
Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM	Förderkennzeichen: 03X4630D
---	---------------------------------------

Vorhabenbezeichnung:
Entwicklung von Materialien und Komponenten für Zink-Luft-Sekundärelemente unter Berücksichtigung von Systemrestriktionen und Systemoptionen – AKUZIL: Teilvorhaben Gasdiffusionselektrode (GDE)

Laufzeit des Vorhabens:
01.05.2012 bis 30.04.2015

Abschlussbericht

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik
und Angewandte Materialforschung (IFAM)
Marie-Curie-Straße 1-3
26129 Oldenburg

Gefördert durch das



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Oldenburg, 16.07.2015

Dr. Anne Westphal
(Projektleiterin)

Inhalt

1. Aufgabenstellung.....	1
2. Voraussetzungen.....	2
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	2
4. Stand von Wissenschaft und Technik	3
5. Zusammenarbeit mit Dritten	3
6. Ergebnisse	4
6.1 Herstellung und Charakterisierung poröser Kohlenstoff-Xerogele	4
6.2 Herstellung von Perowskit-Katalysatoren	5
6.3 Prozessentwicklung: Elektrodenherstellung über Pastenroute	6
6.4 Elektrochemische Charakterisierung in KOH	7
i. Zyklovoltammetrie: Einfluss der Elektrolytkonzentration und des Katalysators	7
ii. Einfluss der Porosität des Kohlenstoffträgermaterials	10
iii. Entladetests.....	11
6.5 Elektrochemische Charakterisierung in ionischen Flüssigkeiten	13
i. Elektrolyte und Aktivmaterialien	13
ii. Elektroden	16
6.6 Fazit	19

1. Aufgabenstellung

Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung einer wiederaufladbaren Zink-Luft-Zelle, bestehend aus einer metallischen Zinkanode und einer Gasdiffusionselektrode (GDE) und unter Verwendung des alkalisch-wässrigen Elektrolyten KOH. Dieser wird derzeit in Zink-Luft-Primärbatterien verwendet. Bei der Entladung wird an der GDE Sauerstoff O_2 reduziert. Es werden Hydroxidionen OH^- gebildet, die für den ionischen Ladungsausgleich zwischen Kathode (GDE) und Anode (Zn) sorgen. An der Anode wird Zink oxidiert und geht als Zinkat-Komplex $[Zn(OH)_4]^{2-}$ in Lösung. Bei Übersättigung bildet sich daraus festes Zinkoxid ZnO . Im Hinblick auf die Wiederaufladbarkeit des Systems sollte dies nach Möglichkeit vermieden werden, da Zink beim Laden der Zelle aus der Lösung wieder abgeschieden werden muss. In der GDE werden beim Laden Hydroxidionen oxidiert und molekularer Sauerstoff freigesetzt. Es handelt sich demnach um ein halbseitig offenes System, das auf der Seite der GDE mit der Umgebung im Austausch steht. Die Sauerstoffreduktion und -reoxidation (ORR/OER: *oxygen reduction* bzw. *oxygen evolution reaction*) können durch geeignete bifunktionale Katalysatoren unterstützt werden. Diese müssen dann wiederum in geeigneter Form in das poröse Kohlenstoffnetzwerk der GDE eingebracht werden.

Der Sauerstoff wird im Idealfall der Umgebungsluft entnommen. Dies führt zu hohen theoretischen Energiedichten. In Zink-Luft-Primärbatterien werden derzeit spezifische Energien von $400 - 500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ realisiert. Die theoretische Zellspannung beträgt 1.65 V .

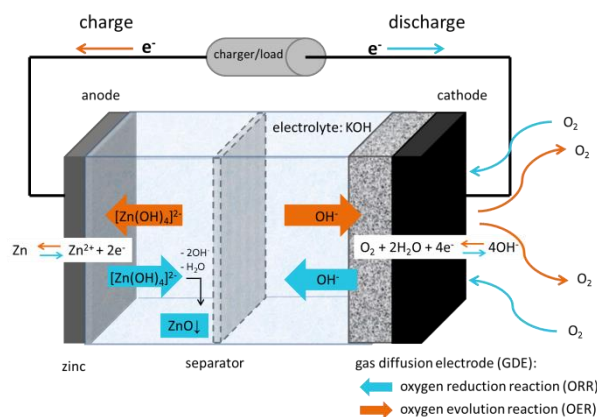


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Zink-Luft-Sekundärelements mit alkalisch-wässrigem Elektrolyten (KOH).

Ziel des Teilprojektes Gasdiffusionselektrode innerhalb des Gesamtvorhabens AKUZIL war die Herstellung von Katalysatoren und Kohlenstoffträgermaterialien sowie deren Verarbeitung und Charakterisierung in bifunktionellen Gasdiffusionselektroden (GDEs) für den Einsatz in sekundären Zink-Luft-

Batterien. Dabei sollte insbesondere das Zusammenspiel mit Elektrolyten auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten (IL) betrachtet und mit dem alkalisch-wässrigen System verglichen werden.

2. Voraussetzungen

Das Fraunhofer IFAM leistet aktive Forschungs- und Entwicklungsarbeit in den Bereichen Formgebung und Funktionswerkstoffe. Es werden insbesondere Technologien und Prozessketten zur Herstellung, Modifizierung und Verarbeitung von Pulvern zu funktionellen Schichten, Strukturen und Bauteilen entwickelt. In der Abteilung „Elektrische Energiespeicher“ werden Materialien, Komponenten und Zellen für elektrische Energiespeicher der sog. nächsten Generation entwickelt. Besonderes Kennzeichen ist hierbei die Kombination aus Materialforschung und der dazugehörigen Prozess- und Fertigungstechnik mit Blick auf die Anforderungen an zukünftige elektrische Energiespeicher.

Ein Schwerpunkt liegt in der Materialentwicklung und -charakterisierung für wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien und hier insbesondere auf dem Design der GDE. Daher konnten zum Zeitpunkt der Antragsstellung bereits relevante Vorarbeiten zu diesem Thema dargestellt werden. Die notwendigen analytischen Methoden zur strukturellen, physikalisch-chemischen sowie elektrochemischen Charakterisierung der Aktivmaterialien und Elektroden waren zu diesem Zeitpunkt in der Abteilung „Elektrische Energiespeicher“ ebenso wie die grundlegenden Techniken für die Herstellung von Gasdiffusionselektroden bereits etabliert.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im ersten Abschnitt des Teilvorhabens sollten verschiedene Katalysatoren synthetisiert und deren Einfluss auf die Sauerstoffreduktion/-reoxidation (ORR/OER) in Abhängigkeit des Katalysators selbst sowie der Elektrodenzusammensetzung untersucht werden. Des Weiteren war die Herstellung synthetischer Kohlenstoffe mit definierten Poreneigenschaften als Trägermaterial für die GDE und der Vergleich mit kommerziell verfügbaren Kohlenstoffen ein wesentlicher Schwerpunkt des Projektes. Insbesondere der Einfluss der Porosität des Trägermaterials auf die Eigenschaften der GDE sollte hier untersucht werden. Entscheidend war dabei der Vergleich der Elektrolyte auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten mit dem alkalisch-wässrigen Elektrolyten KOH. Die umfassende elektrochemische Charakterisierung der reinen Aktivmaterialien diene darüber hinaus dem grundlegenden Verständnis der ORR und OER in den ionischen Flüssigkeiten. Die Arbeiten wurden mit den Projektpartnern innerhalb des Konsortiums abgestimmt.

4. Stand von Wissenschaft und Technik

Der Stand von Wissenschaft und Technik zum Thema Zink-Luft-Batterien einschließlich der Patentsituation zum Zeitpunkt der Antragsstellung wurde in der Beschreibung des Gesamtvorhabens vom 12.01.2011 ausführlich dargestellt. Primäre Zink-Luft-Batterien, z.B. für den Einsatz in Hörgeräten, werden von etablierten Batterieherstellern vertrieben. Wiederaufladbare Batteriezellen auf der Basis von Zink wurden darüber hinaus bereits von kleineren Entwicklungsunternehmen weltweit angeboten. Außer den Herstellerangaben waren hier jedoch kaum technische Details, z.B. in Form von wissenschaftlichen Veröffentlichungen, verfügbar.

Wesentliche Herausforderungen bei der Entwicklung von Zink-Luft-Sekundärelementen sind die Erhöhung der Lebensdauer, der Zyklenfestigkeit und der spezifischen Leistung. In Bezug auf die Gasdiffusionselektrode liegt der Entwicklungsschwerpunkt ganz klar auf dem grundsätzlichen Elektrodendesign und der Einbindung geeigneter bifunktionaler Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion/-reoxidation. Da es sich insgesamt um ein offenes System handelt, muss die Wechselwirkung des Elektrolyten mit der Umgebung berücksichtigt werden. Insbesondere der Eintrag von Wasser und CO₂, aber auch das Austrocknen der Zelle muss dabei verhindert werden. An der Zinkanode muss die Dendritenbildung und die Entstehung von Wasserstoff während des Wiederaufladens vermieden werden. Hier bietet die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten anstelle des wässrig-alkalischen Elektrolyten (KOH) einen vielversprechenden Ansatzpunkt, um die Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Zellen mit hoher Zyklenstabilität und hoher Lebensdauer zu realisieren.

