

Herstellung und Charakterisierung bifunktionaler Sauerstoffelektroden für hochenergetische Lithium-Luft-Batterien

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Dennis Wittmaier
aus Mühlacker

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.2016

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW)
der Universität Stuttgart

2016

„What we know is a drop, what we don't know is an ocean.“
Isaac Newton

*Für Vertrauen
Für den Glauben an mich
Für Euch*

Klaus, Birgit, Isabell und Stephanie

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich für die Chance der Erarbeitung der vorliegenden Arbeit und die Unterstützung hierbei bedanken. Ebenso gilt mein Dank meinem Zweitgutachter Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek und Prof. Dr.-Ing. Ulrich Niekén für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die Unterstützung bei fachlichen Themen, möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) und hier vor allem bei den Mitarbeitern der Abteilung Elektrochemische Energietechnik bedanken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Norbert Wagner, Alexander Bauder, Dr. Natalia Cañas, Dr. Timo Danner, Ingeborg Seybold, Werner Seybold, Dr. Steffen Wolf, T. Oliver Freitag, Miriam Steinhauer, Christopher Heim, Alexander Kube, Dirk Schneider, Dr. Remi Costa, Dr. Robert Ruckdäschel, Gudrun Steinhilber, Ina Plock, Claudia Christenn, Dr. Indro Biswas, Volker Thielke und Thomas Kupke. Weiter möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meinen Studenten Kei Hirose, Simon Aisenbrey und Vesela Valeva bedanken.

Da die vorliegende Arbeit im Rahmen des BMBF-Projekts „Strom aus Luft und Li - Effiziente bifunktionelle Sauerstoffelektroden“ (FKZ: 03X4624C) entstanden ist, möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Projektpartnern für die gute Zusammenarbeit bedanken. Bei der Gruppe von Prof. Dr. Ute Kaiser (Universität Ulm) möchte ich mich für die TEM- und FIB-SEM-Aufnahmen in dieser Arbeit bedanken, beim BMBF für die Förderung des Projekts.

Ein Dank auch an meine Kollegen der Batteriefach- und der Kantinegruppe für die fachlichen, wie auch lustigen privaten Gespräche, welche oft für Erheiterung gesorgt haben. Besonders hervorzuheben sind hier Alexander Bauder, Patric Szabo, Miriam Steinhauer, Christopher Heim, Johannes Sattler, Dirk Schneider, Brigitta Pascucci, Dr. Natalia Cañas, Dr. Steffen Wolf, T. Oliver „Wursti“ Freitag, Alexander Kube und Werner Seybold.

Abseits der Arbeit gilt mein Dank auch meinen Freunden, welche während der Doktorandenzeit Rücksicht auf mich genommen haben und auch mal schlechte Launen von mir aushalten mussten. Besonders zu nennen ist hier mein Donnerstags-Stammtisch Jens Flurer, Christian Wamsler, Marc Megerle und Sören Bauer. Letzterem möchte ich auch für die regelmäßige gemeinsame sportliche Betätigung danken, die oft geholfen hat den Kopf freizubekommen und neue Kraft zu tanken.

Zum Schluss möchte ich mich herzlichst bei meiner Familie Klaus Wittmaier, Birgit Wittmaier, Isabell Wittmaier, Peter Otterbach, Monika Otterbach und meiner Frau Stephanie Wittmaier bedanken, die trotz meines gelegentlichen Unmuts immer an mich geglaubt, mich unterstützt und motiviert haben. Danke!

Kurzfassung

Der zunehmende Energiebedarf mobiler und portabler Anwendungen sowie das Ziel, den Bedarf an elektrischer Energie des täglichen Lebens aus regenerativen Energien zu decken, führt zu ständig wachsenden Anforderungen an heutige Energiespeicher. Als Energiespeicher mit einer hohen Vielseitigkeit und Energiedichte hat sich die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) in vielen Bereichen etabliert. Trotz großer Anstrengungen bei der Erhöhung der Energiedichte stößt die LIB aufgrund der verwendeten Aktivmaterialien an ihre Grenzen. Lithium-Batterien der nächsten Generation versprechen jedoch eine signifikante Steigerung der Energiedichten und besitzen das Potenzial, die Energiespeicher der Zukunft zu sein.

Metall-Luft-Batterien und im Speziellen der Lithium-Luft-Batterie (LAB) wird dabei die größte Steigerung der Energiedichte zugetraut. Bevor diese Batterien jedoch ihren Weg in die Anwendung finden können, müssen viele Fragestellungen geklärt werden. Als eine schwierige Fragestellung gilt die Entwicklung einer bifunktionellen Sauerstoff-/Gasdiffusionselektrode zur Katalyse der Lade- und Entladereaktion der Lithium-Luft-Batterie. Die Herausforderung stellt dabei nicht die Katalyse der Entladereaktion (Sauerstoffreduktion), sondern die bei der Ladung stattfindende Sauerstoffentwicklung dar. In der vorliegenden Arbeit sollte eine bifunktionelle Sauerstoffelektrode entwickelt und charakterisiert werden, welche eine geringe Überspannung bei diesen Reaktionen realisiert.

Zur Entwicklung einer solchen Sauerstoffelektrode ist das Auffinden von möglichst effektiven Katalysatoren unverzichtbar. Neben dem umfangreichen Sichten möglicher Katalysatoren mussten auch entsprechende Herstellverfahren zur technischen Umsetzbarkeit untersucht werden. In einem nächsten Schritt konnten dann bifunktionelle Elektroden mit entsprechenden Katalysatoren zum Vergleich untereinander hergestellt werden und strukturelle sowie materialwissenschaftliche Parameter dieser Elektroden weiter untersucht werden.

Im Fall der Katalysatoren stellte sich das Co_3O_4 als vielversprechend heraus, so dass hiermit weiter verfahren wurde. Die Kombinationen aus Co_3O_4 mit zum einen Ag und zum anderen Ni wurden auf das optimale Verhältnis der beiden Katalysatoren untersucht und mit Maßstab Ag bzw Ni/ IrO_2 -Elektroden verglichen. Für die sich als sehr vielversprechend herausstellende Kombination aus Ag und Co_3O_4 wurde anschließend weiter der Einfluss der Elektrodendicke, der Porosität, der Temperatur, der Elektrolytkonzentration und des Gases auf die erreichten Stromdichten untersucht. Als letzte Punkte folgten eine materialwissenschaftliche Untersuchung der verwendeten Materialien über einen Lade- und Entladezyklus und eine Simulation des Einflusses von Strukturparametern auf beispielsweise die Permeation von Gasen durch die Gasdiffusionselektrode (GDE). Es konnte gezeigt werden, dass der Katalysator, die Zusammensetzung, die Elektrodendicke, die Temperatur und die Elektrolytkonzentration den wohl größten Einfluss auf die Stromdichten der Gasdiffusionselektroden haben. Eine Veränderung der Porosität wirkte sich bei den untersuchten GDEs entgegen der Erwartungen stets negativ aus.

Abstract

The growing demand of energy for mobile applications and the aim to cover the demand of electric energy used in daily life by renewable energy sources lead to a growing number of requirements for today's energy storage devices. Lithium-ion batteries as an energy storage device with a high variety and energy density is well-established in many fields. But even if there are many efforts to increase energy density noticeably, lithium-ion batteries reach their limit in energy density due to the active materials used. Next generation lithium batteries on the other hand have the potential to outperform the energy density of lithium-ion batteries by far and are the possible energy storage device of the future.

Metal-air batteries and especially lithium-air batteries have the highest potential to increase energy density. But before these types of batteries can be used in applications some major problems must be solved. Probably one of the important problems is the development of a bifunctional gas diffusion electrode that catalyzes charge and discharge reaction of the battery at low overpotentials. The main challenge is not the discharge reaction (ORR) but the charge reaction where oxygen is evolved. The goal of this work was the development and characterization of such a gas diffusion electrode with low overpotentials for both reactions.

For the development of the bifunctional electrode the discovery of efficient catalysts is essential. Besides a wide-range screening of catalysts suitable preparation methods had to be found. In a next step electrodes were prepared with the most suitable catalysts and compared to each other. In addition structural and material analyses were carried out for these electrodes.

Co_3O_4 turned out to be the most suitable catalyst for the prepared electrodes, especially the combination with Ag and Ni. These combinations were investigated to find out the optimum ratio between the active materials and compared to benchmark electrodes prepared with Ag or Ni and IrO_2 . The combination of Co_3O_4 and Ag turned out to be the combination with the highest current densities. Further investigations on this type of electrodes involved the influence of electrode thickness, porosity, temperature, electrolyte concentration and feed gas. The last investigations were material investigations of the electrodes throughout an entire battery cycle including charge and discharge reaction and a simulation of the influence of structural parameters as for example the permeation of gas through the electrode. It was shown that the catalyst, electrode thickness, temperature and electrolyte concentration have the highest impact on the current densities, while changing porosity always had a negative impact on the current densities of the investigated electrodes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Elektrochemische Systeme	3
2.1	Die Batterie	3
2.1.1	Batterie und Zelle	3
2.1.2	Klassifizierung	3
2.1.3	Aufbau	4
2.1.4	Elektrochemie und Thermodynamik	5
2.2	Die Brennstoffzelle	9
3	Lithium-Luft-Batterie	11
3.1	Aufbau	11
3.1.1	Architekturen	12
3.1.2	Anode (Lithium-Metall)	13
3.1.3	Kathode (Sauerstoffelektrode)	14
3.1.4	Separator	15
3.1.5	Elektrolyt	16
3.2	Elektrochemie	16
3.2.1	Sauerstoffreduktion (ORR)	16
3.2.2	Sauerstoffentwicklung (OER)	17
3.2.3	Kinetik an der Dreiphasengrenze	18
3.2.4	Batteriereaktionen	19
3.2.5	Ionische Leitfähigkeit	19
4	Messmethoden	21
4.1	<i>In situ</i> - Messungen	21
4.1.1	Zyklovoltammetrie (CV)	21
4.1.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	22
4.2	<i>Ex situ</i> - Messungen	24
4.2.1	Rasterelektronenmikroskop (REM)	24
4.2.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	25
4.2.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	26
4.2.4	Quecksilber-Porosimetrie	26
4.2.5	Stickstoffadsorptionsmessung (BET)	26

4.2.6	Elektrische Leitfähigkeit	27
5	Versuchsaufbauten	29
5.1	Halbzelle	29
5.2	Elektrische Leitfähigkeit	31
6	Herstellung bifunktionaler Sauerstoffelektroden	33
6.1	Herstellverfahren	33
6.1.1	Trockensprühverfahren	33
6.1.2	Atmosphärisches Plasmaspritzverfahren	35
6.1.3	Hydraulisches Pressen	36
7	Ergebnisse und Diskussion	39
7.1	Katalysatorscreening	39
7.1.1	Erweiterte Untersuchungen	45
7.2	Bifunktionelle Sauerstoffelektroden	53
7.2.1	Auswahl der Katalysatoren und Problematik der Leitfähigkeit	53
7.2.2	Glatte Silber- und Cobaltelektroden	55
7.2.3	Reine Silber-Gasdiffusionselektroden	57
7.2.4	Silber/Cobaltoxid-Gasdiffusionselektroden: Einfluss der Zusammensetzung und Partikelgröße	61
7.2.5	Ag/ IrO₂(TiO₂) - und -/Ir-Gasdiffusionselektroden	68
7.2.6	Vergleich zwischen Ag/Co ₃ O ₄ und -/IrO ₂ (TiO ₂)-Gasdiffusionselektroden	72
7.2.7	Einfluss der Elektrodendicke	77
7.2.8	Einfluss der Porosität	81
7.2.9	Alternative Nickel/Cobalt-Gasdiffusionselektroden	91
7.3	Modellierung von bifunktionalen Sauerstoffelektroden mit GeoDict	101
7.3.1	Erzeugung der Strukturen	102
7.3.2	Simulation der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Co₃O₄ -Gehalt .	104
7.3.3	Simulation der Porosität mit steigendem Binder-Gehalt	106
7.3.4	Simulation der Diffusion und der Permeabilität	107
7.3.5	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	109
7.4	Untersuchung des Einflusses der Temperatur, der Elektrolytkonzentration und der Gaszusammensetzung auf den Gesamtwiderstand mit Hilfe von EIS	110
7.4.1	Zyklovoltammetrie (CV)	114
7.4.2	Chronoamperometrie (CA)	119
7.4.3	Ermittlung der Gesamtwiderstände mit elektrochemischer Impedanzspek- troskopie	122
7.4.4	Berechnung der Austauschstromdichte i₀	128
7.5	XRD- und XPS-Strukturanalyse der Ag- und Ag/ Co₃O₄ -Gasdiffusionselektroden	131
7.5.1	Oxidation und Reduktion von Ag: Oxidationsstufen bei der OER und ORR	132
7.5.2	XRD-Analyse der Oxidationsstufen und quantitative Phasenanalyse . . .	134

7.5.3	Stabilität $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$	139
7.5.4	Mapping der Elektrodenoberfläche	141
7.5.5	Langzeitstabilität der Elektrodenmaterialien	142
7.5.6	Langzeitversuche an $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gasdiffusionselektroden	143
8	Zusammenfassung	147
9	Ausblick	151
10	Anhang	153
10.1	CVs der Langzeittests der erweiterten Untersuchungen in 0,1 M LiOH(aq.) . . .	153
10.2	Diffraktogramme $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -GDEs	154
10.3	XRD-Spektren Ag/IrO_2 -GDEs	155
10.4	Verläufe Widerstände $\mathbf{R}_{3,\text{OER}}$, $\mathbf{R}_{4,\text{OER}}$ und $\mathbf{R}_{5,\text{OER}}$ von $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -GDEs . . .	155
10.5	XRD-Spektren $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -GDEs	156
11	Publikationen	157
	Literaturverzeichnis	160

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
BET	Stickstoffadsorptionsmessung nach Brunauer, Emmett, Teller
BEV	Battery-Electric-Vehicle
BSE	Rückstreuelektronen, (Back-Scattered-Electrons)
CA	Chronoamperometrie
CE	Gegenelektrode (Counter Electrode)
CPE	Constant Phase Element
CV	Zyklische Voltametrie
$\Delta_{\text{Trans}}H$	Übergangsenthalpie
DC	Gleichstrom
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FIB-SEM	Rasterlektronenmikroskop mit fokussiertem Ionenstrahl (Focused-Ion-Beam-SEM)
FT-IR	FTIR-Spektroskopie, Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
GDE	Gasdiffusionselektrode
Gew. – %	Gewichtsprozent
GOF	Güte des Fits (Goodness of Fit)
HEV	Hybrid-Electric-Vehicle
LAB	Lithium-Luft-Batterie (Lithium-Air Battery)

L₁	Spule L ₁
LCCO	Lanthan-Calcium-Cobalt Oxid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LITFSI	Lithium-Bis(trifluoromethane)sulfonimide
M	Molar
MCFC	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
NHE	Normalwasserstoffelektrode (auch SHE = Standard hydrogen electrode)
OER	Sauerstoffentwicklung (Oxygen Evolution Reaction)
ORR	Sauerstoffreduktion (Oxygen Reduction Reaction)
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
PHEV	Plug-in-Electric-Vehicle
PP	Polypropylen
ppm	Millionstel (Parts per Million)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Rückstreuelektronenkontrast
RE	Referenzelektrode (Reference Electrode)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (Reversible Hydrogen Electrode)
R_p	Profilfaktor
R_{wp}	Gewichteter Profilmfaktor
SE	Sekundärelektronen (Secondary Electrons)
SEI	Feste Elektrolyt Zwischenschicht (Solid Electrolyte Interphase)
slm	Standardliter pro Minute (Standard Liter per Minute)
SOFC	Festoxid- oder oxidkeramische Brennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell)

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
URFC	Kombinierte regenerative Brennstoffzelle (Unitized Regenerative Fuel Cell)
V_{pore}	Porenvolumen Elektrode
v	Vorschubgeschwindigkeit Zyklische Voltammetrie
WE	Arbeitselektrode (Working Electrode)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction)

Chemische Symbole

Ag	Silber
Ag₂O	Silber(<i>I</i>)-oxid, Ag(<i>I</i>)-oxid
AgO	Silber(<i>II</i>)-oxid, Ag(<i>II</i>)-oxid
Ag₂O₃	Silber(<i>III</i>)-oxid, Ag(<i>III</i>)-oxid
Ag^IAg^{III}O₂	Ag ₂ O ₂ , Silber(<i>I, III</i>)-oxid, Ag(<i>I, III</i>)-oxid
[Ag(OH)₂]⁻	Silberhydroxid-Anionen
Ca	Calcium
Co₃O₄	Cobalt(<i>II, III</i>)-oxid, Co(<i>II, III</i>)-oxid
CoOOH	Cobaltoxidhydroxid
Co₂O₃	Cobalt(<i>III</i>)-oxid, Co(<i>III</i>)-oxid
CoO₂	Cobalt(<i>IV</i>)-oxid, Co(<i>IV</i>)-oxid
Hg	Quecksilber
HO₂⁻	Peroxid-Ion
H₂O	Wasser
H₂O₂	Wasserstoffperoxid
IrO₂	Iridiumoxid
La₂O₃	Lanthanoxid

LiC₆	Lithiumgraphit
LCCO	La _{1-x} Ca _x CoO ₃
Li	Lithium
Li₂O	Lithiumoxid
LiO₂	Lithiumsuperoxid
Li₂O₂	Lithiumperoxid
LiOH	Lithiumhydroxid
Mn₃O₄	Mangan(<i>II, III</i>)-oxid, Mn(<i>II, III</i>)-oxid
NH₄HCO₃	Ammoniumhydrogencarbonat
Ni	Nickel
NiO(OH)	Nickeloxyhydroxid
Ni(OH)₂	Nickelhydroxid
O₂	Sauerstoff
OH⁻	Hydroxidion
Pt	Platin
RuO₂	Rutheniumoxid
Ti	Titan
TiO₂	Titandioxid
Zn	Zink

Formelzeichen

A	Fläche / m ²
A_{elec}	Elektrodenfläche / m ²
a_X^x	Aktivität
α	Symmetriefaktor
α_{CPE}	Dimensionsloser Faktor CPE

b	Tafelsteigung / mV Dec^{-1}
C	Schichtkapazität / F
c_x	Konzentration / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_m	Materialdicke / m
d_{pore}	Porendurchmesser / m
d_{molec}	Moleküldurchmesser / m
$\frac{\delta}{d_{\text{CPE}}}$	Realtive Eindringtiefe CPE
E₀	Reversible Zellspannung / V
e	Einheitsladung / C
E_p^{ox}	Oxidationspotenzial / V
E_p^{red}	Reduktionspotenzial / V
E_{kin}	Kinetische Energie / J
E_{bin}	Bindungsenergie / J
E_{spec}	Spezifische theoretische Energie / $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
ε	Porosität / %
η	Überspannung / V
η_{act}	Aktivierungsüberspannung / V
η_{conc}	Konzentrationsüberspannung / V
η_{ct}	Durchtrittsüberspannung / V
η_{storage}	Speicherwirkungsgrad / %
η_{lq}	Viskosität des Lösemittels / $\text{Pa} \cdot \text{s}$
η(T)	Dynamische Viskosität / $\text{Pa} \cdot \text{s}$
η_{cath}	Kathodische Überspannung / V
f	Frequenz / Hz
G_{el}	Elektrischer Leitwert / Ω^{-1}
ΔG₀	Freie Gibbsche Energie / J

γ_{Hg}	Oberflächenspannung Hg / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
I	Strom / A
i	Stromdichte / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
i_{max}	Maximale Stromdichte / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
$I(t)$	Wechselstrom / A
i_{ct}	Durchtrittsstromdichte / A
i_{p}	Peakstrom / A
i_0	Austauschstromdichte / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
K_{n}	Knudsen-Zahl
$k_{0,x}$	Geschwindigkeitskonstante
κ	Spezifische Leitfähigkeit / $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
l	Länge / m
λ_{mean}	Freie Weglänge / m
M_i	Molare Masse / $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{total}	Gesamtmasse / kg
m_{comp}	Masse Komponenten / kg
m_i	Masse Aktivmaterialien / kg
n_{ion}	Anzahl freie Ladungsträger
ω	Kreisfrequenz / s^{-1}
v	Vorschubgeschwindigkeit / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
p_{absp}	Absolutdruck / Pa
$p_{l,\text{eff}}$	Effektive Porenlänge / m
p_{mean}	Mittlerer Druck / Pa
Q	Ladungsmenge / C
Q_{theo}	Theoretische Kapazität / C
$Q_{\text{theo,total}}$	Theoretische Gesamtkapazität / C
R	Ohmscher Widerstand, elektrischer Widerstand / Ω

R_1	Adsorptionswiderstand / Ω
R_2, R_{ct}	Ladungstransferwiderstand / Ω
R_3	Elektrolytwiderstand in der Pore / Ω
R_{3*}	Widerstand Oxidation Bulkmaterial (neues EIS-Model) / Ω
R_4	Elektrolytwiderstand / Ω
$R_{5,OER}$	Widerstand Oxidschicht / Ω
R_{oxylay}	Widerstand Oxidschicht (neues EIS-Model) / Ω
$R_{total,ORR}$	Gesamtwiderstand ORR / Ω
$R_{total,OER}$	Gesamtwiderstand OER / Ω
R_{ion}	Ionischer Widerstand / Ω
$R_{contact}$	Kontaktwiderstand / Ω
R_{el}	Elektrischer Widerstand / Ω^{-1}
r_{ion}	Solvatationsradius / \AA
r_{pore}	Porenradius / m
ρ_{el}	Spezifischer elektrischer Widerstand / $\Omega \cdot m$
σ_{ion}	Ionenbeweglichkeit / $m^2 \cdot (s \cdot V)^{-1}$
T	Temperatur / K
t	Zeit / s
τ	Tortuosität
$U(t)$	Wechselspannung / V
V_{CPE}	Faktor CPE / F
V_{pore}	Porenvolumen Elektrode / m^3
$V_{m,tot}$	Gesamtvolumen Elektrode / m^3
X	Blindwiderstand / Ω
Z_p	Impedanz in der Pore = R_3 / Ω
Z_s	Impedanz Oxidation Bulkmaterial = R_{3*} / Ω
Z_q	Summe der Widerstände R_1, R_2, R_4 / Ω

z	Ladungszahl
z_{ion}	Valenzzahl der Ladungsträger
φ	Elektrodenpotenzial / V
φ_0	Gleichgewichtspotenzial
φ_{00}	Standardgleichgewichtspotenzial / V
φ_{pha}	Phasenwinkel / rad

Konstanten

F	Faraday-Konstante $96485,3365 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
\mathcal{R}	Universelle Gaskonstante $8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

1 Einleitung

Experten [1] gehen davon aus, dass sich der weltweite Energiebedarf bis 2040 um 37 % erhöht. Dieser weltweit steigende Energiebedarf führt zu einer steigenden Menge an verbrauchten fossilen Brennstoffen und lässt damit auch die Kohlenstoffdioxid-Konzentration von derzeit etwa 398,7 ppm [2] in der Atmosphäre weiter ansteigen. Trotz neuer Technologien (Fracking,..) muss für die Zukunft mit einer Verknappung der fossilen Brennstoffe gerechnet werden, was zu steigenden Energiepreisen und einer Energiekrise führen könnte. Aufgrund dieser Probleme und dem Ziel, natürliche Ressourcen zu schonen, wird versucht, den Energiebedarf der Zukunft für Industrie, Haushalt und Verkehr aus regenerativen Energiequellen zu decken. Zu diesen Energiequellen zählen unter anderen die Wind-, Solar- oder auch Wasserkraft [3, 4]. Bei der Energiegewinnung aus Wind- und Solarkraft ergibt sich jedoch der Nachteil der tages- oder jahreszeitlich schwankenden Verfügbarkeit. Um die in Zeiten großer Verfügbarkeit erzeugte überschüssige elektrische Energie aus regenerativen Energiequellen zu Zeiten geringer oder keiner Verfügbarkeit nutzen zu können, ist es notwendig diese zu speichern. Weiter ist es notwendig elektrische Energie für die steigende Zahl portabler Anwendungen zu speichern. Eine der bekanntesten Energiespeicher sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Sie werden heute in vielen portablen Anwendungen wie dem Laptop, dem Handy, aber auch in Elektrofahrzeugen eingesetzt. Im Vergleich zu den früher häufig eingesetzten Blei- oder Nickel-Cadmium-Batterien besitzen Lithium-Ionen-Batterien eine höhere Spannung, eine höhere Energiedichte und eine höhere Zyklenfestigkeit [5], trotzdem besitzt die LIB mit einer Energiedichte von ca. 398 Wh kg⁻¹ [6] eine signifikant geringere Energiedichte als Benzin mit einer theoretischen Energiedichte von 13200 Wh kg⁻¹ [7]. Die Energiedichte heutiger LIBs ist jedoch durch die eingesetzten Kathoden- und Anodenmaterialien begrenzt. Metall-Luft-Batterien, wie Zink-, Aluminium- oder Lithium-Luft-Batterien, besitzen theoretisch viel höhere Energiedichten als LIBs. Besonders die Lithium-Luft-Batterie (LAB) besitzt auf Grund der geringen Atommasse und Elektronegativität des Lithiums eine hohe theoretische Energiedichte [8]. Diese beträgt bis zu 11140 Wh kg⁻¹ [9] ohne Berücksichtigung der Masse des bei der Entladung aufgenommenen Sauerstoffs [9]. Tatsächliche Werte liegen darunter. Schätzungen gehen jedoch davon aus, dass Energiedichten um den Faktor 5-10 höher als bei herkömmlichen LIBs erreicht werden können [10, 11]. In LABs muss zudem im Gegensatz zu LIBs nur ein Reaktand in der Batterie beeinhaltet sein. Diese Eigenschaften machen LABs besonders interessant für den Einsatz in zukünftigen Hybrid- oder Elektrofahrzeugen wie BEVs (engl. Battery-Electric-Vehicles), HEVs (engl. Hybrid-Electric-Vehicles) oder PHEVs (engl. Plug-in-Electric-Vehicles) und anderen portablen Anwendungen, bei denen gleichzeitig hohe Anforderungen an Energiedichte und Gewicht gestellt werden.

2 Elektrochemische Systeme

In diesem Kapitel sollen kurz die beiden wichtigsten elektrochemischen Wandler, die Batterie und die Brennstoffzelle, vorgestellt werden. Dabei soll insbesondere auf die Batterie ausführlicher eingegangen werden.

2.1 Die Batterie

2.1.1 Batterie und Zelle

Oft wird die Bezeichnung Batterie verwendet, obwohl eine galvanische Zelle gemeint ist. Eine galvanische ist eine elektrochemische Zelle, die die in ihren Aktivmaterialien enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie wandelt. Diese Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie verläuft über eine Redox-Reaktion an den Elektroden. Bei wiederaufladbaren Zellen wird diese Redox-Reaktion beim Wiederaufladen umgekehrt. Die Energieumwandlung unterliegt nicht wie bei Verbrennungsmotoren dem Carnot-Wirkungsgrad und besitzt daher eine höhere Effizienz. Eine Einzelzelle besitzt vier wesentliche Bestandteile: Anode, Kathode, Separator und Elektrolyt. An der Anode findet eine Oxidation statt, bei welcher Elektronen frei werden. Die Anode bildet die negative Elektrode einer Zelle. Die dabei freigegebenen Elektronen fließen über einen externen Stromkreis zur Kathode. An der Kathode, der positiven Elektrode, findet unter Aufnahme dieser Elektronen eine Reduktion statt. Beim Laden drehen sich die entsprechenden Reaktionen an den Elektroden um. Laut Konvention wird jedoch die positive Elektrode beim Entladevorgang unabhängig von der gerade ablaufenden Reaktion immer als Kathode bezeichnet. Entsprechend bleibt auch die Bezeichnung Anode einer Elektrode fix zugeordnet. Der Separator sichert die elektrische Separation und verhindert so, dass es zwischen den beiden Elektroden zum Kurzschluss kommt. Der vierte wesentliche Bestandteil ist der Elektrolyt. Der Elektrolyt transportiert die Ladung (Ionen) von der Anode zur Kathode. Neben flüssigen oder wässrigen Elektrolyten gibt es auch Zellen mit ionenleitenden Festelektrolyten oder Gelelektrolyten. Im Gegensatz zu einer galvanischen Einzelzelle enthält eine Batterie eine oder mehrere solcher Einzelzellen, welche durch Reihen- oder Parallelschaltung zu einer Zellsystem verschaltet werden [12].

2.1.2 Klassifizierung

Batterien und Zellen können in zwei Klassen eingeteilt werden, Primär- und Sekundärbatterien bzw. Zellen. Die Zuordnung zu den Klassen hängt von der Fähigkeit der Batterie oder Zelle ab

elektrisch wiederaufgeladen zu werden. Weitere Unterteilungen innerhalb dieser Klassen sind möglich und hängen von Strukturen oder Design ab.

Primärbatterien und Zellen

Primärbatterien sind nicht wiederaufladbare Batterien. Sie kommen in vielen tragbaren Geräten wie Fotoapparaten, Fernbedienungen, Hörgeräten oder anderen elektrischen Geräten zum Einsatz. Vorteile sind unter anderem ihr geringer Preis, eine hohe Energiedichte und die geringe oder nicht benötigte Wartung. Hauptsächlich werden solche Batterien als Rund- oder Flachzelle hergestellt [12].

Sekundärbatterien und Zellen

Sekundärbatterien sind auch als Akkumulatoren bekannt. Diese können durch das Anlegen einer Spannung wieder geladen werden. Eingesetzt werden Sekundärbatterien unter anderem in portablen Geräten und Endverbraucher-Elektronik, aber auch als stationärer Stromspeicher oder in Elektro- oder Hybridfahrzeugen [12].

2.1.3 Aufbau

Zellen bestehen, wie vorangegangen beschrieben, aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), Elektrolyt, Stromkollektoren und Separatoren. Diese Elektroden bestehen aus Aktivmaterialien, welche sich je nach Batterietyp unterscheiden. Im Bereich der Primärbatterien ist die Alkali-Mangan-Batterie der wohl bekannteste Vertreter, im Bereich der Sekundärbatterien die LIB. Um die elektrische Kontaktierung mit dem elektrischen Verbraucher herzustellen, sind die Aktivmaterialien auf Stromabnehmer aufgebracht. Als Stromabnehmer fungieren je nach elektrochemischem Stabilitätsfenster dünne Aluminium- oder Kupferfolien.

