

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Zink-Luft Batterie	5
2.1. Elektrodenreaktion und Halbzellenpotential	6
2.1.1. Passivierung	7
2.2. Technische Umsetzung und Aufbau	9
3. Grundlagen der Elektrochemie	15
3.1. Elektrochemische Thermodynamik	15
3.1.1. Faraday'sches Gesetz	16
3.1.2. Elektrolytische Doppelschicht	16
3.1.3. Galvanipotential	17
3.1.4. Standardpotential	19
3.1.5. Temperatur- und Druckabhängigkeit des Standardpotentials.....	20
3.1.6. Konzentrationsabhängigkeit des Standardpotentials	21
3.2. Elektrochemische Kinetik und Stofftransport	21
3.2.1. Austauschstromdichte	22
3.2.2. Überspannung	22
3.2.3. Aktivierungsenergie in der Elektrochemie.....	26
3.2.4. Butler-Volmer-Gleichung und Durchtrittsfaktor.....	28
3.2.5. Butler-Volmer-Gleichung bei zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen.....	30
3.2.6. Strom-Spannungs-Kennlinie.....	31
3.2.7. Tafelgleichung.....	32
3.2.8. Überlagerung von Kinetik und Stofftransport.....	34
3.2.9. Diffusion des Elektrolyten und Aufbau der Grenzschicht.....	35
3.2.10. Reynolds-Zahl und Einlaufänge	38
3.2.11. Ermittlung der Grenzschichtdicke für empirisch bestimmte Fälle	40

4. Messmethoden.....	45
4.1. Linear Sweep Voltammetry (LSV).....	45
4.2. Potentiostatische Messungen.....	46
4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	46
5. Kinetik der Zinkauflösung.....	51
5.1. Literaturdaten.....	53
5.2. Modell zur aktiven Zinkauflösung.....	59
5.2.1. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der LSV.....	61
5.2.2. Gleichungssystem zur Beschreibung der Messungen aus der EIS.....	63
5.3. Aufbau der Messzelle und Versuchsplanung.....	66
5.4. Nachweis der ungehemmten Durchtrittsreaktion.....	68
5.5. Kinetikmessung durch LSV.....	70
5.6. Kinetikmessung durch EIS.....	77
5.7. Vergleich der beiden Messmethoden.....	81
5.7.1. Gesamtaustauschstromdichte.....	82
5.8. Bestimmung der Aktivierungsenergie.....	85
6. Kopplung von Kinetik und Stofftransport.....	89
6.1. Grenzstromdichten in durchströmten Systemen.....	89
6.1.1. Aufbau der Messzelle.....	90
6.1.2. Bestimmung der Viskosität und der Dichte der KOH.....	93
6.1.3. Messergebnisse aus der durchströmten Zelle zur Bestimmung von Grenzströmen.....	94
6.2. Ansatz zur Kopplung von Kinetik und Stofftransport.....	99
6.2.1. Oberflächenkonzentration und Grenzschichtdicken.....	101
6.2.2. Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten.....	102
6.2.3. Berechnung der theoretisch maximalen Grenzstromdichten.....	104
6.3. Modellvalidierung und Ergebnisdiskussion.....	105

6.3.1. Anpassung der Oberflächenbedeckung.....	105
6.3.2. Optimum bezüglich KOH-Konzentration und Durchströmungsgeschwindigkeit.....	111
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	115
8. Symbolverzeichnis.....	119
9. Literaturverzeichnis.....	123
10. Anhang.....	131
10.1. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	131
10.1.1. Grenzstromdichten aus RDE-Messungen.....	131
10.1.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten	133
10.2. Arrhenius-Plots	135
10.3. Nyquist-Diagramme.....	136
10.4. Modellanpassung an die Durchflussmessungen	144
10.5. GRG Non-linear solver.....	150