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Die geplanten Arbeiten wurden, soweit erforderlich, mit den Projektpartnern abgestimmt und die erzielten Ergebnisse regelmäßig innerhalb des Konsortiums ausgetauscht und diskutiert. Alle Arbeiten des Teilvorhabens Gasdiffusionselektrode wurden am Fraunhofer IFAM durchgeführt. Es wurden keine Unteraufträge vergeben. Es erfolgte keine Zusammenarbeit mit Partnern außerhalb des Projektkonsortiums.

6. Ergebnisse

6.1 Herstellung und Charakterisierung poröser Kohlenstoff-Xerogele

Ausgehend von Resorcinol und Formaldehyd als Precursoren wurden Kohlenstoff-Xerogele (C-Xerogele) mittels Sol-Gel-Synthese in Wasser hergestellt (Abbildung 2). Als Katalysator wird Natriumcarbonat Na_2CO_3 zugegeben.

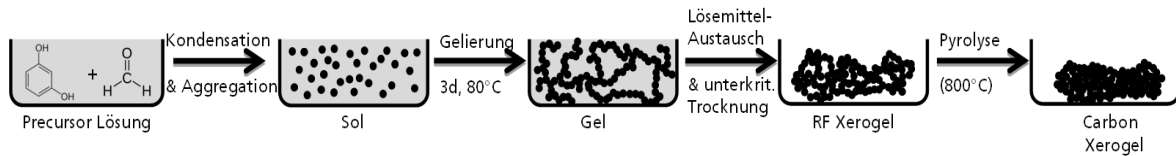


Abbildung 2. Herstellung poröser Kohlenstoff-Xerogele mittels Sol-Gel-Synthese (schematische Darstellung).

Hierbei lässt sich die mittlere Porengröße über die Variation der Monomerkonzentration $= [(m_{\text{Resorcinol}} + m_{\text{Formaldehyd}}) / m_{\text{Reaktion, gesamt}}] \cdot 100\%$ gezielt einstellen. Die mittleren Porengrößen und das mittlere Mesoporenvolumen wurden anschließend mit Hilfe von Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt (Abbildung 3, links). Die Porengrößen variieren zwischen 6 nm (45% Monomerkonz.) und 16.4 nm (20% Monomerkonz.), das Mesoporenvolumen liegt zwischen $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ (15% Monomerkonz.) und $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ (45% Monomerkonz.). Abbildung 3, rechts zeigt beispielhaft REM-Aufnahmen eines C-Xerogels (mittlerer Porendurchmesser 16.4 nm).

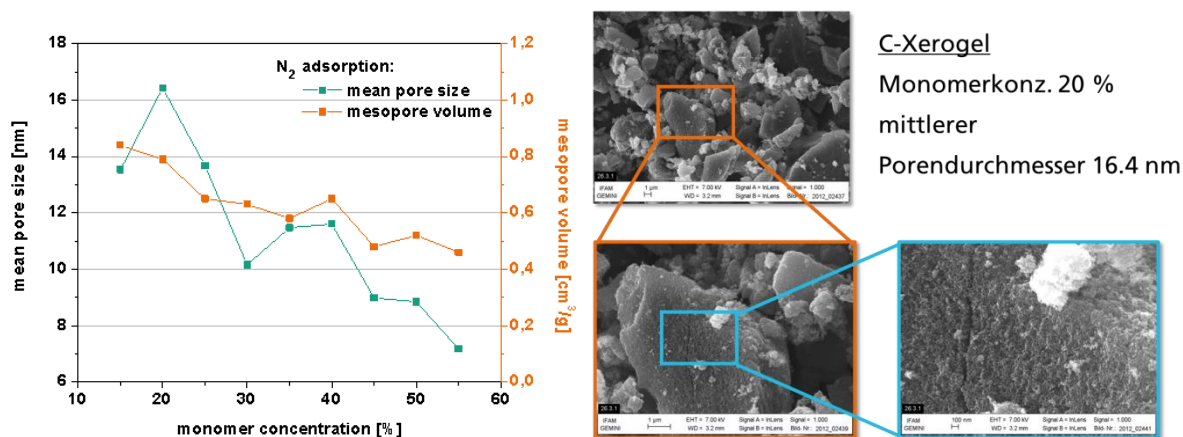


Abbildung 3. (links) Mittlere Porengröße und mittleres Mesoporenvolumen der C-Xerogele, bestimmt mit Hilfe von N_2 -Adsorptionsmessungen. **(rechts)** Beispiel: REM-Aufnahmen eines C-Xerogels in unterschiedlicher Vergrößerung (mittlerer Porendurchmesser 16.4 nm).

Für die Verarbeitung als Kohlenstoffträgermaterialien in den GDEs werden die als monolithische Blöcke aus der Synthese erhaltenen C-Xerogele in der Kugelmühle zerkleinert. Hierbei werden jedoch lediglich relativ grobe Partikel erhalten. Die Partikelgrößenverteilung ist dabei recht inhomogen, was die Prozessierung in Form von Pasten im Vergleich zu kommerziell erhältlichen

Kohlenstoffpulvern (kleine Partikelgrößen, homogene Partikelgrößenverteilung) deutlich erschwert.

6.2 Herstellung von Perowskit-Katalysatoren

ORR/OER-Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetalloxiden sind eine kostengünstige Alternative zu den bekannten Edelmetallkatalysatoren. Insbesondere Manganoxide und Perowskite (Summenformel: $A^{2+}B^{4+}O_3$) sind Verbindungsklassen, die die Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion und -reoxidation an der Kathode bekanntermaßen herabsetzen und somit die Überspannung der Entlade- und Ladereaktionen verringern. Die Art des Katalysators und der verwendete Elektrolyten haben dabei u. U. einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus der jeweiligen Elektrodenreaktionen.

Im Rahmen des Teilvorhabens wurde Manganoxid MnO_2 über eine klassische Kalzinierung hergestellt. Die Synthese der Perowskite erfolgte über die sog. „solution combustion“-Methode. Es wurden Lanthan-Cobalt- und Lanthan-Mangan-Perowskite hergestellt, in denen ein Teil des Lanthans durch Calcium oder Strontium substituiert wurde (sog. A-Stellen-Dotierung). Die allg. Summenformel der hergestellten Verbindungen lautet $La_{1-x}Ca_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ bzw. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ mit $x = 0, 0.1, \dots, 0.5$. Die Phasenreinheit der erhaltenen Perowskite wurde mittels XRD geprüft (Abbildung 4, links). Es zeigt sich, dass im Fall der $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ -Perowskite bei höherem Dotierungsgrad ($x \geq 0.15$) Verunreinigungen durch Nebenphasen erhalten werden. Hierfür wird der deutlich größere Ionenradius des Sr^{2+} -Ions im Vergleich zu Ca^{2+} und Co^{4+} verantwortlich gemacht. REM-Aufnahmen zeigen für verschiedene Perowskite einen deutlichen Unterschied in der Morphologie und der Porosität (Abbildung 4, rechts).

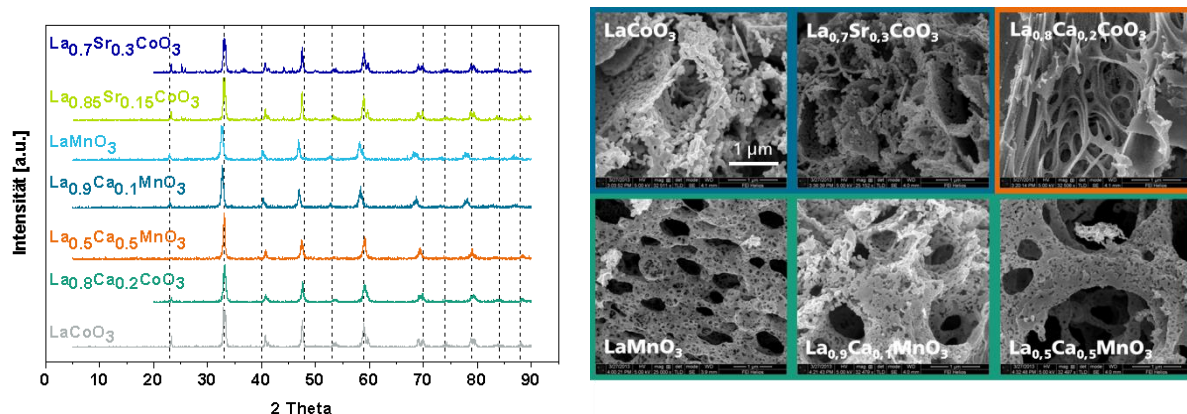


Abbildung 4. (links) Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Perowskit-Katalysatoren der allg. Zusammensetzung $La_{1-x}Ca_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ bzw. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der theoretisch berechneten Reflexe (rechts) Beispiele: REM-Aufnahmen zeigen z.T. deutliche Unterschiede in der Morphologie und der Porosität für die verschiedenen Katalysatoren.