Um einen elektrischen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden zu verhindern, werden diese durch einen elektrisch nicht leitenden Separator getrennt. Ein solcher Separator besteht meist aus Polymeren. Neuerdings kommen auch ionenleitende Festkörperseparatoren zum Einsatz. Bei Polymerseparatoren kommen zunehmend, teils mehrschichtige, Polymerkombinationen zum Einsatz, um die intrinsische Sicherheit von Batteriezellen zu erhöhen. Die wichtigsten Anforderungen hierbei sind die mechanische, thermische, chemische und elektrochemische Stabilität. Typische Materialien für einen Polymerseparator sind Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE). Bei ionenleitenden Festkörperseparatoren für Lithium-Ionen-Batterien kommen keramische Separatoren aus beispielsweise Oxidkombinationen der Metalle Lithium, Aluminium und Titan zum Einsatz. Aufgrund ihrer geringen ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, den hohen Kosten und der aufwendigen Herstellung sind diese Separatoren derzeit noch wenig verbreitet. Weiterer wichtiger Bestandteil der Batterie ist der eingesetzte Elektrolyt. Dieser kann fest, flüssig, gelartig oder wässrig sein. Der Elektrolyt ist für die Ionenleitung in der Batterie verantwortlich. Er sollte wie der Separator elektronisch isolierend und möglichst chemisch inert

sein. Um die Ionenleitung zwischen den Elektroden sicherzustellen, werden die Elektroden und der Separator im Elektrolyten getränkt. Für einen schnellen Ionentransport muss dieser Elektrolyt eine gute Ionenleitung besitzen. Beispiele für verwendete Elektrolyte sind Kalilauge bei der Alkali-Mangan-Batterie und das heute meist in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), gelöst in aprotischen Lösemitteln. Elektrolyte können in heutigen Batterien auch zur Erhöhung der Sicherheit beitragen. Erreicht wird dies durch den Zusatz von zum Beispiel flammenhemmenden Additiven oder Additiven, die sowohl einen Überladeschutz als auch einen Überentlade-Schutz (Redox-Shuttle-Additive) gewährleisten. Bei LIBs spielt der Elektrolyt zudem eine wichtige Rolle bei der Bildung der SEI (Solid Electrolyte Interphase). Abbildungen 2.1a bis c zeigen verschiedene Bauformen von Batterien, unter anderem einer Rundzelle (u.a. Alkali-Mangan-Batterie) sowie einer prismatischen bzw. Pouch-Zelle (u.a. LIB). Um technisch nutzbare Leistungen zu erhalten, werden Einzelzellen zu Batteriepacks bzw. Batteriesystemen verschaltet, die je nach Anzahl der Einzelzellen zwischen wenigen bis hin zu einigen hundert Volt Spannung besitzen. Bei solchen Batteriesystemen werden zusätzliche Systemkomponenten wie ein Batteriemanagementsystem oder auch ein Kühlsystem notwendig.



Abbildung 2.1: Verschiedene Bauformen von Batterien. (a) Rundzelle (b) prismatische Zelle und (c) Pouchzelle. *Quelle: Varta Microbattery [13].*

2.1.4 Elektrochemie und Thermodynamik

Nachfolgend soll auf die elektrochemischen und thermodynamischen Grundlagen von Batterien eingegangen und wichtige Grundlagen näher erläutert werden.

Zellspannung, Stromdichte und Überspannungen

Batterien wandeln durch das Abfließen elektrochemischer Reaktionen (Oxidation und Reduktion) chemische in elektrische Energie um. Die Reaktionen laufen dabei an den Elektroden der Batterie ab. Zusammengefasst können diese Reaktionen wie folgt zu einer globalen Reaktion



ausgedrückt werden. Die maximal nutzbare Energie hängt dabei von der Änderung der freien Gibbschen Energie ΔG_0 der verwendeten Aktivmaterialien ab. Die freie Gibbsche Energie ergibt sich dabei aus dem grundlegenden Zusammenhang:

$$\Delta G_0 = -z \cdot F \cdot E_0 \quad (2.2)$$

mit z der Ladungszahl, F der Faraday-Konstante und E_0 der reversiblen Zellspannung. Die reversible Zellspannung kann aus den Gleichgewichtspotenzialen der Elektroden berechnet werden. Bei Standardbedingungen dienen für diese Berechnung die Standardgleichgewichtspotenziale, welche aus Tabellen entnommen werden können. Mit den entnommenen Werten berechnet sich die reversible Zellspannung einer Batterie zu:

$$E_0 = \varphi_{00}(\text{Kathode}) - \varphi_{00}(\text{Anode}) \quad (2.3)$$

mit φ_{00} gleich dem Standardgleichgewichtspotenzial der jeweiligen Elektrode. Bei von den Standardbedingungen abweichenden Bedingungen wird die Zellspannung durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.4)$$

mit \mathfrak{R} der universellen Gaskonstante, T der Temperatur und a_x^x der Aktivität der relevanten Spezies. Die aus dem anliegenden Strom I resultierende Stromdichte i wird in der elektrochemischen Kinetik als Durchtrittsströmungsdichte i_{ct} bezeichnet. Die Durchtrittsströmungsdichte i_{ct} ist dabei abhängig von den auftretenden Verlusten η_D , sogenannten Durchtrittsüberspannungen (Gleichung 2.9). Dieser Zusammenhang kann für einen Elementarschritt mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{0,ox}$ bzw. $k_{0,red}$ sowie c_{ox} bzw. c_{red} gleich der Konzentration der zu reduzierenden oder oxidierenden Substanz und α dem Symmetriefaktor ($0 < \alpha < 1$) durch die Butler-Volmer-Gleichung ausgedrückt werden:

$$i_{ct} = i_{ct,ox} + i_{ct,red} = z \cdot F \cdot k_{0,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp \left[\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot (E_0 + \eta_{ct}) \right) \right] - z \cdot F \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp \left[\left(\frac{-(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot (E_0 + \eta_{ct}) \right) \right]. \quad (2.5)$$

Werden die Größen im stromlosen Gleichgewichtszustand zur Austauschstromdichte i_0 zusammengefasst ergibt sich

$$i_0 = i_{ct,ox}(E_0) = z \cdot F \cdot k_{0,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E_0}{\mathfrak{R} \cdot T} \right] \quad (2.6)$$

bzw.

$$-i_0 = i_{ct,red}(E_0) = -z \cdot F \cdot k_{0,ox} \cdot c_{red} \cdot \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot E_0}{\mathfrak{R} \cdot T} \right] \quad (2.7)$$

und die Butler-Volmer-Gleichung kann in eine vereinfachte Form für eine Elektrode mit gehemmter Durchtrittsreaktion überführt werden

$$i_{ct} = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta_{ct}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta_{ct}\right) \right] \quad (2.8)$$

mit i_0 der Austauschstromdichte (bei $\eta = 0$ und Elektrodenpotenzial φ bei Stromfluss gleich dem Gleichgewichtspotenzial φ_0).

Für Durchtrittsüberspannung ergibt sich auf Basis von Gleichung 2.8 und der Annahme $\eta_{ct} \gg \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F}$ folgende Beziehung:

$$\eta_{ct,an/cath} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_{ct}}{i_0}\right). \quad (2.9)$$

Weiter kommt es durch Diffusionslimitierungen zu einer Konzentrationsüberspannung $\eta_{conc,an/cath}$ bedingt durch Konzentrationsunterschiede von Reaktanden und Produkten an den aktiven Bereichen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrolyten. Die Konzentrationsüberspannung $\eta_{conc,an/cath}$ ergibt sich unter Vernachlässigung von Konvektion zu

$$\eta_{conc,an/cath} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_{sur}}\right) \quad (2.10)$$

mit c_{sur} gleich der reagierenden Substanz an der Elektrodenoberfläche und c_0 gleich der Ausgangskonzentration der Substanz. Da die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2.8) nur für den Fall gilt, dass die Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Substanzen an den aktiven Bereichen der Elektrodenoberfläche und im Elektrolyten gleich sind, muss für den Fall von realen Konzentrationsunterschieden eine angepasste Butler-Volmer-Gleichung gelten

$$i = i_0 \cdot \left[\frac{c_{red,sur}}{c_{red,ely}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta\right) - \frac{c_{ox,sur}}{c_{ox,ely}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad (2.11)$$

mit $c_{ox,sur}$ bzw. $c_{red,sur}$ gleich der Konzentration der zu reduzierenden oder oxidierenden Substanz an der aktiven Elektrodenoberfläche.

Neben η_{act} und η_{conc} kommt es in Zellen auch zu ohmschen Verlusten R . Diese ergeben sich aus dem Zellaufbau und setzen sich aus verschiedenen Widerständen zusammen. Zellen enthalten Aktivmaterialien, Binder oder auch Stromableiter, welche durch ihre einzelnen elektrischen Widerstände R_{el} und die Kontaktwiderstände $R_{contact}$ zwischen diesen Komponenten den Zellwiderstand erhöhen. Der beinhaltete Elektrolyt besitzt zudem einen ionischen Widerstand R_{ion} . Die ohmschen Verluste ergeben sich somit zu

$$R = R_{el} + R_{contact} + R_{ion} \quad (2.12)$$

und sind proportional zum fließenden Strom i .

Zusammen mit η_{act} und η_{conc} kann die Zellspannung durch

$$E = E_0 - \sum \eta - i \cdot R \quad (2.13)$$

beschrieben werden [14–16].

Die Tafelgleichung

Für die Bewertung der aus den Prozessen an den Elektroden gewonnenen Erkenntnisse, speziell im Fall der Elektrokatalyse, wird oft die Tafelgleichung verwendet.

$$\eta = b \cdot \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.14)$$

Dabei ist b die Tafel-Steigung. Neben i_0 ist b ein zweiter wichtiger Parameter, der das Strom-Potenzial-Verhalten bestimmt. So ist ein möglichst kleines b bei möglichst großem i_0 erstrebenswert. i_0 ist ein Maß für die Aktivität des Elektrokatalysators, während b die Steigung der Überspannung mit der Stromdichte bestimmt. Eine Änderung der Tafel-Steigung b mit der Stromdichte deutet darauf hin, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ändert und der Reaktionsmechanismus komplexer ist [15].

Theoretische Kapazität und Energie

Die maximale Ladungsmenge Q stellt die theoretische Kapazität dar, die in der Batterie gespeichert werden kann. Jedes der verwendeten Elektrodenmaterialien, das an der Reaktion teilnimmt, besitzt eine theoretische Kapazität. So ist diese Kapazität bedingt durch die Fähigkeit, beispielsweise Ionen zu interkalieren oder die Konversion in ein anderes Material durch Ionenaufnahme. Die maximal erreichbare Kapazität einer Batterie setzt sich demnach aus den einzelnen in der Batterie enthaltenen Materialien zusammen und wird stets auf die Masse der Aktivmaterialien bezogen. Zu diesen Materialien gehört auch der verwendete Elektrolyt. Die maximale theoretische spezifische Kapazität bzw. Ladungsmenge berechnet sich demnach wie folgt

$$Q_{theo} = \frac{Q}{\sum_i m_i} = \frac{z \cdot F}{\sum_i M_i} \quad (2.15)$$

mit M_i gleich der molaren Masse der jeweiligen Komponenten oder Masse m_i . Die spezifische theoretische Energie ergibt E_{spec} sich dann zu

$$E_{spec} = Q_{theo} \cdot E_0 \quad (2.16)$$

Bezieht man die theoretische Kapazität und Energie auf die Gesamtmasse m_{total} der Batterie inklusive der Masse aller Komponenten m_{comp} , wie z.B. Stromableiter, ergibt sich folgender Zusammenhang

$$Q_{theo,total} = \frac{Q}{m_{total}} = \frac{z \cdot F}{m_{total}} \quad (2.17)$$

mit $m_{total} = m_i + m_{comp}$. Für die Ermittlung der realen Kapazität einer Batterie können für die jeweiligen Variablen auch tatsächlich gemessene Werte eingesetzt werden [12, 15].

Wirkungsgrad

Der Speicherwirkungsgrad η_{storage} gibt an, wieviel der bei der Ladung in die Batterie zugeführten Energie bei der Entladung wieder genutzt werden konnte. Der Speicherwirkungsgrad ergibt sich dabei nach Gleichung 2.18 durch Integration der Lade- und Entladekennlinie der entsprechenden Batterie zu [15]:

$$\eta_{\text{storage}} = \frac{\text{entnehmbare Energie}}{\text{geladene Energie}} = \frac{\int_0^{\text{Entladezeit}} I_{\text{Entlade}} \cdot U_{\text{Entlade}} \cdot dt}{\int_0^{\text{Ladezeit}} I_{\text{Lade}} \cdot U_{\text{Lade}} \cdot dt}. \quad (2.18)$$

2.2 Die Brennstoffzelle

Im einfachsten Fall, der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle, reagieren Wasserstoff und Sauerstoff unter Abgabe von elektrischer und thermischer Energie zum Reaktionsprodukt Wasser. Im Gegensatz zur Batterie werden die Reaktanden bei der Brennstoffzelle nicht in der Zelle gespeichert, sondern kontinuierlich von außen zugeführt. Die Brenngaselektrode oder auch Wasserstoffelektrode bildet dabei den Minuspol oder die Anode, entsprechend stellt die Sauerstoffelektrode den Pluspol, die Kathode, dar. In einer Brennstoffzelle findet, wie bei der Batterie auch, eine Redox-Reaktion statt. Dabei findet an der Anode eine (Wasserstoff-) Oxidation, also eine Elektronenabgabe, statt. An der Kathode findet entsprechend eine Reduktion (Elektronenaufnahme) statt. Die abgegebenen Elektronen fließen dabei über einen äußeren Stromkreis und elektrischen Verbraucher von der Anode zur Kathode. Die Elektronen treffen an der Kathode auf das Oxidationsmittel, üblicherweise Sauerstoff, und reagieren mit den H^+ -Ionen und Sauerstoff zu Wasser. Die Reaktanden werden dabei stetig der Zelle zugeführt. Eine Brennstoffzelle, unabhängig vom Typ, besteht neben der Brenngas- und der Sauerstoffelektrode auch aus einem festen oder flüssigen Elektrolyten, welcher die Elektroden elektrisch voneinander trennt. Der Elektrolyt fungiert dabei als reiner Ionenleiter und kann je nach Brennstoffzellentyp eine Keramik, ein Polymer, eine Ionenaustauschermembran oder ein Gelelektrolyt sein. Die stromerzeugenden Reaktionen laufen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, der sogenannten Dreiphasengrenze (Elektrode/Elektrolyt/Gasphase), ab. Durch Hydrophobieren der Elektroden wird bei Niedertemperaturbrennstoffzellen das Fluten der Elektroden durch Elektrolyt oder Produktwasser verhindert. Als Hydrophobierung kommen dabei Polymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE) zum Einsatz. Je nach Brennstoffzellentyp wird das Produktwasser anodisch oder kathodisch gebildet. Die bekanntesten Brennstoffzellentypen sind:

- AFC, Alkalische Brennstoffzelle, Alkaline Fuel Cell
- PAFC, Phosphorsaure Brennstoffzelle, Phosphoric Acid Fuel Cell
- PEFC, Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, Polymer Electrolyte Fuel Cell oder auch PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- MCFC, Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle, Molten Carbonate Fuel Cell

- SOFC, Festoxid- oder oxidkeramische Brennstoffzelle, Solid Oxide Fuel Cell

Die wohl bekannteste und am meisten verbreitete (Niedertemperatur-) Brennstoffzelle ist die PEFC. Technisch vergleichbar mit der Lithium-Luft-Batterie ist eine Variation der PEFC, die sogenannte kombinierte regenerative Brennstoffzelle (URFC). Diese beinhaltet bifunktionelle Elektroden, welche es ermöglichen, die Brennstoffzelle mit dem gleichen Stack oder der gleichen Zelle sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysemodus zu betreiben. Die bifunktionellen Elektroden enthalten dafür Katalysatoren für beide Modi der URFC. Untersuchungen an URFC-Systemen wurden bereits am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) durchgeführt [14, 17]. Eine solche URFC sind nicht nur mit LABs technisch verwandt, sondern mit auch mit den meisten anderen Metall-Luft-Batterien wie Zink-Luft- oder auch Aluminium-Luft-Batterien. Der größte Unterschied ist, dass auf Anodenseite bei den Metall-Luft-Batterien ein festes Metall, bei der URFC gasförmiger Wasserstoff vorliegt. Bei der Metall-Luft-Batterie ist damit die Gesamtkapazität von der Menge an Metall auf der Anodenseite abhängig. Ein weiterer Unterschied ist die Verwendung von flüssigen und/oder alkalischen Elektrolyten im Gegensatz zu den Festelektrolyten bei URFCs.

3 Lithium-Luft-Batterie

Heutige LIBs der Generation 3 sind durch die eingesetzten Aktivmaterialien an der Anode und Kathode in ihrer Kapazität begrenzt. Die theoretische Energiedichte heutiger LIBs liegt je nach Quelle und Aktivmaterialien zwischen 75 und $200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [3, 11]. Eine Verdoppelung oder gar eine weitere Erhöhung der Energiedichten ist nur durch den Einsatz neuer Aktivmaterialien zu erreichen. Batterien der Generation 4, wie Metall-Luft-Batterien, besitzen weitaus höhere theoretische Energiedichten. Diese Metall-Luft-Batterien sind keine klassischen LIBs, wie sie heute käuflich zu erwerben sind. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass eine LAB eine metallische Anode und eine Sauerstoffelektrode besitzt. Die Ionen werden so direkt aus metallischem Aktivmaterial, wie z.B. Li oder Zn, freigesetzt und es werden nicht nur in die Struktur von Aktivmaterialien eingelagerte Ionen zwischen zwei Aktivmaterialien interkaliert. Im Fall der LAB wird metallisches Lithium verwendet. Dadurch beträgt die theoretische Energiedichte $12931 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ und ist damit annähernd so hoch wie die von Benzin mit $13200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [11, 12]. Obwohl diese theoretischen Werte in der Anwendung nicht erreicht werden können, erwarten Girishkumar *et. al.* [11] eine praktisch erreichbare Energiedichte von $1700 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, was 13 % der theoretischen Energiedichte von Lithiummetall entspricht. Bevor eine solche LAB zur Marktreife gelangen kann, muss noch grundlegende Forschung betrieben werden, um limitierende Faktoren zu überwinden. Als Hauptfaktoren sind hierbei hohe Überspannungen beim Lade- und Entladevorgang zu nennen. Diese Überspannungen resultieren aus suboptimalen Katalysatoren, welche die Sauerstoffreduktion (ORR) bzw. -entwicklung (OER) nur unzureichend katalysieren. Als weitere limitierende Faktoren wären außerdem eine geringe Zyklenstabilität sowie elektrochemisch nicht stabile Elektrolyte, Separatoren und auch Lithium-Anoden zu nennen [3].

In diesem Kapitel soll auf die Grundlagen der LAB eingegangen werden, welche für den weiteren Verlauf der Arbeit an LABs mit wässrigem alkalischen Elektrolyten von Wichtigkeit sind.

3.1 Aufbau

Der generelle Aufbau einer LAB unterscheidet sich prinzipiell nicht von dem einer allgemeinen Batterie oder einer heute schon gebräuchlichen LIBs. Der Unterschied zu LIBs liegt in den verwendeten (Aktiv-)Materialien. Neben diesem Unterschied gibt es vor allem Unterschiede in der Zellarchitektur, welche je nach eingesetztem Elektrolyten variieren kann. Auf diese unterschiedlichen Architekturen soll ebenfalls im Rahmen dieses Kapitels eingegangen werden. Abbildungen 3.1a bis d zeigen die Schemata von LABs. Diese bestehen aus einer Anode (metallisches Li),

einer Kathode (Sauerstoffelektrode), einem Separator und dem eingesetzten Elektrolyten.

3.1.1 Architekturen

Weltweit stehen vier mögliche Architekturen für LABs im Fokus. Der Hauptunterschied zwischen diesen Architekturen stellt der verwendete Elektrolyt dar. Die Architekturen sind:

1. *Aprotisch*: Der verwendete Elektrolyt ist aprotisch (wasserfrei, $c_{\text{H}_2\text{O}} < 20$ ppm). Er besteht aus einem in einem aprotischen Lösemittel gelösten Lithiumsalz. Der Vorteil des aprotischen Systems ist, dass die metallische Li-Anode nur bedingt mit dem wasserfreien Elektrolyten reagiert und daher nicht besonders geschützt werden muss (Abb. 3.1a). Bei der Entladung entsteht Lithiumperoxid (Li_2O_2) oder auch Lithiumoxid (Li_2O). Beide Reaktionsprodukte sind im organischen wasserfreien Elektrolyten schwer löslich und können die poröse Struktur der Elektrode verstopfen. Verstopfte Poren hemmen den Transport der Reaktanden an die aktive Fläche der Elektrode, was letztlich die Kapazität der Batterie limitiert. Hauptaugenmerk bei der Forschung an dieser Architektur liegt darauf, die hohen Überspannungen beim Ladevorgang zu reduzieren, welche durch die schwierige Umwandlung der bei der Ladung entstehenden Reaktionsprodukte zurück in die Edukte entstehen. Beim Ladevorgang muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass sich aprotische Elektrolyte bei Spannungen ab ≤ 4 V zersetzen können [18].
2. *Wässrig*: Der wässrige Elektrolyt kann sauer oder alkalisch sein. So kann ein alkalischer Elektrolyt beispielsweise aus in Wasser gelöstem Lithiumhydroxid (LiOH) bestehen (Abb. 3.1b). Der wesentliche Vorteil dieser wässrigen Architektur besteht darin, dass die entstehenden Reaktionsprodukte im Elektrolyten löslich sind und ein Verstopfen der Struktur der Elektrode erst beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze auftreten kann. Bei der Verwendung eines wässrigen Elektrolyten muss die metallische Lithium-Anode durch einen wasserdichten Separator geschützt werden, da es sonst zu parasitären Reaktionen des Lithiums mit dem wässrigen Elektrolyten kommt. Bei dieser Architektur wird derzeit der Einsatz von keramischen Separatoren in Betracht gezogen, auf welche in Abschnitt 3.1.4 näher eingegangen wird.
3. *Fest*: Bei dieser Architektur wird kein flüssiger Elektrolyt verwendet, sondern die Elektroden werden direkt mit dem Separator verbunden, welcher gleichzeitig als Elektrolyt fungiert (Abb. 3.1c). Bei der Entladung kann, wie schon bei der aprotischen Architektur, Lithiumperoxid (Li_2O_2) oder auch Lithiumoxid (Li_2O) entstehen, welches auch hier die poröse Struktur verstopfen kann.
4. *Hybrid*: Diese Architektur vereint die aprotische Architektur an der metallischen Anode und das wässrige System an der Kathode mit den jeweiligen Vorteilen und Anforderungen (Abb. 3.1d) [11].

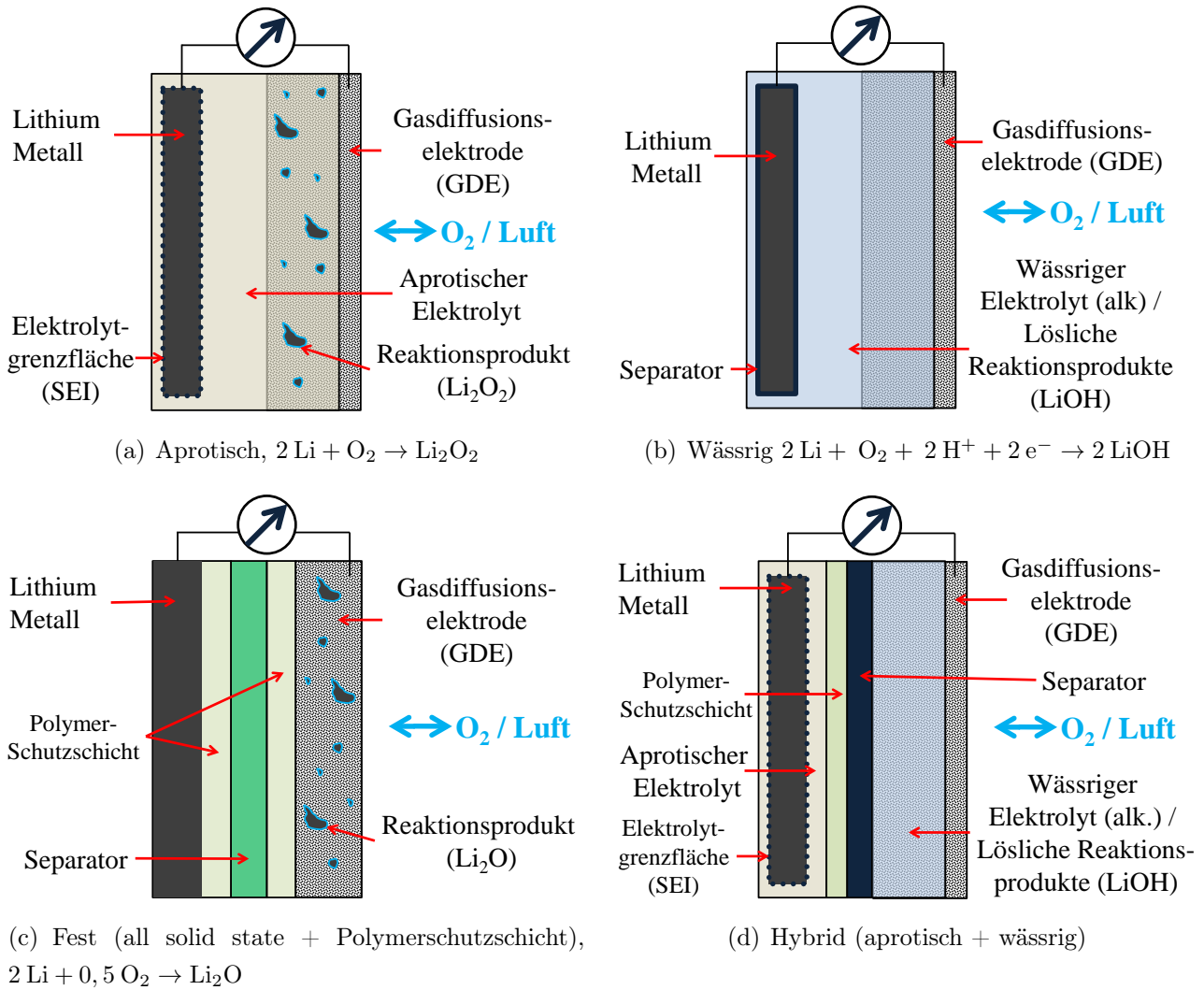


Abbildung 3.1: Mögliche Zell-Architekturen von Lithium-Luft-Batterien mit a) aprotischem-, b) wässrigem-, c) festem- und d) Hybrid-Elektrolyt. [11]

Die reversible Zellspannung E_0 für die jeweilige Architektur ergibt sich durch die entstehenden Reaktionsprodukte beim jeweilig verwendeten Elektrolyten [11, 19].

3.1.2 Anode (Lithium-Metall)

Anoden aus lithiiertem Graphit (LiC_6), wie sie in LIBs zum Einsatz kommen, besitzen geringe spezifische Kapazitäten. Metallisches Lithium ist bedingt durch seine hohe theoretische Kapazität von $3860 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ [20], sein elektrochemisches Potenzial gegen die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE) von $-3,05 \text{ V}$ [15], seine geringe Dichte und seine geringe Elektronegativität ein sehr aussichtsreiches Anodenmaterial für die signifikante Erhöhung der Kapazität. Wie alle Alkalimetalle reagiert auch Li mit Sauerstoff, Wasser und Stickstoff. Beim Einsatz in einer LAB ist es daher absolut notwendig, den Kontakt von Li mit Sauerstoff zu vermeiden. Je nach Architektur der LAB muss die Li-Anode auch zuverlässig vor dem wässrigen Elektrolyten geschützt werden. Dieser Schutz vor wässrigen Elektrolyten wird wie in [9, 21, 22] durch den Einsatz von keramischen Separatoren realisiert. Unter Abschnitt 3.1.4 wird auf diese Separatoren noch

genauer eingegangen.

3.1.3 Kathode (Sauerstoffelektrode)

An der Kathode einer LAB findet je nach ablaufender Reaktion entweder eine ORR (Sauerstoffverzehr) oder eine OER statt. Elektroden sind die aktiven Komponenten eines elektrochemischen Reaktors. Dabei finden die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche statt. Elektroden können dabei sogenannte Vollelektroden sein, d.h. aus katalytisch aktivem Vollmaterial, oder auch komplexer, zum Beispiel als Gasdiffusionselektrode aufgebaut sein. Außer dem Katalysator beeinflusst auch die Struktur der Elektroden den elektrochemischen Umsatz. Gasdiffusionselektroden (GDE) sind hochporöse dreidimensionale Elektroden. Die sich an der Elektrodenoberfläche ausbildende Dreiphasenzone besteht aus dem festen Katalysator, der Gasphase und dem meist flüssigen Elektrolyten. Da die GDEs hochporös sind, besitzen sie eine hohe innere Oberfläche verglichen mit ihrer geometrischen Oberfläche. Daraus resultiert eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche und somit hohe Ströme und Umsätze an der Elektrode. GDEs sind meist aus einem Substrat und einem Leitzusatz gefertigt, welcher als Träger für den oft kostenintensiveren Katalysator dient. Als Leitzusatz kommen Kohle, Graphit, Metalle oder auch Metalloxide mit hohen elektronischen Leitfähigkeiten zum Einsatz. Das verwendete Substrat gibt der GDE die mechanische Stabilität. Als Substrat werden Metallnetze, -schäume oder Kohlenstoffgeflechte verwendet. Eingesetzt werden GDE z.B. auch bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse für die elektrochemische Synthese oder in einer Brennstoffzelle zur Energiewandlung [15].

