsatz von Redoxmediatoren auf der Stufe Mn^{3+} anzuhalten, sind eine weitere Idee, durch geringfügige Modifikationen aus den Zink-Braunstein-Zellen Sekundärzellen zu machen. Diese Idee soll im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht werden.

3.7. Die Zink-Brom-Batterie

3.7.1 Aufbau und Funktionsweise

Die Redoxreaktionen in Zink-Brom-Batterien lauten:



Während des Ladens (die Gesamtreaktion läuft von rechts nach links) wird ein Zinkfilm an der Kathode abgeschieden. Brom wird an der Anode erzeugt, aus der Zelle ausgetragen und im Reservoir gespeichert.

Während des Entladens (die Gesamtreaktion läuft von links nach rechts) das Brom durch die Zelle gepumpt, um elektrochemisch an den Elektroden zu reagieren. Der Zinkfilm an der Kathode löst sich auf und wird zum zweiwertigen Zink-Kation.

Der zwischen den Elektroden positionierte Separator verhindert den direkten Zutritt von Brom zu Zink und reduziert die Selbstentladung auf ein Minimum.

Die Probleme der ursprünglichen Zink-Brom-Zelle bestanden einerseits in der für eine flow-Batterie notwendigen, mechanisch aufwendigen, Pumpvorrichtung. Aber auch die Giftigkeit des Broms und seine Aggressivität gegenüber Kunststoffen führten zu Problemen.

Diese Probleme wurden dadurch gelöst, dass das während der Ladung entstehende Brom in einem organischen Polybromidkomplex gebunden wird. Die entstehende Bromkomplexphase ist flüssig und mit Wasser nicht mischbar, ihre Gefährlichkeit (Giftigkeit, Dampfdruck) ist wesentlich geringer als die des elementaren Brom, ihre elektrochemische Aktivität in idealer Weise nur wenig geringer als die des elementaren Brom. Während des Ladens gebildeter organischer Bromkomplex wird als Emulsion aus der Zelle gepumpt und in einem Vorratsgefäß extern gespeichert. [8]

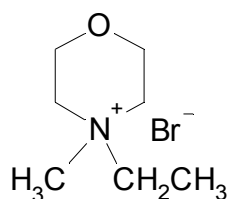
3.7.2. Komplexierung von Brom

An ein Komplexierungsmittel zum Einsatz in der Zink-Brom-Zelle werden verschiedene Anforderungen gestellt. Das Brom soll im Komplex reversibel gebunden werden, die Komplexbildungskonstante soll so hoch sein, dass sich ein Großteil des vorhandenen Broms in der organischen Komplexphase und möglichst wenig in der wässrigen Phase befindet. Der organische Komplex soll im Bereich von 0 Grad Celsius bis mindestens 50 Grad Celsius beständig und eine ionenleitende Flüssigkeit sein.

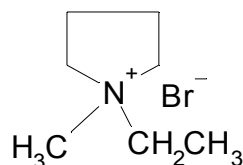
Auf diese Weise soll erreicht werden, dass die ungünstigen Eigenschaften des Broms, wie seine hohe Giftigkeit und Aggressivität, sowie sein hoher Dampfdruck und seine Flüchtigkeit unterdrückt werden, während seine elektrochemische Aktivität als Redoxmediator möglichst vollständig erhalten bleiben soll. Durch den geringen Anteil an Brom in der wässrigen Phase wird außerdem die Selbstentladung verringert.

Untersucht wurden vor allem quartäre Ammoniumsalze [9]. In der Anwendungspraxis haben sich vor allem Gemische von N-methyl-ethyl-morpholiniumbromid (MEM) und N-methyl-ethyl-pyrrolidinium-bromid (MEP) bewährt.

N-methyl-ethyl-morpholiniumbromid
(MEM-Br)



N-methyl-ethyl-pyrrolidiniumbromid
(MEP-Br)

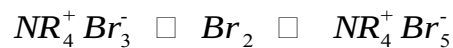
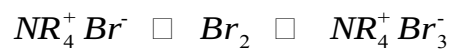
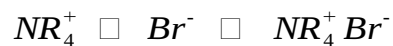


Neben den oben erwähnten Vorteilen weisen diese Komplexbildner zusätzlich

Glanzbildner- und Einebenereffekte auf und helfen so Dendritenwachstum an der Zinkelektrode zu verhindern.

In Anwesenheit eines Gemisches dieser beiden Komplexbildner bildet sich während des Ladens aus dem Bromid anstatt des Broms ein bromreicher, flüssiger Komplex [10], der mit Wasser nicht mischbar ist, und dessen spezifische Dichte höher als die der wässrigen Phase ist.

Innerhalb der Komplexphase bilden sich leitende Polybromidsalze, vor allem in Form von Tribromid- und Pentabromid-Ionen.



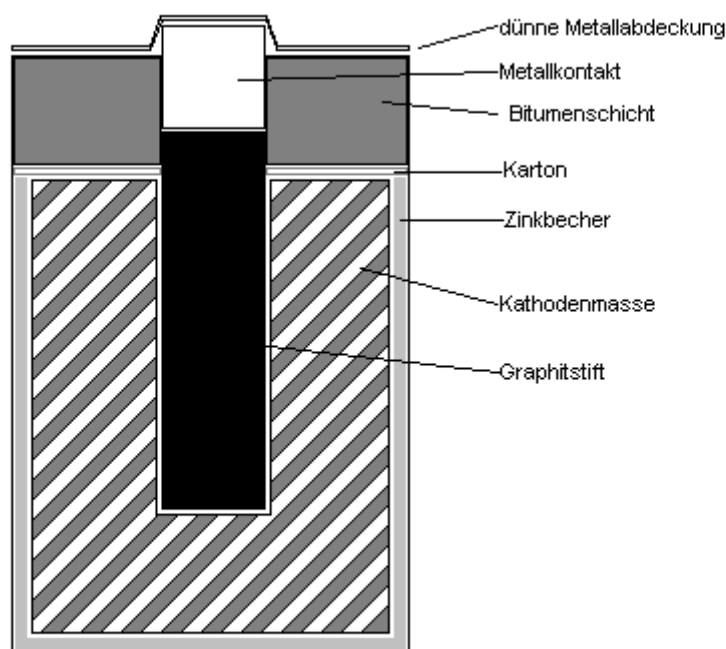
Diese Tribromid- und Pentabromid-Komplexe wurden durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen [12]

4. Praktischer Teil

4.1. Untersuchungen an gebräuchlichen Leclanche'-Zellen

4.1.1. Aufbau gebräuchlicher Leclanche'-Zellen

Eine käufliche Batterie der Marke VARTA Super der Größenausführung Mono D wurde gewählt, weil sie eine im sauren Milieu arbeitende Zink-Braunstein-Batterie, eine sogenannte Leclanche'-Zelle ist. Die Batterie wurde am Kopfende (dem Ende mit dem positiven Pol der Batterie) aufgesägt und anschließend weiter zerlegt. Für den Aufbau der Zelle ergibt sich der im folgenden skizzierte Aufbau:

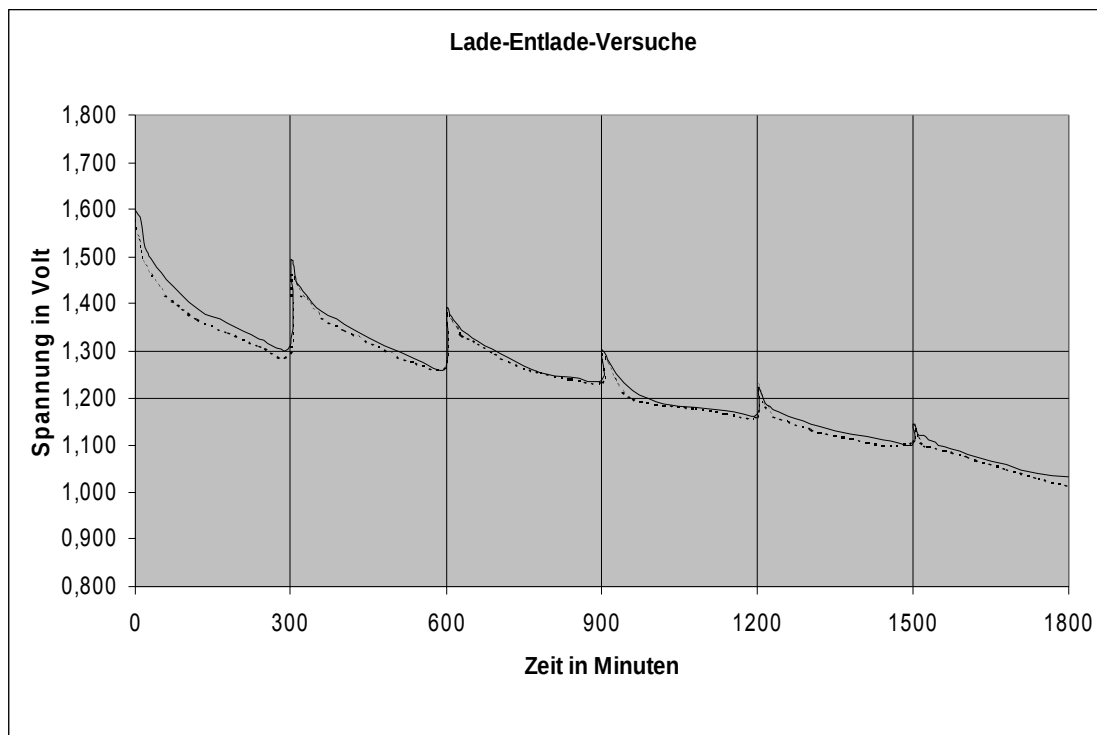


4.1.2. Wiederaufladbarkeit gebräuchlicher Leclanche'-Zellen

Zwei gekaufte Zellen der Marke Varta Super in der Größenausführung Mono D wurden untersucht. Die stromlose Spannung betrug bei einer Zelle (Zelle1) 1,625 Volt, bei der anderen Zelle (Zelle2) 1,619 Volt. Die Zellen wurden zyklischen Lade-Entlade-Versuchen unterzogen. Schema dabei war: Entladen mit 150mA 5 Stunden lang, danach Laden mit 150mA 5 Stunden, dann Pausieren über Nacht. Dieser Vorgang wurde 6 Tage lang wiederholt.

t in min	Zelle 1 U in V	Zelle 2 U in V	t in min	Zelle 1 U in V	Zelle 2 U in V
0	1,599	1,578	901	1,299	1,290
10	1,575	1,511	910	1,284	1,273
20	1,518	1,479	920	1,266	1,250
30	1,497	1,459	930	1,248	1,228
60	1,451	1,418	960	1,216	1,198
120	1,390	1,368	1020	1,189	1,185

180	1,360	1,339	1080	1,179	1,180
240	1,326	1,312	1140	1,173	1,168
299	1,312	1,295	1199	1,164	1,159
301	1,489	1,460	1201	1,223	1,226
310	1,450	1,440	1210	1,200	1,189
320	1,436	1,419	1220	1,186	1,178
330	1,419	1,409	1230	1,177	1,163
360	1,385	1,371	1260	1,161	1,150
420	1,348	1,336	1320	1,141	1,129
480	1,312	1,303	1380	1,124	1,115
540	1,282	1,275	1440	1,112	1,100
599	1,263	1,266	1499	1,101	1,106
601	1,389	1,380	1501	1,145	1,141
610	1,372	1,361	1510	1,124	1,114
620	1,356	1,347	1520	1,120	1,101
630	1,345	1,335	1530	1,113	1,097
660	1,319	1,317	1560	1,099	1,088
720	1,285	1,277	1620	1,075	1,070
780	1,255	1,254	1680	1,059	1,050
840	1,243	1,242	1740	1,039	1,029
899	1,239	1,232	1800	1,032	1,014



Die durchgezogene Linie symbolisiert Zelle1, die gestrichelte Linie Zelle2. Bei einem Gerät, das eine Spannung von 1,2 Volt benötigt ist der vierte Zyklus nur bedingt brauchbar, der fünfte Zyklus unbrauchbar. Bei einem Gerät mit einer benötigten Spannung von 1,3 Volt ist sogar der dritte Zyklus nur bedingt brauchbar, der vierte Zyklus unbrauchbar. Grundsätzlich bestätigt sich die Erfahrung, dass am Markt erhältliche saure Zink-Braunstein-Zellen nur sehr bedingt wieder aufladbar sind.

Die Ursachen für die mangelnde Wiederaufladbarkeit wurden schon im Kapitel 3.6. angeführt. Die Probleme auf der Kathodenseite wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit weiter untersucht.

Dazu wurden Versuche mit dem System Brom/Bromid mit Braunstein/ Mn^{2+} -Lösungen in wässrigem Milieu untersucht, teilweise wurde das Brom in Form organischer Komplexe zugegeben. Weiters wurden Untersuchungen von Presspillen aus Braunstein und Graphit, ähnlich den Kathoden in käuflichen Leclanche'-Zellen in T-Zellen gegenüber Elektrolytzink, das im Überschuss vorhanden war, durchgeführt. Zweck dieser Versuche war, einen Überblick über das Verhalten der isolierten Kathodenseite der Leclanche'-Zelle zu erhalten, ohne in das komplexe System einer Gesamtbatterie eingebettet zu sein. Schliesslich wurden Versuche zur Veränderung des Verhaltens der Zelle durchgeführt. Im Rahmen dieser Experimente wurde komplexiertes Brom als Redoxmediator in eine käufliche Batterie eingebracht und das Verhalten dieser modifizierten Batterien mit gebräuchlichen Batterien hinsichtlich ihrer Wiederaufladbarkeit verglichen.

4.2. Nasschemische Versuche

Wie schon in Abschnitt 3.6. besprochen, ist ein Hauptgrund für die mangelnde Wiederaufladbarkeit der Leclanche'-Zelle die zu tiefe Entladung des Mangan von der Stufe Mn^{4+} bis zur Stufe Mn^{2+} . Um die Reduktion auf Stufe Mn^{3+} anzuhalten, gibt es mehrere Möglichkeiten. Praktisch erprobt ist die Möglichkeit, das System zinkbegrenzt zu gestalten, das heißt mit einem Unterschuss an Zink zu arbeiten. Die andere Möglichkeit ist der Einsatz eines Redoxmediators. Unter einem Redoxmediator versteht man ein zweites Redoxsystem, das mit dem ursprünglichen Redoxsystem reagiert, und in unserem Fall die Bildung von Mn^{2+} aus Mn^{3+} verhindert, beziehungsweise schon gebildetes Mn^{2+} zu Mn^{3+} oxidiert, und ferner die Aufladung zu MnO_2 begünstigt. Aus verschiedenen Gründen scheint sich das System Brom-Bromid als Redox-Mediator anzubieten. In einer derartigen Kathode würden sich nebeneinander MnO_2 , (Mn^{2+}), Mn^{3+} , Br_2 und Br^- befinden. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Partnern wurden im folgenden betrachtet.

4.2.1. Zubereitung der Manganlösung

Eine ungefähr 1 normale Schwefelsäure wurde 1:1000 mit Wasser verdünnt, der pH mittels eines pH-Meters auf genau 3 eingestellt. In 0,4 Liter dieser Lösung wurden 8,8g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelöst, auf diese Weise eine 0,1molare Mn^{2+} -Lösung hergestellt.