6.3 Prozessentwicklung: Elektrodenherstellung über Pastenroute

Die Herstellung der Gasdiffusionselektroden erfolgte mittels Nassauftragsverfahren über eine Pastenroute wie in Abbildung 5 gezeigt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen wurde das Kohlenstoffträgermaterial (Vulcan XC72®, kommerziell erhältlich), ggf. zusammen mit einem Katalysator, in einer Lösung aus Polyvinylidenfluorid (PVDF, Binder) in *N*-Ethylpyrrolidon (NEP) suspendiert, d.h. „nass“ vermisch. Zum anderen wurden Kohlenstoff, Katalysator und PVDF-Binder zunächst 1 h in der Kugelmühle vermahlen, d.h. „trocken“ gemischt, und anschließend in NEP suspendiert. Die erhaltene Suspension wurde danach in beiden Fällen zusätzlich im Ultraschallbad behandelt. Der Binderanteil betrug jeweils 13.3 Gew.-%.

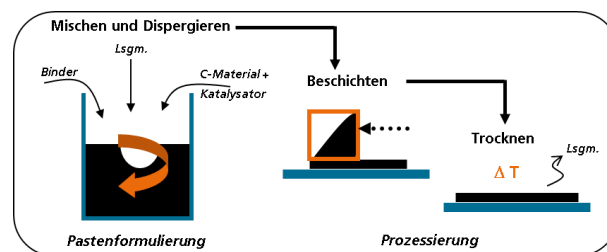


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Elektrodenprozessierung zur Herstellung der GDEs.

Die Einstellung der für den anschließenden Rakelprozess optimalen Viskosität erfolgte durch Variation der Lösungsmittelmenge und begleitende rheologische Messungen. Die Pasten wurden dann mit Hilfe eines elektrischen Filmziehergerätes in Nassschichtdicken von 90 µm („nass“) bzw. 120 µm („trocken“) auf ein poröses Kohlenstoffsubstrat (Toray Paper 060®) aufgetragen und in einem zweistufigen Prozess getrocknet. Die so erhaltenen Gasdiffusionselektroden besitzen eine Schichtdicke von etwa 195 µm („nass“) bzw. 240 µm („trocken“). Sie zeigen unter dem Lasermikroskop trockenungsbedingte Risse (Abbildung 6).

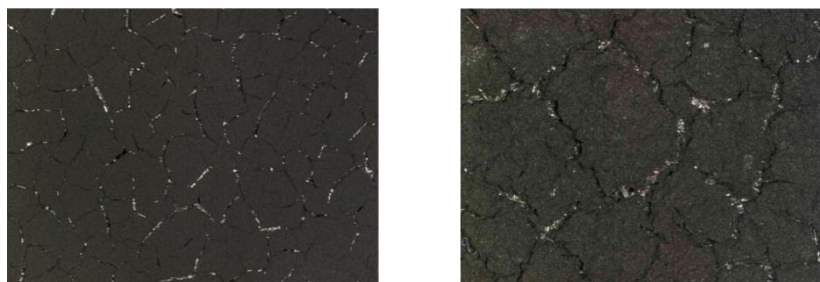


Abbildung 6. Lasermikroskopaufnahmen (Vergrößerung 10x) von Gasdiffusionselektroden, hergestellt auf der Basis einer (links) „nass“ bzw. (rechts) „trocken“ gemischten Paste.

Die Verarbeitung der C-Xerogele erfolgte in gleicher Weise (jedoch ohne die Zugabe von Katalysator). Allerdings war hier die Einstellung einer für die Pastenprozessierung optimalen Viskosität aufgrund der deutlich größeren Partikel und der inhomogenen Partikelgrößenverteilung (im Vergleich zu Vulcan

XC72®) nicht ohne weiteres möglich. In der Folge variieren die Schichtdicken und die Beschaffenheit der erhaltenen Xerogel-GDEs deutlich im Vergleich zu den Vulcan-GDEs.

6.4 Elektrochemische Charakterisierung in KOH

i. Zyklovoltammetrie: Einfluss der Elektrolytkonzentration und des Katalysators

Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten GDEs und die Untersuchung ihrer katalytischen ORR/OER-Aktivitäten erfolgten mittels zyklischer Voltammetrie (CV) zunächst in alkalisch-wässriger Lösung (KOH). Die Messungen wurden in Laborglaszellen unter Verwendung eines Dreielektrodenaufbaus durchgeführt, bestehend aus einer Arbeitselektrode (WE: GDE), einer Gegenelektrode (CE: Pt) und einer Referenzelektrode (RE: Zn, Abbildung 7, links). Der Vergleich von CV-Messungen in Argon- und Sauerstoffatmosphäre zeigt, dass nur in Anwesenheit von Sauerstoff ein signifikanter Strom fließt (Abbildung 7, rechts). Folglich werden die hier beobachteten elektrochemischen Reaktionen der Reduktion von Sauerstoff bzw. der Reoxidation der möglichen Reduktionsprodukte ((O_2^-) , $\text{O}_2^{2-}/\text{HOO}^-$, OH^-) zugeordnet.

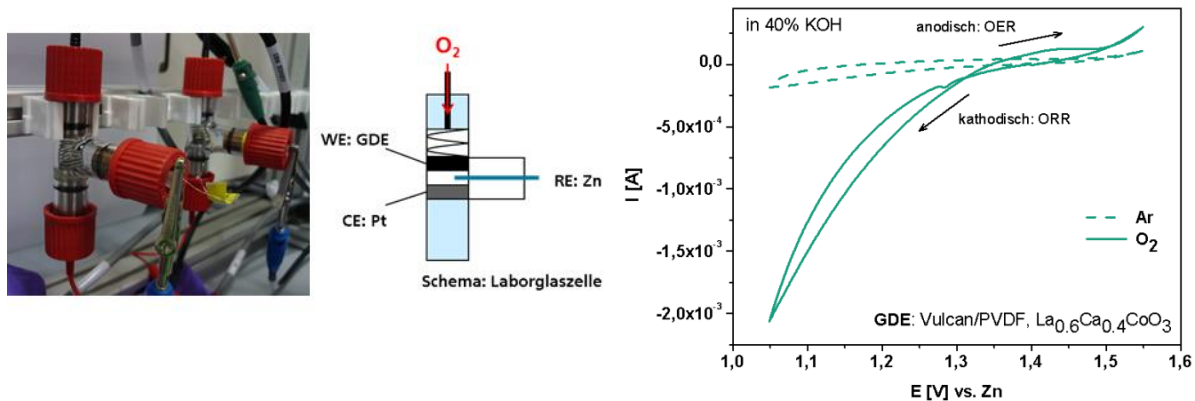


Abbildung 7. (links) Laborglaszelle mit Dreielektrodenaufbau zur elektrochemischen Charakterisierung der GDEs mittels zyklischer Voltammetrie (WE: GDE, CE: Pt, RE: Zn-Draht). (rechts) Vergleich von CV-Messungen einer Perowskit-GDE (10% Katalysator: $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, „nass“ gemischt) unter Argon- und Sauerstoffatmosphäre in 40% KOH, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s.

Ein Vergleich von Zyklovoltammogrammen (CVs), die bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen gemessen wurden, zeigt, dass der gemessene Strom im Fall der weniger konzentrierten Elektrolytlösung (15%) deutlich höher ist als bei höherer Konzentration (40%, Abbildung 8, links). Der Grund dafür ist die äußerst geringe Sauerstofflöslichkeit bei höheren KOH-Konzentrationen (Abbildung 8, rechts). Das Potentialfenster der beobachteten Redoxreaktionen verschiebt sich darüber hinaus deutlich in Abhängigkeit der KOH-Konzentration. Nur im Fall der weniger konzentrierten Elektrolytlösung (15%) konnte eine reversible

Sauerstoffreduktion/–entwicklung im erwarteten Potentialfenster beobachtet werden.

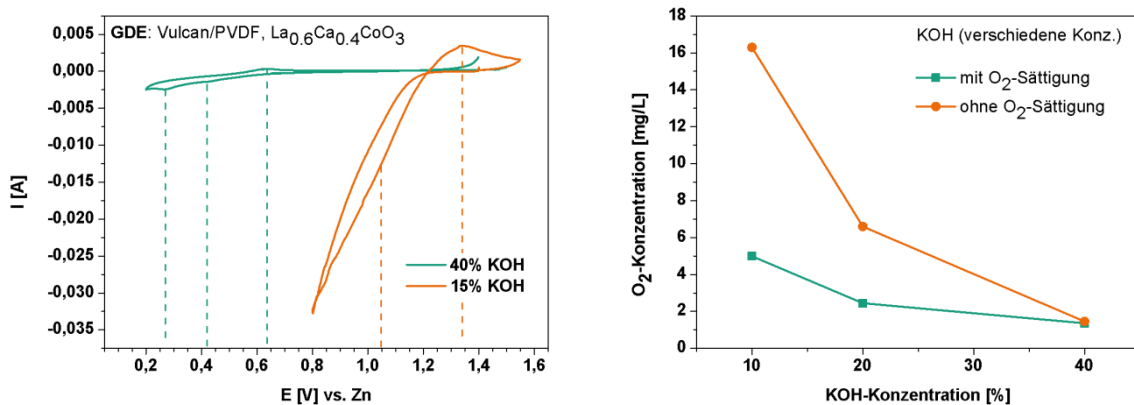


Abbildung 8. (links) CV-Messungen an einer Perowskit-GDE (10% Katalysator: $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, „nass“ gemischt) bei verschiedenen KOH-Konzentrationen in Anwesenheit von Sauerstoff (Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s) und **(rechts)** Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen mit und ohne O_2 -Sättigung; gemessen mit einem kommerziellen, galvanischen Sauerstoffsensor.