Gasdiffusionselektroden (GDE)

Gasdiffusionselektroden besitzen im Vergleich zu Vollelektroden eine hochporöse Struktur (Porosität $> 30\%$). Durch die poröse Struktur wird die Gasdurchlässigkeit gewährleistet. Weiter wird hierdurch die Elektrodenfläche und somit auch die elektrochemisch aktive Fläche vergrößert. Als Folge können höhere Stoffumsätze und Stromdichten erreicht werden. GDEs bestehen aus einer oder mehreren Schichten Aktivmaterial, meist einem Binder und einem Substrat. Die Katalysatoren und Leitzusätze in einer GDE bezeichnet man als Aktivmaterial. Die Wahl der verwendeten Katalysatoren richten sich nach den zu katalysierenden Reaktionen. Als Leitzusatz wird heute meist Kohlenstoff verwendet, welcher mit einer Vielzahl von Spezifikationen erhältlich ist. Der Leitzusatz hängt vom gewünschten Potenzialbereich der GDE ab. Kohlenstoff ist bei hohen Potenzialen, wie beispielsweise bei der Sauerstoffentwicklung, nicht stabil und zeigt eine hohe Degradation. Weiter muss beim Leitzusatz abhängig vom eingesetzten Material die Oxidationsstufe beim entsprechenden Potenzial beachtet werden, da dies entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials haben kann. Eine GDE kann mono- oder multifunktional ausgelegt werden, das heißt sie kann durch geeignete Katalysatoren eine oder mehrere Reaktionen katalysieren. Hier ist es möglich, neben dem klassischen Einschichtaufbau einer GDE, die einzelnen Reaktionen durch einen Mehrschichtaufbau der GDE voneinander zu trennen, um so die katalytischen Eigenschaften der eingesetzten Katalysatoren möglichst optimal ausnutzen zu können. Der Binder in einer GDE erfüllt mehrere Funktionen. Als Binder

werden meist elektrochemisch stabile Polymere eingesetzt. Zu diesen Polymeren zählen beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Die Binder werden dem Aktivmaterial in Lösung oder als Feststoff beigemischt und sollen die Partikel der Aktivmaterialien nach der Herstellung in einem porösen Verbund zusammenhalten und so die mechanische Stabilität der GDE gewährleisten. Außer der Zugabe einer Binderlösung kann die entstehende Bindung durch kaltes oder warmes (trockenes) Verpressen oder Aufschmelzen verstärkt werden. Neben der mechanischen Stabilisierung kann der Binder die GDE auch hydrophobieren oder hydrophilieren, je nach eingesetztem Elektrolyten. Beim Einsatz von flüssigem oder wässrigem Elektrolyten, ist die Benetzbarkeit von Elektrodenoberfläche und Porenraum ein wichtiger Parameter. Ein ausgewogenes Verhältnis zwischen hydrophoben und hydrophilen Poren ermöglicht das Eindringen des Elektrolyten und verhindert gleichzeitig eine vollständige Flutung des Porenraums. Optimale Benetzung führt zu kurzen Diffusionswegen, einer ausreichenden Nachführung von Reaktanden an die Dreiphasengrenze und somit zu hohen Umsätzen und Stromdichten. Trotzdem sollte der Bindergehalt möglichst gering gehalten werden, da mit steigendem Bindergehalt elektrisch leitfähige Pfade der Aktivmaterialien reduziert werden und somit auch die elektrische Leitfähigkeit sinkt. Weiter beeinflusst der Bindergehalt die Porosität der GDE. Mit einem steigenden Bindergehalt nimmt die Porosität ab und gleichzeitig sinkt die elektrochemisch aktive Oberfläche. Poren ermöglichen den Transport und/oder den Abtransport von Reaktanden in die bzw. aus der GDE und erhöhen die elektrochemisch aktive Oberfläche. Dies gilt für gasverzehrende als auch für gasentwickelnde GDEs. Die Porosität kann durch viele Faktoren beeinflusst werden. Beispiele hierfür sind der Anpressdruck bei der Herstellung, Hinzugabe von Porenbildnern oder das Verwenden verschiedener Partikelgrößen bei der Elektrodenherstellung. Eine bimodale Porenverteilung der GDE ist anzustreben, d. h. die GDE hat größere (μm) und kleinere Poren (nm). Makroporen gewährleisten den Reaktandentransport in die Elektroden, so dass die Reaktion homogen in großen Teilen der GDE stattfinden kann. Mikroporen vergrößern die elektrochemisch aktive der GDE deutlich. Für den Betrieb muss eine möglichst optimale Porengrößenverteilung in der bimodalen Elektrode gefunden werden. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Elektrodendicke Diese beeinflusst die Transportwege, den Anteil der elektrochemisch aktiven Oberfläche und die mechanische Stabilität der Elektrode. Es ist darauf zu achten, dass bei der Entwicklung die optimale Dicke für den Einsatzzweck der GDE bestimmt wird. Der letzte wesentliche Bestandteil einer GDE ist das verwendete Substrat, das die mechanische Stabilität gewährleistet und als Stromableiter dient. Die elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Beständigkeit sind wichtige Auswahlkriterien. Als Substrat kommen Metallnetze, Polymere oder Keramiken in Frage. Die Maschenweite kann Einfluss auf die erreichten Stromdichten oder die mechanische Stabilität der Elektroden nehmen.

3.1.4 Separator

Je nach Architektur der LAB kommt ein entsprechender Separator zum Einsatz. Bei der aprotischen Architektur können Polymerseparatoren wie in LIBs eingesetzt werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben werden bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten keramische Separatoren

eingesetzt. Diese bieten den Vorteil einer höheren mechanischen Stabilität, schränken das Dendritenwachstum ein und verhindern somit, dass es zu einem internen Kurzschluss. Weiter sind sie nicht brennbar. Die ionische Leitfähigkeit solcher keramischen Separatoren bei Raumtemperatur liegt zwischen $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, die Dicken bei $\geq 100 \mu\text{m}$. Als Beispiele für solche keramischen Separatoren sind der $\text{Li}_{1+x+3z}\text{Al}_x(\text{Ti, Ge})_{2-x}\text{Si}_{3z}\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ Separator der Firma Ohara oder der germaniumfreie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ Separator der Firma Schott AG zu nennen. Aus Kostengründen besteht das Bestreben, teure Elemente wie Germanium mit kostengünstigeren Elementen zu substituieren. Auch in der Herstelltechnik solcher Separatoren besteht weiterhin Entwicklungsbedarf, um sowohl dichte als auch möglichst dünne keramische Separatoren herstellen zu können.

3.1.5 Elektrolyt

Die verwendeten aprotischen Elektrolyte bestehen meist aus den Leitsalzen Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) oder Lithium-Bis(trifluoromethane)sulfonimide (LITFSI) und aprotischen Lösemitteln wie Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Mischungen dieser Lösemittel. Bei den wässrigen Elektrolyten werden sowohl saure als auch alkalische Elektrolyte verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine wässrige alkalische Lithiumhydroxid-Lösung unterschiedlicher Konzentration bzw. Molarität verwendet. Die Molarität dieser Lösung ist durch die Löslichkeitsgrenze von Lithiumhydroxid (LiOH) in Wasser begrenzt, welche bei 5,3 molar ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) liegt [23].

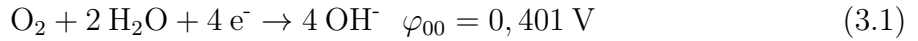
3.2 Elektrochemie

3.2.1 Sauerstoffreduktion (ORR)

Die ORR (engl. ORR = Oxygen Reduction Reaction) ist die bei der Entladung einer LAB an der Kathode ablaufende Reaktion. Dabei wird Sauerstoff (O_2) aus dem verwendeten Reaktionsgas verbraucht. Je nach Aufbau einer Lithium-Luft-Zelle kann dieses Reaktionsgas Umgebungsluft oder auch reiner Sauerstoff (O_2) sein. Bei O_2 verbrauchenden Elektroden, sogenannten Sauerstoffverzehrkatoden, werden schon bei kleinen Stromdichten von circa $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ selbst bei sehr aktiven Katalysatoren (Pt, Ag oder auch Ni) hohe Überspannungen (größer $0,3 \text{ V}$) beobachtet. Begründet sind diese durch die geringen Austauschstromdichten, bei Platin ca. $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Bei der ORR im alkalischen Medium, vor allem an Edelmetallkatalysatoren wie Silber oder auch Platin, sind zwei Parallelreaktionen möglich. Diese zwei Arten werden nachfolgend kurz vorgestellt:

1. Direkte Reduktion (4 - Elektronenmechanismus):

Bei der direkten Reduktion von Sauerstoff im wässrigen alkalischen Medium werden direkt OH^- - Ionen gebildet. Die Sauerstoffreduktion lässt sich dabei durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Bei der direkten Reduktion müssen pro O_2 -Molekül vier Elektronen übertragen werden. Um die $\text{O} = \text{O}$ - Doppelbindung aufzuspalten, ist eine Chemisorption der O_2 -Moleküle an der aktiven Fläche der Elektrode notwendig. Die aktiven Flächen müssen deshalb frei von einer Oxidschicht oder adsorbierten Verbindungen sein. Dennoch kann es auch bei der direkten Reduktion zur Entstehung eines adsorbierten Peroxid-Zwischenprodukts kommen, dieses geht allerdings nicht in Lösung. Im alkalischen eignen sich besonders Ni, Ag, Metalloxide und Übergangsmetalle für die direkte Reduktion.

2. Indirekte Reduktion (2-Elektronenmechanismus, Peroxid-Mechanismus):

An Edelmetallkatalysatoren kann bei der ORR neben der direkten Reduktion auch die indirekte Reduktion stattfinden. Bei der indirekten Reduktion bilden sich Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bzw. Peroxid-Ionen (HO_2^-) entsprechend der Reaktionsgleichung:



gefolgt entweder von der Reduktion des Peroxids



oder der Zersetzung des Peroxids



Beim 2-Elektronenmechanismus gehen die entstehenden Peroxide in Lösung, der dabei entstehende Sauerstoff wird nach 3.2 wiederverwendet. Die Gesamtreaktion kann also ebenfalls als 4-Elektronenmechanismus bestehend aus zwei 2-Elektronenmechanismus-Schritten bezeichnet werden. Die indirekte Reduktion findet bevorzugt an z.B. Graphiten, Gold und mit Oxidschichten bedeckten Metallen statt. Eine besonders hohe Aktivität für die ORR im Alkalischen zeigen die Elektrokatalysatoren Ni und Ag [14, 15, 24].

3.2.2 Sauerstoffentwicklung (OER)

Die Umkehrreaktion der ORR, der Entladereaktion bei LABs, stellt die OER (engl. OER = Oxygen Evolution Reaction) dar. Aus den bei der ORR entstandenen Reaktionsprodukten an der Kathode entstehen wieder Lithiumionen und O_2 . Für die OER in wässriger Lösung, was einer LAB mit wässrigem Elektrolyten entspricht, sind für die OER reaktive sauerstoffhaltige Verbindungen ($\text{OH}_{\text{ad}}, \text{O}_{\text{ad}}$) notwendig. Die OER im Alkalischen verläuft danach in folgenden Schritten:



Mit steigendem pH-Wert d.h. mit steigender OH^- - Konzentration zeigt sich, dass bei konstanten Überspannungen an Elektroden die Durchtrittsströmdichte von der Konzentration dieser OH-Ionen abhängig ist. Neben den auch gut für die ORR geeigneten Elektrokatalysatoren Ni und Ag kommen für die OER auch Metalloxide auf Ti-Substrat wie Ti/IrO₂ oder Ti/RuO₂ zum Einsatz. Besonders aktiv sind dabei elektrisch leitfähige Metalloxide, welche in mehreren Oxidationsstufen auftreten und zudem Fehlstellen im Oxidgitter besitzen. In einer sogenannten Vulkan-Kurve wird die Überspannung gegen die Übergangsenthalpie vom, in diesem Fall Metalloxiden, niederwertigen zum höherwertigen Oxid aufgetragen. Dabei stellt RuO₂ das aktivste Oxid an der Spitze der Kurve dar [15].

3.2.3 Kinetik an der Dreiphasengrenze

An der Dreiphasengrenze finden elektrische und chemische Prozesse statt (Abb. 3.2). Diese Prozesse sind unabhängig von der ablaufenden Reaktion (ORR oder OER). Dabei nehmen unter anderem Temperatur, Druck, Potenzial, Strom, Ladung, Geometrie, Oberfläche, pH-Wert, die Diffusion oder auch die Adsorption Einfluss auf die Kinetik an dieser Schnittstelle zwischen Elektrode, Elektrolyt und Gasphase.

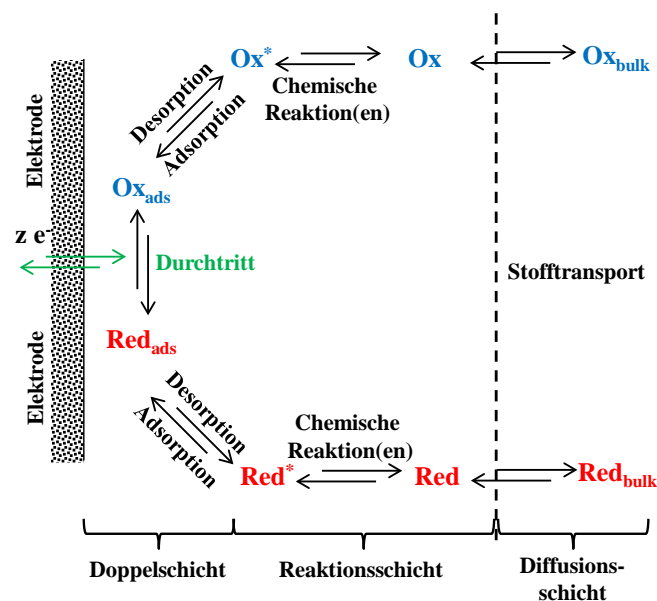


Abbildung 3.2: Vorgänge an der Dreiphasengrenze zwischen Elektrode, Elektrolyt und Gasphase [14].

3.2.4 Batteriereaktionen

Die unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Architekturen für LABs unterscheiden sich durch den eingesetzten Elektrolyten. Die beiden wichtigsten Vertreter sind die nicht wässrige aprotische und die wässrige alkalische LAB. In Abhängigkeit vom Elektrolyten an der Kathode kommt es zu unterschiedlichen Reaktionen und Reaktionsprodukten bei der Entladung der Batterie. Im aprotischen Fall sind sowohl der Reaktionsmechanismus als auch die entstehenden Reaktionsprodukte noch nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur wird jedoch davon ausgegangen, dass je nach Reaktion ein Zwei- oder Vier-Elektronen-Übergang stattfindet, bei dem entweder Lithiumperoxid (Gl. 3.8) oder Lithiumoxid (Gl. 3.9) entsteht. Weiter findet sich in der Literatur Laoire et al. [25] der Ansatz einer Li-Superoxidbildung nach Gleichung 3.10. Dieses Superoxid reagiert in einem weiteren Ein-Elektronenübergang bei schon fortgeschrittenem Entladestadium der Batterie nach Gleichung 3.11 zu Lithiumperoxid.



Bei der in dieser Arbeit untersuchten Variante der LAB mit wässrigem alkalischen Elektrolyten sind die Teilreaktionen bekannt. Bei ablaufender ORR (Entladung) an der Kathode (Gl. 3.12) wird an der Anode nach Gleichung 3.13 das Lithium oxidiert und setzt dabei Lithium-Ionen und Elektronen frei. Die Gesamtreaktion der Batterie wird durch Gleichung 3.14 beschrieben. Die offene Zellspannung ist damit $E_0 = 3,45\text{V}$.



3.2.5 Ionische Leitfähigkeit

Für die Batteriereaktion ist der Transport von Lithium-Ionen von der Anode durch den Separator und den Elektrolyten hin zur Reaktionszone notwendig. Die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten σ_{ion} definiert sich zu:

$$\sigma_{ion} = n_{ion} \cdot \mu_{ion} \cdot z_{ion} \cdot e \quad (3.15)$$

mit n_{ion} gleich der Anzahl der freien Ladungsträger, μ_{ion} der Ionenbeweglichkeit, z_{ion} der Valenzzahl der Ladungsträger und e der Einheitsladung.

Für Lithium ist $z_{ion} = 1$. Eine Erhöhung der Ladungsträgerzahl durch die Erhöhung der Elektrolytsalzkonzentration führt zu einer Steigerung der ionischen Leitfähigkeit. Weiter kann die ionische Leitfähigkeit durch Erhöhung der Dissoziation des Salzes verbessert werden. Die Ionenbeweglichkeit μ_{ion} hängt von der Viskosität des Lösemittels ab und lässt sich wie folgt berechnen (Stokes-Einstein-Gleichung):

$$\mu_{ion} = \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{lq} \cdot r_{ion}} \quad (3.16)$$

mit η_{lq} gleich der Viskosität des Lösemittels und r_{ion} dem Solvatationsradius. Eine Verringerung von η_{lq} führt demnach zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit [19].

4 Messmethoden

Nachfolgend werden die für die Charakterisierung von GDEs eingesetzten *in situ* - und *ex situ* - Messmethoden ausführlicher vorgestellt.

4.1 *In situ* - Messungen

4.1.1 Zykl voltammetrie (CV)

Mit Zyklischer Voltammetrie kann die Kinetik und die Thermodynamik eines elektrochemischen Systems detaillierter untersucht werden. Zykl voltammetrie kann in einem Zwei- oder Drei-Elektrodenaufbau durchgeführt werden. Beim Drei-Elektrodenaufbau wird ein Potenzialbereich mit einer sich linear mit der Zeit ändernden Scangeschwindigkeit an der Arbeitselektrode relativ zur eingesetzten Referenzelektrode durchlaufen, während der dabei fließende Strom durch die eingesetzte Gegenelektrode kontrolliert wird. Das aus den Aufzeichnungen der Messwerte entstehende Diagramm wird zyklisches Voltammogramm genannt. Die typischen Peaks in einem zyklischen Voltammogramm werden dazu verwendet, die an der Oberfläche der Elektrode stattfindenden Reaktionen zu charakterisieren. Weiter kann die CV dazu genutzt werden nähere Informationen über die Reaktionsraten und die Diffusion der Reaktanden im untersuchten elektrochemischen System zu gewinnen. Da es beim Durchlaufen des Potenzialbereichs zu Veränderungen am elektrochemischen System kommen kann, muss der Potenzialbereich wiederholt komplett durchfahren werden.

Wichtige Parameter eines CV sind das Peak-Potenzial und der Peak-Strom. Bei einer reversiblen Reaktion läuft der Elektronenaustausch im Vergleich zu anderen Prozessen wie der Diffusion schnell ab. Der Potenzialunterschied zwischen den Peaks beträgt dann

$$|E_p^{ox} - E_p^{red}| = 2.303 \cdot \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \quad (4.1)$$

dabei ist E_p^{ox} bzw. E_p^{red} das Oxidations- bzw. Reduktionspotenzial. Zudem ist bei reversiblen Reaktionen der Peak-Strom i_p von der Konzentration der Reaktanden an der Elektrode abhängig und kann nach der Randles-Sevcik-Gleichung wie folgt beschrieben werden

$$i_p = 2.686 \cdot 10^5 \cdot z^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{1}{2}} \cdot c^0 \quad (4.2)$$

dabei ist A die Elektrodenfläche in cm^2 , D der Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ν Scangeschwindigkeit in $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ und c^0 die Konzentration des Reaktanden in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Weiter beeinflusst die Scangeschwindigkeit bei reversiblen Reaktionen die Position der Peaks nicht. Eine Erhöhung der

Scangeschwindigkeit beeinflusst lediglich die Höhe der Peaks proportional zu der Quadratwurzel der Scangeschwindigkeit aus den Gleichungen 4.1 und 4.2. Läuft der Elektronenaustausch langsamer als beispielsweise der Diffusionsprozess ab, können die Reaktionen irreversibel oder quasi-irreversibel sein. Zudem kann die Reversibilität einer Reaktion von der Scangeschwindigkeit abhängen. Ein Indiz für irreversible Reaktionen sind sich zu anderen Spannungen und zu negativeren (anodischen) oder positiveren (kathodischen) verschiebende Peaks. Durch die Analyse der Peaks können die elektrochemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche näher untersucht werden. Zudem können auftretenden Peaks entsprechende Mechanismen wie Adsorption, Desorption oder Diffusion zugeordnet werden.

Die Zyklovoltammetrie eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der Aktivität von Katalysatoren sowie zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche einer Elektrode. Eine hohe Aktivität eines Katalysators verschiebt das Startpotenzial der Reaktion dabei zu geringeren Werten und den Peakstrom zu höheren Werten. Für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche einer Elektrode wird die Fläche unter dem anodischen oder kathodischen Peak integriert [26].

4.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Mit der Impedanzspektroskopie kann die Kinetik der an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen untersucht werden. Dabei wird einer Elektrode oder Zelle bei angelegtem Gleichstrom eine sinusförmige Wechselspannung $U(t) = U_m \sin(\omega \cdot t)$ verschiedener Frequenzen $f = (\omega / (2 \cdot \pi))$ vom mHz- bis Mhz-Bereich überlagert, welche eine frequenzabhängige Wechselstromantwort $I(t) = I_m \sin(\omega \cdot t \cdot \varphi_{pha})$ zur Folge hat. Diese Wechselstromantwort kann aufgenommen und ausgewertet werden. Sowohl elektronisch als auch ionisch leitende Elektroden setzen einer angelegten Wechselspannung mit definierter Frequenz einen komplexen Widerstand entgegen. Dieser komplexe Widerstand wird Impedanz (Gleichung 4.3) genannt und als Zeiger Z mit dem Winkel φ_{pha} (Phasenwinkel) in der komplexen Ebene dargestellt.

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| \frac{e^{i \cdot \omega \cdot t}}{e^{i \cdot (\omega \cdot t - \varphi_{pha})}} = |Z| \cdot e^{i \cdot \varphi_{pha}} \quad (4.3)$$

Wechselstrom und Wechselspannung ändern sich periodisch mit der Zeit und erreichen ihre Maximalwerte nicht zeitgleich. Die Maximalwerte sind dabei um $\varphi_{pha} \cdot t / (2 \cdot \pi)$ verschoben. Die Impedanz ist die Summe der auftretenden Wechselstrom-Widerstände und kann daher in zwei Bestandteile aufgeteilt werden.

1. Ohmsche Widerstände: Diese werden durch Elektrodenmaterialien, Elektrolyten, Kontakte oder durch die Zuleitungen verursacht. Durch den Spannungsabfall erwärmen sich diese Bestandteile einer Elektrode oder Zelle beim Stromdurchfluss.
2. Induktivitäten und Kapazitäten: Diese wirken als Blindwiderstand X und setzen bei Stromdurchfluss keine Wärme frei. Hervorgerufen werden sie durch reversible oder irreversible Reaktionen der Elektrode. Der Blindwiderstand kann sowohl positive als auch

negative Werte annehmen. Bei $X = \text{positiv}$ ist die Impedanz Z induktiv, φ_{pha} positiv und die Spannung eilt der Stromstärke voraus. Für $X = \text{negativ}$ ist die Impedanz kapazitiv, φ negativ und die Spannung eilt der Stromstärke nach.

Dargestellt werden können die aufgezeichneten Spektren durch zwei wesentliche Darstellungen. Im Bode-Diagramm (Abb. 4.1a) wird das Verhalten der Elektrode oder Zelle frequenzabhängig dargestellt. Dies ermöglicht zudem die Bestimmung der einzelnen Prozesse. Im Nyquist-Diagramm (Abb. 4.1b) wird der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen. Vorteil ist hier, dass außer dem Realteil auch die Summe der ohmschen Widerstände bestimmt werden kann.

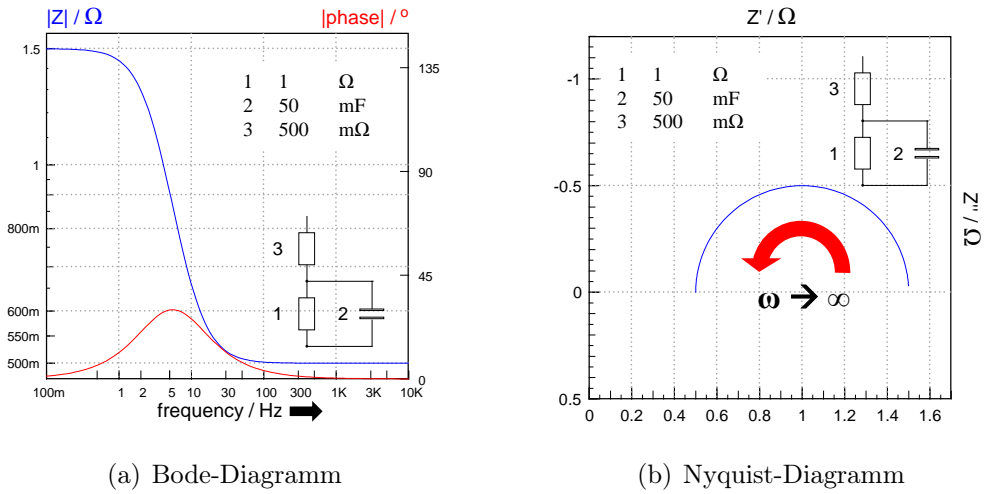


Abbildung 4.1: Wesentliche Darstellungsformen von Impedanzspektren (a) Bode- und (b) Nyquist-Diagramm.

Die Auswertungen von Impedanzmessungen erfolgen meistens über elektrotechnische Netzwerke, den sogenannten Ersatzschaltbildern. Die wichtigsten Netzwerkelemente sind dabei:

1. Ohmsche Widerstände R : Diese werden repräsentieren bei der Auswertung zum Beispiel den Elektrolyt- oder Elektrodenwiderstand.
2. Verlustkapazitäten oder Constant Phase Element (CPE): Bei glatten Elektroden verhält sich die Doppelschichtkapazität wie ein idealer Kondensator, bei porösen GDEs wie sie in LABs vorkommen, weicht das Verhalten allerdings vom Idealen ab. Für diesen Fall wird der ideale Kondensator durch eine CPE ersetzt, welche durch den Faktor α an das nicht ideale Verhalten angepasst wird. Im Nyquist-Diagramm werden häufig eingesetzte ideale RC-Glieder durch Halbkreise dargestellt, R/CPE-Glieder jedoch als abgeflachte Halbkreise. Die Impedanz der Verlustkapazität ergibt sich zu

$$Z(CPE) = \frac{1}{\omega_0 \cdot V_{CPE}} \cdot \left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^{-\alpha_{CPE}} \quad (4.4)$$

mit ω_0 gleich dem Normierungsfaktor, ω der Kreisfrequenz. V_{CPE} kann dabei wie folgt berechnet werden

$$V_{CPE} = C \cdot \frac{\delta}{d_{CPE}} \quad (4.5)$$

mit C gleich der Schichtkapazität und $\frac{\delta}{d_{CPE}}$ gleich der relativen Eindringtiefe (Abb. 4.2). Der dimensionslose Faktor α_{CPE} ist für jeden nicht idealen Kondensator > 1 . V und kann wie folgt berechnet werden:

$$\alpha_{CPE} = 1 - \frac{\delta}{d_{CPE}}. \quad (4.6)$$

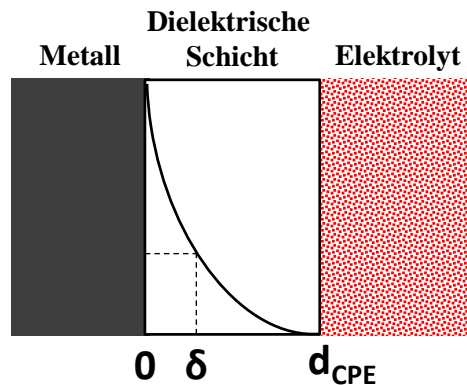


Abbildung 4.2: Schema relative Eindringtiefe dielektrische Schicht [27].

3. Spulen L: Durch Spulen wird die Induktivität der Messleitungen berücksichtigt, diese machen sich bei hohen Frequenzen im kHz-Bereich bemerkbar.
4. Poröse Elektrode: Da es sich bei der GDE der LAB um eine poröse Elektrode handelt, muss dieser Unterschied zur glatten Elektrode im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden. Dem Netzwerkelement liegt das Porenmodell von Göhr [28] zugrunde, welches den Beitrag folgender Bestandteile zur Impedanz berücksichtigt: Schnittstellen poröse Schicht (Elektrodenoberfläche)/Pore, poröse Schicht (Elektrodenoberfläche)/Elektrolyt, poröse Schicht (Elektrodenoberfläche)/Bulk, Impedanz poröse Schicht (Elektrodenoberfläche) und den mit Elektrolyt gefüllten Poren [14, 27, 28].

4.2 *Ex situ* - Messungen

4.2.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ist es möglich, die Oberfläche eines Gegenstandes durch einen fein gebündelten Elektronenstrahl abzutasten. Neben der Möglichkeit, die Oberfläche zu visualisieren, ist die Größenbestimmung selbst kleinster Partikel möglich. Mit dem REM können Vergrößerungen bis zu 200000-fach erreicht werden. Für die Charakterisierung wurde das am DLR vorhandene REM Zeiss ULTRA PLUS verwendet. Es besitzt eine Feldemissionskathode. Erzeugt wird der Elektronenstrahl in einer solchen Feldemissionskathode durch das

Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke an eine Wolframkristallspitze. Das Zeiss Ultra Plus besitzt ein Auflösungsvermögen von 0,8 nm bei 30 kV und 4 nm bei 0,1 kV. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 0,1 kV und 30 kV variiert werden. Als Detektoren stehen zur Verfügung:

1. SE-Detektor: Sekundärelektronen (SE) werden durch den Primärelektronenstrahl des REM aus der Probe freigesetzt und können detektiert werden. Der SE-Detektor ermöglicht hohe Auflösungen und bei dreidimensionalen Objekten zu einer sehr plastischen Darstellung des Objekts.
2. SE-Inlens-Detektor: Der In-Lens-Detektor ist in der optischen Achse des REM angebracht. Er ermöglicht bei kleinen Arbeitsabständen und geringen Beschleunigungsspannungen Aufnahmen mit hohem Kontrast.
3. EsB-Detektor: Von der Probe rückgestreute Primärelektronen (BSE = Back-Scattered-Electrons) werden von diesem Detektor erfasst. Sekundärelektronen werden von diesem Detektor nicht erfasst. Der Ablenkwinkel der rückgestreuten Primärelektronen ist von der Kernladungszahl des Elements abhängig und nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Elemente höherer Ordnungszahl haben einen höheren Kontrast und erscheinen in einer Aufnahme heller. Bei Proben aus mehreren Elementen ist die mittlere Ordnungszahl maßgebend. Mit dem EsB-Detektor lassen sich damit Materialkontraste darstellen.

Für die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Analyse der Elementzusammensetzung steht ein Bruker XFlash 5010 125eV mit Quantax400 Software zur Verfügung [29–32].

4.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl. XRD = X-ray Diffraction) können mit Hilfe von Röntgenstrahlen Aussagen über die Art der Bindung, die Kristallstruktur sowie über die Art der vorhandenen Phasen einer Probe gemacht werden. Die Röntgenstrahlung wird durch den Beschuss einer Zielanode mit Elektronen aus einem Kathodenglühdraht erzeugt und kann in eine kontinuierliche und eine charakteristische (vom Anodenmaterial abhängige) Röntgenstrahlung unterteilt werden. Die erzeugte Röntgenstrahlung wird dabei an den Kristall- oder Quasikristallstrukturen gebeugt. Die Beugung tritt auf, wenn die Abstände der Gitterlinien des Beugungsgitters und die Wellenlänge der auftreffenden Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung liegen. Über die Bragg'sche Gleichung können so Aussagen über Netzebenenabstand getroffen werden. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt dabei zwischen 0,1 und 10 Pikometer. Kristalline Stoffe zeigen in Röntgendiffraktogrammen Beugungsintensitätsmaxima, welche als Peaks erkennbar sind. Amorphe Stoffe zeigen jedoch eine diffuse Streuung, was im Röntgendiffraktogramm als flacher, breiter Berg erkennbar ist. Am DLR wird für die Röntgendiffraktometrie ein Bruker D8 Discover GADDS mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung eingesetzt. Die Spektren werden in vier sogenannten „Frames“ mit Winkelschritten von 23° und einem Startwinkel von $\Theta_1 = \Theta_2 = 12^\circ$ gemessen (Bragg-Brentano-Bedingungen).

4.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist ein Verfahren zur Oberflächenanalyse. Mit XPS kann die quantitative Zusammensetzung der obersten Atomlagen einer Oberfläche bestimmt werden. Neben der Zusammensetzung kann auch die chemische Struktur durch die Analyse der Bindungszustände der Atome erhalten werden. Durch die Röntgenstrahlung im XPS wird ein kernnahes Elektron aus dem Atomverband herausgeschlagen und ein Photoelektron, das XPS-Elektron, tritt aus. Ein weiteres Elektron fällt durch diesen Austritt aus einer höheren energetischen Lage in das entstandene Loch zurück, wodurch ein drittes Elektron aus dem Atomverband gelöst wird, das sogenannte Auger-Elektron. Das XPS- und das Auger-Elektron werden bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert. Durch die Beziehung der kinetischen Energie E_{kin} als Differenz aus Photonenenergie $h\nu$ und charakteristischer Bindungsenergie eines Elementes E_{bin} (Gl. 4.7) kann die chemische Struktur ermittelt werden [33].