4.2.2. Zubereitung der Bromlösung

In 550 ml Wasser wurden 65,5g Kaliumbromid gelöst, auf diese Weise eine 1molare Br^- -Lösung hergestellt. In dieser Lösung wurden zusätzlich 2,82g beziehungsweise ca.3ml Brom gelöst, auf diese Weise eine 0,1molare Br_2 -Lösung hergestellt

4.2.3. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Braunsteinbildung

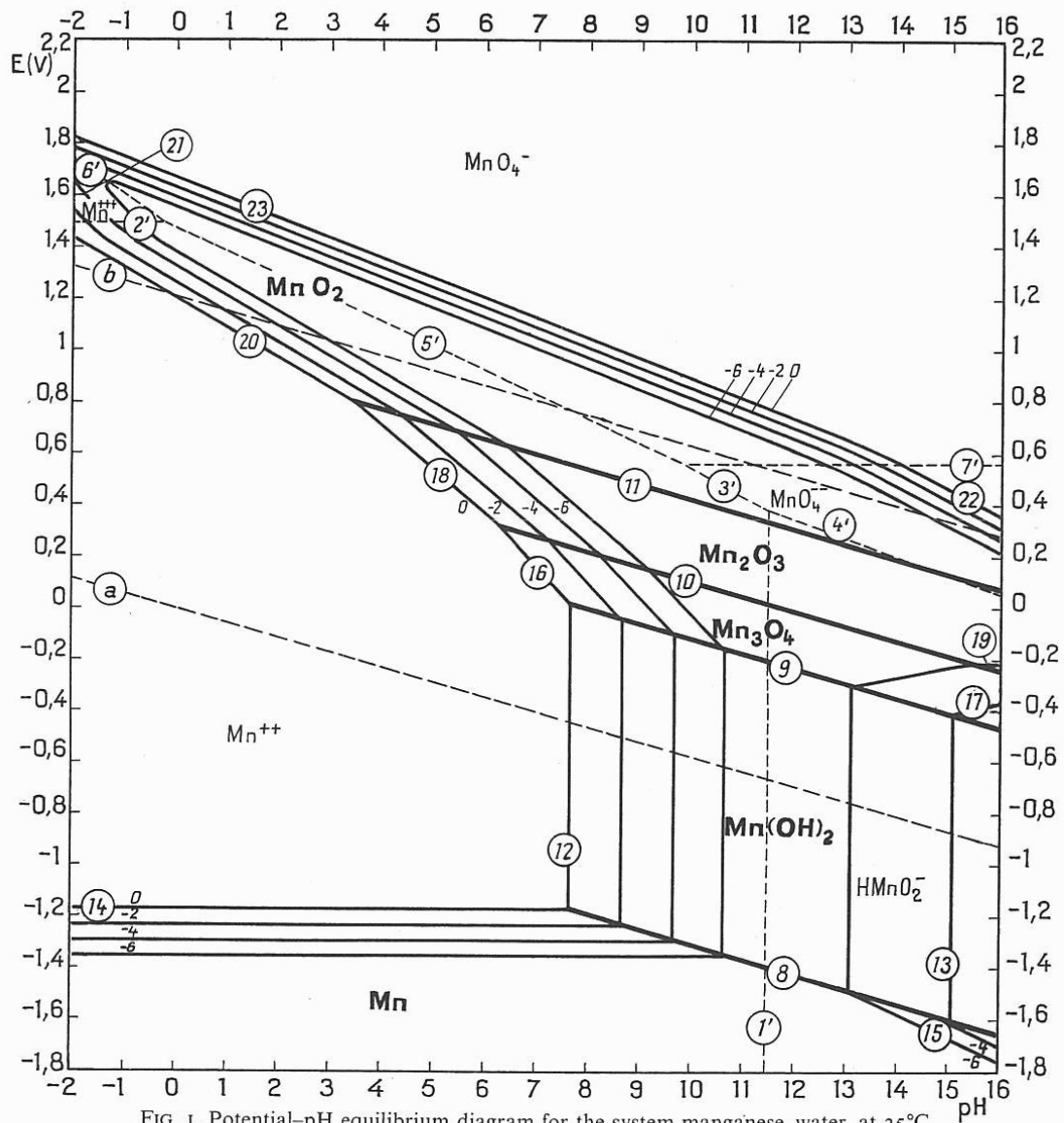
Die Fähigkeit des Brom, Mn^{2+} bis zum Braunstein zu oxidieren, wurde untersucht. Braunsteinbildung würde man an einer Trübung der Lösung erkennen.

4.2.3.1. Theorie des Zusammenhanges zwischen pH-Wert und Braunsteinbildung

Die Redoxreaktionen des Braunsteins sind stark abhängig vom pH-Wert. Diese Abhängigkeit ist im den Pourbaix-Diagramm veranschaulicht. Die Pourbaix-Diagramme enthalten als Abszisse den pH-Wert, als Ordinate das Potential. Sie zeigen für das betrachtete Element die aus den zugehörigen thermodynamischen Daten berechneten theoretischen Grenzen der Stabilität, Auflösung beziehungsweise Bildung der verschiedenen Produkte in den verschiedenen alkalischen und aciden Bereichen. Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktionen, das heißt auch den tatsächlichen Ablauf,

können aus dem Pourbaix-Diagramm nicht abgeleitet werden. [11]

Pourbaix-Diagramm von Mangan



Pourbaix-Diagramm von Brom

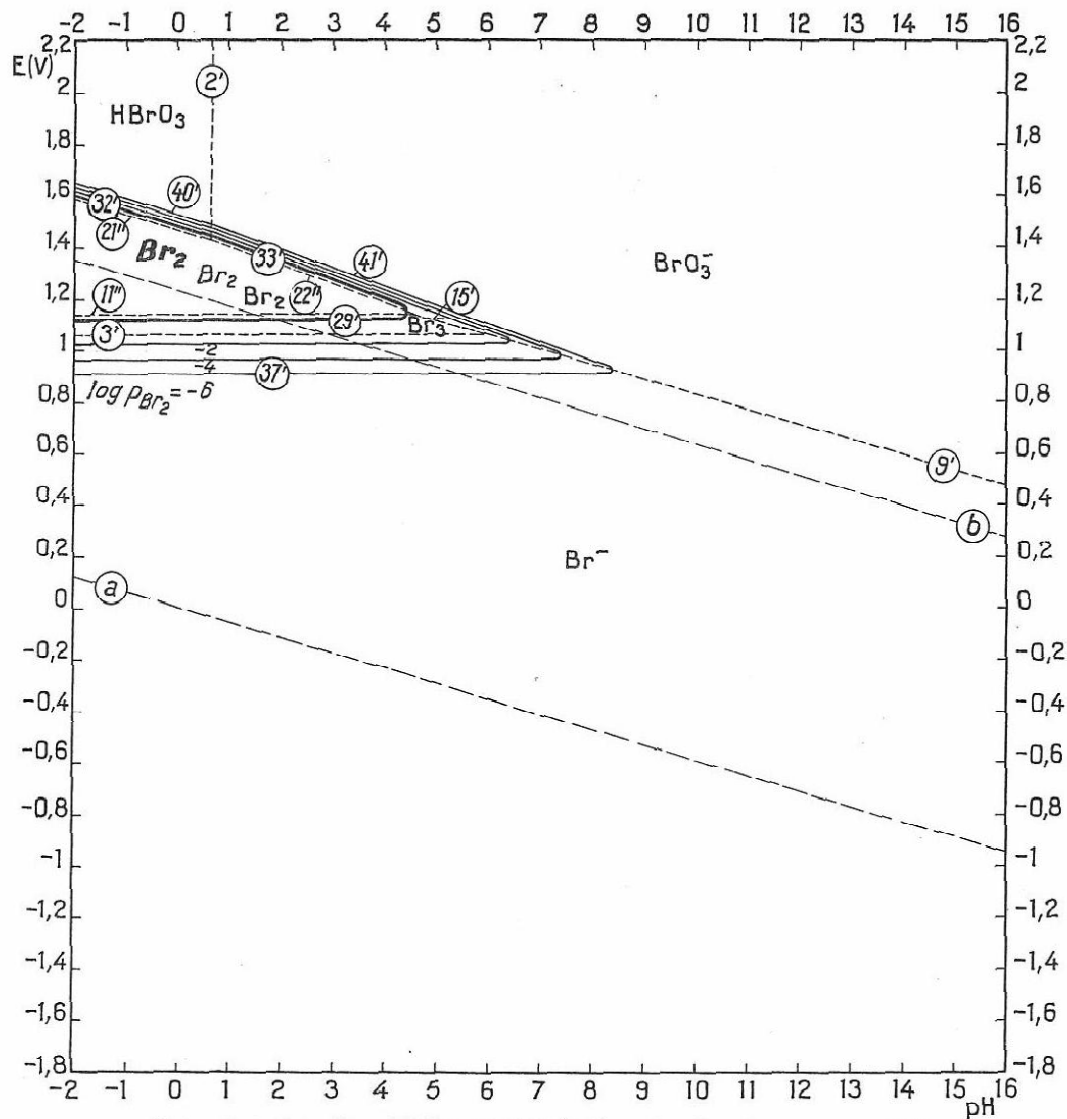


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system bromine-water, at 25°C.

Solutions containing 1 g-at Br/l.

Die Bereiche der betreffenden Phasen beziehungsweise Produkte im Pourbaix-Diagramm ergibt, dass die Bildung von Braunstein beziehungsweise Mn_2O_3 durch Brom aufgrund der Lage der Potentiale theoretisch oberhalb eines pH-Wertes von 2-3 möglich ist. Darunter wäre das Potential des Mangans höher als das der Bromelektrode, Bromid sollte unter diesen stärker sauren Bedingungen durch Braunstein zu Brom oxidiert werden.

Die Reaktion von zweiwertigem Mangan zu Braunstein erfolgt nach folgender Reaktion:



Die Reaktion von zweiwertigem Mangan zu dreiwertigem Mangan erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung.



Nach beiden Reaktionsgleichungen entstehen Protonen, das heißt die Reaktionslösung müsste durch die Reaktion saurer werden.

4.2.3.2. Versuch der Braunsteinabscheidung durch Zutropfen von Bromlösung zur Manganlösung

150ml der Manganlösung wurden vorgelegt, danach bestimmte Mengen der Bromlösung dazubürettet. Der pH-Wert wurde kontrolliert, weiters eine optische Kontrolle auf eine eventuelle Trübung durch Braunstein durchgeführt.

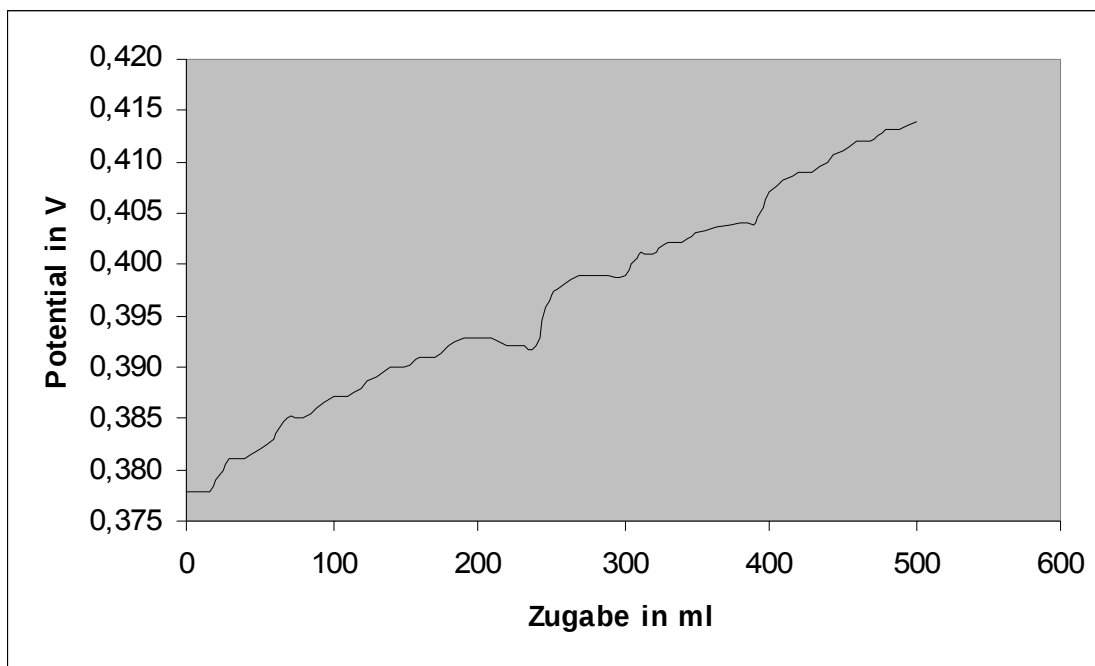
Zugabe in ml	pH	Trübung
0	2,8	nein
1	2,8	nein
6	2,9	nein
16	3	nein
26	3,15	nein
46	3,4	nein
66	4	nein

Anmerkung: Farbänderung der Lösung von farblos über gelb nach orange, jedoch ohne Trübung. Die Lösung wurde auf 40 Grad Celsius erwärmt, wobei sie sich nicht entfärbte, nach 2 Stunden Stehenlassen völlige Entfärbung allerdings ohne Niederschlag. Die erwartete Senkung des pH-Wertes tritt sofort nach Vereinigen der Lösungen ein, nicht jedoch ein Ausfallen von gebildetem Braunstein.

4.2.3.3. Versuch der Braunsteinabscheidung durch Zutropfen von Manganlösung zur Bromlösung

Versuch: Zu 250ml der Bromlösung wurde mittels einer Bürette Manganlösung zugetropft. Tropfgeschwindigkeit ca. 1 Tropfen pro Sekunde. Das Potential der Reaktionslösung wurde gegen eine GMSE-Referenzelektrode (Potential $E=0,650\text{ V}$ gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode) gemessen.