Abbildung 9, links zeigt den Vergleich von CVs verschiedener Perowskit-GDEs, gemessen in 40% KOH in Anwesenheit von Sauerstoff. Die gemessenen Ströme für die Sauerstoffreduktion (ORR) liegen für alle untersuchten Verbindungen in derselben Größenordnung, sind jedoch für die Lanthan-Cobalt-Perowskite etwas höher als für die entsprechenden Lanthan-Mangan-Verbindungen. Hier ist dafür die Reversibilität der Reaktion etwas ausgeprägter; insbesondere für LaMnO_3 und $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ist auch die Rückreaktion (OER) in den CVs deutlich zu erkennen.

Die Quantifizierung der katalytischen ORR-Aktivitäten erfolgte anhand der Austauschstromstärken i_0 , die aus den sog. Tafel-Plots der CVs bestimmt und auf das Gewicht der GDEs normiert wurden. In Abbildung 9, rechts sind die Austauschstromstärken i_0 einer Serie von Perowskit-GDEs ($x = 0 - 0.4$) sowie einer Pt-Referenz-GDE gegenübergestellt, die in 40% KOH und 15% KOH, ermittelt wurden. Grundsätzlich werden aufgrund der höheren Ionenleitfähigkeit in 40% KOH für alle GDEs höhere Austauschstromstärken erhalten als in 15% KOH. Sowohl in 40% KOH, als auch in 15% KOH ist i_0 jedoch für die höher substituierten Perowskite ($x = 0.2-0.4$) größer als für die niedriger substituierten Verbindungen. In 40% KOH beträgt der Unterschied z.T. mehr als eine halbe Größenordnung und ist damit deutlich ausgeprägter als in 15% KOH. Demnach wirkt sich ein höherer Substitutionsgrad günstig auf die katalytischen Eigenschaften der Perowskite aus. Grund hierfür könnte eine bei höherem Substitutionsgrad verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Perowskite sein. Die Austauschstromstärken der Pt-Referenz-GDEs liegen jedoch im Vergleich zu den Perowskiten (mindestens) eine Größenordnung über denen der Perowskit-GDEs.

Die Pt-GDE besitzt hier folglich immer noch die höchste katalytische ORR-Aktivität. Der Vergleich mit einer reinen Vulkan-GDE zeigt, dass durch das Einbringen der Perowskit-Katalysatoren nur bei höherer Elektrolytkonzentration höhere Austauschstromdichten beobachtet werden, während bei niedrigerer KOH-Konzentration die Anwesenheit eines Katalysators nahezu keinen Einfluss auf die katalytische ORR-Aktivität der GDE hat.

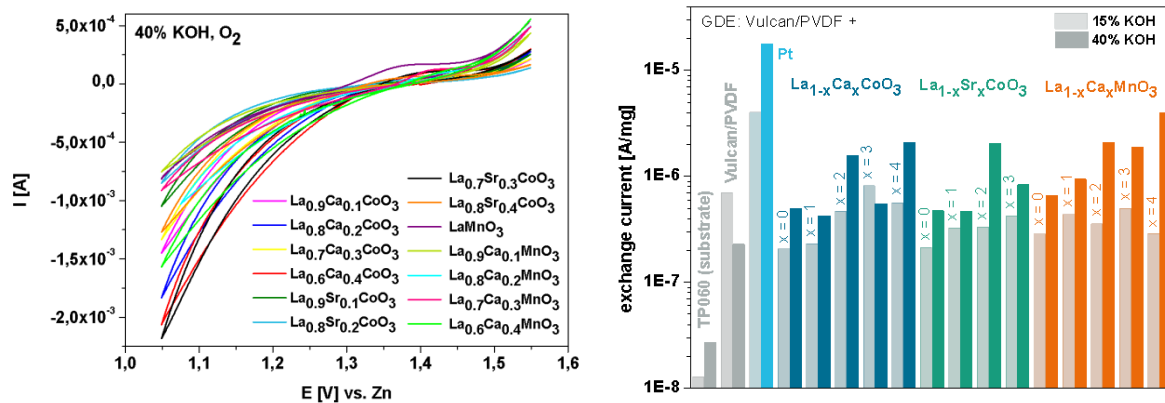


Abbildung 9. (links) CVs verschiedener Perowskit-GDEs (10% Katalysator, „nass“ gemischt), gemessen in 40% KOH in Anwesenheit von Sauerstoff, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s. (rechts) Vergleich der ORR-Austauschstromstärken in [A/mg], bestimmt aus den sog. Tafel-Plots der CVs.

Die Art der Pastenpräparation („nass“/„trocken“, s.o.) hat ebenfalls einen Einfluss auf die ORR-Aktivitäten der GDEs. Die Austauschstromstärken, die für die GDEs auf der Basis der „trocken“ gemischten Pasten bestimmt wurden, liegen grundsätzlich um bis zu einer Größenordnung und mehr über denen der auf den „nass“ gemischten Pasten basierenden GDEs (siehe Abbildung 11, rechts für Vulcan-GDEs). Im Fall der „nass“ gemischten Pasten werden die katalytischen Eigenschaften Vulcan-basierter GDEs durch das Einbringen eines Katalysators deutlich verbessert, während dieser Effekt für die „trocken“ gemischten Pasten/GDEs wesentlich geringer ist. Da hier die katalytischen Aktivitäten jedoch insgesamt höher sind, erweist sich die „trockene“ Mischung aus Kohlenstoffträgermaterial, Binder und Katalysator als die geeignetere Methode der Pastenpräparation. Im Fall von $La_{0,5}Ca_{0,5}CoO_3$ wurden zudem die katalytischen Aktivitäten zweier GDEs mit stark unterschiedlichen Katalysatoranteilen verglichen. Ein entscheidender Einfluss der gewählten Katalysatormenge war hier jedoch nicht festzustellen, da bei der Erhöhung des Perowskitanteils in der GDE von 4% auf 43% nur eine unwesentliche Erhöhung der Austauschstromstärke beobachtet wird (ohne Abbildung).

Im Vergleich mit den Perowskit-GDEs ist die ermittelte Austauschstromstärke der MnO_2 -GDE deutlich geringer und damit die katalytische ORR-Aktivität. Sie zeigt jedoch in den CV-Messungen über mehrere Zyklen eine sehr gute Stabilität (Abbildung 10 links, 10 Zyklen). Zudem ist die Reversibilität der beobachteten

Reduktionsreaktion (ORR) für MnO_2 höher im Vergleich zur Abbildung 10 rechts gezeigten Perowskit-GDE, da die Höhe des Reoxidationspeaks (Rückreaktion, OER) relativ zum ORR-Peak im Fall von MnO_2 deutlich größer ist. Im Fall der Perowskit-GDE zeigt sich jedoch, dass auch hier die Reversibilität der Rückreaktion mit steigender Zyklenzahl zunimmt.

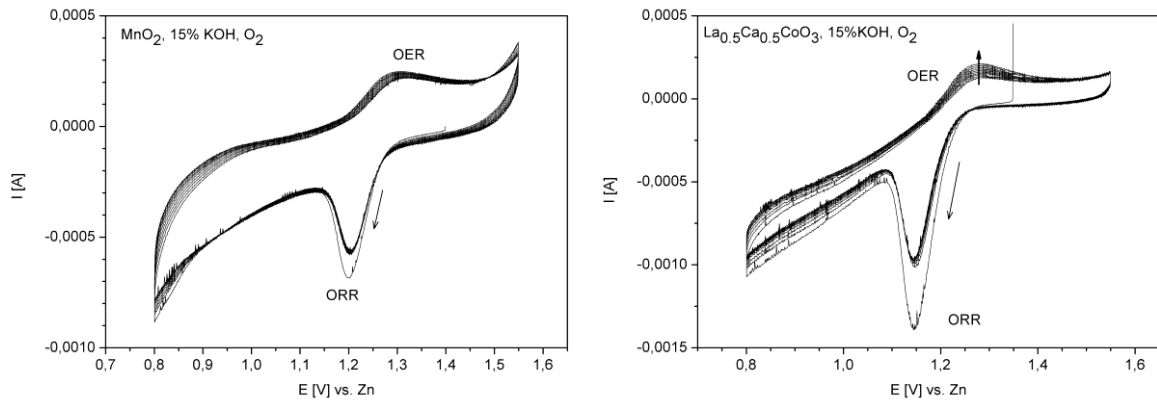


Abbildung 10. Vergleich der Zyklovoltammogramme (10 Zyklen) einer MnO_2 -GDE (**links**) und einer $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ -GDE (**rechts**) (beide 4% Katalysator, „trocken“ gemischt) in 15% KOH (Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s).

ii. Einfluss der Porosität des Kohlenstoffträgermaterials

Die elektrochemische Charakterisierung der Xerogel-GDEs erfolgte analog (Laborglaszellen, KOH, Dreielektrodenaufbau). Abbildung 11, links zeigt die CVs einer ausgewählten Xerogel-GDE (Monomerkonz. 25%, mittlere Porengröße 13,5 nm, 10 Zyklen).