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} \quad (4.7)$$

4.2.4 Quecksilber-Porosimetrie

Die Leistung, die mit GDEs erreicht werden kann, hängt auch von der Porenstruktur (Größe, Volumen, Form,...) der Elektrode ab. Die Porenstruktur ist daher ein wichtiger Parameter, welcher in die Betrachtung mit einbezogen werden sollte. Eine Möglichkeit zur Analyse des Porensystems ist die Quecksilber-Intrusion oder auch Quecksilber-Porosimetrie, welche es gestattet, das Volumen und die Größe von Makro- und Mesoporen in GDEs zu messen. Quecksilber (Hg) verhält sich gegenüber den meisten Feststoffen wie eine nicht benetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel $\theta > 90$), d.h. es dringt erst unter Druck in die poröse Struktur einer GDE ein. Ohne Druck wird das Hg aufgrund seiner Oberflächenspannung (γ_{Hg}) nicht von den Poren der GDE aufgenommen. Durch die Menge des in die Elektrode eingedrungenen Quecksilbers und des Gleichgewichtsdruckes, bei welchem die Intrusion auftritt, kann eine Porenverteilung aus der Funktion des Porenradius (r_{pore}) berechnet werden. Der Gleichgewichtsdruck ist dabei von der Porengröße abhängig. Die Beziehung zwischen Porengröße und angewendetem Absolutdruck (p_{absp}) wird durch die Washburn-Gleichung ausgedrückt (Gl. 4.8). Angenommen werden hierfür idealisierte zylindrische Poren [34].

$$p_{absp} \cdot r_{pore} = -2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos(\Theta) \quad (4.8)$$

4.2.5 Stickstoffadsorptionsmessung (BET)

Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen von porösen Materialien ist vor allem in der Elektrochemie von großer Wichtigkeit. Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller (BET) wird ein inertes Gas auf der zu untersuchenden Oberfläche physisorbiert. Durch die Belegung der Oberfläche mit einer Monolage kann durch die Größe des

entsprechenden Gasmoleküls und mit Hilfe der BET-Gleichung die Oberfläche berechnet werden. Für BET-Messungen wird meist Stickstoff (N_2) bei der Temperatur von Flüssigstickstoff (77 K) als Standard verwendet (DIN 66131 und ISO 9277). Alternativ wird bei sehr kleinen Oberflächen des porösen Materials ($< 1 \text{ m}^2$) Krypton als Adsorptionsgas verwendet [35].

4.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Jeder Stoff mit beweglichen Ladungsträgern kann elektrischen Strom leiten. Der Stromfluss durch ein Material bei konstanter Spannung hängt neben dem Material selbst auch von dessen Abmessungen ab. Die Stromstärke ist dabei vom elektrischen Widerstand R_{el} abhängig, welcher sich nach dem ohmschen Gesetz aus dem Quotienten aus Spannung U und Strom I nach Gleichung 4.9 ergibt.

$$R_{el} = \frac{U}{I} \quad (4.9)$$

Den reziproken Wert des elektrischen Widerstands stellt der elektrische Leitwert G_{el} (Gl. 4.10) dar:

$$G_{el} = \frac{1}{R_{el}} = \frac{I}{U} \quad (4.10)$$

Für die Vergleichbarkeit von Materialien mit unterschiedlicher Geometrie wird der spezifische elektrische Widerstand ρ_{el} nach Gleichung 4.11 berechnet. Die Variable A ist dabei die stromdurchflossene Fläche in m^2 , l die Länge des Leiters in Metern. Wie auch beim elektrischen Widerstand kann auch hier eine reziproke Größe, die spezifische Leitfähigkeit κ , berechnet werden (Gl. 4.12).

$$\rho_{el} = \frac{R_{el} \cdot A}{l} \quad (4.11)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho_{el}} = \frac{l}{R_{el} \cdot A} \quad (4.12)$$

Bei der elektrischen Leitfähigkeitsmessung kann in zwei verschiedene Messverfahren unterteilt werden. Die 2-Punkt-Messung stellt dabei die einfachste Variante dar. Dabei wird mit zwei Messelektroden senkrecht zur Schicht durch die zu messende Schicht gemessen. Bei Anlegen eines Stroms kann so der Spannungsabfall durch die Schicht gemessen und der Widerstand bestimmt werden. Aufgrund des Messaufbaus beeinflussen die Leitungs- und Kontaktwiderstände das Messergebnis, zudem muss die Geometrie der Probe berücksichtigt werden. Bei der 4-Punkt-Messung werden vier Messelektroden in einer Ebene angelegt, wobei die beiden äußeren Leiter Strom führen, die innenliegenden messen den Spannungsabfall zwischen den beiden stromführenden Leitern. Die Leitungswiderstände werden bei dieser Messanordnung eliminiert.

5 Versuchsaufbauten

In diesem Kapitel sollen kurz die Versuchsaufbauten für die *in-* und *ex-situ*-Untersuchungen beschrieben werden, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

5.1 Halbzelle

Die Vermessung der hergestellten Sauerstoffelektroden wurde in einer Halbzelle durchgeführt. Die Halbzelle ermöglicht es die jeweiligen Elektroden einer Batterie oder einer Brennstoffzelle getrennt voneinander zu untersuchen und somit ihren Einfluss in der Vollzelle besser bestimmen zu können. In dieser Arbeit wurde eine Halbzelle mit einer Dreielektrodenanordnung verwendet, welche es ermöglicht, das stromabhängige Potenzial der Arbeitselektrode (engl. Working Electrode, WE) zu bestimmen. Durch diese Dreielektrodenanordnung wird der Einfluss der Gegenelektrode (engl. Counter Electrode, CE) und des Elektrolyten eliminiert und das Potenzial hochohmig gegen eine Bezugslektrode (engl. Reference Electrode, RE) gemessen. Diese Bezugslektrode wird durch eine mit dem Elektrolyten gefüllte Haber-Luggin-Kapillare auf wenige Millimeter an die Arbeitselektrode herangeführt. Der angelegte Strom I fließt zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode, die gemessene Spannung $U(I)$ in Gleichung 5.1 entspricht dem nicht messbaren absoluten Potenzial der Arbeitselektrode $\varphi_{ref,abs}(I)$ abzüglich dem Potenzial der Referenzelektrode φ_{ref} .

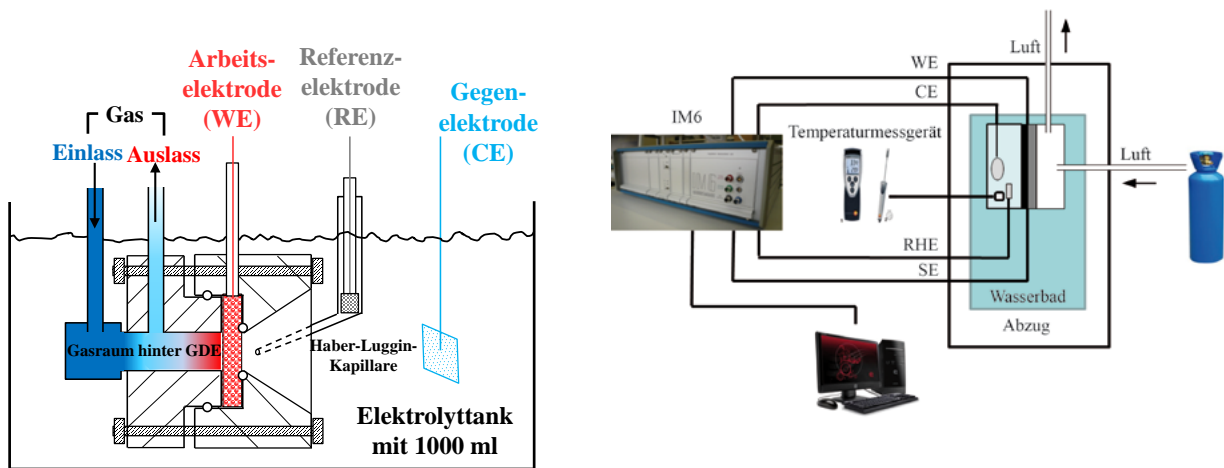
$$U(I) = \varphi_{ref,abs}(I) - \varphi_{ref} \quad (5.1)$$

Das Potenzial der Referenzelektrode ist konstant, da es sich um eine unpolarisierte Elektrode mit konstantem Gleichgewichtspotenzial, beispielsweise eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) wie in den Versuchen dieser Arbeit verwendet, handelt. Das Potenzial der RHE zur Normalwasserstoffelektrode (NHE) ergibt sich pH-abhängig zu:

$$U(RHE) = U(NHE) + 0,059 V \cdot pH \quad (5.2)$$

Die für die Versuche verwendete Halbzelle (Abb. 5.1a) besteht aus chemisch inertem Polycarbonat. Im vorderen Teil ist seitlich die Haber-Luggin-Kapillare eingebracht und an diese eine Vorrichtung für die verwendete Referenzelektrode angeschlossen. Die zum Elektrolytraum gerichtete Öffnung der Halbzelle hin zur Arbeitselektrode verengt sich konisch auf 1 cm^{-2} . Durch diese Bauweise können bei der Sauerstoffentwicklung entstandene Gasbläschen leichter abgeführt werden und sammeln sich nicht im Elektrolytraum vor der Arbeitselektrode, was zu einer Beeinflussung der erzielten Stromdichten führen könnte. In eine Bohrung hinter der konischen

Bohrung wird die Arbeitselektrode eingebracht, mit EPDM-Dichtungen gegen den Elektrolytraum abgedichtet und von hinten mit dem zweiten Teil der Halbzelle fixiert, welcher ebenfalls eine Dichtung enthält, um den Gasraum vor eindringendem Elektrolyten zu schützen.



(a) Schema der Halbzelle

(b) Schema des Messplatzes

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung (a) der Halbzelle im Elektrolyttank und (b) des Gesamtaufbaus des Messplatzes.

Im zweiten Teil, der die Arbeitselektrode fixiert, ist ein vergoldetes Nickelnetz eingebracht, welches den Stromableiter darstellt und mit der Arbeitselektrode elektrisch in Kontakt steht. Die beiden Teile werden mit Polycarbonatschrauben gegeneinander verschraubt. Begast wird die Arbeitselektrode von hinten, dabei besitzt die Halbzelle einen Kanal für die Gaszu- und -abfuhr. Das Gas wird durch eine nach der Zelle an die Gasversorgung angeschlossene Wäscherflasche mit einer Flüssigkeitssäule vom 3 cm mit einem Überdruck von 3 mbar durch die Halbzelle geleitet. An das Stromableiternetz sind Drähte angebracht, welche aus der Zelle geleitet werden und an welche die verwendete Impedanzanlage Zahner IM6 angeschlossen wird. Als Gegenelektrode dient für die Versuche eine glatte Platinelektrode, welche elektrochemisch wie auch chemisch stabil ist. Diese Einzelteile werden mit einem Deckel mit Bohrungen verbunden. Dieser Deckel garantiert konstante Abstände zwischen den Elektroden und fixiert den gesamten Aufbau. Die fertige Halbzelle wird dann in ein temperiertes Elektrolyttank mit 1 Liter Elektrolyt eingetaucht. Abbildung 5.1b zeigt den schematischen Gesamtaufbau des Messplatzes mit den einzelnen Komponenten.

Begast wurden die GDEs mit reinem, trockenem Sauerstoff bzw. trockener synthetischer Luft. Um die Kontaktierung zwischen Stromableiter und Arbeitselektrode zu verbessern und gleichzeitig zu verhindern, dass durch die GDE dringender Elektrolyt den Gasraum flutet, wurden die GDEs mit einer Sigracet 35DC hinterlegt. Beim verwendeten Elektrolyten handelte es sich

um verschiedenen molare Lithiumhydroxidlösungen. Die Temperaturen variierten zwischen 25, 50 und 75 °C. An der Halbzelle können sowohl Zyklovoltammetrie als auch Elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt werden.

5.2 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von bifunktionellen Sauerstoffelektroden wird die 2-Punkt-Messung wie in Abschnitt 4.2.6 beschrieben durchgeführt. Für die Messungen wird eine transparente Polycarbonat-Zelle mit zwei integrierten vergoldeten Elektroden verwendet (Abb. 5.2). Jede GDE besitzt eine Fläche von 1 cm^2 . Um für die Messungen gleichbleibende definierte Bedingungen zu gewährleisten, werden die zu messenden GDEs durch eine in die Messzelle integrierte Druckspindel mit 3 kg ($= 29,43 \text{ N}$) belastet. Die aufgebrachte Belastung wird durch einen in die Messzelle eingebrachten Dehnmessstreifen mit zugehörigem digitalen Anzeiger gemessen. Zusätzlich werden die Elektrodenstücke (ca. $15 \cdot 15 \text{ mm}$) zur besseren Kontaktierung mit einer Sigracet GDL 35DC hinterlegt, was zudem die Einbausituation für die *in situ*-Untersuchungen in der Halbzelle darstellt. Die elektrischen Messungen werden mit der Impedanzanlage IM6 durchgeführt, welche an die Messzelle angeschlossen wird. Der Messbereich für die Impedanzmessung ist dabei 1 Hz bis 100 kHz bei konstantem angelegten Strom oder Spannung.

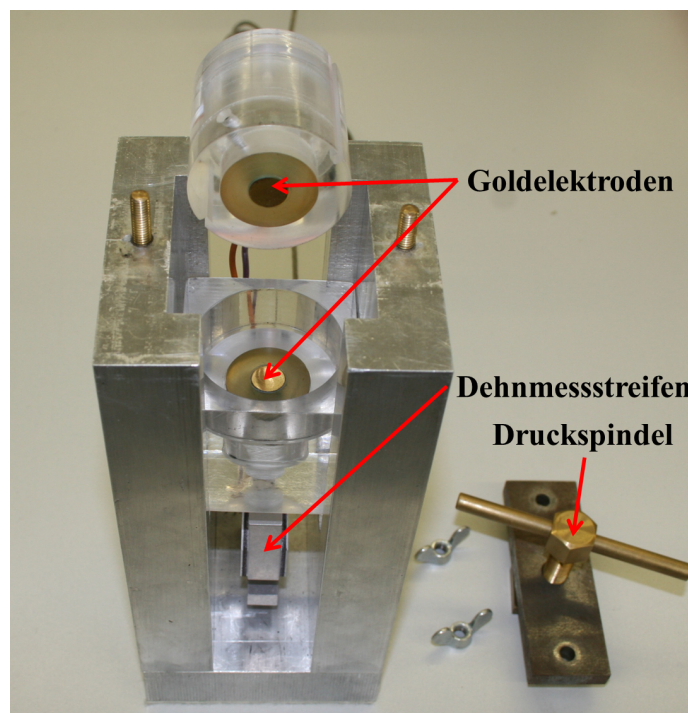


Abbildung 5.2: Messzelle zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Gasdiffusionselektroden.

6 Herstellung bifunktionaler Sauerstoffelektroden

Die Herstellung der GDEs war ein wichtiger Ausgangspunkt für alle nachfolgenden Untersuchungen. Zur Herstellung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die in dieser Arbeit verwendeten werden in diesem Kapitel ausführlicher vorgestellt.

6.1 Herstellverfahren

In den nachfolgenden Abschnitten wird im Einzelnen auf die angewandten Herstellverfahren eingegangen. Dabei werden die Herstellverfahren ausführlich vorgestellt und sowohl auf den Ablauf als auch auf die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Verfahren eingegangen. Für die Herstellung von bifunktionalen Sauerstoffelektroden wurden dabei am DLR etablierte Verfahren verwendet und gegebenenfalls optimiert als auch ein neues Herstellverfahren zu Herstellung von GDEs im Labormaßstab initiiert.

Näher eingegangen wird im Folgenden auf das vom DLR patentierte Trockensprühverfahren (Patent DE 19509749 C2), das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) sowie das neue Herstellverfahren hydraulisches Pressen.

6.1.1 Trockensprühverfahren

In den letzten Jahren ist man mehr und mehr bestrebt Elektroden für beispielsweise Brennstoffzellen oder Batterien kostengünstiger und umweltschonender herzustellen. Trockene Herstellverfahren bieten dabei den Vorteil, die Herstellung ohne Lösungsmittel kostengünstiger zu gestalten. Neben den Kosten für Lösungsmittel bietet die trockene Herstellung weitere Vorteile, wie die Möglichkeit einer kontinuierlichen Herstellung ohne Trockenzeiten, die Möglichkeit der Herstellung dünner Schichten, die Vermeidung von Rissbildung beim Trocknen von nassapplizierten Schichten, keine chemischen Reaktionen der Lösungsmittel mit anderen Stoffen der GDE, keine Lösungsmittelrückstände in geschlossenen Systemen wie Batterien und letztlich einen geringeren und kostengünstigeren apparativen Aufwand, wie zum Beispiel der Entfall einiger explosionsgeschützter Apparaturen.

Die am häufigsten eingesetzten Trockenverfahren, das Xerox-Verfahren und das Pulversprühverfahren, haben ihren Nachteil in der Anpassung der verwendeten Pulver, um sie elektrostatisch

aufbringen zu können. Aufgrund der begrenzten elektrostatischen Kräfte können nur bestimmte Pulver mit definiertem Partikeldurchmesser verwendet werden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Trockenverfahren und dem Trockensprühverfahren am DLR ist die nicht notwendige elektrostatische Aufladung der Partikel im Herstellprozess. Das Pulver wird hierbei direkt über eine stickstoffdurchflossene Flachdüse mit vorgeschaltetem Pulverförderer auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Durch diese apparative Anordnung können beim Trockensprühen homogene Schichtdicken von wenigen Mikrometern, aber auch Schichten im höheren dreistelligen Mikrometerbereich realisiert werden. Das Trockensprühverfahren lässt sich dabei in drei hauptsächliche Schritte einteilen:

1. *Pulvermischen.* Die zur Beschichtung benötigten Pulver werden nach der Einwaage im gewünschten Gewichtsverhältnis in eine Doppelmühle, bestehend aus zwei gegeneinander angeordneten Messermühlen (IKA, A10), eingebracht. Die Messer innerhalb dieser Mühlen rotieren aufgrund der Anordnung gegenläufig. So werden die eingebrachten Pulver homogenisiert. Unabhängig von der Anwendung wird für Gasdiffusionselektroden oder -schichten stets ein Binder benötigt, welcher ebenfalls mit den Pulvern in die Mühle gegeben wird. Der Binder erhöht die mechanische Stabilität und schafft zudem ein hydrophobes Porensystem innerhalb der Gasdiffusionselektrode. Aufgrund seiner chemischen Stabilität wird hierfür meist PTFE verwendet. Durch den Energieeintrag der Messer beim Homogenisieren in der Doppelmühle bildet dieses PTFE eine feine Fadenstruktur (Fibri-lieren) aus, welche die einzelnen Partikel der GDE später zusammenhält. Weiterhin wurde beobachtet, dass es bei der Vermischung von stark unterschiedlichen Partikelgrößen (μm und nm) zu einer Bedeckung der größeren Partikel durch feinere Partikel kommt [36].
2. *Beschichten.* Die homogenisierte Pulvermischung wird in den Pulverförderer der Anlage gegeben. Dieser Pulverförderer endet in einer Breitschlitzdüse, welche sowohl in der Breite als auch in der Höhe des Breitschlitzes durch Austausch der Düse selbst variiert werden kann. Der Pulverförderer wird zur Beschichtung mit einem definierten und variablen Stickstoffstrom durchflossen, welcher dabei das beinhaltete Pulver verwirbelt und durch die Breitschlitzdüse entweicht. Über der Breitschlitzdüse wird das zu beschichtende Substrat mit einer Lineareinheit, einer definierten und von der Schichtdicke abhängigen Wiederholungszahl nahe an der Düse vorbeigeführt und dabei vom austretenden Pulverstrom beschichtet. Zur Kontrolle der Beladung wird ein Kontrollstreifen mitbeschichtet, der sowohl eine definierte Fläche als auch Gewicht besitzt, um nach der Beschichtung die Beladung exakt bestimmen zu können.
3. *Walzen/Fixieren.* Nach dem Beschichtungsvorgang wird die erzeugte Schicht durch Walzen fixiert. Dazu wird die Schicht durch einen Walzstuhl (Cararetto, XY 1578) gefördert. Am Walzstuhl kann durch eine Druckeinheit ein definierter Druck aufgebracht werden. Dieser verhält sich proportional zur entstehenden Linienkraft zwischen den beiden Walzen. Diese Linienkraft hat Einfluss auf den Grad der Fixierung der Schicht, genauso wie auch die entstehende Struktur und Porosität der Schicht nach dem Walzen. Je nach An-

wendung kann die Walze auf bis zu 170°C erwärmt werden, um je nach Substrat die Haupteweichungstemperatur des Substrates zu erreichen. Somit kann die Fixierung weiter erhöht werden. Neben der Fixierung durch Verwalzen kann die Schicht auch durch Verpressen in einer Heißpresse fixiert werden [36].

6.1.2 Atmosphärisches Plasmaspritzverfahren

Das Plasmaspritzen gehört zur Gruppe des thermischen Sprühens. Es ermöglicht Substrate mit geschmolzenen oder teilweise geschmolzenen metallischen oder nicht-metallischen Materialien zu beschichten. Allen Plasmaspritzarten ist gemein, dass im Plasma sehr hohe Temperaturen von über 8000 °K erreicht werden. Erzeugt wird das Plasma durch Ionisation der Plasmagase durch einen Lichtbogen zwischen der Anode und der/den Kathode/n des Plasmabrenners nach Anlegen einer Gleichspannung (DC) [37]. Im Fall des DLR besitzt der Plasmabrenner (Triplex, Sulzer Metco) der APS-Anlage drei Kathoden. Als Plasmagase können Helium, Argon oder Wasserstoff verwendet werden. Generell gibt es drei Möglichkeiten, das Beschichtungsmaterial ins Plasma einzubringen. Zum einen besteht die Möglichkeit, das Material in Pulverform durch einen Pulverförderer und Düsen ins Plasma einzubringen. Dazu wird ein Trägergas, meist Stickstoff, benötigt. Des Weiteren kann Pulver als Suspension mit Wasser, Ethanol oder ähnlichem über Düsen ins Plasma injiziert werden. Eingebracht ins Plasma werden die Pulverpartikel durch die hohe Temperatur im Plasma aufgeschmolzen (Splats), beschleunigt und auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden, wo sie erkalten, erstarren und durch die Volumenabnahme beim Erkalten auf dem Substrat haften bleiben. Darüber hinaus kann über dieses Düsensystem, wie in dieser Arbeit angewendet, ein Katalysator direkt über eine Nitratlösung eingebracht in Plasma synthetisiert werden. Beiden Verfahren ist gemein, dass das Wasser oder Ethanol nach dem Einbringen in das Plasma zuerst verdampft werden muss, bevor die Partikel aufgeschmolzen werden können. Dies hat zur Folge, dass für das Aufschmelzen eine höhere thermische Energie im Plasma erforderlich ist. Im Fall der Nitratlösung muss neben der Verdampfung des Wassers auch die Umwandlung der Nitrate in die entsprechenden Metalloxide im Plasma stattfinden. Da dieses Verfahren in dieser Arbeit zum Einsatz kam, wird nachfolgend lediglich genauer auf die Herstellung von GDEs mit diesem Verfahren eingegangen.

Für das unter Abschnitt 7.1 beschriebene Katalysator-Screening wurden Metalloxid-Katalysatoren benötigt (Perowskite, Spinelle), welche in kleineren Mengen nur schwer oder überhaupt nicht erhältlich sind. Speziell die große Variation an Katalysatoren stellte eine Schwierigkeit dar. Eine kostengünstige Möglichkeit diese große Variation an Katalysatoren dennoch auf ihre Eignung als bifunktionaler Katalysator untersuchen zu können, stellte die Herstellung von GDEs bei gleichzeitiger Synthese der Katalysatoren mit dem Plasmaspritzen dar. Für die Synthese aus Nitraten wurden diese in Wasser gelöst. Bei Mischkatalysatoren wurden die Bestandteile anteilig in die Lösung eingebracht. Die Einbringung ins Plasma erfolgte über Düsen (Abb. 6.1a). Diese werden am Ausgang des Plasmabrenners mit einem Versatz von 120° befestigt. Dieser anfänglich benutzte Aufbau musste für die Synthese der Spinelle Co_3O_4 und Mn_3O_4

Tabelle 6.1: Gaszusammensetzungen des Plasmas und Brennerabstand vom Substrat in den Vorversuchen.

Argon / slm	Helium / slm	Brennerabstand / mm
70	35	80
70	35	120
40	50	80
40	50	120

weiter modifiziert werden, um aus der Nitratlösung gemischtvalente Metalloxide zu erhalten. Für die Spinelle wurde der Aufbau durch drei weitere Düsen erweitert (ebenfalls 120° Versatz, 60° zu den Nitratdüsen), durch welche zusätzlicher Sauerstoff (ca. 80 slm) ins Plasma eingeleitet wurde (Abb. 6.1b). Durch diese Modifikation war es möglich, die Spinelle reproduzierbar zu synthetisieren. Um eine vollständige Umwandlung der in der Lösung enthaltenen Nitrats zu gewährleisten, dürfen keine großen Mengen der Nitrats gelöst werden. Vorversuche wurden daher mit 0,1 und 0,3 M Lösungen durchgeführt. Die Analyse der Proben zeigte einen Einfluss der Nitratmenge auf die Partikelgröße. So ergaben sich bei 0,1 M kleinere Partikel und eine deutlich geringere Schichtdicke als bei 0,3 M. Um jedoch die thermische Belastung des Substrates gering zu halten und eine ausreichende Schichtdicke zu realisieren, wurden nachfolgend alle Metalloxid-Katalysatoren aus der 0,3 M Lösung synthetisiert.

Wichtig für die Herstellung von GDEs waren zudem die beiden Parameter Abstand des Plasmbrenners vom Substrat sowie die Gaszusammensetzung. In den Vorversuchen wurden dazu zwei Brennerabstände sowie zwei Gaszusammensetzungen untersucht. Die sich daraus ergebenden Kombinationen sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Als beste Variante aus geringer thermischer Belastung und Schichtdicke hat sich dabei 120 mm Brennerabstand mit einer Gaszusammensetzung von 70 slm Argon und 35 slm Helium ergeben. Helium erhöht dabei die Partikelgeschwindigkeit und die Temperatur des Plasmas. Höhere Anteile an Helium oder ein geringerer Abstand führte zu starken Verformungen bis hin zur thermischen Zersetzung des Substrates.

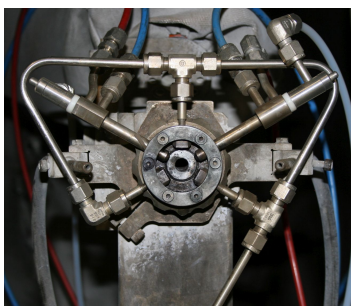
6.1.3 Hydraulisches Pressen

Die Herstellung von GDEs mit dem hydraulischen Pressen wurde speziell für diese Arbeit entwickelt und erstmals angewandt. Die Idee hinter diesem Herstellverfahren ist, dass unterschiedliche Geometrien bei nahezu gleichbleibender Beladung realisiert werden können. Vorteile sind neben der freien Geometriewahl und der skalierbaren Beladung auch das Fehlen von Lösungsmitteln im Herstellprozess, keine Notwendigkeit einer Wärmebehandlung, skalierbarer Anpressdruck sowie die Unabhängigkeit von Partikelgröße und Dichte der Materialien. Vorteil gegenüber gewalzten GDEs mit einer Linienkraft ist der gleichmäßig über die Fläche verteilte aufgebraachte Druck, welcher Wellenbildung in der GDE und das Verlaufen der Ränder durch Abplattung vermeidet.

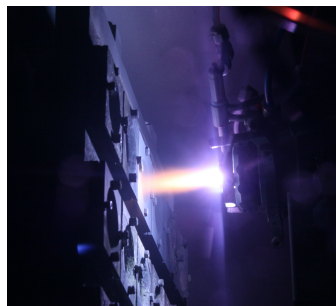
Ausgangspunkt für die Herstellung mit dem hydraulischen Pressen ist wie beim Trockensprühen

(Abschn. 6.1.1) das Mischen und Homogenisieren der Pulver in einer Doppelmühle. Vermischt werden dabei ein oder mehrere Katalysatoren, Leitzusatz und ein Binder. Nach dem Mischen wird der entstehende Verbund der einzelnen Pulver mit einer definierten Masse in einen flexiblen und komprimierbaren Formrahmen (z.B. Moosgummi, Gummi) gefüllt. Dieser Formrahmen kann auf eine starre oder flexible Platte, etwa eine PTFE-Platte, aufgebracht sein. Durch seine Höhe kann sowohl die Dicke der GDE als auch seine Beladung variiert werden. Nach dem Befüllen wird der Pulververbund fein im Rahmen verteilt und überschüssiges Pulver abgezogen. Auf das Pulver wird ein Substrat in Form eines Netzes (z.B. Edelstahl, Nickel, Silber) platziert, welches die Form und Größe des Formrahmens besitzt und als Stromableiter und/oder zur Festigkeitserhöhung dient. Der Formrahmen kann nun zwischen zwei Platten in einer hydraulischen Presse (Abb. 6.1c) mit dem gewünschten Anpressdruck zu einer GDE verpresst werden. Je nach Material und GDE kann die entstandene GDE nach der Entnahme aus dem Formrahmen noch nachverpresst werden. Weiter besteht die Möglichkeit zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der GDE, diese in einem Ofen einer Wärmebehandlung zu unterziehen. Dabei muss mindestens eine Temperatur knapp oberhalb der Schmelztemperatur des verwendeten Binders gewählt und auf die thermische Verträglichkeit der verwendeten Materialien geachtet werden.

Als Standard wurde zu Beginn der Arbeit ein Formrahmen aus Moosgummi verwendet. Die Höhe des Formrahmens betrug dabei 1 mm, der Durchmesser des runden Formrahmens 39 mm. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden dabei die Höhe und die Form des Formrahmens variiert. So wurden nach dem Katalysatorscreening (Kap. 7.1) rechteckige Formrahmen zur Herstellung der GDEs verwendet. Der Anpressdruck betrug für alle GDEs sofern nicht anders beschrieben 2,5 bar, um eine möglichst hohe Porosität zu gewährleisten. Aufgrund der im Screening verwendeten Materialien war eine Wärmebehandlung der GDEs nicht notwendig. Im weiteren Verlauf wurden die GDEs jedoch zur Erhöhung der mechanischen Stabilität einer Wärmebehandlung bei 340°C unterzogen. Die Haltedauer beträgt dabei 1 Stunde, die Abkühlung erfolgt bei Raumtemperatur an Umgebungsluft.



(a) Plasmabrenner mit Düsen



(b) Plasmastrahl beim APS



(c) Hydraulische Presse

Abbildung 6.1: (a) Plasmabrenner mit der modifizierten Düsenanordnung zur Herstellung von Spinellen, (b) Plasmastrahl beim APS und (c) hydraulische Presse für die Herstellung von GDEs nach dem hydraulischen Pressen.