Zugabe in ml	Potential in V	Zugabe in ml	Potential in V
0	0,378	230	0,392
10	0,378	240	0,392
15	0,378	250	0,397
20	0,379	260	0,398
25	0,380	270	0,399
30	0,381	280	0,399
35	0,381	290	0,399
40	0,381	300	0,399
50	0,382	310	0,401
60	0,383	320	0,401
70	0,385	330	0,402
80	0,385	340	0,402
90	0,386	350	0,403
100	0,387	380	0,404
110	0,387	390	0,404
120	0,388	400	0,407
130	0,389	420	0,409
140	0,390	430	0,409
150	0,390	440	0,410
160	0,391	450	0,411
170	0,391	460	0,412
180	0,392	470	0,412
190	0,393	480	0,413
200	0,393	490	0,413
210	0,393	500	0,414
220	0,392		



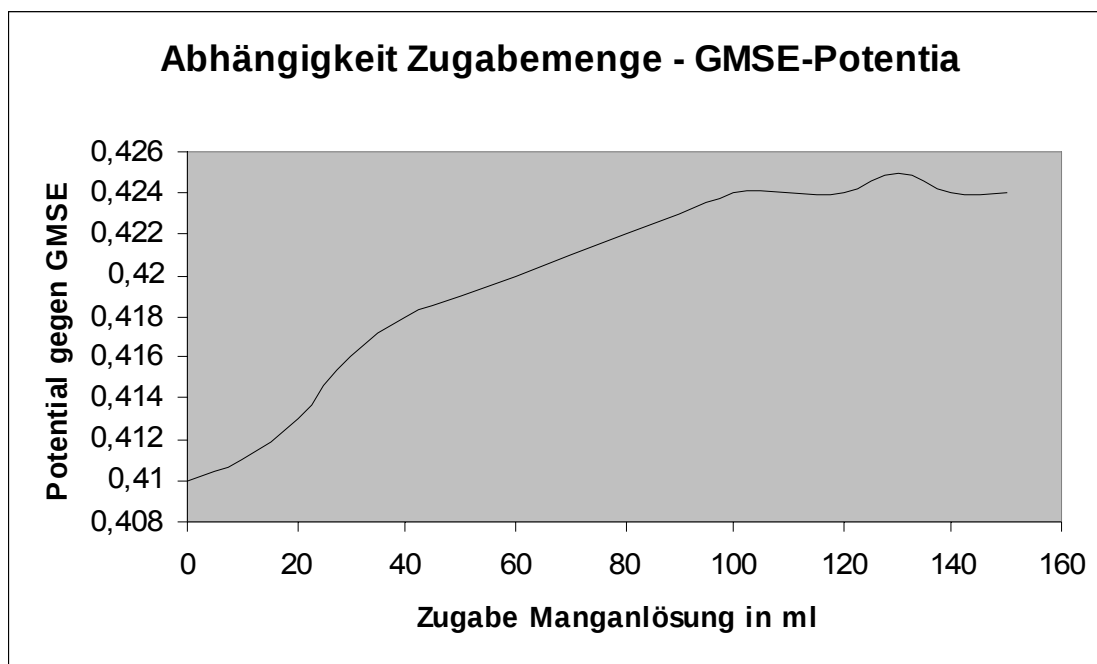
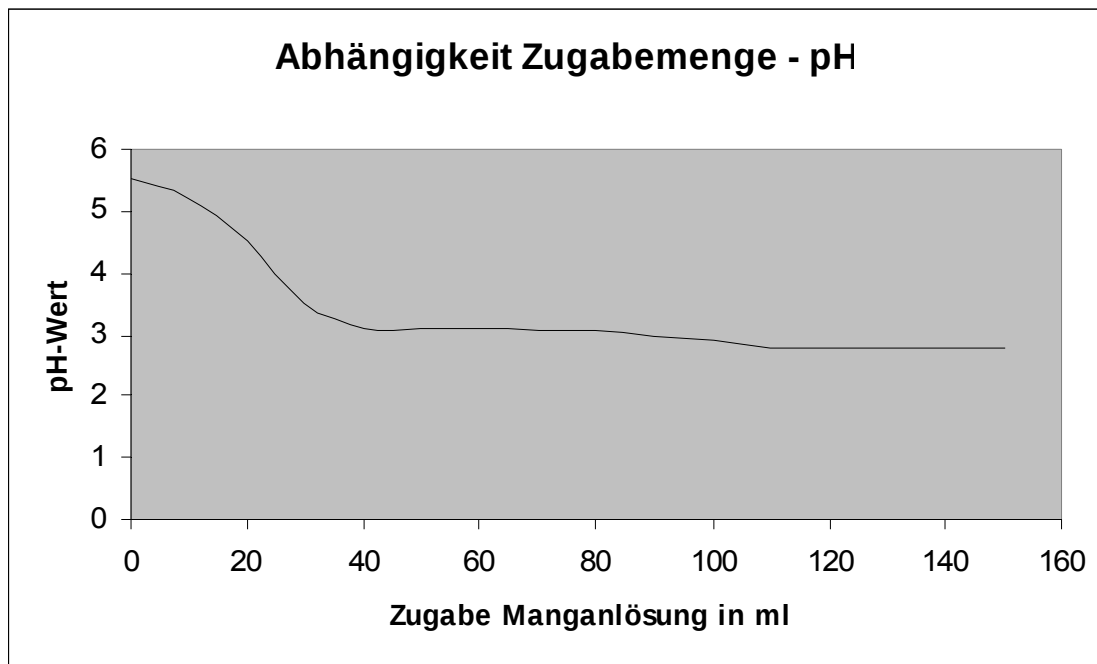
Bemerkungen zum Versuch: Nach Zugabe von 250ml sowie 390ml Mn^{2+} -Lösung wurden wegen des großen Probenvolumens jeweils 200ml der Reaktionslösung entfernt. Bei Zugabe der ersten 100ml wurde eine Trübung der Lösung beobachtet, die bei weiterer Zugabe schwächer geworden ist. Nach Zugabe von 500ml ist die Lösung gelb bis orange mit einer sehr schwachen Trübung. Nach Stehenlassen der Reaktionslösung über Nacht wurde auch am Morgen keine Entfärbung beobachtet, die Trübung war erhalten, kein Niederschlag abgesetzt, starker Bromgeruch wahrnehmbar. Die Referenzelektrode war von der Reaktionslösung in Mitleidenschaft gezogen, ein Wert von 0,404V wurde angezeigt.

4.2.3.4. Versuch der Braunsteinabscheidung aus höher konzentrierten Lösungen

Aus Schwefelsäure und Wasser wurde unter pH-Meter-Kontrolle eine Lösung von pH 4 eingestellt und zu 1 Liter dieser Lösung 110g $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zugegeben, auf diese Weise eine 0,5molare Mangansulfat-Lösung hergestellt. Der pH-Wert erhöhte sich dabei auf 5,8. Diese Lösung wird in der Folge Manganlösung genannt. Weiters wurde eine ungefähr 1molare Lösung von Kaliumbromid in Wasser hergestellt (120g KBr-Einwaage auf 1 Liter mit Wasser aufgefüllt). Zu dieser Lösung wurden 80g oder 25,6ml Brom zugegeben, um die Lösung bezüglich Brom 0,5molar zu machen. Diese Lösung hatte einen End-pH-Wert von 5,5 und wird in der Folge Bromlösung genannt.

Zu 100ml der Bromlösung wurde Manganlösung zugetropft. Gemessen wurde die Potentialdifferenz der Lösung unter Verwendung einer Platin-Messelektrode gegen eine GMSE-Referenzelektrode sowie der pH-Wert der Lösung

Zugabe in ml	pH	U in mV
0	5,50	0,410
10	5,20	0,411
20	4,50	0,413
30	3,50	0,416
40	3,10	0,418
50	3,10	0,419
60	3,10	0,420
70	3,05	0,421
80	3,05	0,422
90	3,00	0,423
100	2,90	0,424
110	2,80	0,424
120	2,80	0,424
130	2,80	0,425
140	2,80	0,424
150	2,80	0,424



Vom Anfang bis zum Ende dieses Versuches war keine Trübung sichtbar. Unter Kontrolle mit dem pH-Meter wurde mit 0,1molarer Natronlauge anschließend der pH-Wert erhöht. Zwischen pH 3 und pH 4 ist ein dichter brauner Niederschlag ausgefallen.

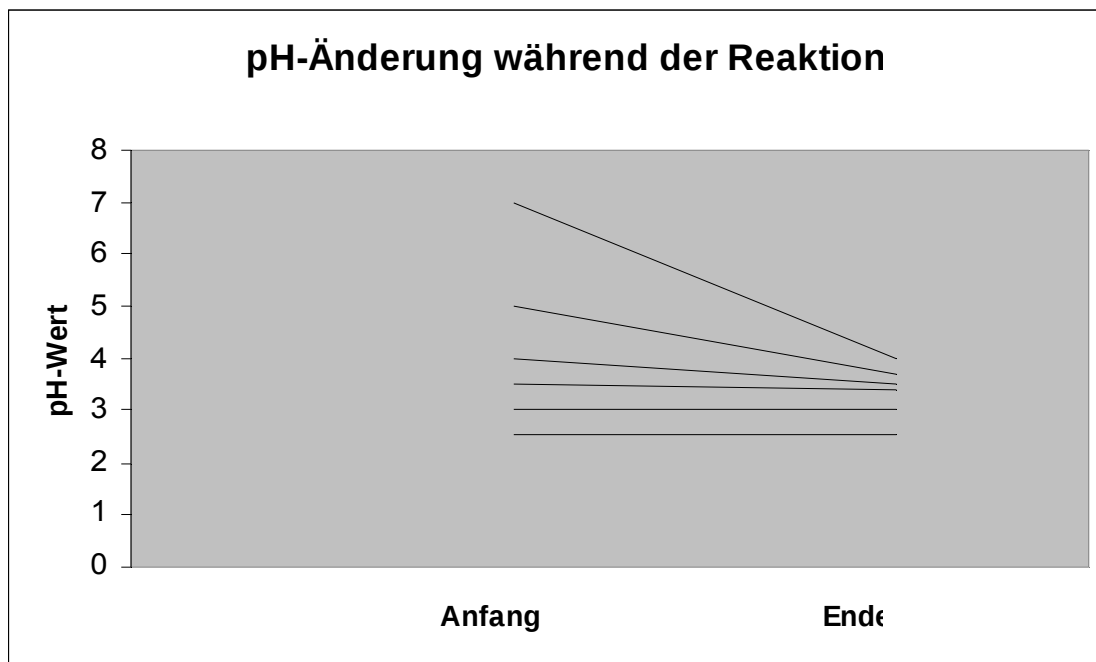
4.2.3.5. Versuch der Braunsteinausfällung durch Zugabe von Natronlauge

Weitere Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen dem Ausfallen des Braunsteins und dem pH-Wert: 100ml der Manganlösung und 100ml der Bromlösung wurden zusammengeschüttet und unter Rühren 0,1molare Natronlauge zugegeben, um zu sehen, bei welchem pH-Wert Braunstein ausfällt. Nach dem Zusammenschütten der Lösungen betrug der pH-Wert 1,7 (beachtlich tief, wenn man den pH-Wert der Manganlösung, 5,8 und den der Bromlösung, 5,5 berücksichtigt, offensichtlich entstehen beträchtliche Mengen an Säure beim Zusammenschütten). Zugabe von 0,1molarer NaOH ergab eine Trübung schon nach den ersten Tropfen, bei einem pH-Wert von 1,8

4.2.3.6. Untersuchung über die Braunsteinausfällung aus Lösungen mit unterschiedlichem Ausgangs-pH-Wert

Weitere Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen dem Ausfallen des Braunsteins und dem pH-Wert: Es wurden Manganlösungen mit Schwefelsäure und Natronlauge auf pH-Werte von 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5 und 7 eingestellt. Zu jeweils 50ml dieser Lösungen wurde Bromlösung im Ausmaß von 20ml zugetropft. Beobachtet wurde der End-pH-Wert und das eventuelle Auftreten von Niederschlag oder Trübung.

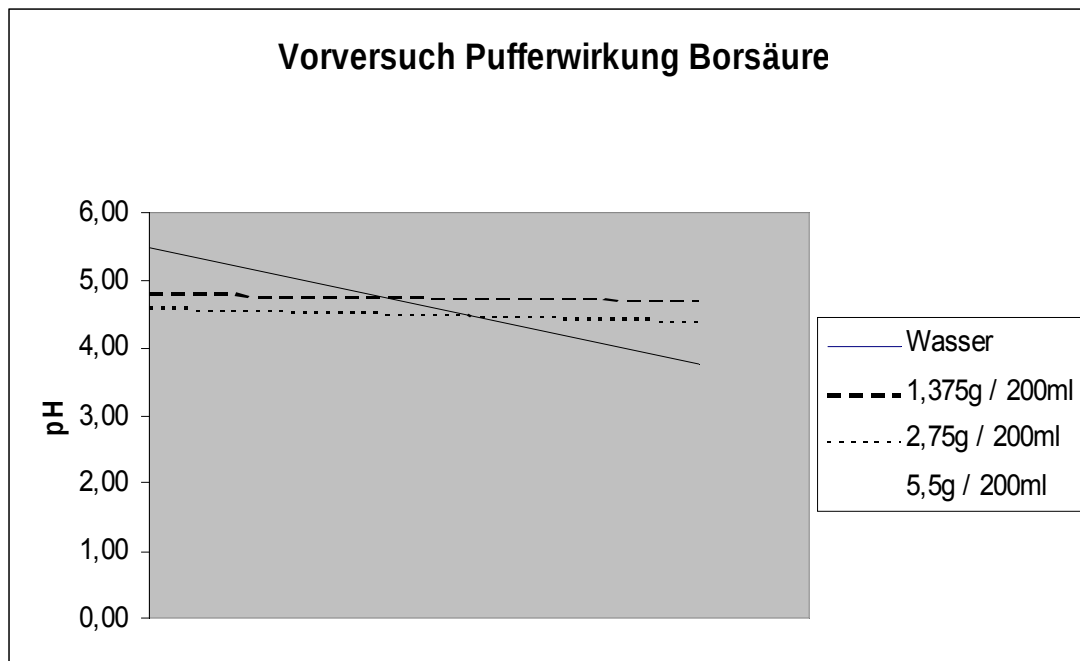
pH Anfang	pH Ende	Trübung
2,00	2,00	nein
2,50	2,50	nein
3,00	3,00	nein
3,50	3,40	nein
4,00	3,50	nein
5,00	3,70	nein
7,00	4,00	nein



4.2.3.7. Untersuchungen über die Wirkung von Borsäure als Puffer

Vorversuche zum Einsatz von Borsäure als Puffer: Beim Vereinigen 0,5molarer Mn^{2+} -Lösung mit 0,5molarer Bromlösung (genaue Zusammensetzung der Lösungen siehe oben) wurde immer wieder die Erfahrung gemacht, dass sich unmittelbar nach Vereinigen der beiden Lösungen der pH-Wert stark senkte. Der niedrige pH-Wert wird als hinderlich für die Abscheidung von Braunstein angesehen. Daher wurde versucht, mit Borsäure als Puffer den pH-Wert zu stabilisieren. Hergestellt wurden Lösungen von 5,5g Borsäure in 200ml Wasser (pH=3,75) von 2,75g Borsäure in 200ml Wasser (pH=4,6) und von 1,375g Borsäure in 200ml Wasser (pH=4,8). 100ml destilliertes Wasser, 100ml Bromlösung und 100ml Manganlösung wurden vereinigt, vor Zugabe der Bromlösung wurde der pH gemessen, und 1 Minute danach. Der pH-Wert der Bromlösung selbst war mit 5,5 bekannt. Der gleiche Versuch wurde mit den hergestellten Borsäurelösungen anstatt von Wasser durchgeführt, auch hier jeweils vor und nach der Reaktion der pH-Wert gemessen.

pH vor Reaktion	pH nach Reaktion	
5,50	3,75	Wasser
4,80	4,70	1,375g Borsäure / 200ml
4,60	4,40	2,75g Borsäure / 200ml
4,15	4,15	5,5g Borsäure / 200ml



4.2.3.8. Zusammenfassung der experimentellen Befunde über den Zusammenhang zwischen Braunsteinbildung und pH-Wert

Erstens: Offensichtlich kommt beim Zusammenschütten der Manganlösung und der Bromlösung eine Reaktion zustande, bei der H^+ -Ionen frei werden, denn je nach dem Ausgangspunkt des pH-Wertes sinkt dieser auf einen Wert von 3,5 bis 4.

Zweitens: Der pH-Wert bei dem Braunstein ausfällt, ist sehr unterschiedlich, je nachdem, bei welchem pH-Wert man startet.

Theorie: Braunstein fällt nur im neutralen oder basischen aus, löst sich aber im sauren Milieu nicht wieder auf. Das würde erklären, warum bei Versuch 4.2.3.5. schon bei pH 1,8 ein Niederschlag zu beobachten war: Durch das Zutropfen der Natronlauge entstand an der Eintropfstelle kurzzeitig ein basisches Milieu, der Braunstein entstand, und auch nach Durchmischung der Lösung löste er sich im sauren Milieu nicht mehr auf, sondern blieb als Trübung sichtbar. Andererseits würde diese Theorie eine Erklärung dafür bieten, dass in Versuch 4.2.3.4 auch bei pH 2,8 bis 5,2 keine Trübung erkennbar war, bei diesem Versuch war das Milieu zwar insgesamt weniger sauer als im Versuch 4.2.3.5., aber zu keiner Zeit, auch nicht punktuell, war das Milieu basisch.