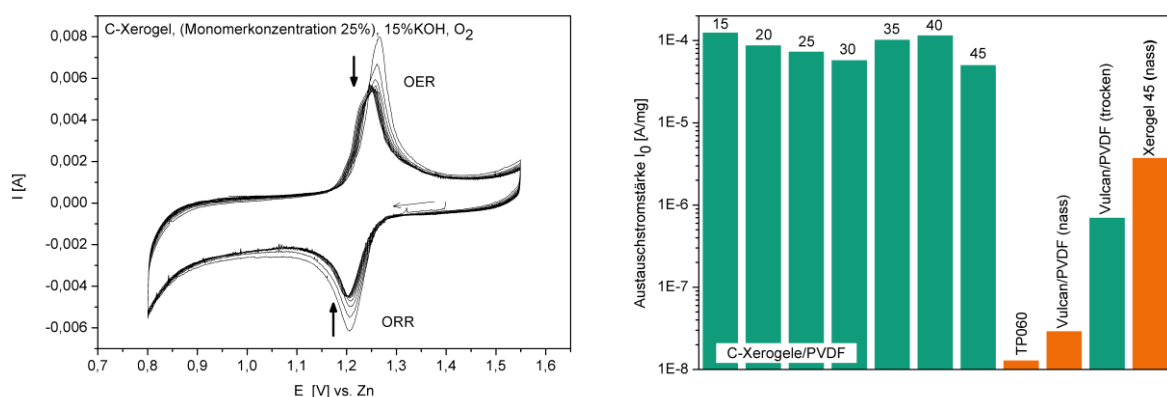


Abbildung 11. (**links**) CVs einer ausgewählten Xerogel-GDE (Monomerkonz. 25%, mittlere Porengröße 13,5 nm, „trocken“ gemischt) in 15% KOH, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s, 10 Zyklen. (**rechts**) Austauschstromstärken (ORR) in [A/mg], ermittelt aus den Tafel-Plots der CVs der Xerogel-GDEs („trocken“ gemischt, Monomerkonz. 15-45%) im Vergleich mit anderen Kohlenstoff-GDEs sowie dem unbeschichteten Kohlenstoffsubstrat (TP060).

Nach einer kurzen Aktivierungsphase von etwa 3 Zyklen wird hier eine hervorragende Stabilität der Elektroden beobachtet. Bemerkenswert ist zudem die vollständige Reversibilität der katalysierten Sauerstoffreduktions/-entwicklungsreaktionen, die so weder für die katalysatorfreie Vulcan-GDE noch für die Vulcan-basierten Perowskit-GDEs beobachtet wurde. Abbildung 11, rechts zeigt die Austauschstromstärken, die aus den Tafel-Plots der CVs bestimmt wurden. Auch hier zeigt sich ein Einfluss der Art der Pastenpräparation; die Austauschstromstärken der „trocken“ gemischten Xerogel-GDEs liegen um mehr als eine Größenordnung über der einer nass gemischten Xerogel-GDE.

Im Vergleich zu den „nass“ und „trocken“ gemischten Vulcan-GDEs weisen die Xerogel-GDEs deutlich höhere Aktivitäten auf. Die Austauschstromstärken der Xerogel-GDEs liegen um bis zu zwei Größenordnungen über denen der Vulcan-GDEs liegen. Dies lässt sich auf die grundlegenden strukturellen Unterschiede der beiden Kohlenstoffmaterialien zurückführen. Die hohe Porosität und die definierte Porenstruktur der C-Xerogeले erweist sich offenbar als besonders günstig, da sie die im Vergleich zu Vulcan XC72®-Kohlenstoff möglicherweise einen besseren Sauerstofftransport innerhalb der Elektrode gewährleisten kann. Die Wahl des Kohlenstoffträgermaterials hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Performance der GDE. Einen direkten Einfluss der Porengröße bzw. des Porenvolumens auf die katalytische Aktivität der Xerogel-GDEs wurde jedoch nicht festgestellt.

iii. Entladetests

Die Entladetests der GDEs erfolgen in Laborglaszellen in einem Zweielektrodenaufbau gegen Zink. Es wurden dafür eine Xerogel-GDE, eine Vulcan-GDE und eine Vulcan/Perowskit-GDE (4 % Katalysator: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$) exemplarisch ausgewählt. Als Vergleich diente jeweils das unbeschichtete Kohlenstoffsubstrat (Toray-Paper TP060). Abbildung 12 zeigt die galvanostatischen Entladekurven der unterschiedlichen GDEs, die mit 40 % KOH als Elektrolyt und einem anstehenden Sauerstoffdruck von 2 bar bzw. bei Normaldruck gemessen wurden. Die unterschiedlichen Entladekapazitäten (s. u.) führen zu den beobachteten Unterschieden in den Entladedauern im ersten Entladezyklus. Eine Wiederaufladbarkeit ist im verwendeten Testsystem und unter den gegebenen Versuchsbedingungen, auch bei Normaldruck, nicht gegeben.

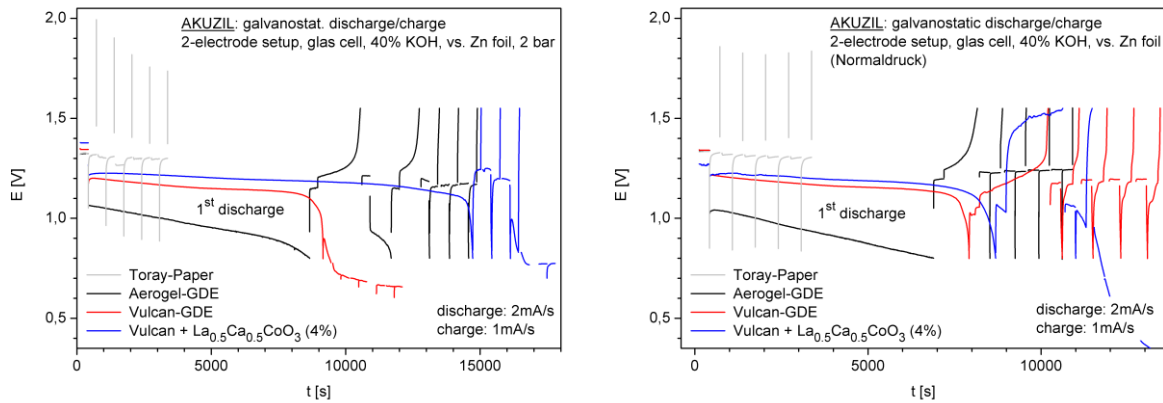


Abbildung 12. Vollzellentests der unterschiedlichen GDEs gegen Zink; galvanostatisches Entladen (2 mA/s) bzw. Laden (1 mA/s) in der Glaszelle mit **(links)** anstehendem Sauerstoffdruck (2 bar) und **(rechts)** Normaldruck, Elektrolyt: 40 % KOH.

Abbildung 13 zeigt den Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten des ersten Entladezyklus der unterschiedlichen GDEs in 40%iger KOH. Im Wesentlichen ergeben sich bei Normaldruck im Vergleich zu einem anstehenden Druck von 2 bar niedrigere Kapazitäten. Während die Vulcan-basierten GDEs mit und ohne Katalysator bei Normaldruck dieselbe Kapazität von ca. 450 mAh/g (bezogen auf die Gesamtelektrodenmasse) aufweisen, wurde bei einem Druck von 2 bar eine Differenz von etwa 200 mAh/g zwischen diesen beiden GDEs erhalten. Für die Xerogel-GDE ergibt sich in beiden Fällen eine niedrigere Anfangsspannung von etwa 1,05 V (theoretisch: 1,65 V). Die spezifischen Entladekapazitäten liegen jedoch deutlich über denen der Vulcan-basierten GDE, was den günstigen Einfluss der offenen Porenstruktur der Xerogele auf die Sauerstoffreduktion erneut unterstreicht. Die Entladekapazität der Xerogel-GDE entspricht in etwa der Kapazität der Vulcan/Perowskit-GDE (bei 2 bar).

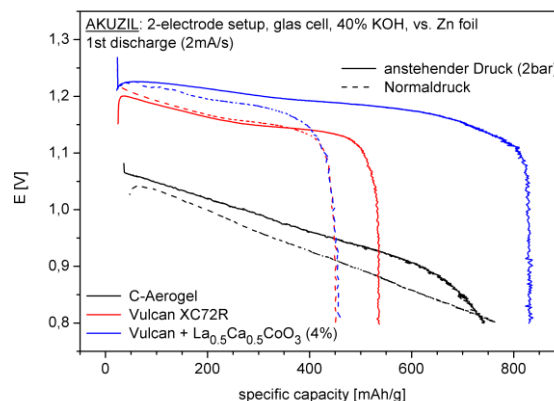


Abbildung 13. Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten (1. Zyklus) der unterschiedlichen GDEs bei unterschiedlichen Drücken, galvanostatisches Entladen (2 mA/s) vs. Zn (Glaszelle), Elektrolyt: 40 % KOH.