7 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Untersucht wurden bifunktionelle Sauerstoffelektroden für die wässrige LAB. Diese sollen als Kathoden in zukünftigen Vollzellen eingesetzt werden und bilden, zusammen mit der Anode, einen wichtigen Baustein einer Vollzelle. Die Funktion einer solchen bifunktionellen Sauerstoffelektrode hängt dabei von sechs wesentlichen Parametern ab, welche nicht in jedem Fall klar voneinander abgegrenzt werden können (Abb. 7.1). Auf diese Parameter wurde nachfolgend schrittweise eingegangen und der Einfluss auf die Funktion untersucht.

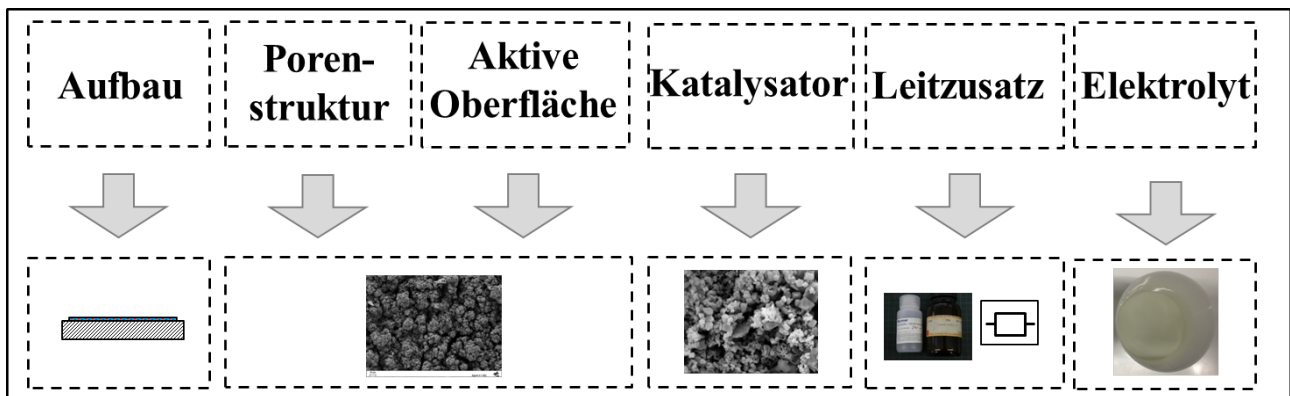


Abbildung 7.1: Wichtige Parameter für die Funktion einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode als Kathode in einer LAB.

7.1 Katalysatorscreening

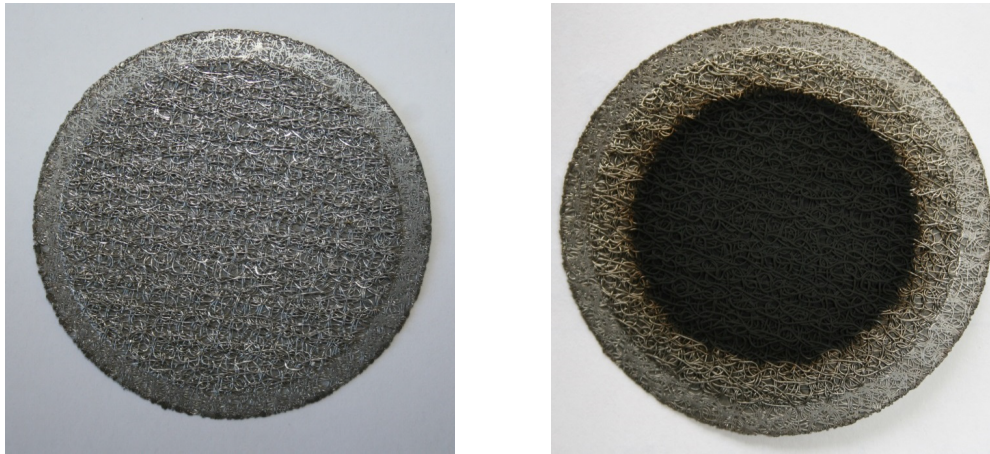
Der Katalysator ist einer der wichtigsten Parameter für die Funktion einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode. Die Aufgabe des Katalysators ist es, die Überspannung bei der Lade- und Entladereaktion signifikant zu reduzieren und somit hohe Stromdichten bei geringen Überspannungen zu realisieren. Erstes Ziel war das Auffinden eines möglichst optimalen bifunktionellen Katalysators oder einer Katalysatorkombination, mit welchem/r im weiteren Verlauf der Arbeit gezielt weiter gearbeitet werden kann [38]. Neben den bereits für andere Anwendungsmöglichkeiten eingesetzten Katalysatoren für ORR und OER wurden weitere vielversprechende aus der Literatur herangezogen. Außer Edelmetallen und deren Oxide finden sich in der Literatur viele Metalloxidkatalysatoren, die sowohl für die ORR als auch für die OER im alkalischen Medium/Elektrolyten verwendet werden. Bei den Metalloxiden handelt es sich neben einfachen Metalloxiden um Perowskite (ABO_3) und Spinelle (AB_2O_4). Tabelle 7.1 zeigt eine Aufstellung der recherchierten und bekannten Katalysatoren. Generell war die Bestrebung, möglichst

auf teure Edelmetalle zu verzichten und wenn möglich diese durch günstigere Metalloxide zu ersetzen.

Tabelle 7.1: Edelmetall- und Metalloxid-Katalysatoren des Screenings.

Edelmetall-Katalysatoren	Pt, IrO ₂ (TiO ₂), Au, AuAg, RuO ₂ , PtAu, PtAg, IrO ₂ , Ag
Metalloxid-Katalysatoren	Cu _{0.3} Co _{2.7} O ₄ , Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄ , NiO, Mn ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , Ag/LSCF, Ag/Co, Fe _{0.8} Mn _{0.2} O ₃ , La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃ , La _{0.6} Ca _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃

Für die Herstellung von GDEs, die später dann elektrochemisch in einer Halbzelle auf ihre Eignung hin untersucht werden sollten, standen am DLR die unter Kapitel 6 vorgestellten Herstellungsverfahren zur Verfügung. Im Fall der Edelmetalle kamen sowohl das Trockensprühen als auch das hydraulische Pressen als Herstellverfahren in Frage. Komplexer war die Herstellung/Synthese der GDEs mit Metalloxiden als Katalysator. Die Metalloxide sind in kleinen Chargen zwar erhältlich, aber sehr teuer. Daher wurden sie am DLR mit Hilfe des Plasmasprühverfahrens, wie unter Abschnitt 6.1.2 beschrieben, direkt aus Nitratlösungen synthetisiert und GDEs hergestellt. Dies bot die Möglichkeit, ein weites Spektrum an Metalloxiden auf ihre Eignung hin zu untersuchen. Im Fall der Spinelle Co₃O₄ und Mn₃O₄ wurde dazu ein spezieller Aufbau zur Einleitung von zusätzlichem O₂ in das Plasma verwendet (Abschn. 6.1.2). Anfängliche Versuche ohne diesen Aufbau zeigten, dass durch die reine Einbringung von Nitratlösung (Cobalt oder Mangan) zwar ein entsprechendes Oxid erreicht werden konnte, allerdings nicht die gewünschte gemischtvalente Oxidationsstufe Cobalt(II,III)-oxid (Co₃O₄) bzw. Mangan(II,III)-oxid (Mn₃O₄). Durch entsprechende Vorversuche konnte das Verfahren mit der zusätzlichen Zugabe von O₂ verifiziert und zuverlässig Co₃O₄ und Mn₃O₄ synthetisiert werden. Alle weiteren Metalloxide konnten ohne diesen Aufbau zuverlässig synthetisiert werden. Bei durch Plasmasprühverfahren hergestellten GDEs handelt es sich somit um reine mit Katalysator beschichtete GDEs, ohne den Zusatz von Kohlenstoff. Als Substrat für die Metalloxid-GDEs wurde ein Metallnetz aus Chrom-Nickel-Stahl (Rhodius, Abb.7.2a und 7.2b) verwendet, welches eine hoch makroporöse Struktur besitzt und hochtemperaturstabil ist. Die Schichtdicken und Beladungen variierten dabei aufgrund der unterschiedlichen Dichten der entstehenden Metalloxide. Dennoch wurden bei allen GDEs dünne Schichtdicken realisiert, um den Einfluss der Elektrodenstruktur auf die erzielten Stromdichten möglichst gering zu halten. Für die Charakterisierung in der Halbzelle wurden die GDEs mit einer Sigracet[®] GDL 35DC (SGL Carbon) hinterlegt, um ein eventuelles Durchbrechen des Elektrolyts in den Gasraum zu verhindern und die elektrische Kontaktierung zwischen Elektrode und Stromabnehmer zu verbessern.



(a) Rhodium-Substrat, unbeschichtet

(b) Rhodium-Substrat, beschichtet

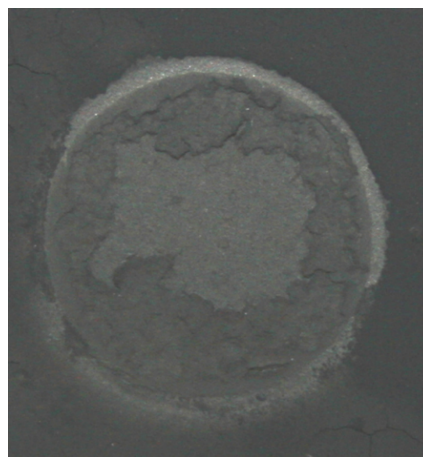
Abbildung 7.2: Rhodium-Substrat für plasmagesprühte GDE (a) unbeschichtet und (b) beschichtet mit einer Metalloxid-Katalysatorschicht.

Neben den durch Plasmaspritzen hergestellten GDEs wurde zu Beginn des Screenings auch das Trockensprühverfahren für die Herstellung von Edelmetall-GDEs eingesetzt. Dies war möglich, da die Edelmetalle auf nanostrukturiertem Kohlenstoff (Vulcan XC-72, Cabot Corporation) als kommerzieller Katalysator erhältlich sind und sich diese sehr gut für die Herstellung mittels Trockensprühverfahren eignen. Die elektrochemischen Untersuchungen dieser GDEs in der Halbzelle zeigten jedoch Stabilitätsprobleme bei den kohlenstoffbasierten GDEs. Im mittels CV durchlaufenen Potenzialbereich kam es zur Auflösung der GDEs im Bereich der OER. Diese Auflösung der GDEs führte zu irreversiblen Schäden an der Elektrodenstruktur und im Weiteren auch zu einem erheblichen Abfall der Stromdichte im kathodischen Bereich durch den Verlust von Aktivmaterial. Auch Versuche, die Stabilität der GDEs durch Fixierung der Katalysatorschicht mit zum Beispiel Nafion[®]-Lösung zu erhöhen, führten zu keiner Verbesserung. Die Kohlenstoffauflösung (engl. Carbon Corrosion) führte zu einem Versagen der GDEs und machte es notwendig, die Herstellung und die Zusammensetzung der GDEs zu verändern, um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen. Die Kohlenstoffauflösung wurde auch in der Literatur häufig beobachtet. Sie beginnt merklich ab einem Potenzial von etwa 1,35 V gegen die RHE und ist der dominierende anodische Prozess bei jedem Potenzial darüber [39–42]. Da es sowohl aus Kostengründen (reine Edelmetalle) als auch aus Gründen der elektrischen Leitfähigkeit (Edelmetalloxide) notwendig war, Kohlenstoff bei der Herstellung einzusetzen, wurden nachfolgend verschiedene Kohlenstoffe auf ihre Eignung und Stabilität hin untersucht. Zu diesen Kohlenstoffen zählten neben dem bereits verwendeten Vulcan XC-72 auch BayTubes C 70 P CNTs (Bayer), Timrex HSAG 300 High Surface Graphite und das Timrex T150 Graphite (beide Timcal), welches eine verhältnismäßig geringe Oberfläche ($7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) aufweist. Ein Zyklisieren von reinen Kohlenstoffelektroden über 80 Zyklen zeigte, dass keiner der Kohlenstoffe dauerhaft stabil ist. Lediglich das Timrex T150 wies über etwa 10 Zyklen eine relativ stabile Stromdichte und keine nennenswerte Degradation auf. Abbildung 7.3 zeigt sowohl eine Timrex T150- als auch eine BayTubes C 70 P-Elektrode nach dem Zyklisieren. Die BayTubes

C 70 P-Elektrode zeigte dabei eine aufgelöste Katalysatorschicht. So wurden die Edelmetalle im weiteren Verlauf mit dem Timrex T150 vermischt und zu GDEs verarbeitet. Aufgrund der gestiegenen Partikelgröße des Timrex T150 konnten die GDEs nicht mehr mit dem Trockensprühen hergestellt werden. Stattdessen wurden die GDEs mit dem hydraulischen Pressen hergestellt (Abschn.6.1.3). Dabei wurde das Timrex T150 mit dem Binder Hostalflon TF2053 PTFE (3M) im Verhältnis von 80:20 Gewichtsprozent vermischt und pro mm^2 Elektrodenfläche 1 mg Katalysator zugemischt. Die Elektrodenfläche betrug bei einem Durchmesser von 39 mm somit $11,945 \text{ cm}^2$. Die Gesamtbeladung betrug 0,7 g. Damit wurde die Schichtdicke möglichst gering gehalten, um den Einfluss der Elektrodenstruktur auf die erzielten Stromdichten, wie auch schon bei den Metalloxiidelektroden beschrieben, möglichst gering zu halten. Als Substrat wurde eine Sigracet[®] 35DC verwendet, auf welche das Aktivmaterial aufgespritzt wurde.



(a) Timrex T150-Elektrode



(b) BayTubes C 70 P-Elektrode

Abbildung 7.3: Aktive Fläche einer (a) Timrex T150 Graphite- und (b) einer BayTubes C 70 P-Elektrode nach dem Zyklisieren.

Nach der Herstellung wurden die GDEs in die Halbzelle eingebaut und elektrochemisch mit CV untersucht. Für das Screening wurde die Halbzelle im Elektrolyttank mit 1000 ml LiOH-Lösung (1 molar) versenkt. Das verwendete Testgas war reiner Sauerstoff (O_2). Für das Screening wurde der Potenzialbereich zwischen 0,1 V und 1,8 V gegen die RHE festgelegt. Weiter wurden CVs bei 25 °C und 50 °C durchlaufen, um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen. Die Vorschubgeschwindigkeit für alle CVs war $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Abbildungen 7.4a und 7.4b zeigen die Strom-Spannungs-Kurven der Edelmetall-GDEs. Es fällt auf, dass die Edelmetalle im Vergleich zu den relativ geringen Stromdichten bei der OER relativ hohe Stromdichten bei der ORR erzielen. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl für 25 °C als auch für 50 °C. Im Falle von 50 °C kann eine deutliche Steigerung der Stromdichten (ca. Faktor 2) für beide Reaktionen festgestellt werden. Die minimale Differenz zwischen den Stromdichten bei der ORR und der OER im untersuchten Potenzialbereich weisen das Iridiumoxid (IrO_2) und das Rutheniumoxid (RuO_2) auf. Beim IrO_2 fällt bei der OER und 50 °C ein nicht stetiger

Verlauf der Stromdichte auf. Diese ist durch die entstehende Menge an O_2 bedingt. Entstehende Sauerstoffbläschen haften an der rauen Oberfläche der GDE. Sie blockieren so zunehmend die aktive Oberfläche und die poröse Struktur. Beim Erreichen einer bestimmten Größe lösen sich diese Bläschen jedoch von der Oberfläche ab und geben die bedeckte aktive Oberfläche wieder frei. Dies führt zu einem sprunghaften Anstieg der Stromdichte. Dieser Vorgang wiederholt sich während des Betriebs in der OER stetig [43].

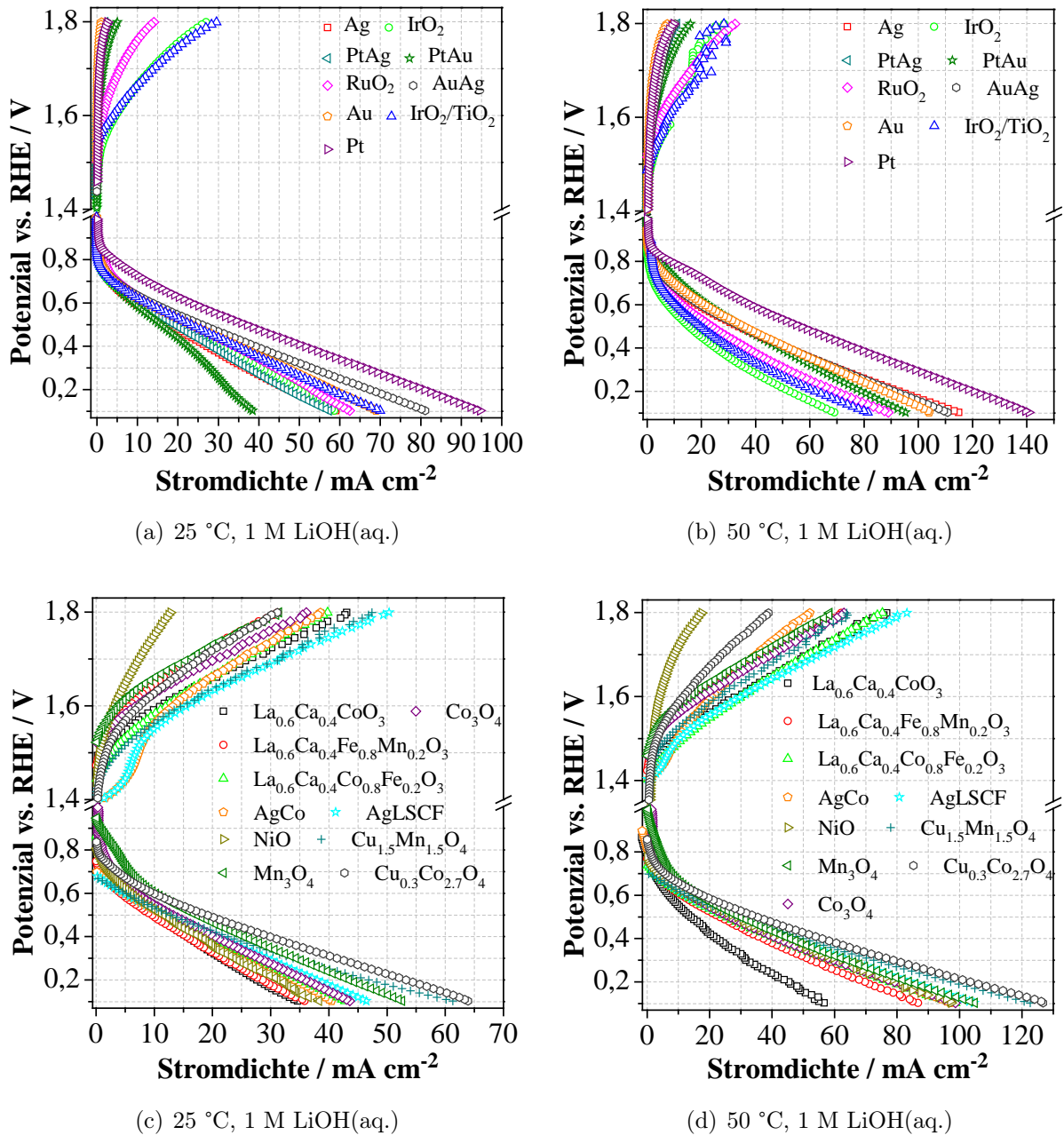


Abbildung 7.4: Strom-Spannungs-Kurven der getesteten Edelmetall-GDEs bei 25 °C und 50 °C (a) und (b) sowie der Metalloxid-GDEs bei 25 °C und 50 °C (c) und (d) in 1 M LiOH(aq.) bei einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Verhalten der untersuchten Metalloxid-GDEs weicht von den Edelmetallen ab. Es fällt sofort auf, dass die Stromdichten in der ORR deutlich hinter denen der Edelmetalle zurückbleiben (Abb. 7.4c (25 °C) und 7.4d (50 °C)). Auch hier ist der deutliche Einfluss der Temperatur zu er-

kennen. Verglichen mit den Edelmetallen weisen die Metalloxide jedoch eine allgemein geringer ausgeprägte Differenz der Stromdichten bei der OER und ORR auf. Bei der OER übertreffen einige Metalloxide sogar die von den Edelmetallen erreichten Stromdichten.

Bei den gezeigten Strom-Spannungs-Kurven handelt es sich um unbearbeitete Messwerte aus den durchgeführten Messungen. Nicht berücksichtigt sind hier die unterschiedlichen Beladungen der GDEs durch die unterschiedlichen Herstellverfahren. Dadurch sind die Ergebnisse in dieser Form nur bedingt vergleichbar. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit wurden die maximal erreichten Stromdichten an den Potenzialgrenzen (bei 0,1 V und 1,8 V) durch die Beladung mit Katalysator normiert. Der entstehende Wert gibt also die erreichte maximale Stromdichte normiert auf mA pro cm² und mg Katalysator an. Die Abbildungen 7.5a und b zeigen die jeweils normierten Stromdichten bei der OER (25 °C und 50 °C) und der ORR (25 °C und 50 °C).

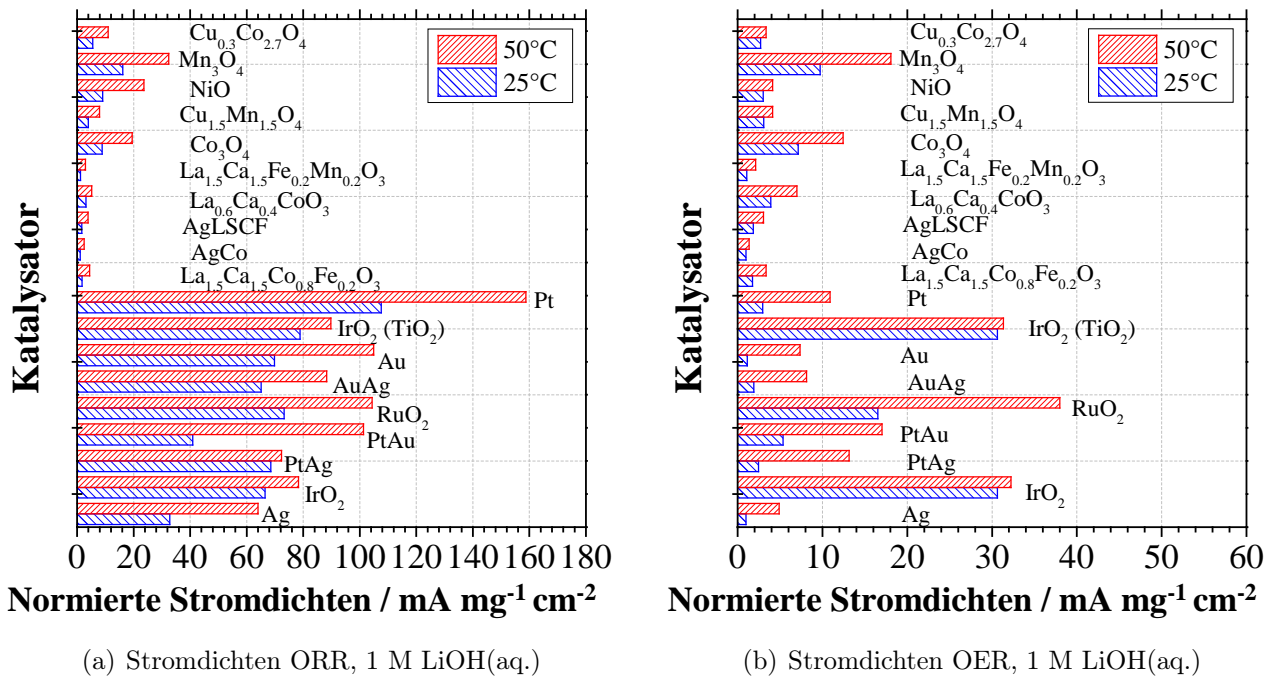


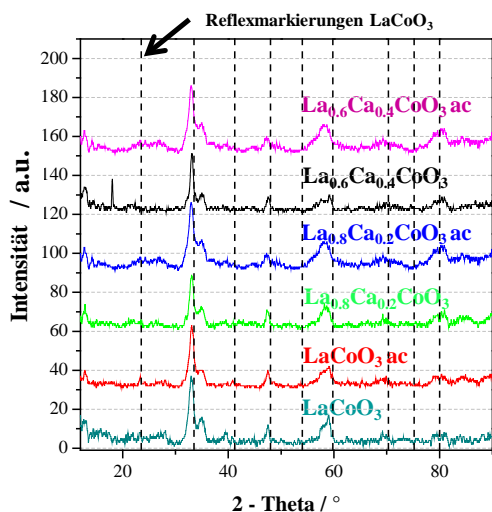
Abbildung 7.5: Normierte maximale Stromdichten (a) bei der ORR (kathodisch) sowie (b) bei der OER (anodisch) der getesteten Edelmetall- und Metalloxid-GDEs (25 °C und 50 °C) in 1 M LiOH(aq.) bei einer Scangeschwindigkeit von 1 mV · s⁻¹.

Die Normierung ändert die grundlegende Tendenz der Strom-Spannungs-Kurven nicht. Die Edelmetalle erreichen weitaus höhere Stromdichten bei der ORR als die Metalloxide. Bei der OER wird jedoch deutlich, dass die Metalloxide zum Teil höhere Stromdichten als die Edelmetalle erreichen. Betrachtet man beide Reaktionen, scheinen bei den Metalloxiden im Speziellen das Co₃O₄, das Mn₃O₄ und das La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ aufgrund ihrer Stromdichten die am besten geeigneten Katalysatoren darzustellen, im Fall der Edelmetalle das IrO₂ und das RuO₂. Das übergeordnete Ziel ist jedoch, die teuren Edelmetallkatalysatoren wenn möglich durch günstigere Metalloxidkatalysatoren zu ersetzen. Da sowohl Iridium- als auch Rutheniumoxid sehr teure Katalysatoren sind, sollen nachfolgend die drei genannten Metalloxidkatalysatoren weiteren Untersuchungen unterzogen werden, um den besten Katalysator dieser drei als günstigere

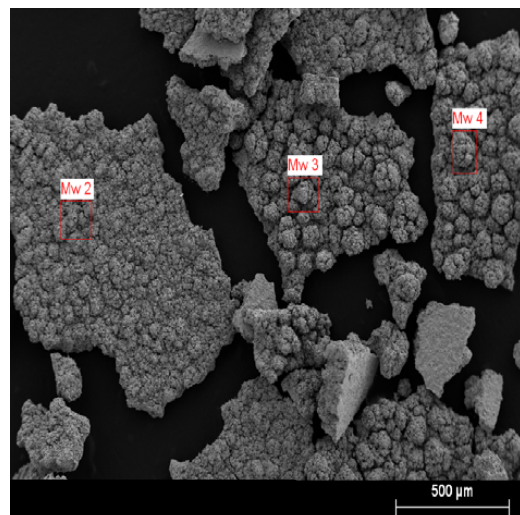
Alternative zu identifizieren.

7.1.1 Erweiterte Untersuchungen

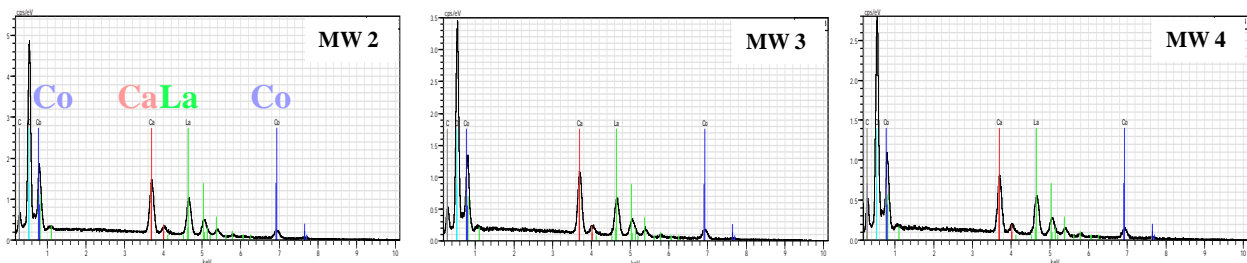
Für die weiteren Untersuchungen wurde neben den Spinellen Co_3O_4 und Mn_3O_4 auch das Perowskit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ untersucht. Im Fall des Perowskites wurde das x (Ca-Gehalt) in 0.2er Schritten variiert ($0 \leq x \leq 0.8$). Die plasmagesprühten Katalysatoren wurden wie bereits zuvor mit XRD auf ihre Zusammensetzung hin überprüft. Bei den hergestellten Perowskiten ändern die aufgenommenen Diffraktogramme ihr grundsätzliches Aussehen und die Lage der Peaks bei steigendem Ca-Gehalt kaum und zeigen alle LaCoO_3 -Struktur (Abb. 7.6a, gestrichelte Linien = Reflexmarkierungen). Dieses Verhalten wurde unter anderem auch von Kahoul et al.[44] in der Literatur beschrieben. Speziell Ca-Peaks sind nicht eindeutig auszumachen. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass es bei der Herstellung zu einer Zersetzung des Ca gekommen ist, wurden zusätzlich EDX-Analysen an den Proben durchgeführt. Diese bestätigten die Anwesenheit von Ca trotz fehlender XRD-Peaks. Hier beispielhaft in Abbildung 7.6b und c für $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ gezeigt .



(a) Diffraktogramme LCCOs



(b) EDX-Aufnahme $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$



(c) Felder Mittelwertanalyse EDX

Abbildung 7.6: (a) Diffraktogramme von plasmagespritzten LCCOs mit $x \leq 0.4$ sowie (b) einer exemplarischen EDX-Aufnahme einer plasmagesprühten $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ Probe mit den eingezeichneten Feldern für die Mittelwertanalyse durch EDX und (c) den zugehörigen EDX-Spektren.

Ab einem Ca-Gehalt von $x > 0.4$ zeigen die XRD-Spektren eine wachsende parasitäre Phase. Die Ca-La-Co-Struktur nimmt stetig ab, während eine Ca-Co- sowie eine Lanthanoxid-Phase (La_2O_3) zunehmen. Diese Phasen besitzen jedoch keine Perowskit-Struktur [44]. Besonders nachteilig für die Elektrodenfunktion ist das Auftreten der La_2O_3 -Phase. Diese ist hygroskopisch und dehnt sich bei der Aufnahme von Wasser aus, was zu Spannungen in der Katalysatorschicht und letztlich zu einer Ablösung dieser vom Substrat führen kann [45]. Der Einsatz solcher GDEs in einem wässrigen Elektrolyten scheidet demnach aus. Der Ca-Gehalt ist bei der Herstellung von LCCO-GDEs auf $x \leq 0.4$ zu begrenzen. Weiter zeigten die Diffraktogramme, dass die LCCO-Perowskite eine stark amorphe Struktur aufweisen. In der Literatur wird berichtet, dass kristalline LCCOs höhere Stromdichten bei der ORR, amorphe höhere Stromdichten bei der OER zeigen [46, 47]. Zur Überprüfung wurden daher plasmagesprühte amorphe GDEs einer Wärmebehandlung unterzogen, um eine kristalline Struktur zu erhalten. Dafür wurden LCCO-GDEs für 40 Stunden bei 800 °C und Umgebungsluft wärmebehandelt. Die GDEs weisen nach der Wärmebehandlung eine kristalline Struktur auf und wurden in der Halbzelle elektrochemisch untersucht. Abbildung 7.7 zeigt den Vergleich einer Elektrode mit kristallinem und amorphem $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ($x = 0.4$). Kristallines $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ zeigt in Addition von kathodischen und anodischen Stromdichten deutlich geringere Werte. Kathodisch jedoch wird eine geringfügig höhere Stromdichte im Vergleich zur anodischen Stromdichte erreicht und damit die ORR leicht bevorzugt katalysiert, ohne die Stromdichte des amorphen $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ zu erreichen. Das amorphe $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ zeigt auch eine höhere Stromdichte bei OER als das kristalline $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen der Literatur [46, 47]. Die OER weist im Betrieb die höhere Überspannung im Vergleich zur ORR auf, daher sollte die Bestrebung dahin gehen, vor allem die Stromdichte bei der OER zu steigern. Für die weiteren Untersuchungen wurden aufgrund der Eignung nur die amorphen LCCOs berücksichtigt.