4.2.4. Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Braunsteinbildung

Temperaturabhängigkeit der Reaktionen Versuch: 2 Ansätze mit jeweils 100ml der Manganlösung und 10ml der Bromlösung wurden hergestellt, einer der beiden Ansätze auf 40 Grad Celsius erwärmt und konstant auf dieser Temperatur gehalten, der andere bei Raumtemperatur belassen. Nach 100 Minuten konnte in beiden Gefäßen völlige Entfärbung festgestellt werden, im erwärmten Gefäß außerdem eine bräunliche Trübung der Lösung. Erwärmung der Lösung auf 40 Grad Celsius scheint einen positiven Einfluss auf die Braunsteinabscheidung zu haben.

4.2.5. Untersuchungen über das Verhalten wässriger Braunsteinsuspensionen

Die Gleichung der wirksamen Reaktion lautet



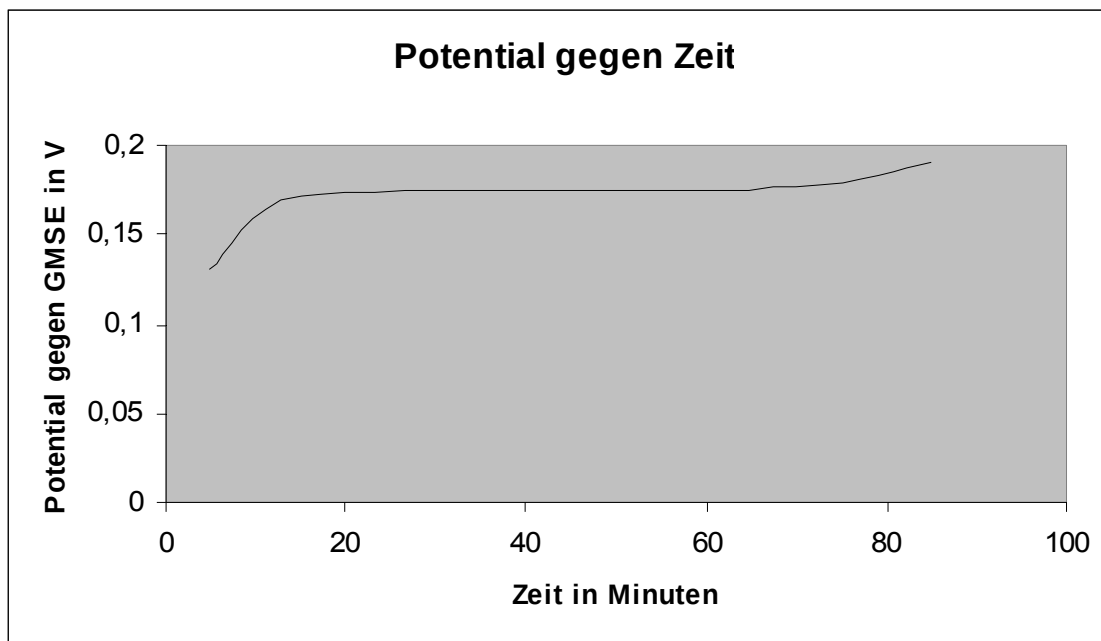
unter Standardbedingungen beträgt das Potential +1,228 Volt

4.2.5.1. Potential einer wässrigen Braunsteinsuspension

Untersuchung der Potentiale einer Braunsteinsuspension: In 100ml destilliertem Wasser wurde 1g Braunstein suspendiert und unter starkem Rühren das Potential dieser Lösung mit einer Platinnetzelektrode gegen eine GMSE-Referenzelektrode gemessen.

Zeit in min	Potential in V
-------------	----------------

5	0,131
15	0,172
70	0,176
85	0,190

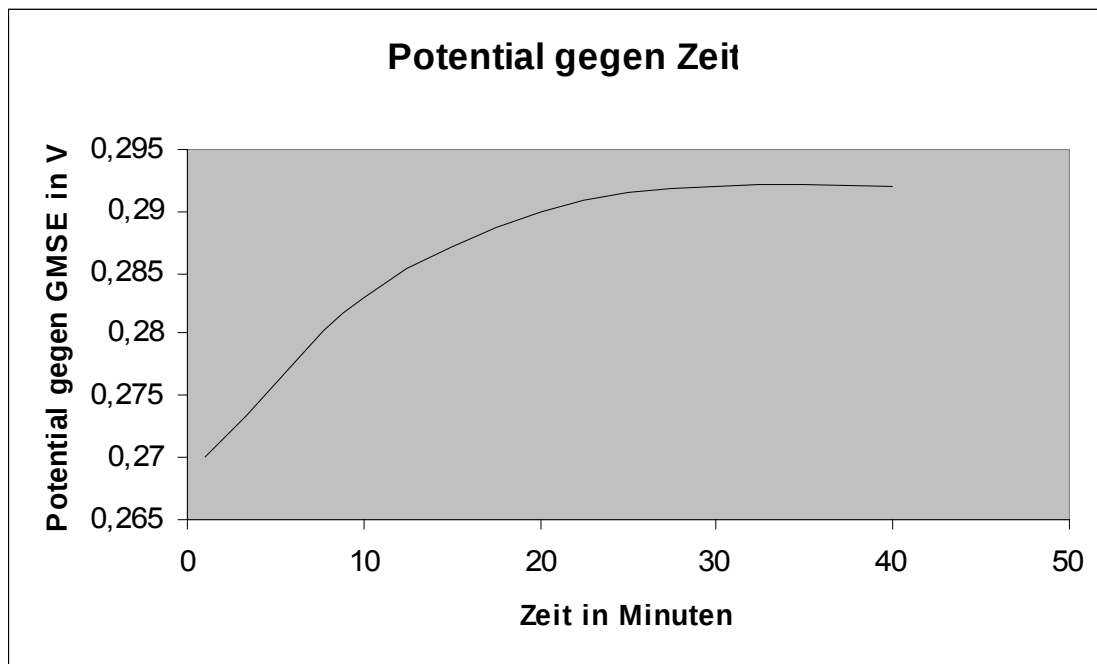


4.2.5.2. Potential einer Braunsteinsuspension in Manganlösung

Anschließend wurde derselbe Versuch wiederholt, aber der Braunstein wurde diesmal nicht in destilliertem Wasser sondern in der Manganlösung mit pH 3 suspendiert. Außerdem wurde zusätzlich zum Potential gegen die GMSE-Referenzelektrode auch der pH-Wert gemessen.

Zeit in min	Potential in V	pH-Wert
-------------	----------------	---------

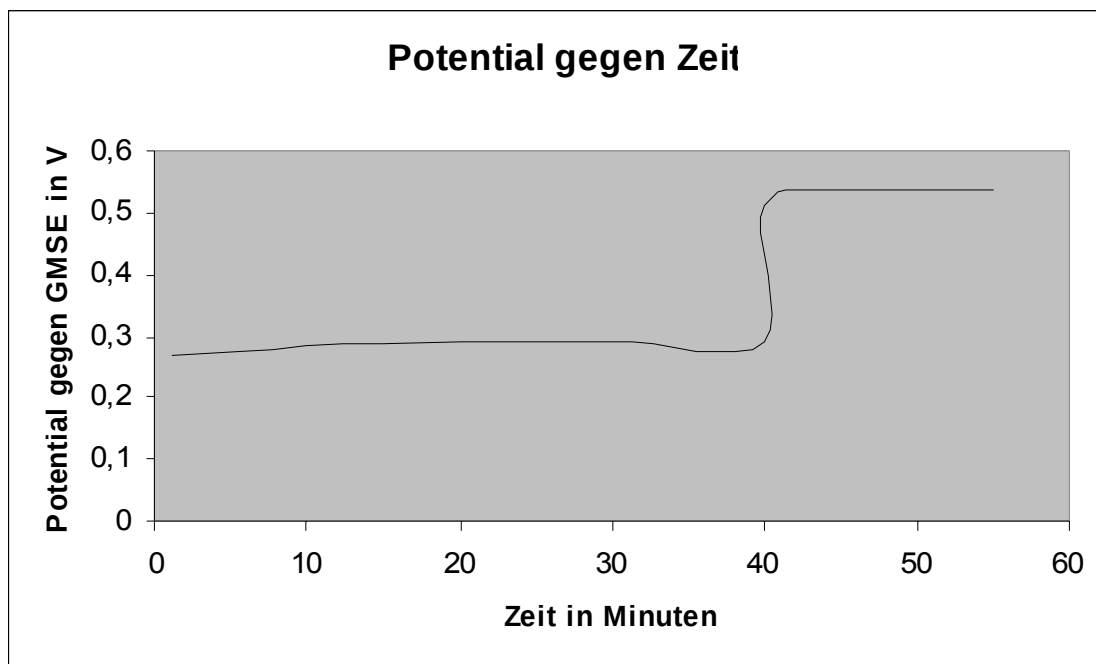
1	0,270	3,0
10	0,283	3,0
20	0,290	3,0
30	0,292	2,8
40	0,292	2,8



4.2.5.3. Verhalten einer Braunsteinsuspension bei Senkung des pH-Wertes

Untersuchung des Einfluß des pH-Wertes auf das elektrochemische Potential einer Braunsteinsuspension: Zur Reaktionslösung am Ende des Versuches 4.2.5.2. nach 40 Minuten wurden 2,4 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und der pH-Wert auf diese Weise auf 0 abgesenkt, der Versuch ansonsten fortgesetzt wie in 4.2.5.2. beschrieben.

Zeit in min	Potential in V	pH-Wert
1	0,270	3,0
10	0,283	3,0
20	0,290	3,0
30	0,292	2,8
40	0,292	2,8
40	0,510	0,0
45	0,536	0,0
50	0,538	0,0
55	0,536	0,0



Nach Zugabe der Säure stellte sich annähernd das auf Seite 44 beschriebene Standardpotential ein ($0,650 \text{ mV} + 0,550 \text{ mV} \sim 1,2 \text{ V}$ bei $\text{pH}=0$).

4.2.5.4. Nachweis der Bildung von Brom aus Bromid durch eine Braunsteinsuspension bei tiefem pH-Wert

Nachweis der Oxidationswirkung von Braunstein auf eine Bromidlösung in sehr saurem Milieu: von der Reaktionssuspension am Ende des Versuches 4.2.5.2. mit dem pH-Wert 0 wurden 3ml abgetrennt und in eine Epruvette überführt, 1ml einer 1molaren Lösung von Kaliumbromid wurde zugegeben. Die Lösung verfärbte sich sofort deutlich gelb, nach 1 Minute orange, Bromgeruch war wahrnehmbar.

4.2.6. Untersuchung unter Verwendung des Bromkomplexes

Versuche zur Aktivität der Bromkomplexphase in wässriger Kaliumbromidlösung: bis jetzt wurden die Nassversuche mit einer Lösung von Brom in einer wässrigen Kaliumbromidlösung durchgeführt. Jetzt wurde der Ersatz des Broms durch eine Komplexphase (50 Gewichtsprozent MEM, 50 Gewichtsprozent MEP, mit Brom gesättigt) erprobt: 11,9g KBr wurden in 100ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen der Komplexphase zugegeben, anschließend 100ml 0,5molarer Mn^{2+} -Lösung. Die Lösung verfärbte sich in den ersten Minuten von farblos nach immer intensiver gelb, wobei die dunkelrote Komplexphase verschwand. Der pH-Wert änderte sich anfänglich kaum, allmählich senkte er sich aber von 5,6 auf 4,4 wie beim Einsatz von unkomplexiertem Brom. Nach 10 Minuten war die Komplexphase völlig verschwunden. Offensichtlich verläuft die Reaktion mit Bromkomplex nicht ganz so schnell wie mit unkomplexiertem Brom, aber letztlich doch vollständig.

4.3. Versuche mit Braunstein-Presslingen und Zink- Gegenelektroden in T-Zellen

4.3.1. Versuchsanordnung

In einer T-Zelle (Skizze Seite 55) wurden auf der einen Seite ein Preßling aus Braunstein, Ruß, Elektrolyt (eine wässrige Lösung von Kaliumchlorid und Zinkchlorid) und allenfalls Teflonpulver als Festigkeitsverbesser und auf der anderen Seite Zink als Gegenelektrode über einen Galvanostat und ein Spannungsmessgerät verbunden. Zusätzlich wurde die Seite des Preßlings über ein Spannungsmessgerät mit einer GMSE-Referenzelektrode verbunden.

4.3.2. Schema der Versuchsdurchführung

Über den Galvanostaten konnte der elektrochemischen Zelle Strom einer bestimmten Stärke und Richtung aufgeprägt werden, die Zelle konnte also mit verschiedenen Stromstärken geladen und entladen werden. Durch Entladen bei verschiedenen Stromstärken wurden Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Außerdem wurden zyklische Lade-Entlade-Versuche durchgeführt, um die Wiederaufladbarkeit der Zelle zu beurteilen. Ziel war, die Veränderung dieser wichtigen Charakteristiken einer Zelle (Strom-Spannungs-Kurve und Wiederaufladbarkeit bei zyklischer Belastung) bei Veränderung der Zelle zu beurteilen.

4.3.3. Herstellung der Presspillen

4.3.3.1. Zusammensetzung der Presspillen

Zusammensetzung der Presspillen: Die Presspillen wurden aus Braunstein der Marke TOSOH HELLAS, Ruß der Marke BLACKPEARLS und einer selbst hergestellten Elektrolytlösung zusammengemischt und mittels einer zylindrischen Matrize zu den zylindrischen Presspillen gepresst (Pressdruck 2 Tonnen/cm²). Die Elektrolytlösung war eine wässrige Lösung mit 1 mol/l Zinkchlorid und 2 mol/l Kaliumchlorid. Es wurden gleiche Gewichtsanteile Braunstein und Ruß vermischt, der Elektrolytanteil wurde variiert, da er einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit der Pillen hatte.

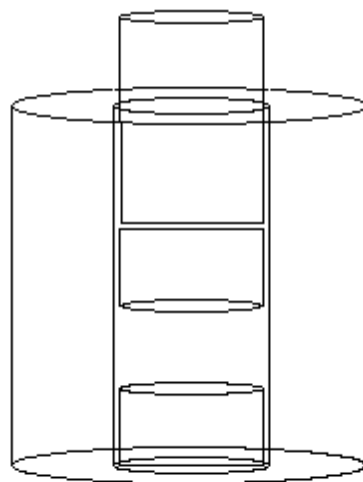
Menge an Braunstein und Ruß in Gramm	Menge an Elektrolyt in Gramm	prozentueller Anteil Elektrolyt in%	Beschaffenheit der Pille
je 0,5	0,5	33,3	bröselig, zerfällt noch in der Matrize
je 0,5	0,75	42,8	besser, kann aus der Matrize herausgenommen werden, zerbricht aber bei Berührung
je 0,5	1	50	bestes Ergebnis, kann aus der Matrize entfernt und vorsichtig druckbelastet werden
je 0,5	1,25	55,6	auch recht gut, aber die Druckbelastungstoleranz ist nicht so hoch
je 0,5	1,5	60	zerfällt schon in der Presse, außerdem während des Pressens viel Wasser ausgepresst

Zusammenfassung: Die Aufgabe, die Presspillen so druckfest zu bekommen, dass es möglich war, sie in eine Messvorrichtung einzuschrauben, war nicht so leicht zu erfüllen, wie ursprünglich angenommen. Für die weiteren Versuche wurden jeweils 25 Masse% Braunstein, 25 Masse% Ruß und 50 Masse% Elektrolytlösung verwendet.