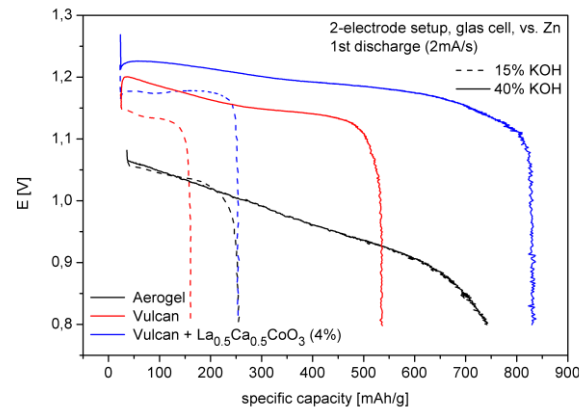


Abbildung 14. Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten (1. Zyklus) der unterschiedlichen GDEs bei unterschiedlichen Konzentrationen des Elektrolyten (KOH: 15 %, 40 %); galvanostatisches Entladen (2 mA/s) vs. Zn (Glaszelle), anstehender Druck: 2 bar.

Da KOH bei niedrigeren Konzentrationen eine höhere Sauerstofflöslichkeit aufweist (s.o.), wurden die spezifischen Entladekapazitäten der GDEs anschließend bei unterschiedlichen KOH-Konzentrationen (und einem anstehenden Druck von 2 bar) ermittelt. Abbildung 14 zeigt die Gegenüberstellung. Die Entladekapazitäten der Vulcan/Perowskit-GDE liegen dabei, wie erwartet, grundsätzlich über denen der reinen Vulcan-GDE ohne Katalysator. Insgesamt ergeben sich bei geringerer KOH-Konzentration jedoch deutlich geringere Kapazitäten für die einzelnen GDEs. Grund hierfür ist die geringere OH-Konzentration, die die Aufnahmefähigkeit an gelösten Zinkionen in Form des Zinkatkomplexes $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ begrenzt.

6.5 Elektrochemische Charakterisierung in ionischen Flüssigkeiten

i. Elektrolyte und Aktivmaterialien

Als ionische Flüssigkeiten wurden 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat ([Pyr14]OTf) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat ([EMIm]OTf) sowie deren Mischungen mit Wasser verwendet. Die Sauerstoffreduktion/-entwicklung wurde zunächst mit Hilfe einer glassy carbon-Elektrode (GC) untersucht (CE: Pt, RE: Zn). Hierfür wurden jeweils 4 mL Wasser vorgelegt und eine definierte Menge IL (1 – 8 mL) zugegeben. Die Mischungen wurden mit Argon bzw. Sauerstoff gesättigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 gezeigt.

Für beide IL und deren Gemische mit Wasser sind die Potentiale der Sauerstoffreduktion im Vergleich zum wässrigen Elektrolyten deutlich in kathodischer Richtung verschoben. Der Peak einer zweiten Reduktionsreaktion wird in den IL/Wasser-Mischungen mit steigendem Anteil an ionischer Flüssigkeit zunehmend in Richtung positiver Potentiale verschoben; für [EMIm]OTf werden

ab einem IL/H₂O-Verhältnis von 3:2 beide ORR-Peaks im vorgegebenen Potentialfenster beobachtet (Abbildung 15, links). Auch die Reversibilität der Sauerstoffreduktion nimmt mit steigendem IL-Gehalt zu. Das CV der 1:2-IL/H₂O-Mischung mit [Pyr14]OTf besitzt die Form eines rein wässrigen Elektrolyten (Abbildung 15, rechts), in diesem Fall waren die beiden Komponenten nicht ausreichend gemischt. Auf der Basis von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen (TU Clausthal) wurden im Projektverlauf folgende IL/Wasser-Mischungen ausgewählt: [Pyr14]OTf/H₂O (3:7) und [EMIm]OTf/H₂O (1:1).

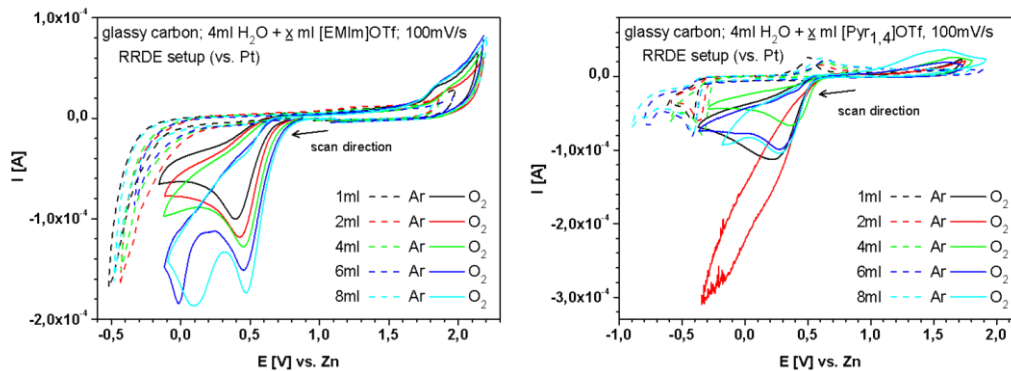


Abbildung 15. CVs einer glassy carbon-Elektrode in Mischungen aus Wasser und **(links)** 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat ([EMIm]OTf) bzw. **(rechts)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat ([Pyr14]OTf); Elektrolytlösungen mit Argon bzw. Sauerstoff gesättigt, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s.

In Abbildung 16 ist am Beispiel von La_{0,5}Ca_{0,5}CoO₃ (im Gemisch mit Vulcan auf GC beschichtet) die Gegenüberstellung der CVs, gemessen in den ausgewählten IL/Wasser-Mischungen in Argon und Sauerstoff, bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (100 mV/s, 5 mV/s) gezeigt. Die Onset- und Peakpotentiale der Sauerstoffreduktion sind in Anwesenheit des Katalysators im Vergleich zur reinen GC-Elektrode (s.o.) deutlich in Richtung positiver Potentiale verschoben. Dies belegt eindeutig die katalytische Wirkung des Perowskits in den ionischen Flüssigkeiten. Diese ist bekanntermaßen u. a. genau dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierungsenergie einer Reaktion, in diesem Fall der ORR, in Anwesenheit eines Katalysators herabgesetzt wird. Aus den Tafel-Plots der CVs lassen sich darüber hinaus Einsichten in die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen der Sauerstoffreduktion sowie deren Reaktionskinetik gewinnen. Hierzu wird das Potential E in [V] gegen log(I/A) aufgetragen. Aus der Steigung der sog. Tafel-Geraden kann dann die Anzahl *n* der bei einer Redoxreaktion übertragenen Elektronen nach der folgenden Formel bestimmt werden:

$$n = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot b \cdot F}$$

mit R: allgemeine Gaskonstante, T: Temperatur in [K], α : Transferkoeffizient ($\alpha = 0.5$), b: Tafel-Steigung und F: Faraday-Konstante.

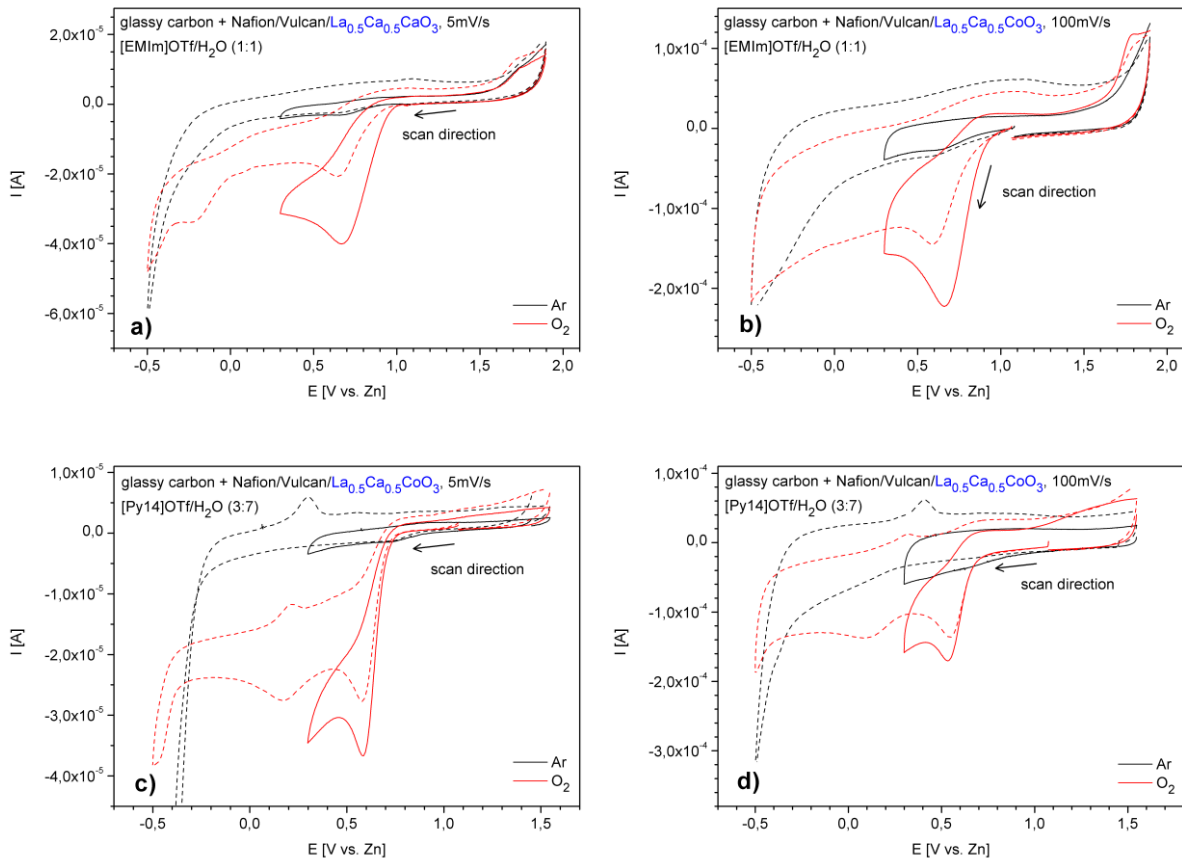


Abbildung 16. Zyklovoltammogramme von $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ gemessen in a) + b) [EMIm]OTf/ H_2O (1:1) und c) + d) [Py14]OTf/ H_2O (3:7) in Argon und Sauerstoff bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (5 mV/s, 100 mV/s).