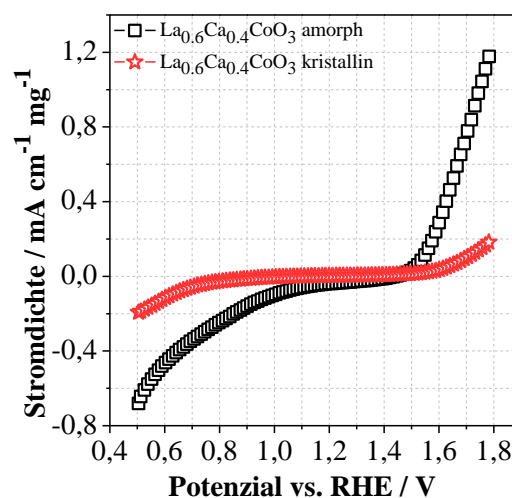


Abbildung 7.7: Zyklovoltammogramm von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -GDEs mit amorpher und kristalliner Struktur des Perowskits in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C gemessen mit reinem O_2 .

Elektrochemische Untersuchungen in 1 M LiOH(aq.)

Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen in 1 M LiOH(aq.) eingegangen. Die Abbildungen 7.8a und b zeigen die CVs der untersuchten Katalysatoren bei 25 °C und 50 °C, normiert auf die Stromdichte pro mg Katalysator. Für die LCCOs sind hier nur Zusammensetzungen mit $x \leq 0.4$ dargestellt (LCCOs ohne parasitäre Phasen).

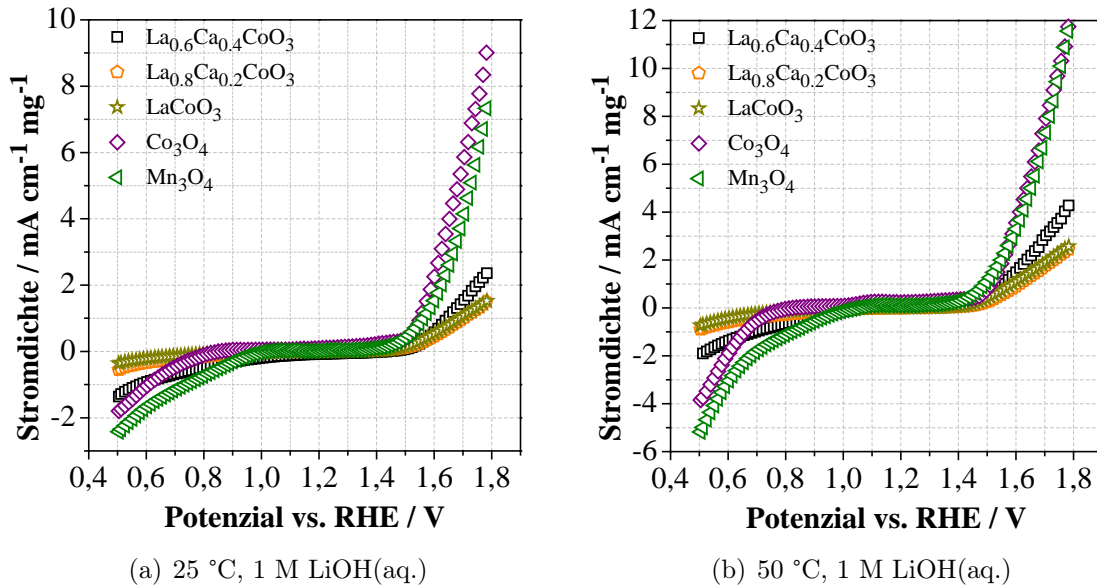
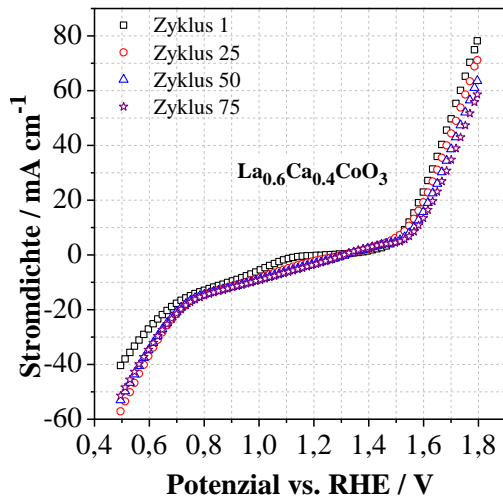
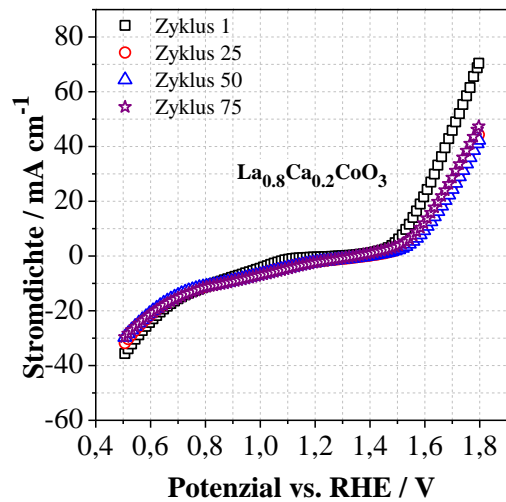


Abbildung 7.8: Auf mg Katalysatorbeladung pro cm^2 normierte CVs der erweiterten Untersuchungen der Spinelle und Perowskite in 1 M LiOH(aq.) bei (a) 25 °C und (b) 50 °C.

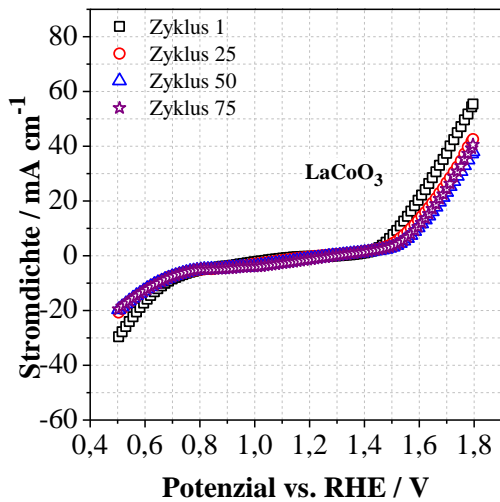
Die höchsten Stromdichten erreichen nicht die LCCOs, sondern die beiden Spinelle Co_3O_4 und Mn_3O_4 . Bei der ORR realisiert das Mangan(II, III)-oxid die höchste Stromdichte. Cobalt(II, III)-oxid hingegen erreicht die höchste Stromdichte bei der OER und bleibt bei der ORR nur wenig hinter dem Mn-Oxid zurück. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ erreicht die höchsten Stromdichten der LCCOs (ORR und OER). Die beiden anderen LCCOs, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ und LaCoO_3 , erreichen nur geringere Stromdichten. Der steigende Ca-Gehalt scheint zu steigenden Stromdichten bei beiden Reaktionen zu führen. Grund hierfür könnte die steigende elektrische Leitfähigkeit des Katalysators durch die Ca-Dotierung sein, durch welche der Katalysator von einem Halbleiter zu metallischer Leitfähigkeit überführt wird [48]. Der hier auftretende Unterschied zwischen den Stromdichten von $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ weicht hier geringfügig von den Beobachtungen der Literatur ab, in welcher von nahezu keinen Unterschieden in der Stromdichte berichtet wird [46, 47]. Für die Langzeittests wurden die GDEs 75 Mal im Potenzialfenster bei 50 °C (1 M LiOH(aq.)) zyklisiert. Alle GDEs zeigten über diese Zyklenzahl eine sichtbare Degradation (Abb. 7.9). Zwischen Zyklus 1 und 50 kommt es bei $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ zu einer Degradation bei der OER. Die erreichte Stromdichte wird um 25 % der anfänglich erreichten reduziert. Nach dem 50. Zyklus bleibt die Stromdichte jedoch nahezu konstant.



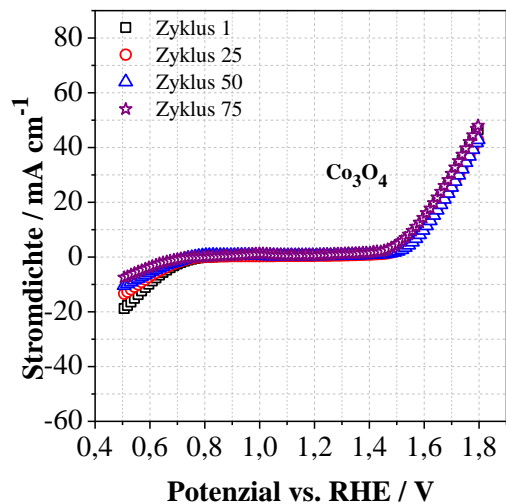
(a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, 50 °C, 1 M LiOH(aq.)



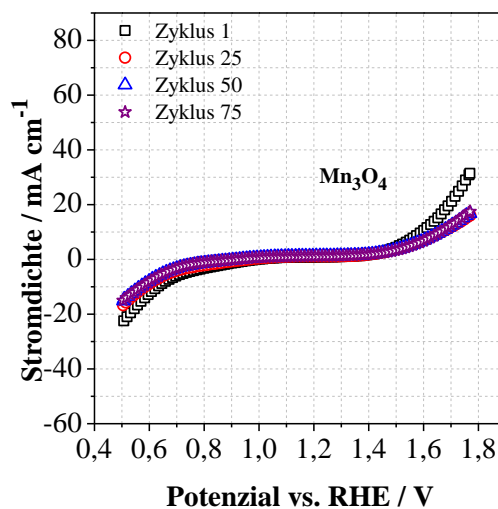
(b) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$, 50 °C, 1 M LiOH(aq.)



(c) LaCoO_3 , 50 °C, 1 M LiOH(aq.)



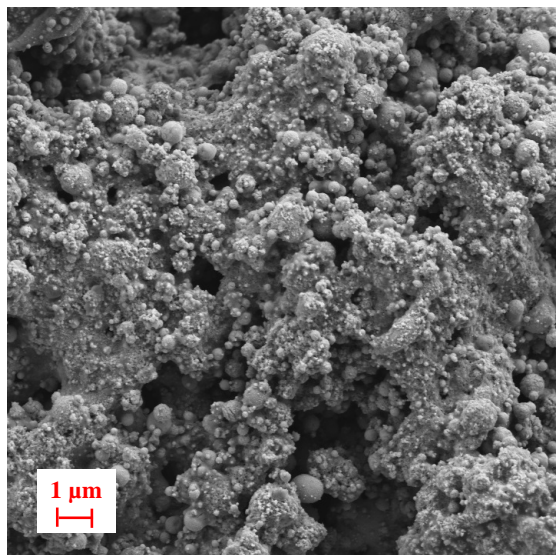
(d) Co_3O_4 , 50 °C, 1 M LiOH(aq.)



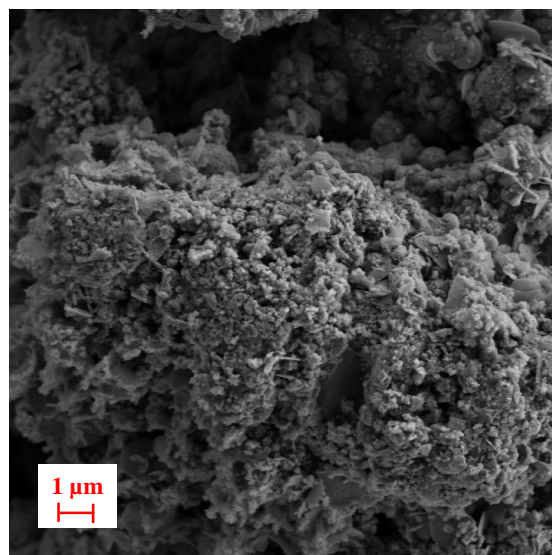
(e) Mn_3O_4 , 50 °C, 1 M LiOH(aq.)

Abbildung 7.9: CVs des 1., 25., 50. und 75. Zyklus an (a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -, (b) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ -, (c) LaCoO_3 -, (d) Co_3O_4 - und (e) Mn_3O_4 -GDEs in 1 M LiOH(aq.) bei 50 °C und normiert auf mg Katalysatorbeladung pro cm^2 .

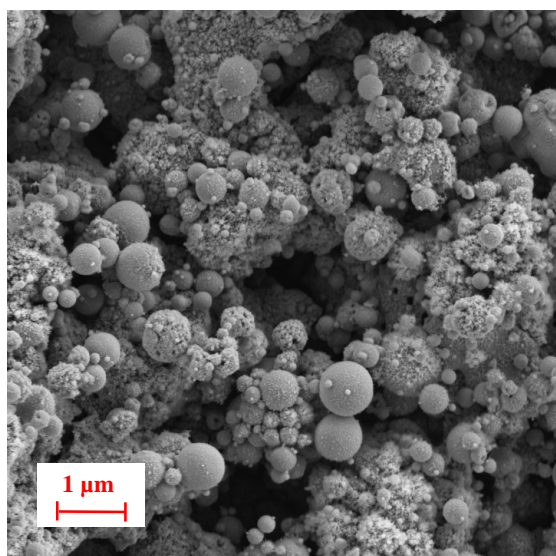
Bei der ORR ist ein grundverschiedenes Verhalten zu beobachten. So steigt die Stromdichte über die Zyklenzahl gar an und erreicht nach 75 Zyklen eine um 27,3 % höhere Stromdichte als zu Beginn. Zurückzuführen ist dies unter Umständen auf die Veränderung der Elektrodenoberfläche durch das Zyklieren (Abb.7.10a und b).



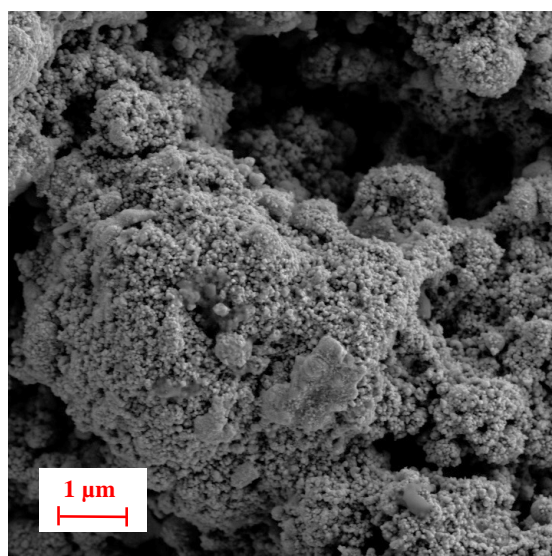
(a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Elektrode, neu



(b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Elektrode, nach Zyklieren



(c) Co_3O_4 -Elektrode, neu



(d) Co_3O_4 -Elektrode, nach Zyklieren

Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen einer plasmagespritzten (a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -GDE vor und (b) einer $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Elektrode nach dem Zyklieren sowie (c) einer Co_3O_4 -GDE vor und (d) nach dem Zyklieren.

Im direkten Vergleich mit den beiden anderen LCCOs ist die Degradation des $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ für sowohl ORR als auch OER geringer. Obwohl das Mn-Oxid hohe Stromdichten realisiert hat es einen entscheidenden Nachteil, nämlich seine Langzeitstabilität. Abbildung 7.9e zeigt für Mn_3O_4 eine hohe Degradation für beide Reaktionen, bedingt durch die Lösung des Manganoxids im wässrigen Elektrolyten. Das von der GDE gelöste Mangan scheidet sich sowohl an der Platingenelektrode als auch in der gesamten Halbzelle ab. Die Stromdichte zwischen dem

ersten und dem 25. Zyklus sinkt um 49 % (OER) bzw. 30 % (ORR). Nach 25 Zyklen bleiben die Stromdichten dann über weitere 50 Zyklen nahezu konstant. Aufgrund der mangelnden Stabilität wird das Mangan(*II*, *III*)-oxid deshalb für zukünftige Betrachtungen ausgeschlossen. Das Co_3O_4 (7.9d) zeigt ein sehr stabiles Verhalten bei der OER über die gesamten 75 Zyklen und erreicht im 75. Zyklus sogar eine 3,4 % höhere Stromdichte als zu Beginn. Die Stromdichte bei der ORR ist nach 75 Zyklen allerdings um 61 % geringer als zu Beginn. Dennoch übertrifft sie die Stromdichte des besten stabilen LCCO-Katalysators $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$. Grund für die Abnahme der Stromdichte des Co_3O_4 könnte eine während der OER entstandene Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche sein, die bei der ORR nicht vollständig rückreduziert wird und somit die katalytische Aktivität für die ORR einschränkt. Weiter könnte auch eine strukturelle Veränderung der Elektrodenoberfläche ein Grund sein (Abb.7.10c und d). In Tabelle 7.2 sind die erreichten maximalen Stromdichten bei 0,5 V und 1,8 V und 1, 25, 50, 75 Zyklen gegen die RHE aufgelistet.

Tabelle 7.2: Stromdichten der GDEs in 1 M LiOH(aq.) bei 50 °C normiert auf mA pro cm^2 und mg Katalysatorbeladung.

Katalysator	Zyklus 1		Zyklus 25		Zyklus 50		Zyklus 75	
	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR
Co_3O_4	11,50	4,73	10,80	3,38	10,80	2,61	11,80	1,88
Mn_3O_4	7,90	5,75	3,96	4,28	4,10	4,28	4,11	3,88
LaCoO_3	1,64	0,89	1,26	0,62	1,12	0,59	1,18	0,59
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	2,22	1,13	1,40	1,00	1,34	0,93	1,50	0,93
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	2,90	1,50	2,55	2,12	2,36	1,97	2,07	1,91

Elektrochemische Untersuchung in 0,1 M LiOH(aq.)

Zum Vergleich wurden auch identische GDEs in 0,1 M LiOH(aq.) vermessen. Am grundlegenden Verlauf bzw. Verhalten der CVs ändert dies nichts. Das beste Perowskit ist $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ und Co_3O_4 erreicht auch in 0,1 M LiOH(aq.) die höchste Stromdichte bei gleichzeitiger Stabilität (Abb. 7.11a und b). Die Stromdichten in 0,1 M bleiben bedingt durch eine geringere Leitfähigkeit des Elektrolyten etwa eine Größenordnung hinter denen in 1 M zurück [49]. Tabelle 7.3 zeigt die Stromdichten in 0,1 und 1 M LiOH(aq.) im Vergleich.

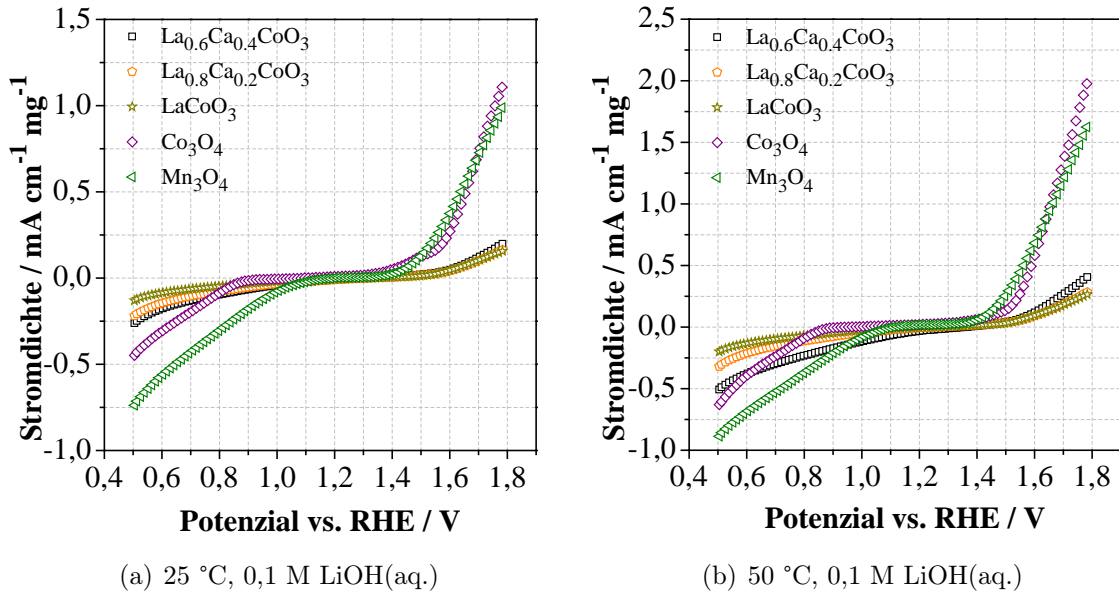
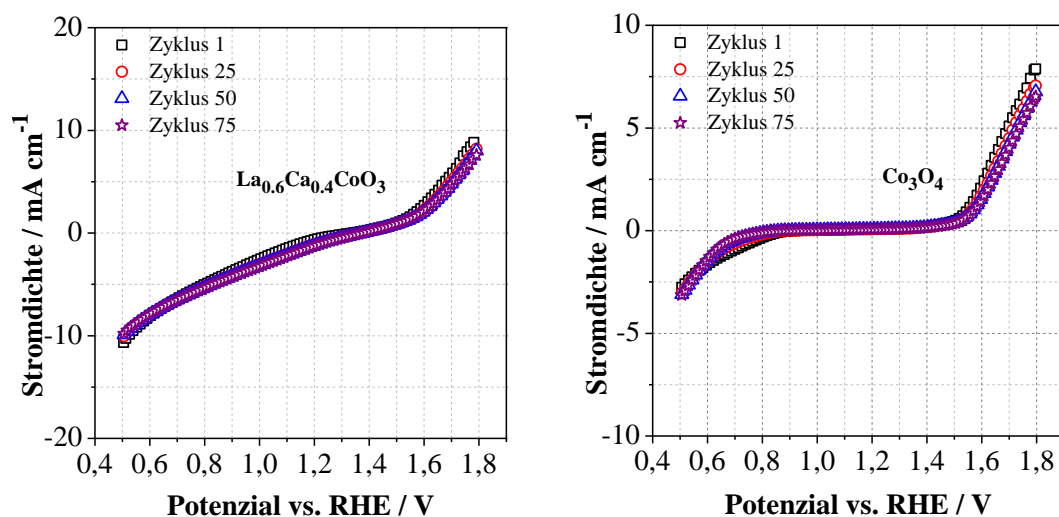


Abbildung 7.11: Auf mg Katalysatorbeladung pro cm^2 normierte CVs der erweiterten Untersuchungen der Spinelle und Perowskite in 0,1 M LiOH(aq.) bei (a) 25 °C und (b) 50 °C.

Tabelle 7.3: Vergleich der Stromdichten von GDEs in 0,1 und 1 M LiOH(aq.) bei 25 °C und 50 °C, normiert auf mA cm^2 und mg Katalysatorbeladung.

Katalysator	25 °C, 0,1 M		50 °C, 0,1 M		25 °C, 1 M		50 °C, 1 M	
	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR
Co_3O_4	1,11	0,45	1,98	0,63	9,53	1,69	12,90	3,85
Mn_3O_4	0,99	0,74	1,62	0,88	7,33	2,42	11,60	5,18
LaCoO_3	0,15	0,13	0,26	0,20	1,53	0,36	2,57	0,73
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	0,17	0,22	0,27	0,32	1,42	0,55	2,45	0,90
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	0,20	0,26	0,41	0,50	2,22	1,36	4,28	1,90

Die Ergebnisse der Langzeittests in 0,1 M unterscheiden sich von denen in 1 M LiOH(aq.). Abbildungen 7.12a und b zeigen dabei exemplarisch die CVs der beiden aussichtsreichsten Katalysatoren $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ und Co_3O_4 . Die CVs der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ - und LaCoO_3 -GDEs sind im Anhang 10.1 zu sehen. Generell zeigen alle Katalysatoren eine geringere Degradation als bei 1 M LiOH(aq.). Co_3O_4 bleibt bei der ORR konstant und degradiert bei der OER nur 17,4 % über 75 Zyklen (Tab. 7.4). $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ zeigt ebenfalls nur eine geringe Degradation für ORR und OER. Die Tests zeigen eine klare Abhängigkeit der Degradation von der Elektrolytkonzentration, wahrscheinlich bedingt durch die bei höheren Elektrolytkonzentrationen auftretenden höheren Stromdichten. Höhere Stromdichten führen beim Langzeitversuch zu einer verstärkten Degradation der Elektrodenmaterialien und somit zu einer verringerten Lebensdauer.



(a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, 50 °C, 0,1 M LiOH(aq.)

(b) Co_3O_4 , 50 °C, 0,1 M LiOH(aq.)

Abbildung 7.12: CVs des 1., 25., 50. und 75. Zyklus von (a) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ - und (b) Co_3O_4 -GDEs in 0,1 M LiOH(aq.) bei 50 °C.

Tabelle 7.4: Stromdichten der GDEs in 0,1 M LiOH(aq.) bei 50 °C normiert auf mA pro cm^2 und mg Katalysatorbeladung.

Katalysator	Zyklus 1		Zyklus 25		Zyklus 50		Zyklus 75	
	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR	OER	ORR
Co_3O_4	2,00	0,71	1,78	0,73	1,68	0,75	1,65	0,75
Mn_3O_4	1,78	0,87	1,71	0,86	1,51	0,86	1,34	0,86
LaCoO_3	0,27	0,21	0,26	0,22	0,24	0,22	0,21	0,21
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$	0,29	0,34	0,29	0,31	0,27	0,31	0,27	0,30
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	0,33	0,39	0,30	0,37	0,30	0,37	0,28	0,36

Zusammenfassung der weiteren Untersuchungen

Die beim Screening ermittelten vielversprechenden und kostengünstigen Metalloxidkatalysatoren (Spinnelle, Perowskite) wurden weiteren elektrochemischen Untersuchungen unterzogen, um den besten Katalysator für zukünftige GDEs zu identifizieren. Neben Mn_3O_4 und Co_3O_4 wurden auch Perowskite der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass Mn_3O_4 zwar gute Stromdichten realisiert, aber nicht dauerhaft stabil ist und somit als zukünftiger Katalysator ausscheidet. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ erreichte die höchsten Stromdichten der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ -Perowskite, blieb aber dennoch hinter dem besten Katalysator Co_3O_4 zurück. Langzeittests zeigten, dass Co_3O_4 und $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ weitestgehend stabil sind, allerdings eine Abhängigkeit der Degradation von der Elektrolytkonzentration besteht. Auf Basis der bei den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wird für alle weiteren GDEs Co_3O_4 als Katalysator eingesetzt. Aus Kostengründen und hinsichtlich der Reproduzierbarkeit wurden im Weiteren allerdings kommerzielle Co_3O_4 -Pulver verwendet.

7.2 Bifunktionelle Sauerstoffelektroden

Auf Basis der Ergebnisse des Katalysatorscreenings wurden nachfolgend bifunktionelle GDEs entwickelt und charakterisiert. In diesem Abschnitt wird auf insgesamt zwei verschiedene Arten von GDEs eingegangen, bei denen sich je der Hauptbestandteil (Ag oder Ni) unterscheidet. Weiter wird auf den Einfluss der Parameter der Elektrodenzusammensetzung, der Partikelgröße, der Elektrodendicke und der Porosität eingegangen. Zum Schluss werden Langzeitversuche und Verlustmechanismen analysiert sowie Strukturanalysen mit XRD und REM vorgestellt.

7.2.1 Auswahl der Katalysatoren und Problematik der Leitfähigkeit

Auf Basis der Erkenntnisse des Katalysatorscreenings wird im weiteren Verlauf der Arbeit mit Co_3O_4 als bifunktionellem Katalysator gearbeitet. Er stellt aus Kostengründen und aufgrund seiner guten elektrochemischen Aktivität bei der ORR und OER den besten Katalysator dar. Eine Synthese von Co_3O_4 für den weiteren Verlauf der Untersuchungen über das Plasmaspritzen stellte sich als nicht zielführend heraus. Ein in der Plasmaspritzanlage platzierter Pulverkollektor zeigte, dass größere Mengen an Co_3O_4 nicht zuverlässig und reproduzierbar hergestellt werden konnten. Größtes Hindernis hierbei waren stark abweichende Korngrößen, ein sehr hoher Overspray (Verlust) sowie der hohe Energieeinsatz beim Plasmaspritzen, was die Herstellung ineffizient, unwirtschaftlich und teuer macht. Um speziell auch den Einfluss der Partikelgröße untersuchen zu können, wurde deshalb auf kommerziell erhältliche Pulver zurückgegriffen, welche mit definierten Korngrößen erhältlich sind. Die Eigenschaften der fortan verwendeten Pulver können der nachfolgenden Tabelle 7.5 entnommen werden. Auf Abbildung 7.13 sind sowohl REM- als auch TEM-Aufnahmen der beiden Cobaltoxid-Pulver zu sehen.

Tabelle 7.5: Eigenschaften der verwendeten kommerziellen Cobaltoxidpulver.

Stoff		Firma	Partikelgröße	Dichte (25 °C)	Spez. Oberfläche (BET)
Tricobalt-tetraoxid (Co_3O_4)	Co(II, III)-oxid	Sigma Aldrich	< 50 nm	6,11 g/cm ³	16,49 m ² /g
Tricobalt-tetraoxid (Co_3O_4)	Co(II, III)-oxid	Sigma Aldrich	< 10 μm	6,11 g/cm ³	2,26 m ² /g

Aufgrund der mit Kohlenstoffen gemachten Erfahrungen bezüglich der Auflösung/Stabilität im Bereich der OER und der mangelnden Langzeitstabilität aller untersuchten Kohlenstoffe geht die Bestrebung dahin, kohlenstofffreie, rein metallische GDEs für die zukünftige Verwendung zu entwickeln. Rein oxidische GDEs aus Co_3O_4 haben jedoch den Nachteil eines sehr hohen elektrischen Widerstands, welcher zu hohen Überspannungen und damit zu geringen Stromdichten führt. Für die Reduzierung dieser Überspannungen muss ein guter elektrischer Leiter gefunden werden, welcher im alkalischen Medium stabil und wenn möglich zusätzlich katalytisch aktiv ist. Der Versuch, durch Beimischung von Edelpulver die elektrische Leitfähigkeit zu

erhöhen, scheiterte an der geringen elektrischen Leitfähigkeit von Edelstahl in Pulver- oder Flakform. Die geforderten Eigenschaften von elektrischer Leitfähigkeit, Stabilität im alkalischen Medium und katalytischer Aktivität besitzen die beiden Metalle Silber (Ag) und Nickel (Ni). Silber besitzt eine höhere Aktivität bei der ORR im Alkalischen als Nickel und kann somit bei Co_3O_4 -GDEs zu höheren Stromdichten bei der ORR führen. Nickel dagegen kann zwar die elektrische Leitfähigkeit erhöhen, führt aber nicht zu höheren Stromdichten bei der ORR. Durch seine Aktivität bei der OER könnte es unterstützend auf das verwendete Co_3O_4 wirken. Bei ORR bleibt Nickel ebenfalls hinter den Stromdichten des Co_3O_4 zurück und bringt hier keine direkte Erhöhung der erreichten Stromdichten mit sich. Aufgrund dieser Erkenntnisse wird nachfolgend die Kombination Silber/ Co_3O_4 näher untersucht, da sie das größere Verbesserungspotenzial verspricht. Unter Abschnitt 7.2.9 wird zusätzlich die Nickel/ Co_3O_4 -Kombination näher untersucht, da diese eine noch kostengünstigere Alternative darstellt. Verglichen werden diese Kombinationen mit Silber/ IrO_2 - bzw. Nickel/ IrO_2 -GDEs, welche aufgrund der hohen Aktivität des Iridiumoxids bei der OER als Bezugspunkt dienen.