4.3.3.2. Schema des Pressens in einer Matrice

Die oben angeführte Pulver- und Elektrolytmischung wurde in eine Pressmatrize gefüllt und über zwei Pressstempel in einer hydraulischen Presse mit 2 Tonnen/cm² zu einer zylindrischen Pille gepresst. Der Druck in der Presse wurde langsam gesteigert (ca. 30 Sekunden bis auf 2 Tonnen/cm²), der maximale Pressdruck genau 1 Minute gehalten und schließlich, wieder sehr langsam (wieder ca. 30 Sekunden) entspannt. Die Presspille wurde dann aus der Matrize entfernt, wobei auch zum Herausschieben des Presslings wieder die Presse verwendet wurde, allerdings ohne Gegenstempel. Das war notwendig, weil sich der Pressling während des Pressens in der Matrize festkeilte. Eine Skizze der Apparatur siehe unten. 2 Tonnen/cm² war der höchste mit der verwendeten Presse gefahrlos erzeugbare Druck, Pressen mit niedrigeren Drücken (1t/cm² und 1,5t/cm²) ergaben schlechtere Ergebnisse (Pillen geringerer Festigkeit).

Skizze der Presse:



4.3.3.3. Probleme beim Pressen der Braunsteinpillen

4.3.3.3.1. Probleme mit der Oberflächenbeschaffenheit

Die hergestellten Presspillen hatten eine Oberflächenbeschaffenheit, die von Versuch zu Versuch sehr unterschiedlich war. Teilweise war die Oberfläche glatt und die Kanten der Presspille scharf, teilweise waren aus der Oberfläche der Pille, die aus der Presse kam, Stücke ausgebrochen, was zu einer großen Rauigkeit der Pillen führte, sehr häufig waren die Kanten der Presspille gebrochen. Offensichtlich hatte das Ausmaß der Verkeilung der Presspille in der Matrize, die beim Pressen entstand, einen Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit, Pillen die mit großem Kraftaufwand aus der Matrize herausgedreht werden mussten, hatten im Durchschnitt eine schlechtere Oberflächenbeschaffenheit, als Pillen die sich leicht aus der Matrize entfernen ließen.

4.3.3.3.2. Probleme mit der Beständigkeit in der Elektrolytlösung

Ein Problem, das bei jeder Pressung auftrat, war die Instabilität der Presspillen in der Elektrolytlösung. Vor allem bei Langzeitversuchen konnte beobachtet werden, dass sich Partikel aus der Presspille lösten und in der Elektrolytlösung dispergierten oder zum Boden der T-Zelle sanken. Dieses Phänomen war unterschiedlich stark und beeinflusste so vor allem Kapazitätsmessungen.

4.3.3.3. Probleme mit der Korrosivität der Elektrolytlösung

Pressproblem Korrosion der Pressstempel und der Pressmatrize: Die Korrosivität der Elektrolytlösung war sehr hoch und bei dem aufgewendeten Pressdruck offensichtlich so groß, dass schon nach einer einmaligen Pressung optisch sichtbare Korrosionserscheinungen an den Pressstempeln und der Pressmatrize auftraten. Neben der Zerstörung der Pressstempeln und dem möglichen Eintrag von Eisen in die Presspille (Verfälschung der Messergebnisse) war ein weiterer Nachteil, dass die durch Korrosion verursachte Rauigkeit von Matrize und Pressstempeln die Rauigkeit der Pillenoberfläche negativ beeinflussten (die Presspillen ließen sich immer schlechter aus der Matrize entfernen.)

4.3.3.4. Verwendung von Pressmatrizen aus Kunststoff

Lösungsansatz Kunststoffmatrizen: Statt Edelstahl wurden Matrize und Pressstempel aus Kunststoff gefertigt, und zwar in zwei unterschiedlichen Versuchen aus Plexiglas und Bakelit. Die Pressversuche wurden nach dem oben beschriebenen Schema durchgeführt. Die Matrize hielt das Pressen gut aus, aber die Pressstempel brachen und wurden durch den Pressdruck auch so verbreitert, dass sie unter Kraftaufwand aus der Matrize entfernt werden mussten. Sie waren für einen weiteren Pressversuch unbrauchbar. Für alle weiteren Pressungen wurde die Matrize aus Bakelit und die Stahlstempel verwendet. Die Oberfläche der Stahlstempel wurde nach jedem Pressen mit Schleifpapieren mit Siliziumcarbid verschiedener Körnung geschliffen und so eine relativ glatte Oberfläche erzeugt.

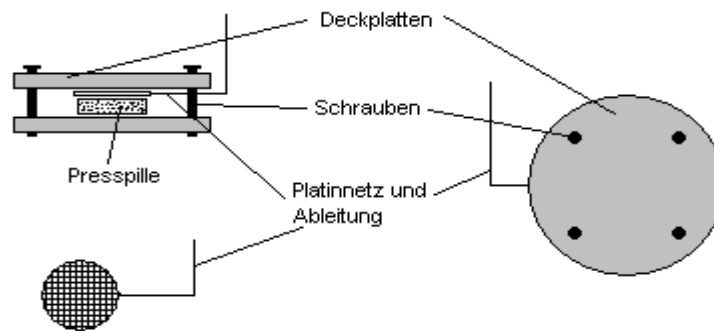
4.3.3.3.5. Verwendung von Teflonpulver als Presshilfsmittel

Lösungsansatz Teflonpulver als Presshilfsmittel: Zu 1g Braunstein und 1g Graphit wurden 0,1g Teflonpulver hinzugefügt und nach Zugabe von 2g Elektrolyt nach dem oben beschriebenen Schema gepresst. Das Teflonpulver bewirkte eine beträchtliche Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Pillen, sodass diese Pressmischung beibehalten wurde.

4.3.4. Einspannen der Presspillen in eine Messvorrichtung

Die nach dem Pressschema hergestellten Presspillen wurden in eine Haltevorrichtung eingespannt. Diese diente vor allem dazu, die Presspillen in den T-Zellen zu fixieren und eine leitende Verbindung zwischen der Presspille und den Messinstrumenten sowie der Gegen- und Referenzelektrode herzustellen.

Skizze:



Die Deckplatten und die Schrauben bestanden aus PVC, die Ableitung und das Kontaktnetz aus Platin. Die Skizze zeigt links oben die Einspannvorrichtung von der Seite, rechts von oben und links unten das Platinnetz und seine Ableitung gesondert von oben.

4.3.5. Die T-Zelle als Messzelle

Messvorrichtung: Die auf diese Weise eingespannte Presspille wurde in eine T-Zelle gehängt und vorsichtig mit der wässrigen Elektrolytlösung (1M ZnCl_2 , 2M KCl) übergossen und auf die unten skizzierte Art in eine Messvorrichtung eingebettet.

Skizze:

Die Gegenelektrode bestand aus elektrolytisch gereinigtem Zink, die elektrischen Verbindungen wurden mit Krokoklemmen und Steckverbindungen hergestellt.

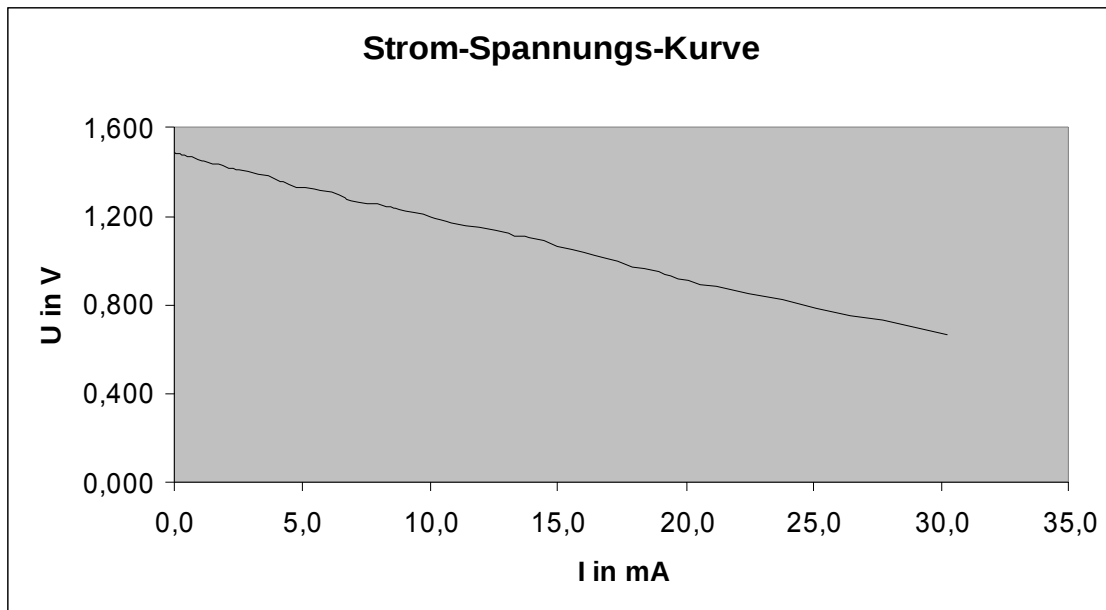
4.3.6. Aufnahme einer Stromstärke-Potential-Kurve

Strom-Spannungs-Kurve: Eine wie oben hergestellte und eingespannte Presspille wurde gegen eine Zink-Gegenelektrode entladen, wobei mit einem Galvanostaten unterschiedliche Entladestromstärken eingestellt wurden. Die Entladezeiten waren sehr kurz (ungefähr 2 Sekunden) und zwischen den einzelnen Entladungen wurden 2 Minuten Erholungszeit für die Presspille eingehalten. Die Spannung, die sich bei einer bestimmten Entladestromstärke einstellte, wurde notiert:

I in mA	U in V
0,0	1,487
0,1	1,482
0,2	1,480
0,3	1,477
0,4	1,474
0,5	1,470
0,7	1,463
1,1	1,453
1,3	1,445
2,1	1,423
2,5	1,408
3,3	1,389

I in mA	U in V
4,0	1,368
4,5	1,343
5,7	1,318
6,5	1,297
6,9	1,270
8,3	1,247
8,8	1,234
10,0	1,203
10,8	1,168
11,9	1,150
13,1	1,119
13,9	1,102

I in mA	U in V
15,0	1,066
16,0	1,037
16,9	1,008
17,9	0,975
18,9	0,952
20,1	0,913
22,5	0,855
25,1	0,788
27,7	0,729
30,2	0,666



4.3.7. Vollständige Entladung von Presspillen

4.3.7.1. Vollständiges Entladen mit 10mA

Vollständiges Entladen mit 10mA: Eine wie oben hergestellte und eingespannte Presspille wurde gegen eine Zink-Gegenelektrode entladen, wobei ein Galvanostat für eine konstante Stromstärke von 10mA sorgte. Die Masse der Presspille vor dem Einspannen betrug 0,56565g. Nach jeweils 10 Minuten wurde die Spannung zwischen der Zink-Gegenelektrode und der Presspille gemessen.

t in min.	U in V
0 (stromlos)	1,463
0,1	1,207
10	1,076
20	1,013
30	0,966
40	0,947
50	0,922
60	0,882
70	0,828
80	0,770
100	0,642
110	0,583

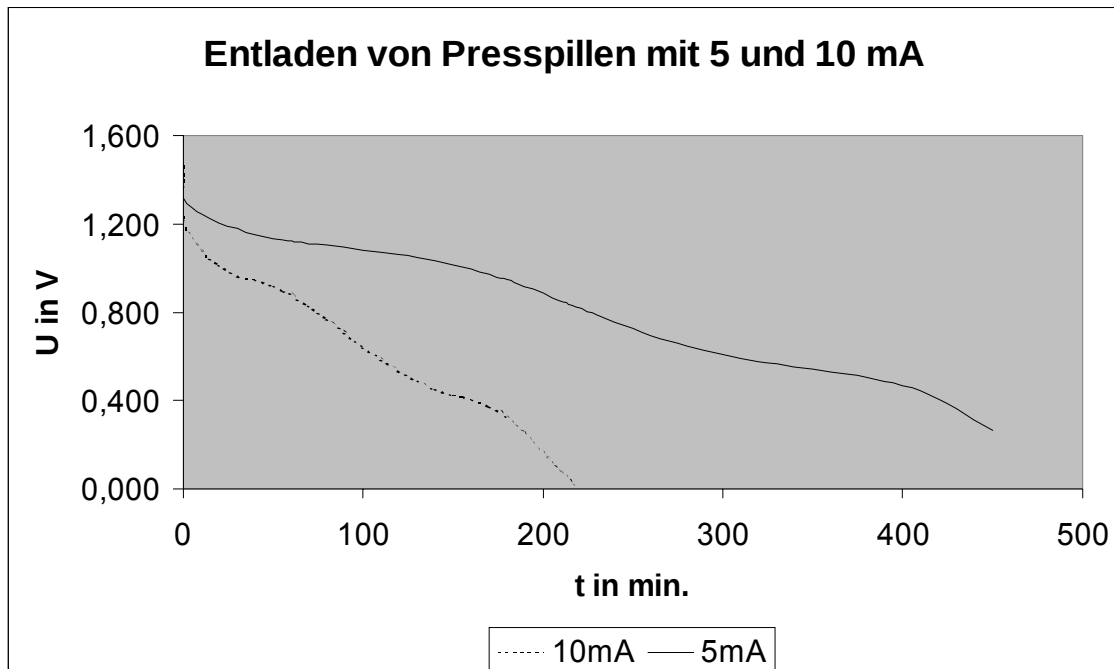
t in min.	U in V
120	0,533
130	0,489
140	0,453
150	0,426
160	0,405
170	0,374
180	0,326
190	0,253
200	0,163
213	0,053
219	0,001

4.3.7.2. Vollständige Entladung mit 5 mA

Vollständiges Entladen mit 5mA: Eine wie oben hergestellte und eingespannte Presspille wurde gegen eine Zink-Gegenelektrode entladen, wobei ein Galvanostat für eine konstante Stromstärke von 5mA sorgte. Die Masse der Presspille vor dem Einspannen betrug 0,54650g. Nach jeweils 10 Minuten wurde die Spannung zwischen der Zink-Gegenelektrode und der Presspille gemessen.

t in in.	U in V	t in min.	U in V	t in min.	U in V
0 (stromlos)	1,465	177	0,953	350	0,541
0,1	1,317	180	0,945	360	0,530
10	1,241	190	0,915	370	0,518
20	1,205	200	0,884	380	0,503
30	1,174	210	0,850	390	0,485
40	1,150	220	0,818	400	0,471
50	1,130	230	0,784	410	0,442
63	1,117	240	0,753	420	0,405
70	1,111	250	0,722	430	0,360
80	1,102	260	0,694	440	0,310
90	1,092	270	0,669	450	0,262
100	1,083	280	0,646		
110	1,072	290	0,625		
120	1,061	300	0,606		
130	1,047	310	0,591		
140	1,031	320	0,576		
150	1,014	330	0,563		
160	0,995	340	0,551		