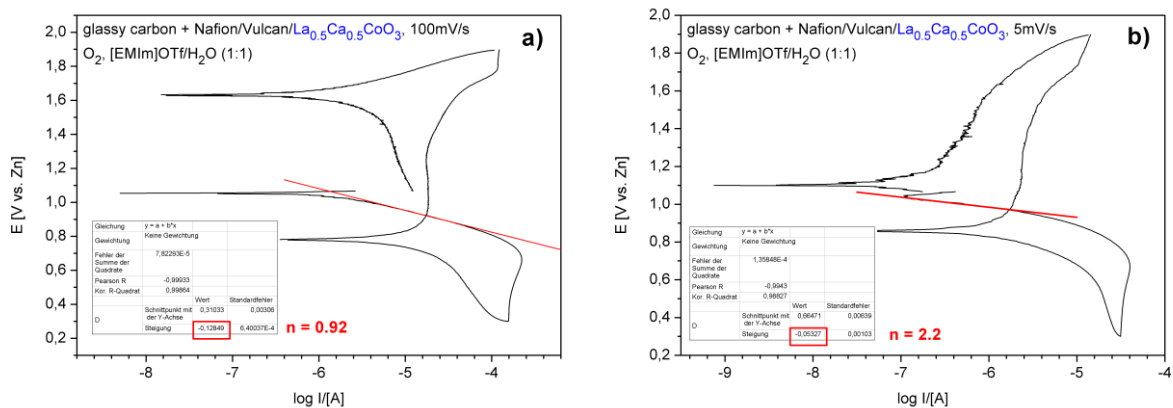


Abbildung 17. Tafel-Plots der Zyklovoltammogramme von $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$, im Gemisch mit Vulcan auf GC aufgetragen, CVs gemessen in [EMIm]OTf/ H_2O (1:1) in Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Vorschubgeschwindigkeit von a) 100 mV/s und b) 5 mV/s.

In Abbildung 17 sind die Tafel-Plots der CVs von $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$, gemessen in $[\text{EMIm}]\text{OTf}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) in Anwesenheit von Sauerstoff, bei zwei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten exemplarisch gezeigt. Es zeigt sich, dass sich die Kinetik der Ein- und der Zweielektronenreduktion des Sauerstoffs in dem verwendeten IL/Wasser-Gemisch deutlich voneinander unterscheiden. Bei einer schnellen Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s wird eindeutig die schnelle Ein-Elektronen-Reduktion des Sauerstoffs fixiert ($n = 1$), d.h. man beobachtet hier die Reduktion von Sauerstoff O_2 zu Superoxid $\text{O}_2^{\cdot-}$. Bei einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s wird dagegen ausschließlich die langsamere Zwei-Elektronen-Reduktion ($n = 2$) beobachtet, die der Bildung von Peroxid O_2^{2-} entspricht. Im wässrig-alkalischen Elektrolyten liegt der Sauerstoffreduktion ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde. Die Ein-Elektronen-Reduktion, d.h. die Bildung von Superoxid $\text{O}_2^{\cdot-}$ findet hier nicht statt. Dementsprechend wird in KOH auch eine völlig andere Kinetik beobachtet. Eine analoge Analyse der OER gestaltet sich derzeit noch schwierig, da bislang nicht klar ist, welches Entladeprodukt in den ionischen Flüssigkeiten schlussendlich gebildet wird.

ii. Elektroden

In Abbildung 18 sind die Zyklovoltammogramme einer Vulcan-GDE ohne Katalysator, gemessen in den ausgewählten IL/Wasser-Mischungen gezeigt.

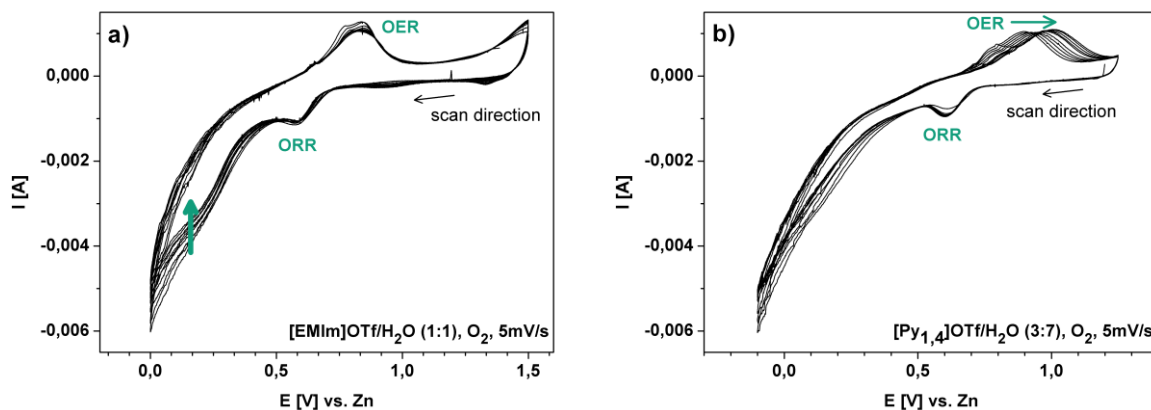


Abbildung 18. Zyklovoltammogramme (10 Zyklen) einer reinen Vulcan-GDE in a) $[\text{EMIm}]\text{OTf}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 und b) $[\text{Py}_{1,4}]\text{OTf}/\text{H}_2\text{O}$ 3:7 in Anwesenheit von Sauerstoff, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s.

Die GDE besitzt eine hervorragende Stabilität gegenüber den beiden ionischen Flüssigkeiten. In beiden Fällen wird eine reversible Sauerstoffreduktion (ORR) bzw. -reoxidation (OER) sowie eine 2. Reduktionsreaktion beobachtet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei der Reoxidationsreaktion (OER) mehrere Peaks überlagern, was für einen komplexen Reaktionsmechanismus spricht. Im

Fall des [Py14]OTf verschiebt sich der OER-Peak mit zunehmender Zyklenzahl allerdings zu höheren Potentialen, was einer Abnahme der elektrochemischen Reversibilität entspricht.

Bei der Untersuchung der Perowskit-GDEs (4% Katalysator) ergibt sich für beide ionischen Flüssigkeiten eine Verschiebung der Reduktionspeaks zu positiveren Potentialen im Vergleich zur reinen Vulcan-GDE, was wiederum auf den bereits beschriebenen katalytischen Effekt der eingebrachten Perowskite schließen lässt (Abbildung 19). Außerdem wird die Potentialdifferenz zwischen dem 1. und dem 2. Reduktionspeak in Anwesenheit der Perowskit-Katalysatoren reduziert.

Abbildung 20 zeigt die CVs von Xerogel-GDEs (ohne Katalysator). Im Gegensatz zu den CV-Messungen im alkalisch-wässrigen Elektrolyten (s.o.) unterscheiden sich die in den ionischen Flüssigkeiten erhaltenen CVs nicht wesentlich von denen einer Vulcan-GDE. Insbesondere werden im Fall der ionischen Flüssigkeiten keine höheren ORR-/OER-Aktivitäten, der Xerogel-GDEs d.h. keine eindeutigen Potentialverschiebungen und keine höheren Ströme beobachtet. Dies lässt sich mit dem grundsätzlichen Benetzungsverhalten der GDEs begründen.