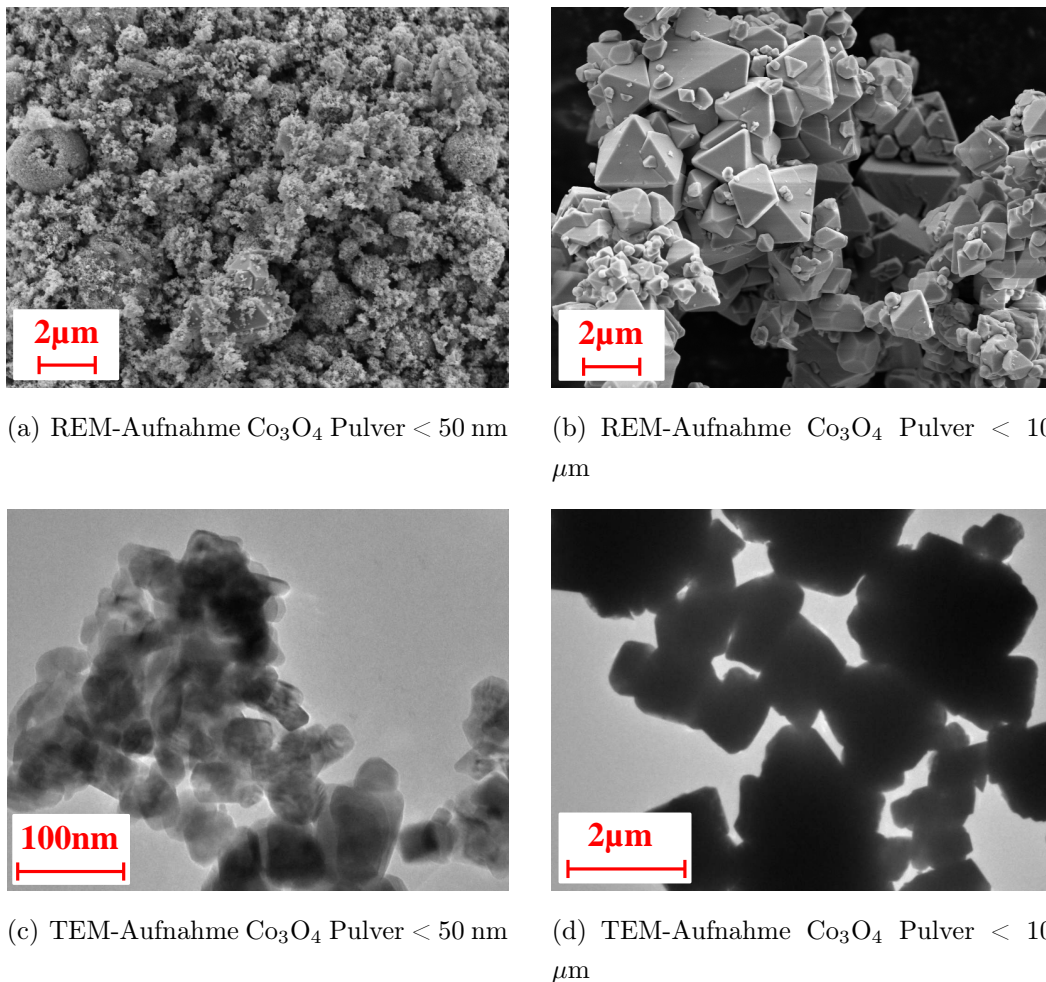
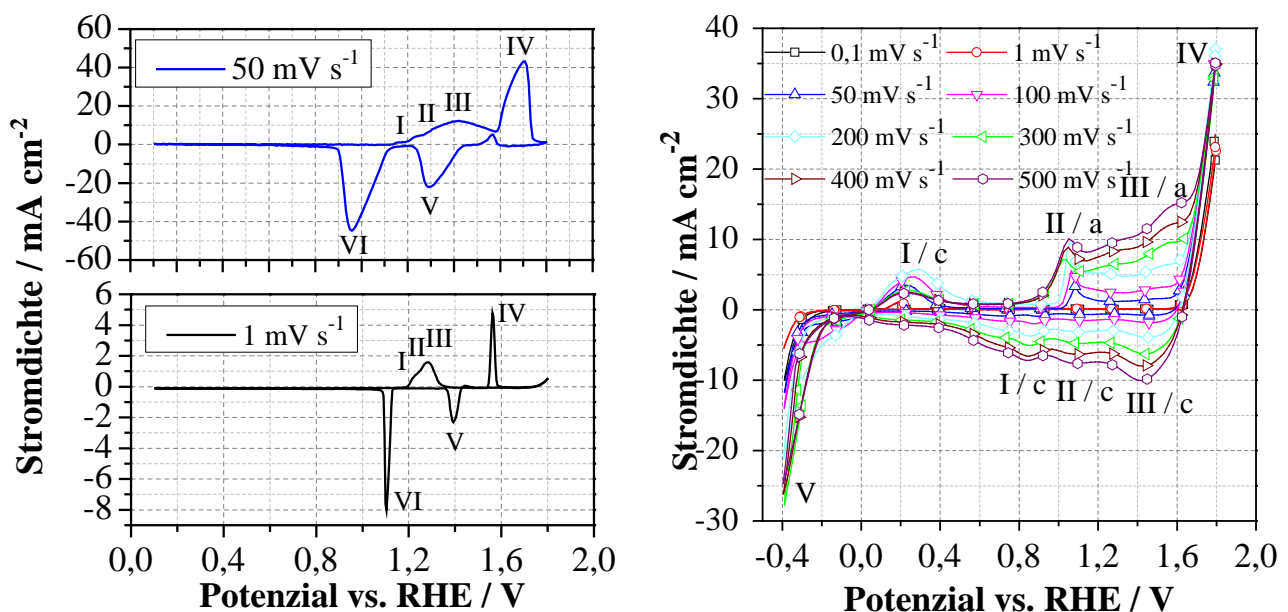


Abbildung 7.13: (a) REM- bzw. (c) TEM-Aufnahme Co_3O_4 -Pulver Sigma Aldrich mit einer Partikelgröße $< 50 \text{ nm}$. (b) REM- bzw. (d) TEM-Aufnahme Co_3O_4 -Pulver Sigma Aldrich mit einer Partikelgröße $< 10 \mu\text{m}$.

7.2.2 Glatte Silber- und Cobaltelektroden

Bevor Ergebnisse der hergestellten GDEs vorgestellt werden, wird auf CVs an glatten Silber- und Cobaltelektroden eingegangen. Diese CVs, aufgenommen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten, sollen vor allem zwei Aspekte näher verdeutlichen:

1. Die Lage der Redoxpeaks im CV an glatten Elektroden kann im späteren Verlauf auch auf die GDEs übertragen werden. Sowohl die glatten Elektroden als auch die GDEs werden gegen die RHE vermessen. Exemplarisch wurden beide Arten von glatten Elektroden bei 25 °C und in 1 M LiOH(aq.) vermessen.
2. Die Messung der glatten Elektroden soll den Einfluss der Struktur der GDEs verdeutlichen. Diese nimmt entscheidenden Einfluss auf die erreichte Stromdichte aufgrund der um ein Vielfaches größeren aktiven Oberfläche und damit der größeren aktiven Fläche der GDE. Die poröse Struktur sichert den Transport von O₂ an die Dreiphasengrenze der GDE. Glatte Elektroden können an ihrer aktiven Fläche lediglich den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff umsetzen. Für die Messung wurde eine Ag-Folie (Alfa Aesar, Premion[®]) mit einer Reinheit von 99,998 % verwendet. Die aufgenommenen CVs mit zwei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten sind in Abbildung 7.14a zu sehen.



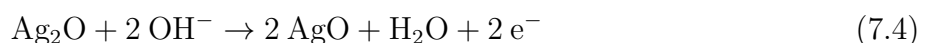
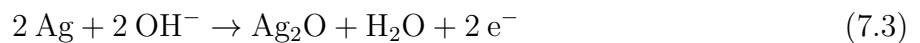
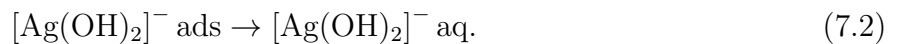
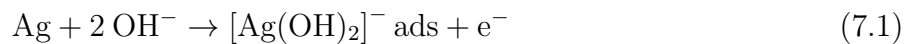
(a) Glatte Ag-Elektrode, 1 M LiOH(aq.), 25 °C, 1 mV · s⁻¹

(b) Glatte Co-Elektrode, 1 M LiOH(aq.), 25 °C, 0,1 - 500 mV · s⁻¹

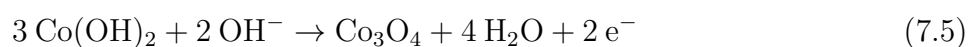
Abbildung 7.14: CVs an glatten (a) Silber- und (b) Cobaltelektroden bei 25 °C in mit O₂ gesättigter 1 M LiOH(aq.) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Bei der glatten Ag-Elektrode sind zunächst zwei stärker ausgeprägte anodische Peaks zu erkennen. Der erste, beginnend bei ca. 1,2 V, mit seiner höchsten Ausprägung bei etwa 1,4 V und ein weiterer zwischen ca. 1,6 V und 1,72 V. Im kathodischen Bereich (ORR) sind ebenfalls zwei ausgeprägte Reduktionspeaks zu erkennen. Im Fall des ersten anodischen Peaks handelt es sich auf

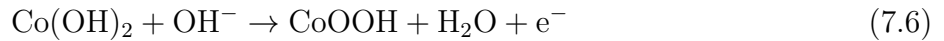
Basis der Literatur um keinen Einzelpeak, sondern um einen 3er-Peak. Jeder Peak entspricht einer Oxidationsreaktion von Ag bei der OER [50–55]. So kann Peak I mit der beginnenden Auflösung von Ag durch den Elektrolyten und der Bildung von Silberhydroxid-Anionen $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ nach Gleichung 7.1 assoziiert werden. Diese Reaktion führt in einem nächsten Schritt bei Peak II zur Adsorption von OH^- und der Desorption und Diffusion von löslichem $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ in den Elektrolyten. Diese Reaktion kann durch Gleichung 7.2 beschrieben werden [53]. Der am deutlichsten ausgeprägte Peak III (ca. 1,6 V) wird mit der Elektrooxidation von Ag zu einer tiefer im Ag-Partikel liegenden wässrigen Ag(I)-Oxidschicht und einer sich an der Oberfläche bildenden festen Ag(I)-Oxidschicht nach Gleichung 7.3 in Verbindung gebracht. Kurz vor der eigentlich zu erwartenden OER bildet sich der zweite anodische Peak (IV) aus. Die zu diesem Peak gehörende Reaktion wird in der Literatur kontrovers diskutiert. So wird berichtet hier würde aus dem vorher gebildeten Ag(I)-oxid nach Gleichung 7.4 Ag(II)-oxid [50–55]. Konträr dazu berichtet Tudela [56] von der Oxidation von Ag(I)-oxid zu einem Mischoxid Ag(I,III)-oxid. Zur Klärung dieses Widerspruchs soll im späteren Verlauf der Arbeit der Abschnitt 7.5 beitragen, welcher sich ausführlich mit den vorliegenden Oxidationsstufen und deren Stabilität beschäftigt. Die beiden kathodischen Peaks werden den jeweiligen Reduktionen der vorherig gebildeten Oxide zurück zu metallischen Ag zugeschrieben. So steht Peak V für die Reduktion von entweder Ag(II)-oxid oder Ag(I,III)-oxid zu Ag(I)-oxid und Peak VI für die Reduktion von Ag(I)-oxid zu metallischem Ag.



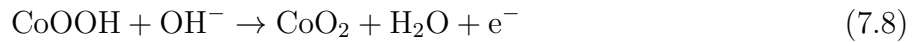
In Abbildung 7.14b sind die CVs an der glatten Co-Elektrode bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten zu sehen. Auffällig dabei sind die drei Redox-Paare sowie die beiden steilen Anstiege an den Umkehrpunkten des Potentials. Peak I / a (ca. 0,25 V) wird in der Literatur der Bildung von Tricobalttetroxid (Co_3O_4) aus Cobalhydroxid nach Gleichung 7.5 zugeschrieben [57–63].



Der Peak II / a (ca. 1,1 V) wird der CoOOH -Bildung (Cobaltoxidhydroxid) durch die Oxidation von $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Gl. 7.6) und/oder dem vorher bei Peak I gebildeten Co_3O_4 (Gl. 7.7) zugeordnet.



Der schwächer ausgeprägte Peak III / a kurz vor Erreichen des steilen Anstiegs wird laut Literatur der weiteren Oxidation von Cobaltoxidhydroxid zu CoO_2 , also dem Übergang Co(III) - zu Co(IV) -oxid zugeschrieben und verläuft nach Formel 7.8:



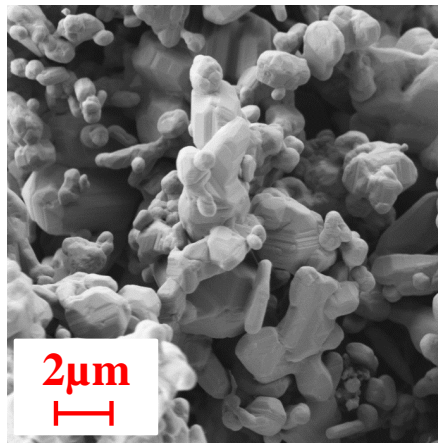
Die Peaks I / c (ca. 0,85 V), II / c (ca. 1,15 V), und III / c (ca. 1,4 V) entsprechen dabei den Reduktionspeaks der anodischen Peaks. Die bei allen Peaks auftretende schwächere Ausprägung kann im Fall der Co-Elektrode auf die rauere Oberfläche im Gegensatz zur reinen Ag-Elektrode zurückgeführt werden, was zu breiteren und weniger prägnanten Peaks führt. Der nach Peak IV folgende steile Anstieg ist die OER am Co(IV) -oxid. Es findet keine weitere Oxidation des Cobalts bei der OER statt [57]. Peak V mit dem steilen Abfall bei der ORR kennzeichnet die beginnende Wasserstoffentwicklung. Die insgesamt erreichten Stromdichten dieser glatten Elektroden bei der OER übertreffen jene der an der glatten Ag-Elektrode erreichten deutlich. Hierbei wird nochmals die deutlich höhere Aktivität von Cobaltoxid gegenüber Ag deutlich. Bei der ORR erreicht auch das Cobaltoxid nur geringe Stromdichten, was auch hier an der nur geringen gelösten Sauerstoffmenge im Elektrolyten liegt. Dennoch verdeutlichen die erreichten Stromdichten an der glatten Elektrode auch, dass für die OER die Struktur eine geringere Rolle spielt als im Fall der ORR.

7.2.3 Reine Silber-Gasdiffusionselektroden

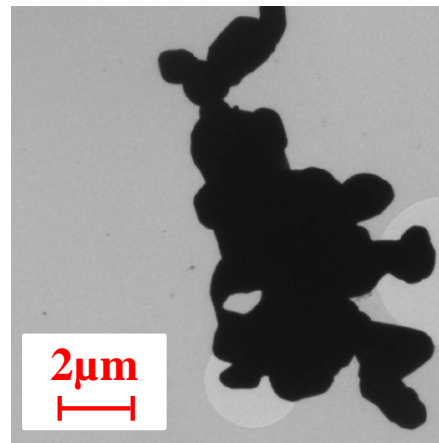
Nach den Untersuchungen an den glatten Elektroden wurden jetzt GDEs aus reinem Ag hergestellt. Die Untersuchung an diesen GDEs soll den Einfluss der Struktur (im Unterschied zu glatten Elektroden) auf die erreichbare Stromdichte verdeutlichen. Weiter soll über einen Langzeittest die Eignung des Silbers bezüglich seiner Stabilität nachgewiesen werden. Für die Herstellung der GDEs wird das kommerziell erhältliche Silber Ag311 der Firma Ferro AG verwendet. Die Eigenschaften des Ag311 werden in Tabelle 7.6, REM- und TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.15 dargestellt.

Tabelle 7.6: Eigenschaften des verwendeten kommerziellen Silberpulvers Ag311.

Stoff		Firma	Partikelgröße	Dichte (25 °C)	Spez. Oberfläche (BET)
Ag311	Ag	Ferro AG	17 - 31 μm	10,49 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,3 - 0,6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



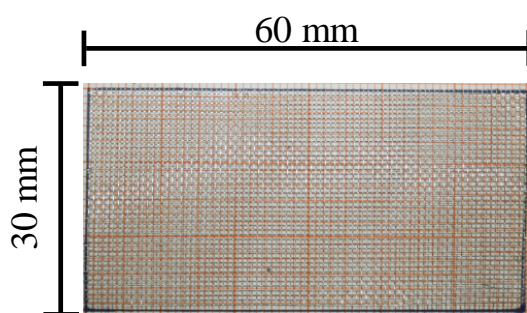
(a) REM-Aufnahme Ag311



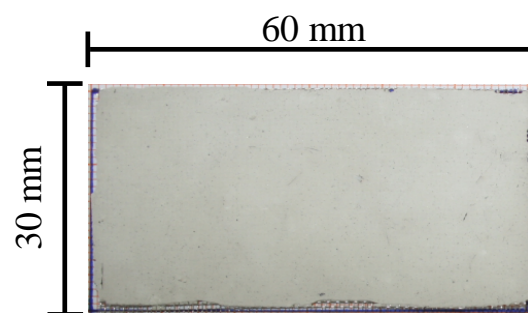
(b) TEM-Aufnahme Ag311

Abbildung 7.15: (a) REM- und (b) TEM-Aufnahme des verwendeten Silbers Ag311 der Firma Ferro AG.

Hergestellt wurden die GDEs durch das unter Abschnitt 6.1.3 vorgestellte hydraulische Pressen. Als Formrahmen wurde ein Rahmen aus Moosgummi mit einer Höhe von 1 mm verwendet. Abweichend vom Katalysatorscreening wurde als Binder das PTFE Hostafflon TF9207z der Firma 3M verwendet, welches sich durch eine kleinere Partikelgröße (ca. $4 \mu\text{m}$) vom bisher verwendeten Hostafflon TF2053 (ca. $520 \mu\text{m}$) unterscheidet. Begründet wird dies durch eine höhere erreichte mechanische Stabilität der GDEs, besonders bei der Verwendung feinerer Katalysatorpulver. Als Substrat wurde ein Edelstahlnetz (Abb. 7.16a) verwendet, welches auch für alle weiteren GDEs dieser Arbeit verwendet wurde, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Auch wurden die Ag-GDEs wie alle weiter folgenden GDEs einer Wärmebehandlung, wie unter Abschnitt 6.1.3 beschrieben, unterzogen. Abbildung 7.16b zeigt eine reine Ag-GDE. Die Daten zur Herstellung und Zusammensetzung können Tabelle 7.7 entnommen werden.



(a) Edelstahlnetz



(b) Ag-GDE, Ag311

Abbildung 7.16: Für die Herstellung der GDEs verwendetes (a) Edelstahlnetz und (b) reine Ag-GDE.

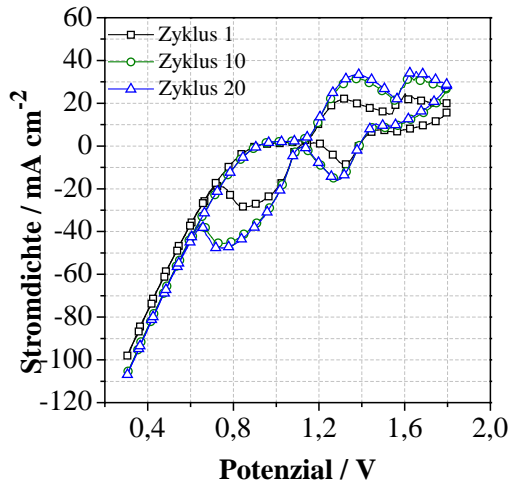
Tabelle 7.7: Daten zur Herstellung und Zusammensetzung der reinen Ag-GDE aus Ag311.

Bezeichnung	Einheit	Wert
Silber Ag311	Gew.-%	90
Binder PTFE	Gew.-%	10
Beladung Ag311	mg · cm ⁻²	86,51
Beladung PTFE	mg · cm ⁻²	9,61
Anpressdruck p ₁	bar	2,5
Anpressdruck p ₂	bar	2,5
Elektrodendicke	μm	342
Elektrischer Widerstand	mΩ	0,65

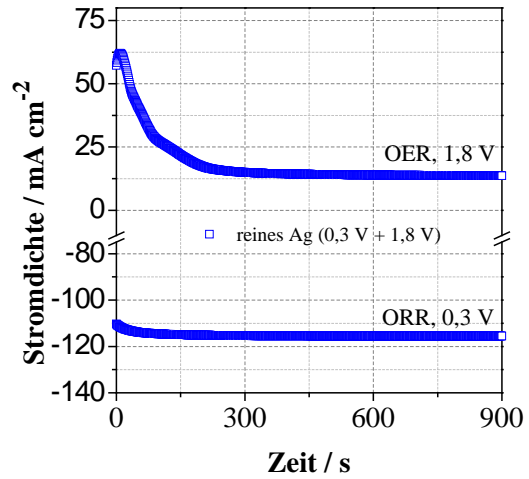
Bei Vorversuchen zeigte sich, dass die Ag-GDEs bei den ersten Zyklen keine stabilen Stromdichten erreichten. Innerhalb der ersten 10 bis 15 Zyklen konnte ein Anstieg der erreichten Stromdichten beobachtet werden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden die Ag-GDEs (und alle nachfolgenden GDEs) vor den Untersuchungen 20 mal zyklisiert, um ein stabiles Verhalten zu erreichen. Die gezeigten CVs entsprechen damit jeweils dem 20. Zyklus. Abbildung 7.17a zeigt sowohl den 1., 10. und 20. Zyklus einer Ag-GDE zur Verdeutlichung der Verbesserung innerhalb der ersten 20 Zyklen.

Sowohl die Stromdichte bei der ORR als auch bei der OER nimmt mit steigender Zyklenzahl zu. Zwischen dem 10. und 20. Zyklus findet nur noch eine marginale Erhöhung der erreichten Stromdichten statt. Abbildung 7.17b zeigt die Kurven der Stromantwort bei konstantem Potenzial über den Verlauf der Zeit (hier 15 Minuten) bei 0,3 V und 1,8 V gegen die RHE. Diese Chronoamperometrie-Kurven (CA) sollen zum Nachweis der Stabilität der erreichten Stromdichten über der Zeit dienen. Eine stabile Stromdichte ist für den Lade- oder Entladevorgang einer Batterie unerlässlich.

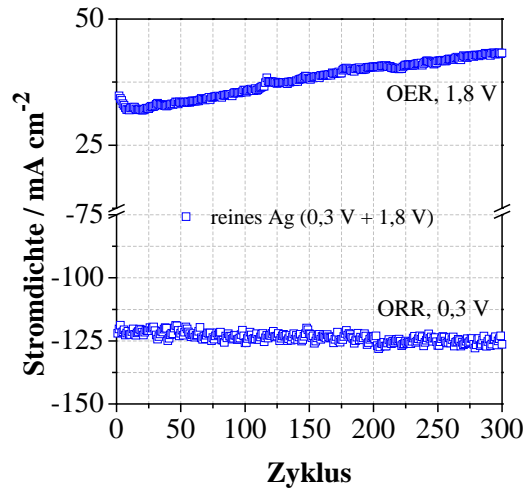
Beide Kurven zeigen zu Beginn einen ähnlichen Verlauf. Innerhalb der ersten 200 Sekunden wird keine konstante Stromdichte erreicht. Bei der ORR (0,3 V) findet in diesem Zeitraum ein leichter Anstieg der Stromdichte statt. Dieser Anstieg kann damit begründet werden, dass es zu einem Abbau einer auf dem Ag befindlichen Oxidschicht kommt. Nach Abbau des geringen Anteils an Silberoxid durch die ablaufende ORR findet die eigentliche ORR dann an reinem Ag statt und verläuft ohne Diffusionshemmung mit konstanter Stromdichte. Bei der OER (1,8 V) ist ein Überschwinger und eine rapide Abnahme der Stromdichte zu beobachten. Diese ist auf die anfängliche Bildung von Silberoxiden an der Oberfläche der Silberpartikel zurückzuführen. Nachdem das Ag gänzlich in Silberoxid umgewandelt wurde (nach ca. 200 Sekunden), zeigt die GDE eine konstante Stromdichte.



(a) CVs 1., 10., und 20. Zyklus, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



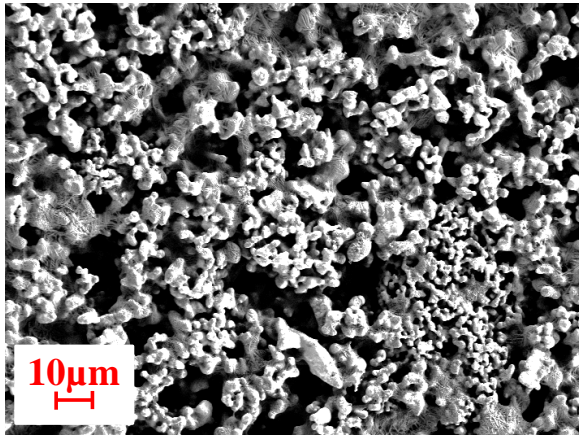
(b) CAs bei 0,3 V und 1,8 V



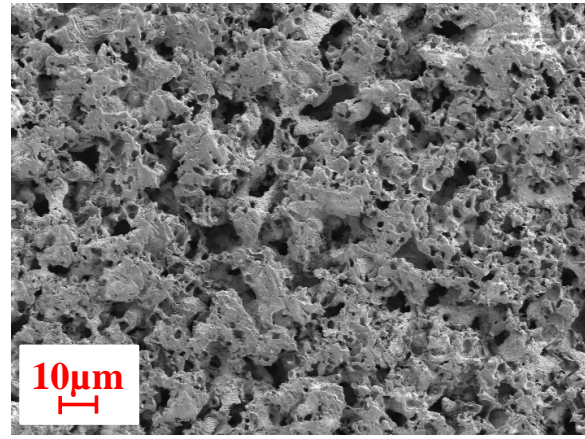
(c) Langzeittest, 300 Zyklen, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Abbildung 7.17: (a) Zyklovoltammogramme des ersten, zehnten und zwanzigsten Zyklus, (b) CAs und (c) maximale anodische und kathodische Stromdichten bei 0,3 V und 1,8 V über 300 Zyklen der reinen Ag-GDEs bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in 1 M LiOH(aq.) , $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

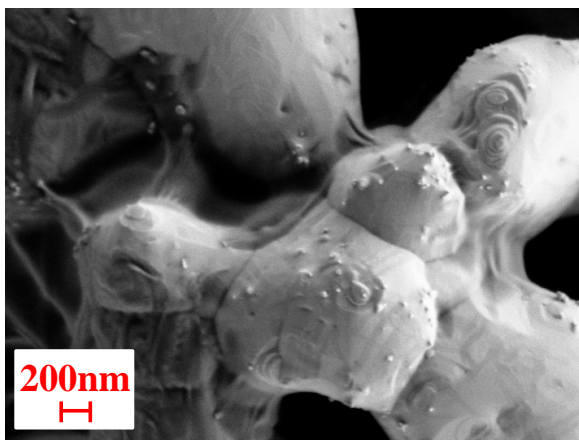
Als letzten Punkt der Untersuchung zeigt die Abbildung 7.17c die Stromdichte bei den maximalen Potenzialen der CVs ($0,3 \text{ V}$ und $1,8 \text{ V}$) des Langzeittests. Die 300 Zyklen des Langzeittests wurden dabei nach den 20 Einfahrzyklen gefahren. Dabei fällt auf, dass die kathodische Stromdichte keine nennenswerte Degradation zeigt und sogar über die Zykluszahl leicht ansteigt. Die anodische Stromdichte zeigt ebenfalls keine Degradation und steigt im Gegensatz zur kathodischen stärker an. Dies liegt an der Oberflächenvergrößerung des Silbers durch das Aufrauen der Ag-Partikel, verursacht durch das Zyklieren (Abb. 7.18a-d). Diese Oberflächenvergrößerung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der Grund für die ansteigenden Stromdichten über die ersten 20 Zyklen. Es kann somit zwar nicht von einem stabilen Verhalten, aber auch von keiner merklichen Degradation gesprochen werden. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich Ag für den Einsatz in bifunktionellen Sauerstoffelektroden eignet.



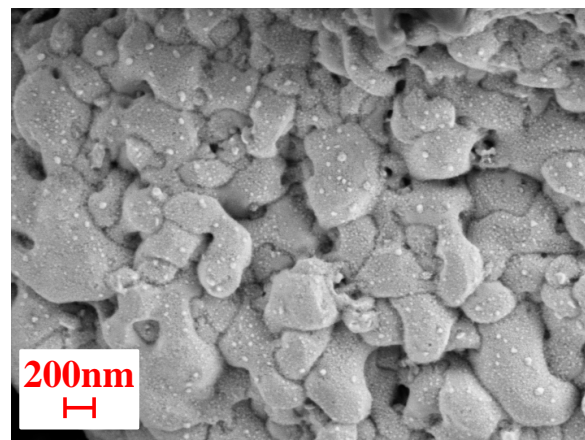
(a) REM-Aufnahme Ag-GDE, neu, 500 x



(b) REM-Aufnahme Ag-GDE, nach 300 Zyklen, 500 x



(c) REM-Aufnahme Ag-GDE, neu, 20 kx



(d) REM-Aufnahme Ag-GDE, nach 300 Zyklen, 20 kx

Abbildung 7.18: REM-Aufnahmen einer Ag-GDE (a) und (c) vor und (b) und (d) nach dem Langzeittest mit den jeweils gleichen Vergrößerungen.