4.3.7.3. Darstellung der Messergebnisse der Entladeversuche



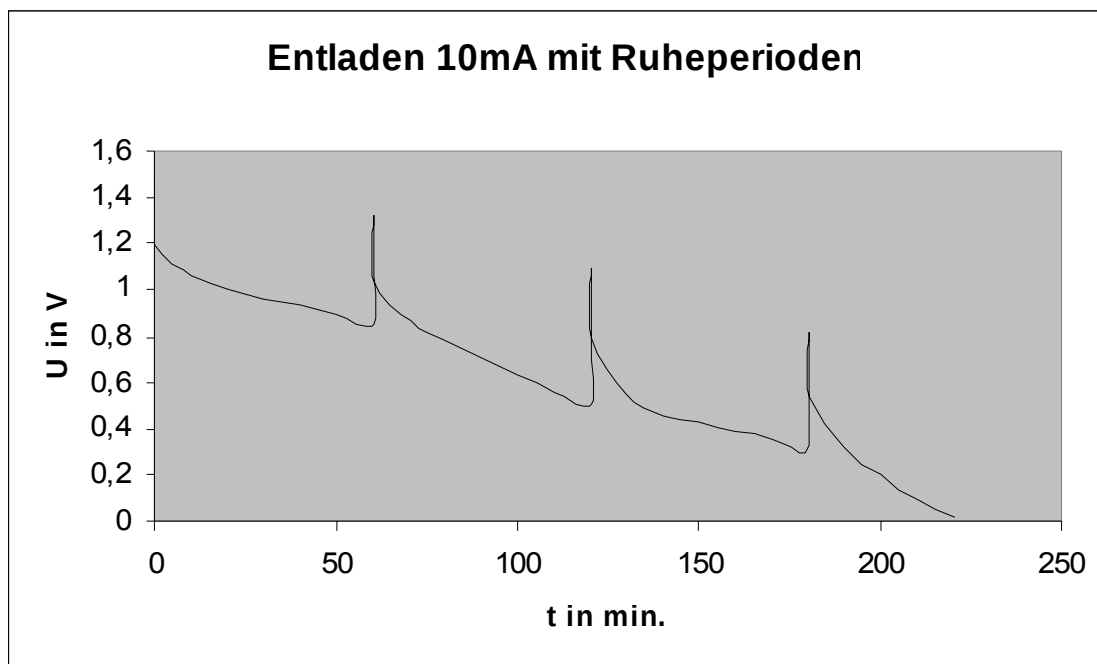
4.3.8. Entladung mit Ruheperioden

Entladung mit 10 mA mit jeweils 1 Stunde Pause: Eine Presspille von 0,55175g wurde mit 10 mA vollständig entladen, das heißt bis zu einer Spannung von annähernd 0 Volt, wobei nach jeweils einer Stunde Entladen eine Pause von 1 Stunde ohne Lade- oder Entladeaktivität eingehalten wurde. In Abständen von 10 Minuten wurde die Entladespannung gemessen.

t in min.	U in V
0	1,47
0,1	1,2
10	1,06
20	1
30	0,96
40	0,93
50	0,9
60	0,86
60,1	1,13
60,2	1,33
60,3	1,03

t in min.	U in V
70	0,87
80	0,79
90	0,71
100	0,63
110	0,56
120	0,51
120,1	0,78
120,2	1,1
120,3	0,79

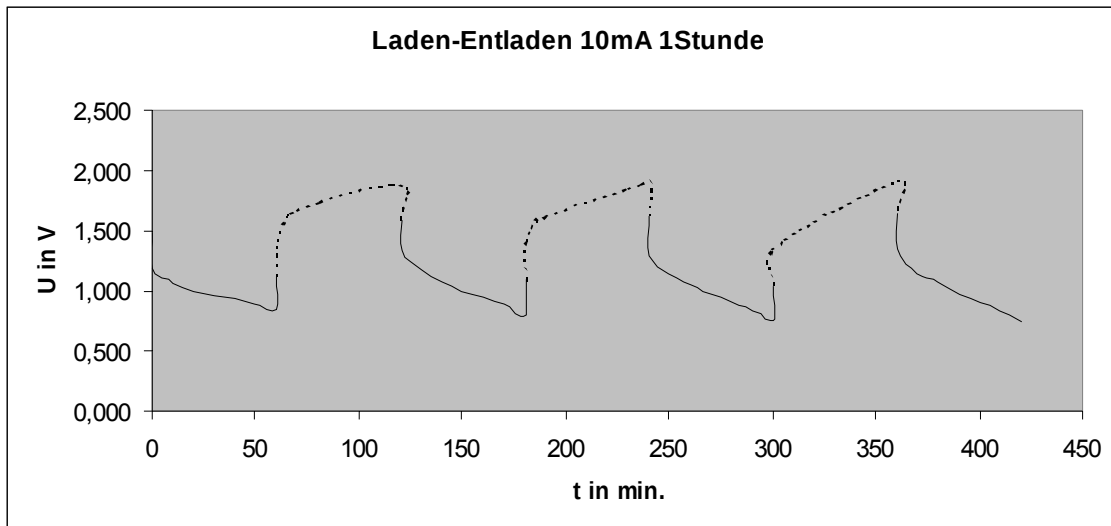
t in min.	U in V
130	0,54
140	0,46
150	0,42
160	0,39
170	0,36
180	0,31
180,1	0,58
180,2	0,82
180,3	0,54
190	0,32
200	0,2
210	0,09
220	0,02



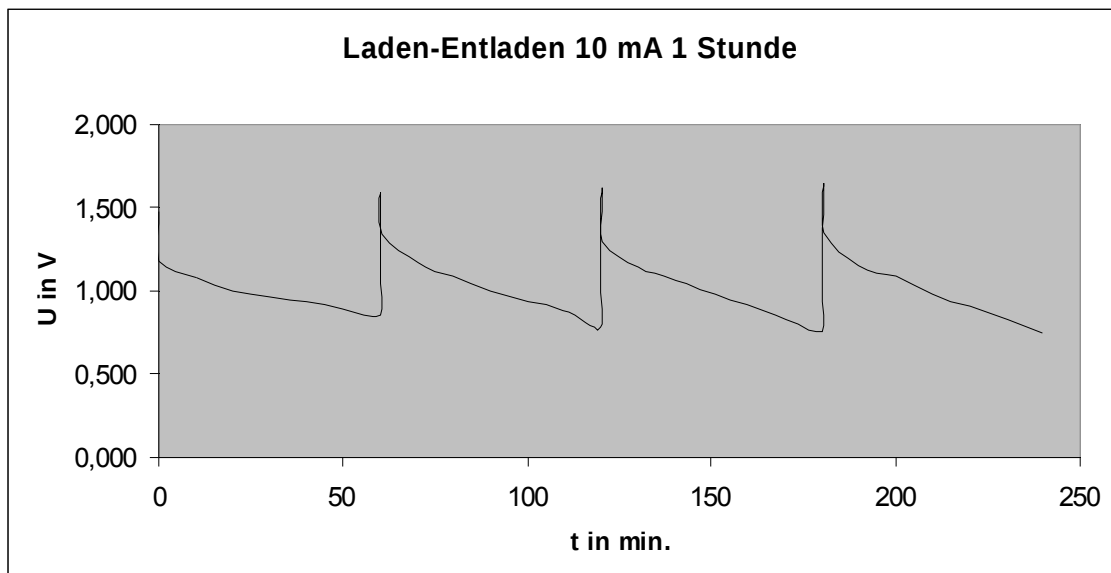
4.3.9. Lade-Entlade-Versuche

4.3.9.1. Laden und Entladen im 1h Rhythmus

	Entl.1	L.1	Entl.2	L.2	Entl.3	L.3	Entl.4
t in min.	U in V	U in V	U in V	U in V	U in V	U in V	U in V
0	1,482						
0,1	1,185						
10	1,070						
20	1,000						
30	0,962						
40	0,936						
50	0,895						
60	0,853						
60,1	1,124						
60,2		1,124					
60,3		1,416					
70		1,674					
120		1,898					
120,1		1,600					
120,2			1,600				
120,3			1,344				
130			1,174				
140			1,086				
150			0,996				
160			0,940				
170			0,886				
180			0,780				
180,1			1,093				
180,2				1,093			
180,3				1,421			
190				1,622			
230				1,856			
240				1,900			
240,1				1,615			
240,2					1,615		
240,3					1,303		
250					1,142		
260					1,060		
290					0,835		
300					0,754		
300,1					1,037		
300,2						1,037	
300,3						1,355	
360						1,918	
360,1						1,642	
360,2							1,642
360,3							1,349
370							1,153
380							1,086
390							0,975
400							0,900
410							0,833
420							0,743



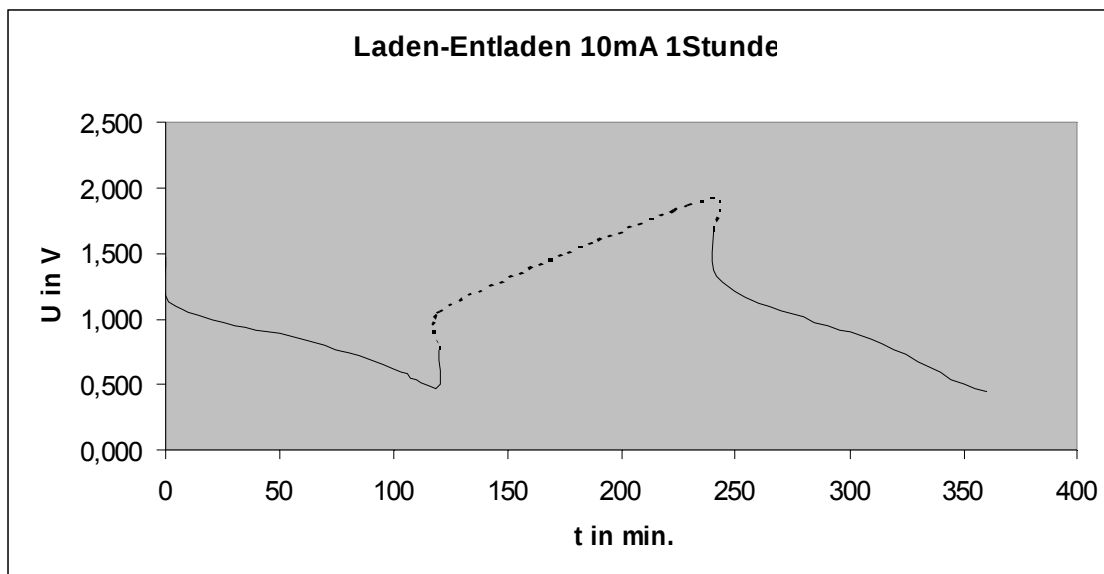
Zum Vergleich mit den vorigen Versuchen wurden die Ladephasen weggeschnitten



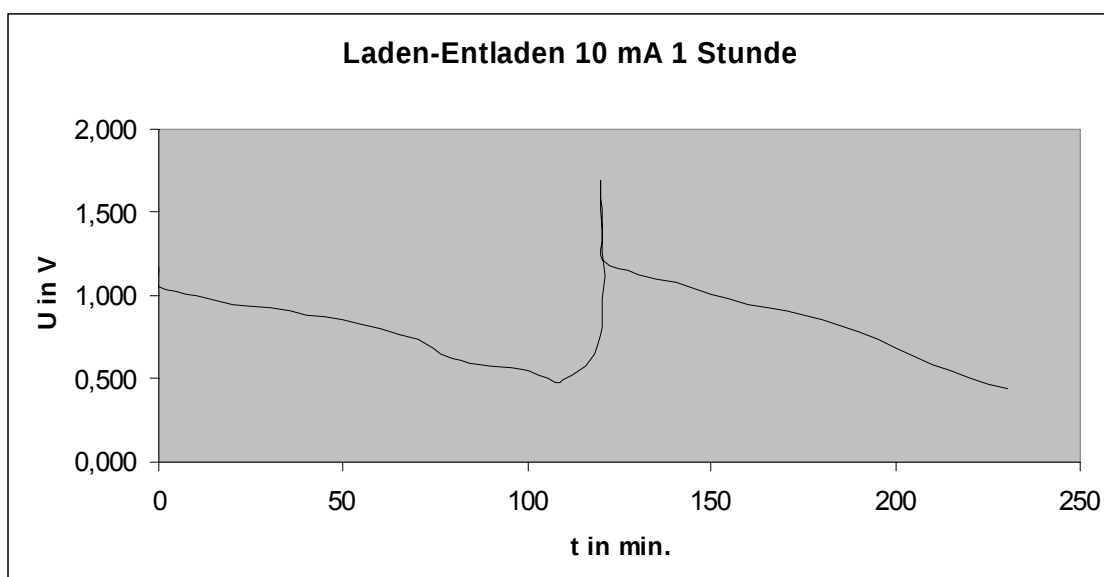
4.3.9.2. Laden und Entladen im 2h Rhythmus

Laden und Entladen mit 10 mA: Eine Presspille mit der Masse 0,54165g wurde abwechselnd jeweils 2 Stunden entladen und 2 Stunden geladen, jeweils mit 10 mA. In Abständen von 10 Minuten wurde die Lade- bzw. Entladespannung gemessen.

	Entl.1	L.1	Entl.2
t in min.	U in V	U in V	U in V
0	1,470		
0,1	1,175		
10	1,050		
20	0,996		
30	0,944		
40	0,923		
50	0,887		
60	0,846		
70	0,798		
80	0,739		
100	0,620		
110	0,542		
120	0,490		
120,1	0,768		
120,2		0,768	
120,3		1,062	
240		1,935	
240,1		1,671	
240,2			1,671
240,3			1,372
250			1,213
260			1,123
270			1,070
280			1,011
290			0,948
300			0,908
310			0,851
320			0,775
330			0,678
340			0,589
350			0,503
360			0,441



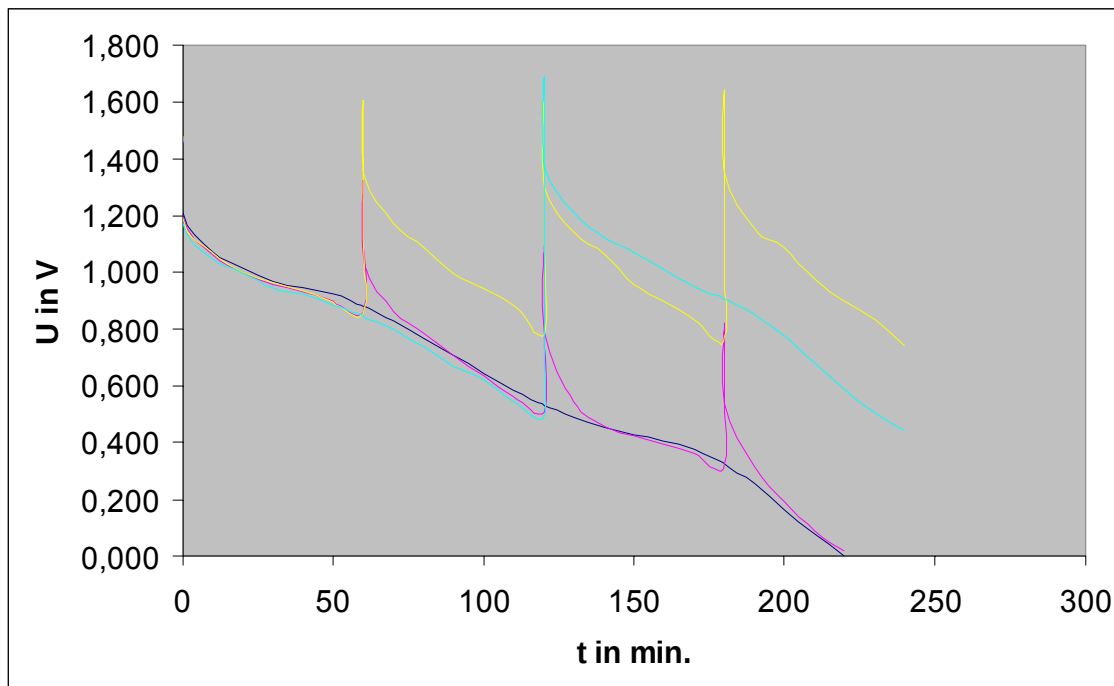
Zum Vergleich mit den vorigen Versuchen wurden die Ladephasen weggeschnitten



Offensichtlich ist zumindest bei den ersten 2 Entladezyklen mit dieser Anordnung die Wiederaufladbarkeit der Pille so hoch, dass keine nennenswerten Änderungen in der Spannung auftreten.

4.3.10. Vergleichende Darstellung der Lade-Entlade-Versuche

Zusammenfassung der charakteristischen Kurven der vorangehenden Versuche in einem Diagramm: In einem Diagramm wurde die Entladung von Presspillen ohne Pause und mit Pausen sowie ohne Wiederaufladung und mit zyklischer Wiederaufladung dargestellt.