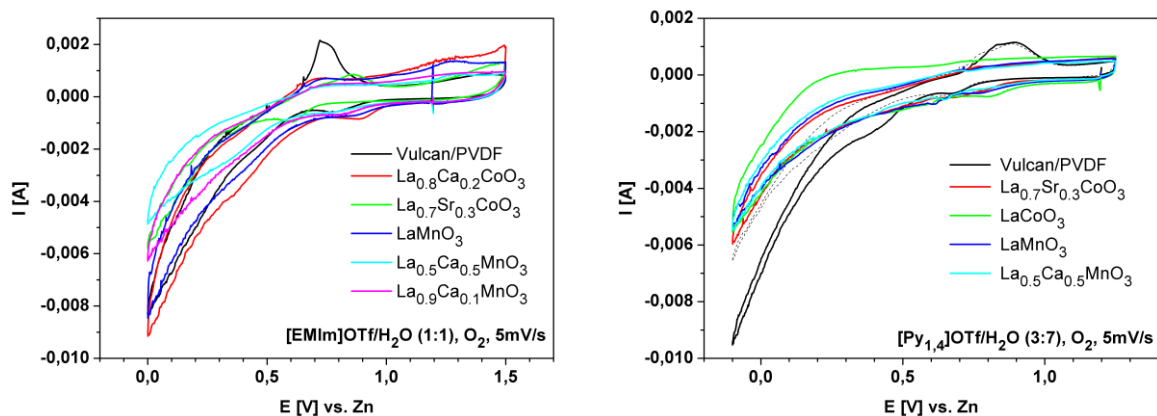


Abbildung 19. Zyklovoltammogramme ausgewählter Perowskit-GDEs in [EMIm]OTf/H₂O 1:1 (**links**) und [Py14]OTf/H₂O 3:7 (**rechts**) in Anwesenheit von Sauerstoff, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s.

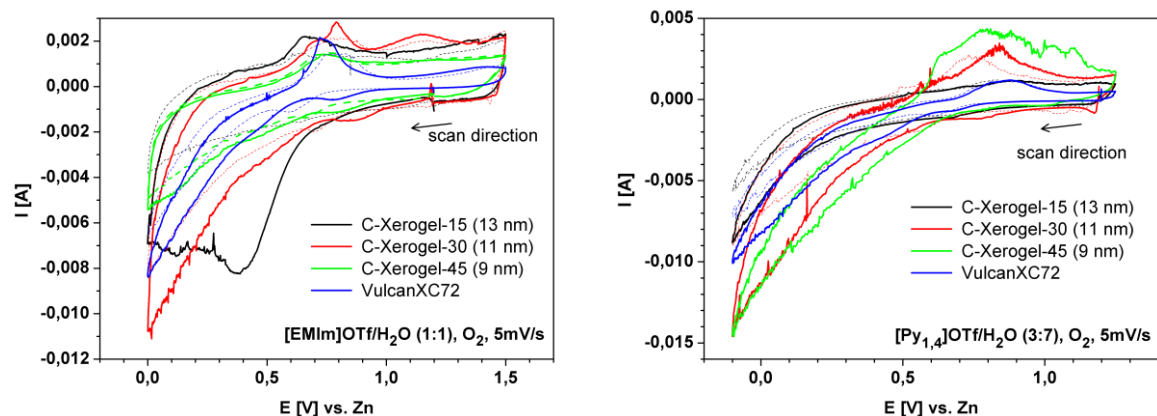


Abbildung 20. Zyklovoltammogramme ausgewählter Aerogel-GDEs in [EMIm]OTf/H₂O 1:1 (**links**) und [Py14]OTf/H₂O 3:7 (**rechts**) in Anwesenheit von Sauerstoff, Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s.

Während im Fall von KOH die hydrophoben GDEs schlecht benetzt werden, ändert sich das Benetzungsverhalten in den ionischen Flüssigkeiten dahingehend, dass der Elektrolyt von den GDEs regelrecht aufgesaugt wird. Es ist denkbar, dass hierbei die Poren der Xerogele vollständig mit Elektrolyt geflutet werden, während in KOH idealerweise nur die Porenwände benetzt sind und somit offene Gaskanäle für den Transport von Sauerstoff frei bleiben. Die hohe Porosität der Xerogele sorgt somit aufgrund der großen Dreiphasengrenze zwischen Kohlenstoff, Elektrolyt und Gasphase für einen effektiven Stofftransport und wirkt sich daher in KOH positiv auf die Performance der GDE aus. Bei vollständiger Flutung der Elektrode bzw. der Poren des Aktivmaterials gehen diese Vorteile dagegen verloren, denn es fehlen die offenen Kanäle für den ungehinderten Gastransport. Allein die Sauerstofflöslichkeit und die Diffusion im Elektrolyten bestimmen dann den Transport des Sauerstoffs zur Reaktionsoberfläche. Dies stellt eine große Barriere für die gewünschten Elektrodenreaktionen dar. Aus diesem Grund zeigen die unterschiedlichen GDEs in den Zyklentests auch keinerlei Entladekapazität bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeiten bzw. der IL/Wasser-Mischungen (Abbildung 21).

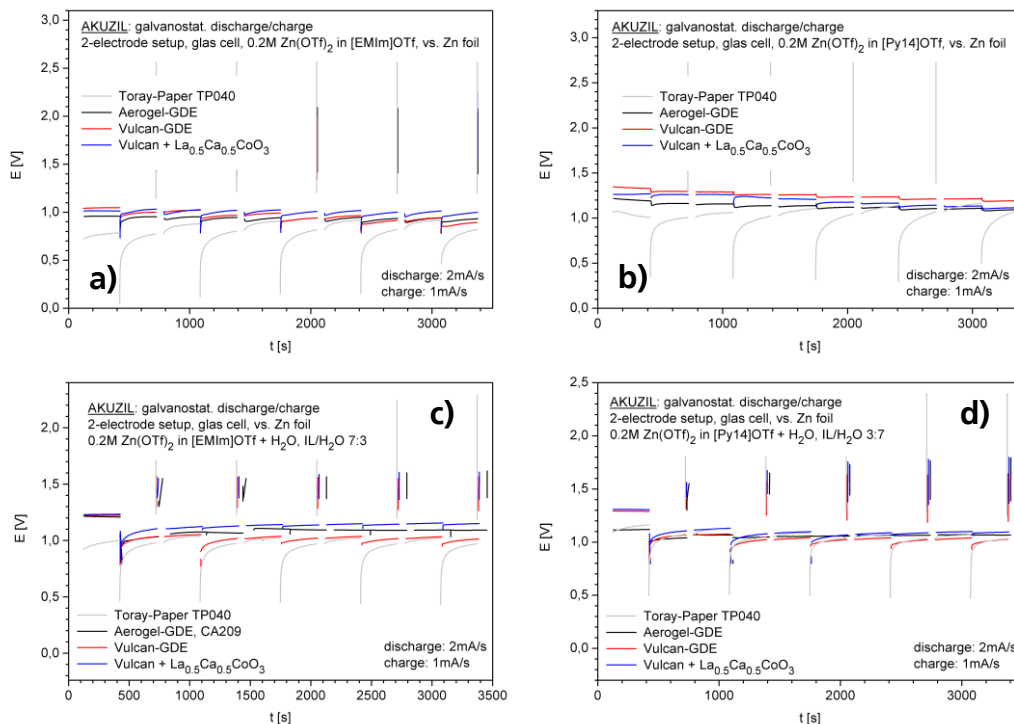


Abbildung 21. Vollzellentests von unterschiedlichen GDEs gegen Zink in den ionischen Flüssigkeiten a) [EMIm]OTf und b) [Py14]OTf und IL/Wasser-Mischungen (c + d). Die Elektrolyte enthalten Zn(OTf)₂ (c =

0.2 mol/L). Galvanostatisches Entladen (2 mA/s) bzw. Laden (1 mA/s) in Laborglaszellen bei Normaldruck, Elektrolyte mit O₂ gesättigt.

Im Zusammenspiel mit den ionischen Flüssigkeiten müssen die Benetzungseigenschaften der GDE bzw. der Aktivmaterialien demnach zunächst durch eine geeignete Modifizierung der Oberfläche jeweils dahingehend angepasst werden, dass eine vollständige Flutung der Poren vermieden und der ungehinderte Gastransport innerhalb der Elektrode sichergestellt wird. Nur so kann die große Reaktionsoberfläche poröser Kohlenstoffträgermaterialien optimal genutzt werden.

6.6 Fazit

Von herausragender Bedeutung für die Funktion einer GDE ist die Wahl des Kohlenstoffträgermaterials. Dieses muss in seiner Porosität sowie seinem Benetzungsverhalten so auf den verwendeten Elektrolyt abgestimmt sein, dass sowohl der Sauerstofftransport durch offene Gaskanäle als auch eine hohe Reaktionsoberfläche durch die vollständige Benetzung der Porenwände sichergestellt wird. Entscheidend sind demnach die mittleren Porengrößen und die Oberflächenfunktionalisierung des Kohlenstoffs, Porenvolumina und spez. Oberflächen sind hierbei weniger wichtig. Die Verwendung von synthetischen Kohlenstoffen wie C-Xerogelen bietet den Vorteil, dass sich diese Größen gezielt einstellen und an neuartige Elektrolyte wie die ionischen Flüssigkeiten anpassen lassen. Auf dieser Basis wird darüber hinaus die Aktivität einer GDE durch das Einbringen von Katalysatoren weiter verbessert. Perowskite bieten sich hierfür als kostengünstige Alternative zu den bekannten Edelmetallkatalysatoren an. Ihre katalytische Wirkung in Bezug auf die Sauerstoffreduktion wurde auch in den ionischen Flüssigkeiten nachgewiesen. Die Unterschiede im Reaktionsmechanismus der ORR wurden im Vergleich zum alkalisch-wässrigen Elektrolyten aufgezeigt.

Die Art der Elektrodenprozessierung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Performance der GDE. Dies muss besonders mit Blick auf die industrielle Umsetzung im Produktionsmaßstab berücksichtigt werden.