Die blaue Linie stellt die Entladung mit 10mA ohne Pausen und ohne Wiederaufladung dar. Die violette Linie die Entladung mit 10mA mit einer einstündigen Pause nach jeweils 1 Stunde Entladung. Man kann bemerken, dass diese Art von Unterbrechung keine Verbesserung des Spannungsverhaltens bringt, die Pille ist genauso schnell leer. Die gelbe Linie steht für zyklische Entladung und Wiederbeladung mit 10mA im Rhythmus 1 Stunde Laden und 1 Stunde Wiederbeladen. Die türkise Linie steht für zyklische Entladung und Wiederbeladung mit 10mA im Rhythmus 2 Stunden Laden und 2 Stunden Wiederbeladen. Zu diesen beiden Versuchen ist wie schon oben bemerkt zu sagen, dass die Spannungswerte sich in den ersten 4 Stunden nicht verschlechtern, für stärker aussagekräftige Lade-Entlade-Versuche müsste der Zeitraum länger gewählt werden.

4.3.11. Lade-Entlade-Versuche unter Stickstoff-Atmosphäre

Untersuchung des auffälligen Phänomens der Erholung der Presspillen während Entladepausen. Presspillen, während deren Entladung Pausen eingelegt wurden, lieferten kurzzeitig wieder höhere Spannungswerte wenn die Entladung fortgesetzt wurde (siehe Punkt 4.3.8. und die violette Linie im Vergleich zur blauen Linie im Diagramm Punkt 4.3.10.). Obwohl diese Leistungserhöhung nur 10 Minuten anhielt, und dann wieder auf das Niveau der Presspillen die ohne Pausen entladen wurden zurückfiel, war der Effekt in allen Diagrammen gut sichtbar und reproduzierbar.

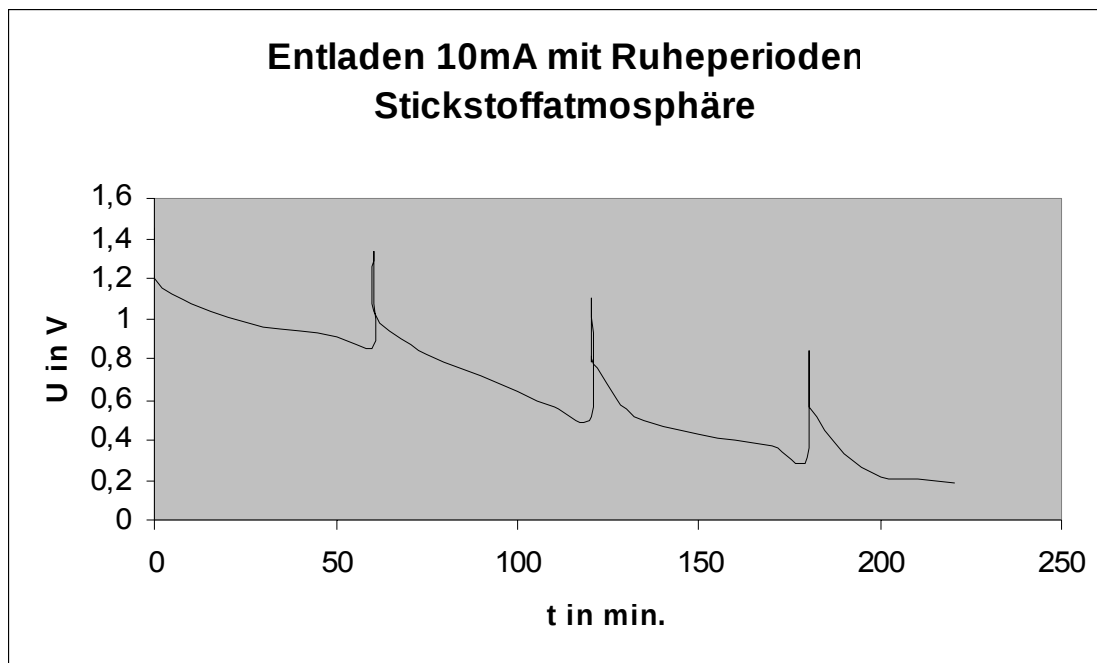
Erklärungsmodelle waren einerseits eine Wiederaufladung der Pille durch den Sauerstoff in der T-Zelle, andererseits eine Erholung der Presspille durch Diffusionsvorgänge innerhalb der Presspille während der Ruhephase.

Um die Annahme einer Einwirkung von Sauerstoff zu falsifizieren wurde eine Presspille mit der Masse 0,55886 g mit 10mA entladen, wobei nach jeweils einer Stunde Entladen eine Pause von einer Stunde eingelegt wurde. In dieser Pause wurde weder geladen noch entladen. Im Gegensatz zu Versuch 4.3.8. wurde aber der Gasraum der T-Zelle zuvor mit Stickstoff gespült, und die Apparatur während des Versuchs gegenüber der Umgebung abgeschlossen, ein Stickstoffballon diente als Druckventil.

t in min.	U in V
0	1,45
0,1	1,2
10	1,07
20	1,01
30	0,96
40	0,94
50	0,91
60	0,87
60,1	1,14
60,2	1,34
60,3	1,04

t in min.	U in V
70	0,87
80	0,79
90	0,72
100	0,64
110	0,57
120	0,51
120,1	1,11
120,2	0,79
120,3	0,8

t in min.	U in V
130	0,55
140	0,46
150	0,43
160	0,4
170	0,36
180	0,31
180,1	0,84
180,2	0,6
180,3	0,56
190	0,34
200	0,22
210	0,2
220	0,19



4.4. Versuche mit gebräuchlichen Leclanche'-Zellen

4.4.1. Modifikationen an den kommerziellen Leclanche'-Zellen

Versuche, die Leistungscharakteristika einer Batterie durch Einbringen eines Bromkomplexes in die Kathodenmasse zu verändern:

Verwendet wurde wieder eine käufliche Zelle der Marke VARTA-Super. Mit einem Bohrer (Durchmesser 0,9 mm) wurden von oben 3 Löcher in die Zelle gebohrt, durch die obere Metallabdeckung, die Bitumenschicht und den Karton bis knapp in die Kathodenmasse hinein.

Um die genaue Größe und Lage der Kathodenmasse innerhalb der Batterie zu bestimmen, wurde eine Zelle im Querschnitt zersägt und vermessen. Diese Löcher wurden mit einer Injektionsnadel bis knapp an den unteren Rand der Kathodenmasse vertieft. In diese Löcher wurde mit einer anderen Injektionsnadel ein Gemisch aus 50 Gewichtsprozent MEM und 50 Gewichtsprozent MEP, jeweils mit Brom gesättigt, eingespritzt. Das im Kühlschrank aufbewahrte Gemisch war zuvor in warmem Wasser erwärmt worden um es zu verflüssigen. Beobachtungen: in allen Zellen entstanden nach dieser Vorgehensweise gasförmige Reaktionsprodukte, die aus den gebohrten Löchern austraten, in den meisten Fällen war außerdem eine schwache Rauchentwicklung zu beobachten. Mit einem Epoxidharzkleber wurden die Löcher in der Batterie verschlossen.

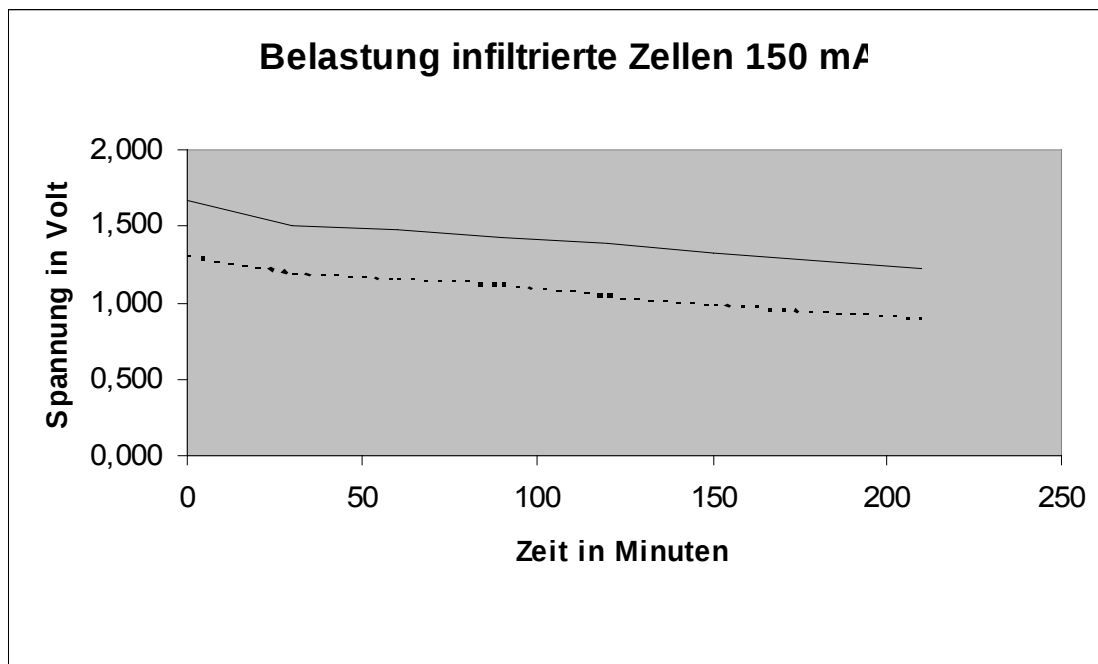
4.4.2. Vergleich der Ruhespannungen

Spannungsvergleich Batterien: Unmittelbar nach der Injektion lieferte die infiltrierte Batterie eine Spannung von 1,717 Volt, zwei Stunden später 1,740 Volt, vier Stunden später eine Spannung von 1,743 Volt. Andere infiltrierte Batterien lieferten ähnliche Werte bis zu 1,758 Volt. Gegenüber nicht infiltrierte Batterien, die Ruhespannung von 1,619 bis 1,628 Volt lieferte, war also eine Erhöhung der Ruhespannung um 0,115 bis 0,130 Volt beobachtbar.

4.4.3. Entladeversuche mit den modifizierten Zellen

Entladeversuche mit den infiltrierte Batterien: Die infiltrierte Batterien wurden mit einem konstanten Strom von 150mA entladen, nach bestimmten Zeiten die Spannung gemessen. Die infiltrierte Batterien reagierten sehr unterschiedlich, exemplarisch sind zwei Entladeversuche angeführt:

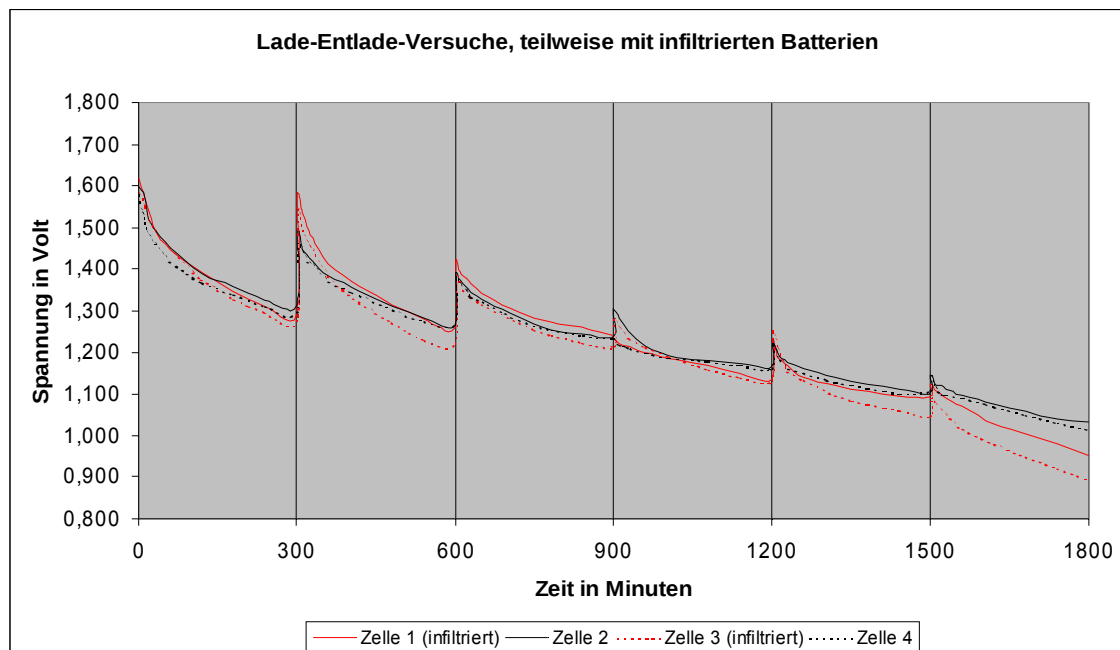
Zeit in Minuten	Spannung in Volt	Spannung in Volt
	Batt1	Batt2
0	1,309	1,662
30	1,202	1,498
60	1,152	1,470
90	1,129	1,424
120	1,050	1,380
150	0,991	1,320
210	0,907	1,212
	Ruhespannungen	Ruhespannungen
	vor Versuch 1,743	vor Versuch 1,758
	nach Versuch 1,404	nach Versuch 1,511



4.4.4. Lade-Entladeversuche mit den modifizierten Zellen

Lade-Entladeversuche mit den infiltrierte Batterien: Um eine eventuelle Verbesserung der Wiederaufladbarkeit der infiltrierte Batterien zu überprüfen wurden zwei infiltrierte Zellen zusammen mit zwei Zellen, die genauso aufgebohrt und behandelt wurden, ohne jedoch Bromkomplex zu injizieren, zyklisch entladen und wieder geladen. Schema dabei war: Entladen mit 150mA 5 Stunden lang, danach Laden mit 150mA 5 Stunden, dann Liegenlassen über Nacht. Dieser Vorgang wurde 6 Tage lang wiederholt.

	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 4
	infiltriert		infiltriert	
t in min	U in V	U in V	U in V	U in V
0	1,620	1,599	1,580	1,578
10	1,572	1,575	1,551	1,511
20	1,541	1,518	1,512	1,479
30	1,498	1,497	1,490	1,459
60	1,446	1,451	1,448	1,418
120	1,392	1,390	1,375	1,368
180	1,348	1,360	1,328	1,339
240	1,312	1,326	1,296	1,312
299	1,289	1,312	1,276	1,295
301	1,578	1,489	1,538	1,460
310	1,535	1,450	1,491	1,440
320	1,502	1,436	1,466	1,419
330	1,473	1,419	1,446	1,409
360	1,411	1,385	1,381	1,371
420	1,359	1,348	1,320	1,336
480	1,315	1,312	1,271	1,303
540	1,280	1,282	1,230	1,275
599	1,258	1,263	1,222	1,266
601	1,421	1,389	1,384	1,380
610	1,389	1,372	1,359	1,361
620	1,379	1,356	1,344	1,347
630	1,364	1,345	1,335	1,335
660	1,334	1,319	1,309	1,317
720	1,296	1,285	1,272	1,277
780	1,273	1,255	1,242	1,254
840	1,260	1,243	1,224	1,242
899	1,239	1,239	1,213	1,232
901	1,233	1,299	1,280	1,229
910	1,221	1,284	1,259	1,218
920	1,215	1,266	1,244	1,215
930	1,212	1,248	1,232	1,211
960	1,199	1,216	1,214	1,198
1020	1,181	1,189	1,184	1,185
1080	1,167	1,179	1,160	1,180
1140	1,148	1,173	1,140	1,168
1199	1,135	1,164	1,132	1,159
1201	1,226	1,223	1,246	1,226
1210	1,189	1,200	1,206	1,189
1220	1,180	1,186	1,178	1,178
1230	1,169	1,177	1,155	1,163
1260	1,139	1,161	1,134	1,150
1320	1,121	1,141	1,097	1,129
1380	1,105	1,124	1,075	1,115
1440	1,096	1,112	1,060	1,100
1499	1,092	1,101	1,043	1,106
1501	1,124	1,145	1,090	1,141
1510	1,108	1,124	1,075	1,114
1520	1,100	1,120	1,061	1,101
1530	1,090	1,113	1,050	1,097
1560	1,071	1,099	1,017	1,088
1620	1,028	1,075	0,981	1,070
1680	1,006	1,059	0,948	1,050
1740	0,979	1,039	0,922	1,029
1800	0,952	1,032	0,894	1,014



Schlussfolgerungen: Die Infiltration mit Bromkomplex erhöhte die Ruhespannungen der Zellen und in nicht signifikanter Weise auch die belastete Spannung während des ersten Zyklus. Eine Verbesserung der Wiederaufladbarkeit konnte nicht beobachtet werden, im Gegenteil, wie aus dem Diagramm ersichtlich, ist die belastete Spannung der infiltrierten Zellen (im Diagramm rot) im letzten Zyklus schon deutlich geringer als die der unveränderten Zellen.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Diskussion der Lade-Entladeversuche an handelsüblichen Leclanche'-Zellen

Die Lade- Entladeversuche, die an den käuflichen Zellen der Marke Varta Super in der Größe Mono D durchgeführt wurden, bestätigten die Tatsache, dass saure Zink-Braunstein-Zellen nur sehr begrenzt wiederaufladbar sind. Unter Annahme eines elektrischen Geräts mit einem Spannungsbedarf von 1,3 Volt waren nur die ersten beiden Zyklen vollständig brauchbar, der dritte Zyklus in bedingtem Masse.

Als Ursache, die eine Wiederaufladung konventioneller Zink-Braunstein-Zellen verhindern, können die Entstehung von nicht mehr oxidierbaren Mn^{2+} -Spezies, die Schwierigkeiten bei der Zinkabscheidung (Dendritenbildung) und die mangelhafte Separation von Anoden- und Kathodenraum angesehen werden.

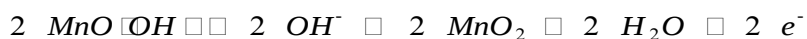
5.2. Diskussion der nasschemischen Versuche

Die Versuche mit sauren Mn^{2+} -Lösungen und dem Lösungen von Zinkbromid und Brom führten zu folgenden Ergebnissen: die Abscheidung von Braunstein und damit die Ermöglichung der Wiederaufladbarkeit der sauren Zink-Braunstein-Zelle mit Hilfe des Polybromid-Mediators hängt in hohem Masse vom pH-Wert ab. Die zugrunde liegenden Teileaktionen der Systeme Mn^{2+} /Braunstein und Br_2/Br^- sind:

im sauren Bereich:



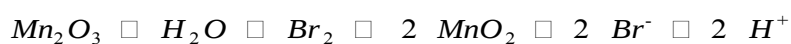
im stärker basischen Bereich:



im sauren und basischen Bereich:



Sie ergeben im sauren Bereich die Bruttoreaktion:



Die Bruttoreaktion ergibt, dass während des Ladens (die Gesamtreaktion läuft von links nach rechts) H^+ -Ionen gebildet werden, der pH-Wert sinkt. Während des Entladens (die Gesamtreaktion läuft von rechts nach links) werden H^+ -Ionen verbraucht, der pH-Wert steigt.

Die aus dem Pourbaix-Atlas entnommenen Standardpotentiale für die Teilreaktionen ergaben, dass nur bei neutralem und basischen pH-Wert Brom die Möglichkeit hat Mn^{2+} zu Mn^{3+} oder Mn^{4+} zu oxidieren (siehe Reaktionsgleichung Seite 44). Der Grund dafür ist die starke pH-Abhängigkeit des Potentials für die Oxidationen des Mn^{2+} . Die andere Teilreaktion, die Reduktion des Broms ist im relevanten Bereich weitgehend pH-unabhängig. Ist der pH-Wert zu niedrig, kann als Gegenreaktion vorhandener Braunstein Bromid-Ionen zu Brom oxidieren. Dies wurde auch experimentell bestätigt (siehe Abschnitt 4.2.5.4.)

In der elektrochemischen Zelle ist die Oxidation von Mn^{2+} durch Brom erwünscht, eine Stabilisierung des pH-Wertes im neutralen oder höchstens schwach sauren Bereich, zum Beispiel mit Borsäure, scheint erforderlich.

Die nasschemischen Experimente bestätigten, vorausgesetzt, dass der pH-Wert nicht zu niedrig ist, die Möglichkeit des Systems Brom/Bromid in Form der Polybromid-Komplexphase als Redoxmediator für das System $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ zu fungieren. Bei der Entladung wird Braunstein zu Mn^{3+} reduziert, das anwesende Brom verhindert eine weitere Reduktion zu Mn^{2+} . Zusätzlich wird dadurch die Kapazität der Zelle erhöht. Brom wird dabei zu Bromid reduziert. Sollte doch Mn^{2+} gebildet werden, könnte Brom sogar, geeigneten pH-Wert vorausgesetzt, vorhandenes Mn^{2+} zu Mn^{3+} zu oxidieren. Der pH-Wert steigt während der Entladung an. Beim Laden wird das Bromid zu Brom rückoxidiert. Weiters wird aus Mn^{3+} Braunstein rückgebildet, diese Oxidation erfolgt wahrscheinlich zum Teil über vorhandenes Brom und durch den Ladestrom. Während des Ladens sinkt der pH-Wert.

Bei den nasschemischen Versuchen 4.2.3.2. und 4.2.3.4. fällt zwar kein Braunstein aus, durch das Verschwinden der für elementares Brom typischen Rotfärbung zeigt sich aber eindeutig, dass Brom reduziert wird und also Mangan oxidiert werden muss.

Dies gilt nicht nur für eingesetztes elementares Brom, sondern auch für mit MEM und MEP komplexiertes Brom. Auch hier verschwindet die Rotfärbung beziehungsweise die nicht wässrige Komplexphase im Laufe der Reaktion, was als Beweis für die Reduktion des Broms auch in komplexierter Form gelten kann. (Versuch 4.2.6.)

Die Messungen des Potentials bei nasschemischen Versuchen, alle durchgeführt gegen eine GMSE-Referenzelektrode ($E_0 = +0,650$ Volt gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode) zeigten während der Oxidation des Mn^{2+} durch das eingesetzte Brom einen Anstieg des Potentials. Dies ist einerseits durch die Bildung von Mischpotentialen der Systeme $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$ und Br_2/Br^- erklärbar, andererseits durch die Senkung des pH-Wertes während der Reaktion. Das Potential der Halbelemente Mn^{2+}/Mn^{3+} und Mn^{2+}/Mn^{4+} ist, wie bereits gezeigt, pH-abhängig.

5.3. Diskussion der Versuche mit Braunstein-Presspillen

Die Versuche zeigten, dass eine Wiederaufladbarkeit des verpressten Braunsteins vorhanden war. Das Zink der Gegenelektrode war im Überschuss vorhanden, und es bestand grundsätzlich kein Schutz vor zu tiefer Entladung auf die Stufe Mn^{2+} . Allerdings waren die Elektroden räumlich vollständig getrennt und es lag wässriger und kein gelierter Elektrolyt vor.

Versuch 4.3.7.1.: Eine Presspille mit ca. 0,138 g Braunstein wurde verwendet, das entspricht 0,0016 mol. Unter der Theorie, dass Mangan vom 4wertigen in den 3wertigen Zustand übergeht, entspräche dieser Ladung ungefähr 153 Amperesekunden, berechnet nach der Formel $Q = n \cdot F$. Beobachtet wurde eine Entladedauer der Pille bis zur Spannung 0 von 220 Minuten bei einer Entladestromstärke von 10mA. Die während dieser Zeit erhaltene Ladungsmenge berechnet aus der Formel $Q = I \cdot t$ betrug 132 Amperesekunden. Die bestimmte Kapazität stimmt mit der theoretisch erforderlichen Kapazität gut überein, bei angenommener Reduktion des Braunsteins um eine Stufe (Mn^{4+} zu Mn^{3+}) würde 86,3% der vorhandenen Kapazität erreicht. Umgekehrt kann man aus den umgesetzten Ladungsmengen für die Kapazität schließen, dass das durchschnittliche Braunsteinmolekül in der Presspille um 0,863 Oxidationsstufen reduziert wurde.

Die Versuche zeigten also, dass bei Reduktion des Mn^{4+} (des Braunsteins) um eine Oxidationsstufe im Prinzip eine sehr gute Wiederaufladbarkeit zu erwarten ist.

Bemerkenswert war die Beobachtung, dass, wenn während der Entladephase Pausen eingelegt wurden, die Zelle nach diesen Erholungsphasen kurzzeitig wieder höhere Entladepotentiale zeigte. (Versuch 4.3.8.). Die Einwirkung von Sauerstoff als Ursache für diese Potentialerhöhung konnte ausgeschlossen werden, da unter Stickstoffatmosphäre das selbe Phänomen beobachtet wurde (Versuch 4.3.11.). Vermutlich spielen Diffusionsvorgänge im Elektrolyten innerhalb der porösen Presspille eine Rolle.

Bei Übertragung der aus den Versuchen mit den Presspillen gewonnenen Erkenntnisse auf Systeme in realen Batterien sollten Bedingungen wie Art des eingesetzten Puffers, Menge des eingesetzten Broms, Art und Zusammensetzung des Komplexes, in dem Brom eingesetzt wird sowie die Zellkonstruktion optimiert werden. In zukünftigen Versuchen mit Presspillen könnte es aufschlussreich sein, den Chlorid-Elektrolyten durch komplexiertes Brom und Bromid als Zusatz in den Pillen zu ersetzen.

5.4. Diskussion der Versuche mit käuflichen Leclanche'-Zellen nach Bromkomplexzugabe in den positiven Zellraum

Die Injektion von Bromkomplex in die Kathodenmasse einer Leclanche'-Zelle der Marke Varta Super Mono D brachte keinerlei Verbesserung der Wiederaufladbarkeit. Während des Einbringens des Bromkomplexes entstehender Rauch könnte auf eine zerstörende Oxidation eines Bestandteils der Varta-Zelle schliessen lassen. Der pH-Wert der ursprünglichen Kathodenmasse der Varta-Zelle betrug 4 bis 5. Basierend auf den nasschemischen Versuchen kann eine weitere Senkung des pH-Wertes nach Einbringen des Broms vermutet werden. Eventuell ist der entstehende pH-Wert zu sauer für eine erfolgreiche Oxidation des zwei- und dreiwertigen Mangan zu Braunstein durch Brom.

Ferner können organische Zusätze in den Zellen zu einem Verbrauch von aktivem Brom führen, und mögliche Interkalation des Brom durch den vorhandenen Kohlenstoff (Graphit) die Mediatorwirkung beeinträchtigen beziehungsweise verhindern.

6. Zusammenfassung der Resultate

1.) Versuche mit handelsüblichen Leclanche'-Zellen bestätigten, dass diese kaum wiederaufladbar sind. Als Gründe dafür sind auf der Anodenseite Probleme mit der Zinkabscheidung, auf der Kathodenseite Probleme mit der Rückoxidation von Mn^{2+} zu Braunstein bekannt.

2.) In nasschemischen Versuchen wurden Reaktionsmöglichkeiten eines Mn^{2+} -Ionen enthaltenden Systems mit wässrigen Br_2/Br^- Lösungen studiert. Die Möglichkeit der Oxidation des Mn^{2+} durch Brom/Bromid wurde nachgewiesen, wobei sowohl Brom in elementarer Form als auch Brom in organischen Polybromidionen-Komplexphasen erfolgreich verwendet wurden. Die starke pH-Abhängigkeit der entsprechenden Reaktionen wurde untersucht. Stabilisierung des pH-Wertes mit geeigneten Puffersystemen, zum Beispiel Borsäure, erscheint notwendig.

3.) Ferner konnte nachgewiesen werden, dass in stark sauren Lösungen (kleiner pH1) Bromid durch Braunstein zu Brom oxidiert werden kann.

4.) In elektrochemischen Modell-Versuchszellen wurden Lade-Entlade-Versuche mit Braunstein-Presslingen gegen eine Zink-Elektrode durchgeführt. Die prinzipielle Wiederaufladbarkeit von Braunstein wurde für den Fall, wenn die Entladereaktion formal nur bis zur Oxidationsstufe Mn^{3+} verläuft, nachgewiesen. In zukünftigen Arbeiten wird der Einfluss von komplexiertem Brom als Redoxmediator auf diese Wiederaufladbarkeit näher zu untersuchen sein.

5.) Der Einfluss von komplexiertem Brom auf die Wiederaufladbarkeit handelsüblicher Leclanche'-Zellen wurde untersucht. Durch Injektion von organischem Bromkomplex direkt in die Kathodenmasse der Leclanche'-Zelle konnte keine Verbesserung der Wiederaufladbarkeit erzielt werden. Vermutet

wird eine Unverträglichkeit von Brom mit bestimmten Zellkomponenten und mögliche Interkalation des Brom mit Graphitanteilen. Modifikationen an Leclanche'-Zellen zur Umgehung dieser Probleme sollten in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

6.) Weitere Arbeiten sollten sich mit der Erweiterung der Modellversuche unter Zugabe von Polybromidkomplexen zu den beschriebenen Braunstein enthaltenden Elektroden-Presslingen befassen. Sie sollten zu paxisnahen Zellkonstruktionen unter Einsatz neuer, geeigneter Zellkomponenten beziehungsweise Inhaltsstoffen führen.

7.) Schließlich sollte neben der in der Diskussion bereits beschriebenen Redoxmediatorwirkung auch auf weitere zu erwartende Vorteile wie Erhöhung der Zellkapazität, Schutz gegen Überentladung und Verhinderung des Eindringens von Zinkdendriten oder anderen Zinkspezies in den Elektrodenraum der Zelle hingewiesen werden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] K.Kordesch, J.Daniel-Ivad
The XL Advantage (2007)

- [2] Gerry Woolfe
Batteries+Energy Magazine, No18, (2007), "trouble in the battery paradise"

- [3] Artikel *Batterie*. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie.
Bearbeitungsstand: 12. April 2008

- [4] Artikel *Lithium-Ionen-Akkumulator*. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie.
Bearbeitungsstand: 28. April 2008

- [5] A.F.Holleman, Egon Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie 91.-100.Auflage, (1985), S.1113

- [6] Maja Ljubicic
Untersuchungen der Zinkelektrode und wiederaufladbarer Zink-Kohle-Zellen, Diplomarbeit am Institut für Technische Elektrochemie der TU Wien (1997)

- 7] K.Kordesch, Ch.Fabjan
Dechema-Monographien, Verlag Chemie (1984), Bd.97, S.255

- [8] Konstantin Nikusev
Untersuchungen über das Verhalten von Brom/Polybromid und Kohle Elektroden, Diplomarbeit am Institut für Technische Elektrochemie der TU Wien (1997)
- [9] K.J.Cathro
Journal of Power Sources 23 (1988), S.365 ff.
- [10] D.J.Eustace
Journal of the Electrochemical Society 127 (1980), S.528 ff.
- [11] M.Pourbaix, N. de Zoubov
Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966),
Mangan S.287 ff., Brom S.604 ff.
- [12] Handbook of Battery Materials
Ch.Fabjan, J.Drobits, P.Schuster, Wiley-VCH (1999)
Herausgeber: J.Besenhard
- [13] F. von Sturm
Elektrochemische Stromerzeugung
Chem. Taschenbücher 5 Verlag Chemie (1969), S.17-23