7.2.4 Silber/Cobaltoxid-Gasdiffusionselektroden: Einfluss der Zusammensetzung und Partikelgröße

Nach dem Nachweis der Eignung von Ag für den Einsatz als Katalysator/Leitzusatz in bifunktionellen Sauerstoffelektroden erfolgte im nächsten Schritt die Herstellung von Mischelektroden mit Co_3O_4 . Dabei wurden beide untersuchten Co_3O_4 -Pulver ($< 50 \text{ nm}$ und $< 10 \mu\text{m}$) als Mischungen mit Ag *in situ* mittels CVs und CAs untersucht, um neben dem Einfluss auf die erreichten Stromdichten im Vergleich zu reinen Ag-GDEs auch den Einfluss der Partikelgröße von Co_3O_4 auf die Stromdichte zu untersuchen. Die Herstellung erfolgte wie bei den reinen Ag-GDEs. Die Zumischung von Cobalt wurde zwischen 5 und 40 Gew.-% variiert und dabei der Bindergehalt bei 10 Gew.-% konstant gehalten. Die Tabelle 7.8 zeigt die wichtigsten Daten zu Beladung und Dicke der GDEs mit feinem ($< 50 \text{ nm}$) und größerem ($< 10 \mu\text{m}$) Co_3O_4 .

Tabelle 7.8: Daten zu Beladung und Dicke der GDEs mit den Co_3O_4 -Pulvern.

Co_3O_4 -Gehalt (fein, nm) / Gew. - %	Bel. Silber Ag311 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Bel. Co_3O_4 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Dicke / μm
5	76,12	4,48	330
10	71,12	8,89	343
20	64,73	18,49	367
30	56,11	28,05	362
40	46,33	37,06	397
Co_3O_4 -Gehalt (grob, μm) / Gew. - %	Bel. Silber Ag311 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Bel. Co_3O_4 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Dicke / μm
5	83,78	4,93	337
10	75,36	9,42	316
20	63,20	18,06	325
30	56,01	28,01	322
40	45,39	36,31	326

Die Abbildung 7.19 zeigt exemplarisch ein EDX-Mapping einer Ag/ Co_3O_4 -GDE mit jeweils 20 Gew.-% Nano- Co_3O_4 . Die Aufnahmen zeigen, dass es durch das Mischen in der Doppelmühle zu einer guten Durchmischung der Bestandteile kommt und nach der Herstellung eine GDE mit einer homogenen Verteilung der Aktivmaterialien vorliegt. Eine homogene Verteilung ist neben der Zusammensetzung ein weiterer wichtiger Faktor für die Funktion der GDE. Allerdings kommt es trotz guter Durchmischung beim Nano- Co_3O_4 aufgrund der Nanostruktur zu Co_3O_4 -Agglomeraten und zu einer Bedeckung der wesentlich größeren Ag-Partikel, wie auch unter Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Weiter lässt sich auf diesen Aufnahmen gut die poröse Struktur der GDEs erkennen, welche sich auch durch die Verwendung von Materialien mit stark unterschiedlichen Partikelgrößen ergibt.

Zum Nachweis von Ag und Cobalt, bzw. dem steigenden Cobaltgehalt, wurden die GDEs mit XRD untersucht. Die Abbildungen 7.20a und b zeigen exemplarisch Diffraktogramme von drei GDEs mit dem nm- bzw. dem μm - Co_3O_4 mit den entsprechenden Peaks Co_3O_4 (Vollständige Diffraktogramme im Anhang 10.2 und 10.3). Die Diffraktogramme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den XRD-Standarddaten. Die Intensität der Cobalt-Peaks sinkt mit dem Cobaltgehalt, da die Intensität proportional zum Volumen des Cobalts ist. Ab 20 Gew.-% sind alle Peaks des Cobalts klar zu erkennen und ihre Intensität nimmt mit steigendem Cobaltoxidanteil stetig zu. Auffallend ist die geringe Intensität des Co_3O_4 (< 50 nm) trotz des hohen Anteils in der Elektrode von bis zu 40 Gew.-% und vor allem im Vergleich zu den hohen Intensitäten des Silbers. Dies resultiert aus der amorphen (Nano-)Struktur des verwendeten nm- Co_3O_4 . Weiter ist aufgrund der kleineren Partikel eine Aufweitung der Peaks bei nm- Co_3O_4 im Vergleich zu μm - Co_3O_4 zu erkennen.

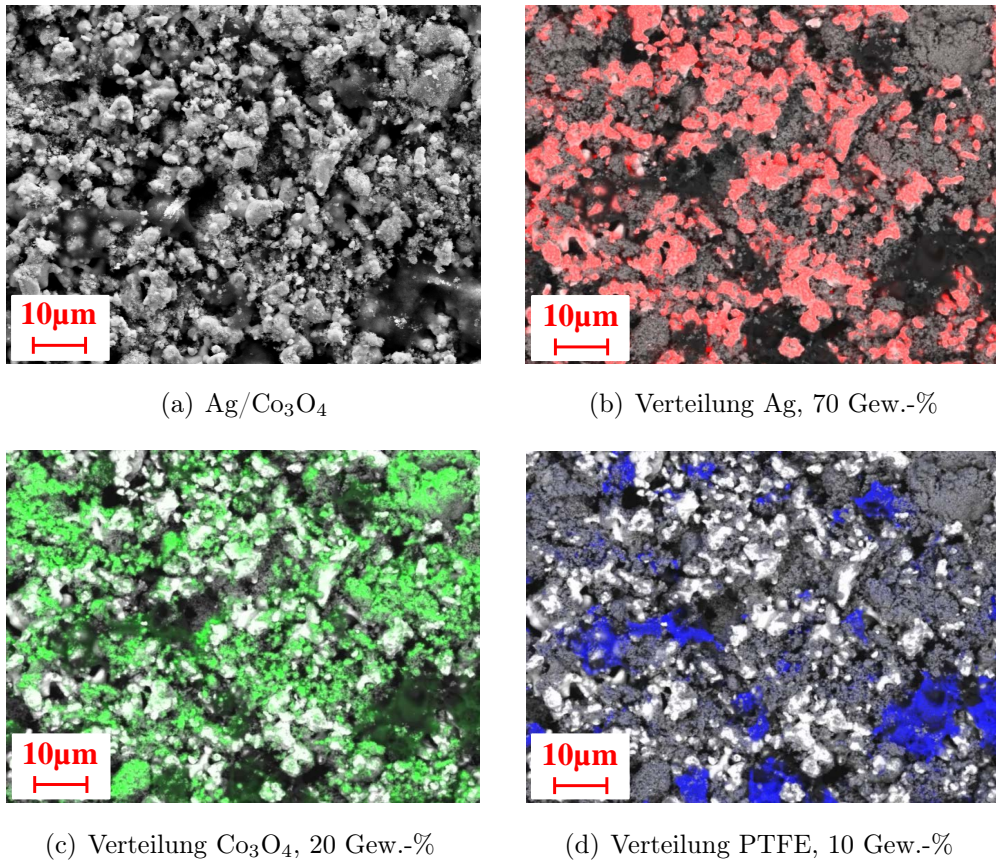


Abbildung 7.19: (a) REM-Aufnahme einer Ag/Co₃O₄ sowie ein EDX-Mapping (b)-(d) mit farblicher Hervorhebung der Komponenten.

Die *in situ* - Messungen bei 25 °C, 1 M LiOH(aq.) mit reinem O₂ in der Halbzelle ergaben die in den Abbildungen 7.21a (fein, nm) und 7.21b (grob, μm) dargestellten CVs. In beiden Diagrammen ist neben den Ag/Co₃O₄-CVs auch das CV der reinen Ag-GDE zum Vergleich zu sehen. Es fällt bei beiden Abbildungen sofort auf, dass der Zusatz von Cobaltoxid zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Im Fall des feinen Cobaltoxids können durch die Zumischung die erreichten Stromdichten bei der OER gesteigert werden. Dabei steigt die Stromdichte mit steigendem Co₃O₄-Gehalt und erreicht ein Maximum bei 20 Gew.-%. Bei einer weiteren Erhöhung fällt die erreichte Stromdichte bei OER wieder stetig ab. Bei der 40 Gew.-% GDE bleibt die Stromdichte bei der OER und bei der ORR hinter der der anderen GDEs zurück. Der Grund hierfür ist die geringe elektrische Leitfähigkeit des Co₃O₄ und der damit ansteigende elektrische Widerstand der GDE, welcher in höheren Überspannungen für beide Reaktionen resultiert. In Abbildung 7.22a sind die elektrischen Widerstände der einzelnen GDEs über dem Co₃O₄-Gehalt aufgetragen. Hier zeigt sich bei 40 Gew.-% ein sprunghafter Anstieg des elektrischen Widerstands, welcher schon bei 30 Gew.-% beginnt. Dies legt nahe, dass der elektrische Widerstand hier einen dominierenden Faktor für die erreichten Stromdichten darstellt. Unterstrichen wird dies durch BET-Messungen an den Ag/Co₃O₄(nm)-GDEs, welche in Abbildung 7.22b zusammen mit den Ag/IrO₂-GDEs zu sehen sind.

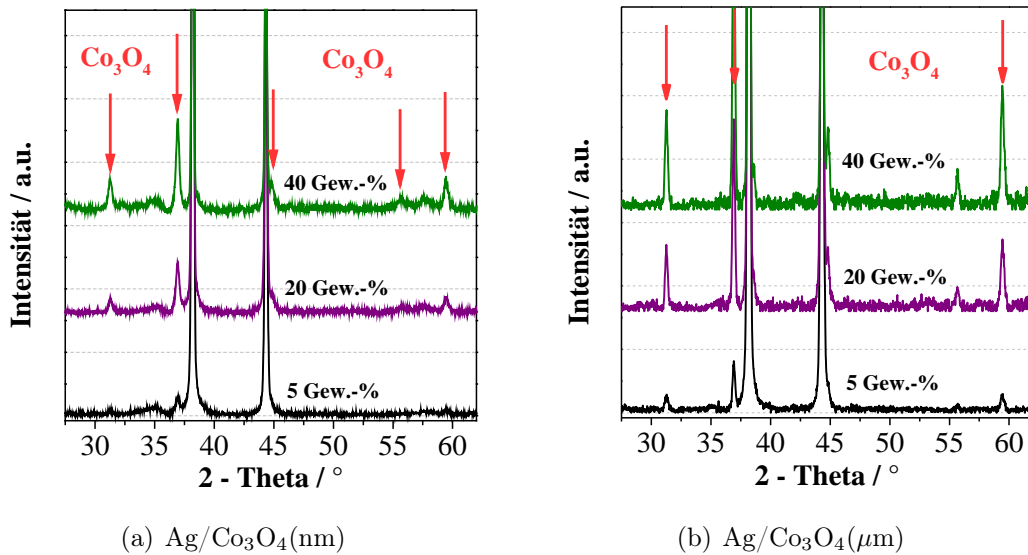


Abbildung 7.20: Diffraktogramme der GDEs mit variierendem Gehalt an (a) nm- und (b) μm-Co₃O₄.

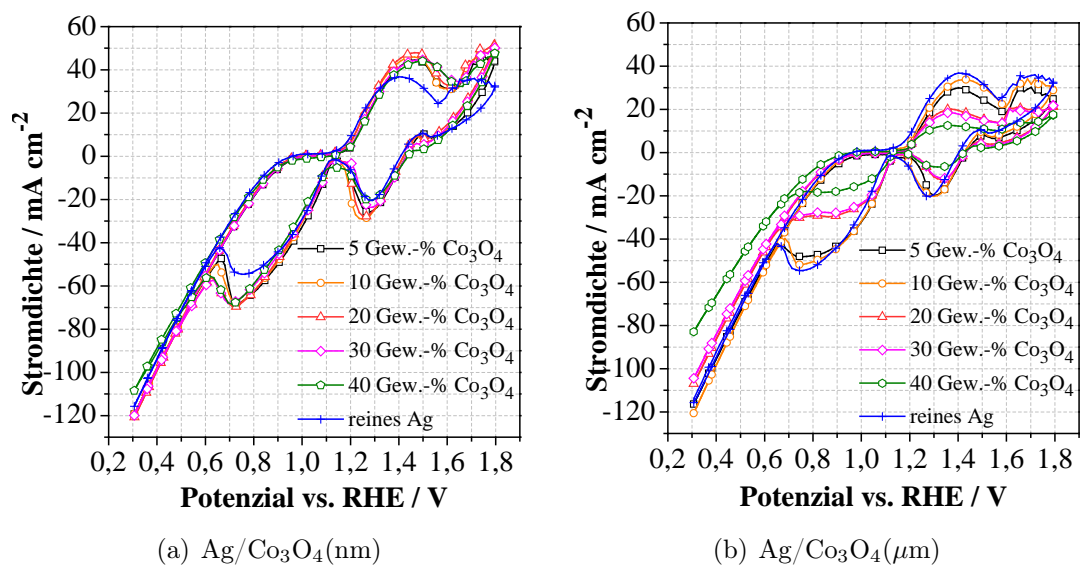


Abbildung 7.21: CVs der GDEs mit (a) Nano-Co₃O₄ und (b) mit μm-Co₃O₄ in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C, 1 mV · s⁻¹.

Trotz der steigenden aktiven Oberfläche der GDEs mit steigendem Co₃O₄-Gehalt nimmt die Stromdichte nach Erreichen des Maximums bei 20 Gew.-% ab. Die Stromdichte korreliert nicht ausschließlich mit der steigenden Oberfläche. Dass der geringere elektrische Widerstand nicht der alleinige Grund für eine Steigerung der Stromdichten ist, zeigt das Beispiel des größeren Cobalts. Die erreichte Stromdichte bei 40 Gew.-% Zumischung von grobem Cobalt bleibt trotz geringerem elektrischen Widerstand hinter der von 40 Gew.-% feinem Cobalt zurück. Die Oberfläche der Partikel bzw. die Partikelgröße hat ebenfalls einen entscheidenden Einfluss.

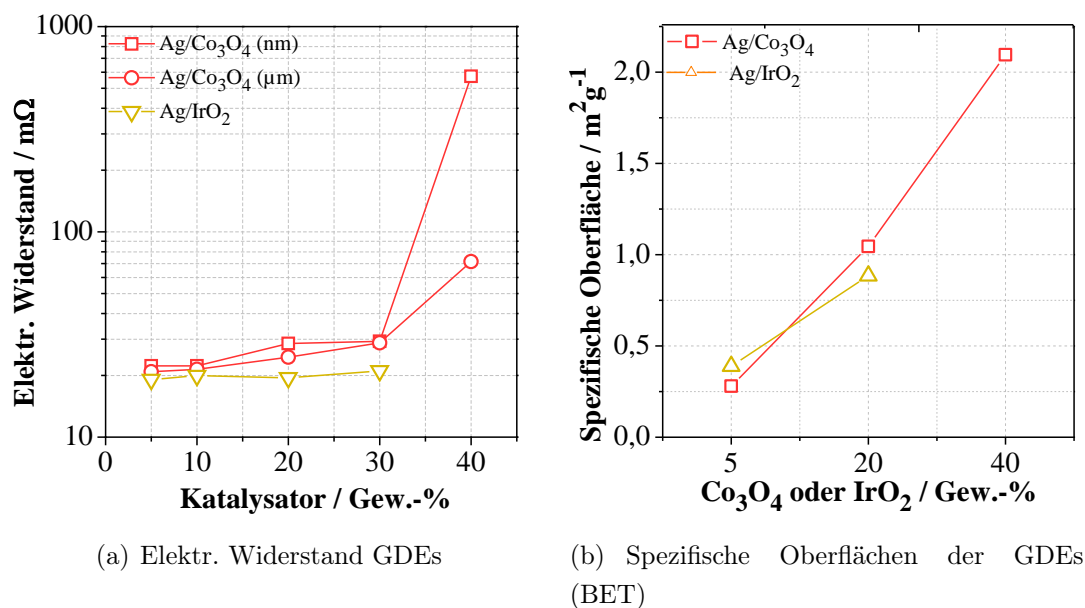


Abbildung 7.22: (a) Elektrischer Widerstand der GDEs mit nm- und μm -Co₃O₄ sowie mit IrO₂ und (b) der spezifischen Oberfläche (BET) von GDEs mit nm-Co₃O₄ und IrO₂.

Im Fall der GDEs mit dem μm -Co₃O₄ zeigt sich ein abweichendes Ergebnis bei der OER. Die Zumischung des μm -Co₃O₄ reduziert die erreichten Stromdichten und keine der GDEs erreicht das Niveau der reinen Ag-GDE. Das Maximum der anodischen Stromdichte wird bei 10 Gew.-% erreicht und fällt danach steil ab (Abb. 7.23d). Auch bei diesen GDEs steigt der elektrische Widerstand mit dem Cobaltgehalt an, jedoch nicht so stark, wie beim nm-Co₃O₄ beobachtet. Dies könnte an der durch die größere Partikelgröße geringere Bedeckung der Oberfläche der Silberpartikel liegen, wodurch mehr gut elektrisch leitende Pfade innerhalb der GDE erhalten bleiben. Die elektrische Leitfähigkeit stellt hier nicht den dominierenden Faktor für die hohen Verluste dar. Im Vergleich zu den feinen Co₃O₄-Partikeln (Abb. 7.23b) wird hier der Einfluss der geringeren Oberfläche deutlich. So zeigt sich beim μm -Co₃O₄ die Abhängigkeit der erreichten Stromdichte von der Partikelgröße des Cobaltoxids. Auf Basis der CVs kann somit die Aussage getroffen werden, dass ein Zusatz von μm -Co₃O₄ zur Steigerung der Stromdichte im anodischen Bereich nicht geeignet ist. Bezieht man jedoch die aufgenommenen CAs bei 1,8 V in die Betrachtung mit ein, wird deutlich, dass beim potentiostatischen Betrieb etwas höhere Stromdichten durch die Zumischung von μm -Co₃O₄ erreicht werden können als bei der reinen Ag-GDE. Nach vollständiger Umwandlung von Ag an der Partikeloberfläche in Silberoxide fällt die Stromdichte für die reine OER ab (Abb.7.17) und realisiert geringere Stromdichten als zu Beginn. Das für OER katalytisch aktivere μm -Co₃O₄ erhöht dann die realisierbare anodische Stromdichte im Vergleich zu reinem Ag.

Bei der ORR zeigt sich, dass die Reaktion durch die Aktivität des Silbers dominiert wird. Auch bei den beiden Typen von Ag/Co₃O₄-GDEs zeigen sich die für Ag typischen und am stärksten ausgeprägten Redox-Peaks (III, IV, V und VI). Für diese gelten die unter Abschnitt 7.2.2 den einzelnen Peaks zugeordneten Reaktionen. Auffällig ist jedoch, dass es bedingt durch die porö-

se Struktur der GDEs zu einer Verbreiterung der Peaks im Vergleich zur glatten Ag-Elektrode kommt.

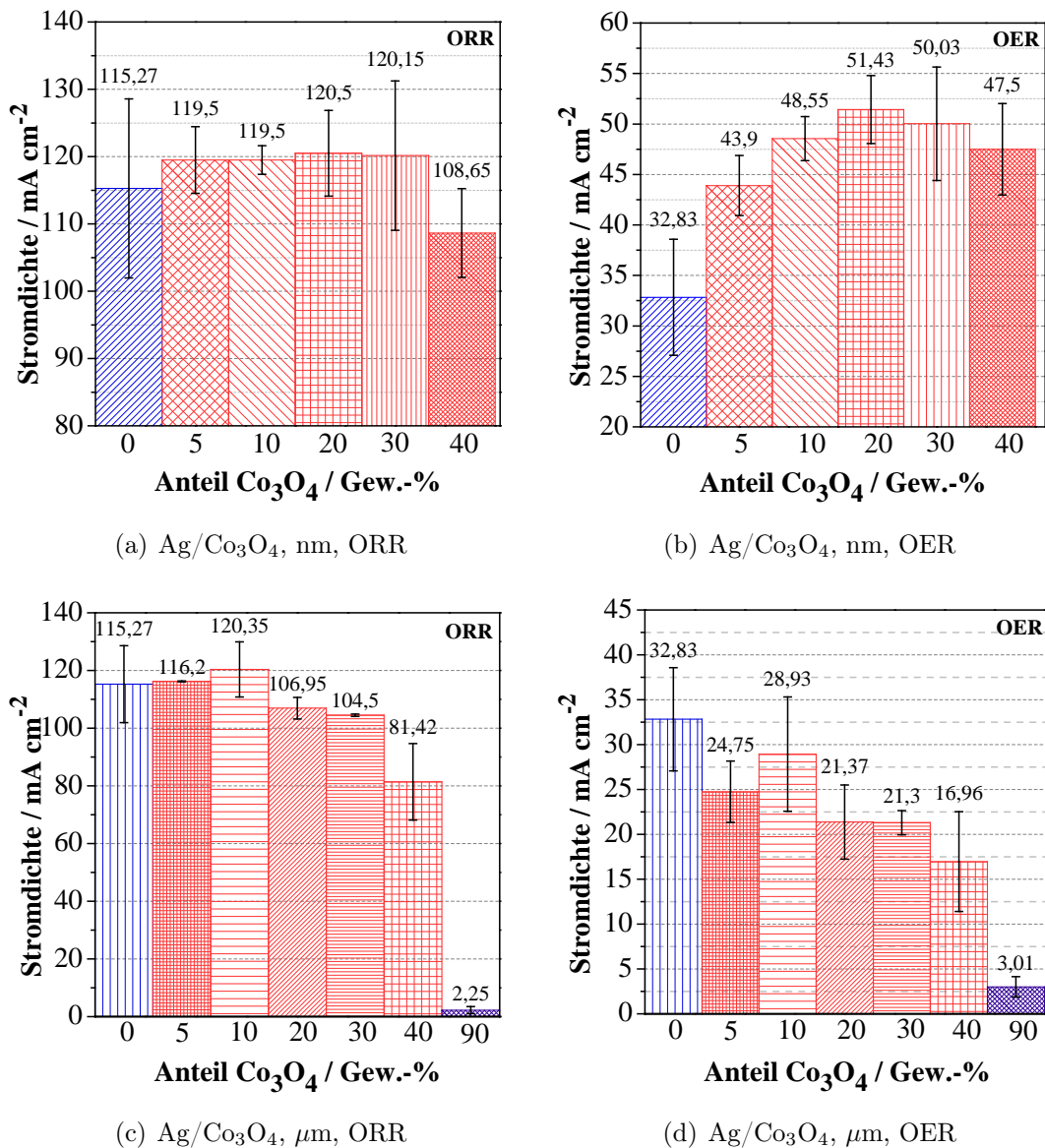


Abbildung 7.23: Betrag der erreichten Stromdichten bei der ORR und der OER für GDEs mit variiertem Anteil nm-Co₃O₄- (a) und (b) und μm-Co₃O₄-Partikel (c) und (d) in 1 M LiOH(aq.) bei 25 °C, 1 mV · s⁻¹.

Die Abbildungen 7.23a und c zeigen den Betrag der Stromdichte für die beiden Typen von Ag/Co₃O₄-GDEs bei der ORR und verdeutlichen nochmals die steigenden Stromdichten auch in kathodischer Richtung bis zum Erreichen des Maximums bei 20 Gew.-% für das Nano-Cobaltoxid sowie bei 10 Gew.-% für das μm-Co₃O₄. Beim μm-Co₃O₄ fallen die erreichten Stromdichten trotz geringerem elektrischen Widerstands im Vergleich zu nm-Co₃O₄ nach Erreichen ihres Maximums bei 10 Gew.-% schneller ab. Ursache im Fall der ORR könnte hier die veränderte poröse Struktur durch weitere μm-Partikel sein. Es liegen größere Poren vor als bei den Elektroden mit nm-Co₃O₄, welche bei zu geringer Hydrophobizität geflutet werden und den Sauerstofftransport zu den aktiven Flächen behindern. Auffällig ist jedoch, dass bei

den GDEs mit dem nm-Co₃O₄ im Gesamten höhere Stromdichten als beim $\mu\text{m-Co}_3\text{O}_4$ erreicht werden. Besonders hervorzuheben ist die Verbesserung der kathodischen Stromdichte durch die Zumischung von Cobaltoxid mit einem Gewichtsanteil von 5 bis 30 Gew.-% für nm- und 5 bis 10 Gew.-% für $\mu\text{m-Cobaltoxid}$ gegenüber reinen Ag-GDEs, da Ag die erreichte kathodische Stromdichte durch seine hohe katalytische Aktivität bei der ORR im alkalischen Medium bestimmt. Für diesen synergetischen Effekt kann es vier wesentliche Erklärungen geben [53, 54, 64–68]:

1. Als erste Erklärung wäre es möglich, dass die Zumischung das Agglomerieren der Silberpartikel verhindert, was sich negativ auf die erreichten Stromdichten auswirken könnte.
2. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Metall (Ag) und dem Übergangsmetalloxid (Co₃O₄) kann die elektronische Struktur des Metalls geändert werden. Durch diese Änderung kann die Bindungsenergie des adsorbierten Sauerstoffs erhöht werden. Dies ermöglicht die Spaltung von O - O - Bindungen und erhöht die katalytische Aktivität. Speziell beim Co₃O₄ muss auch der Effekt der Bandverbiegung bei Halbleitern berücksichtigt werden.
3. Ag und Co₃O₄ ergänzen sich durch die jeweils hohe Aktivität für unterschiedliche Reaktionsschritte der Gesamtreaktion. Als Beispiel hierfür kann eine gebildete Sauerstoffspezies in das Co₃O₄ diffundieren, wo es Wasser bildet. Bei der OER dreht sich dieser Vorgang wieder um und es kommt zu einer Oxidation des Wassers und zur Diffusion des Sauerstoffs in das Ag-Oxid. So katalysiert das Co₃O₄ die Ag-Oxid-Bildung. Dies konnte durch XRD-Messungen, auf die zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen wird (Abschn.7.5), gezeigt werden.
4. Das Sauerstoff-Molekül reagiert direkt am Phasenübergang zwischen Ag und Co₃O₄ mit gleichzeitiger Bindungsbildung an beiden Oberflächen.

Betrachtet man die Summe der erreichten Stromdichten der beiden Typen von Ag/Co₃O₄-GDEs sowie die einzelnen in ORR und OER erreichten Stromdichten, zeigt sich, dass der Einsatz von nm-Co₃O₄ vorteilhaft gegenüber $\mu\text{m-Co}_3\text{O}_4$ ist und daher für weitere GDEs das nm-Co₃O₄ verwendet wird. In Abbildung 7.24a und b sind ergänzend die CAs der nm-Ag/Co₃O₄-GDEs zu sehen. Bei den CAs zeigt sich ein identisches Bild wie bei den aufgenommenen CVs dieser GDEs. Es fällt zudem ein anfänglicher Abfall der Stromdichte bei 1,8 V auf, welcher auf eine wachsende Silberoxid-Schicht auf der Oberfläche der Elektrode zu Beginn der Polarisation zurückzuführen ist. Nach ca. 200 Sekunden bleiben die Stromdichten dann annähernd konstant. Die 30 Gew.-% GDEs zeigen den höchsten anfänglichen Abfall und erreichen im stabilen Zustand ungefähr die Werte der 5 und 40 Gew.-% GDEs. Im Fall der 30 und 40 Gew.-% GDEs sind diese Stromdichten auf den höheren elektrischen Widerstand zurückzuführen, bei der 5 Gew.-% auf den geringen Co₃O₄-Gehalt. Bei der ORR zeigen alle GDEs schon nach wenigen Sekunden eine stabile Stromdichte. Mit Ausnahme der 40 Gew.-% Elektrode zeigen alle GDEs die gleichen oder höhere Stromdichten als reine Ag-GDEs. Die 20 Gew.-% Elektrode erreicht wie schon bei den CVs die höchsten Stromdichten für ORR und OER.

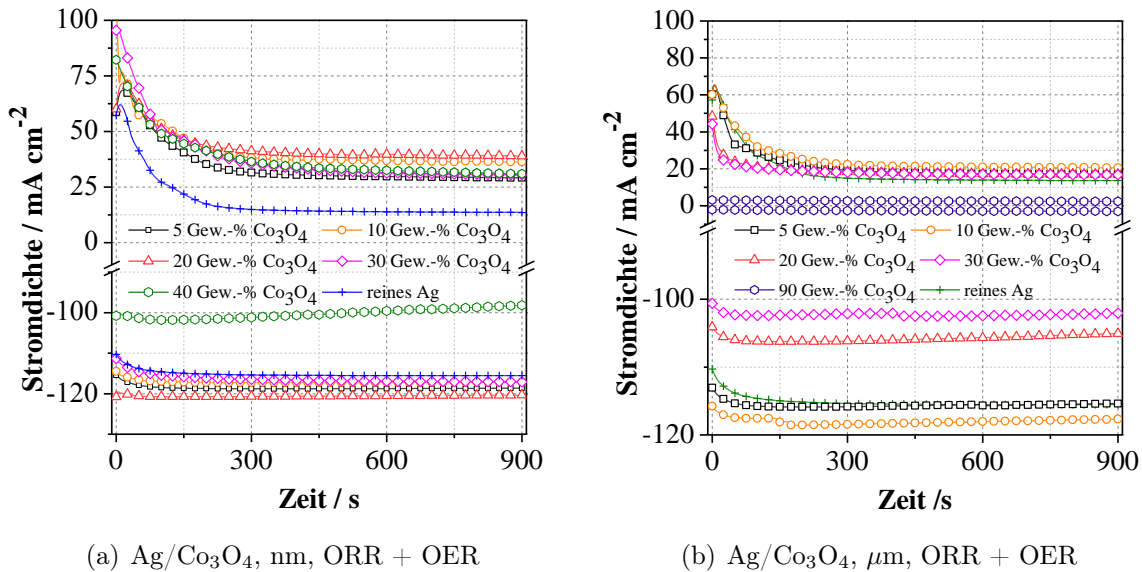


Abbildung 7.24: CAs der (a) GDEs mit nm-Co₃O₄ und (b) mit μm-Co₃O₄ in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Es konnte gezeigt werden, dass neben der Zusammensetzung auch die Parameter der elektrischen Leitfähigkeit, der Oberfläche, des Betriebszustandes und der Partikelgröße entscheidend für die realisierbaren Stromdichten sind. Speziell die Partikelgröße kann den sonst dominierenden Faktor der elektrischen Leitfähigkeit kompensieren, eine reine Erhöhung der Oberfläche durch eine kleinere Partikelgröße führt nur bis zu einem gewissen Maß zur Verbesserung der realisierbaren Stromdichten.

7.2.5 Ag/IrO₂(TiO₂)- und -/Ir-Gasdiffusionselektroden

IrO₂ stellte sich im Screening als bester Sauerstoffentwickler heraus. Aus diesem Grund soll die Kombination von Ag und Co₃O₄ mit der Kombination aus Ag und IrO₂ verglichen werden, welche auf Basis des Screenings höhere Stromdichten realisieren sollte. Die Daten zum IrO₂-Pulver der Firma Umicore können der Tabelle 7.9 entnommen werden. Beim IrO₂-Pulver handelt es sich nicht um reines, sondern um auf Titandioxid (TiO₂) abgeschiedenes IrO₂. Als Quervergleich zu IrO₂/TiO₂ wurde zudem metallisches Ir mit Ag bis zu einem Gewichtsanteil von 20 Gew.-% in Vorversuchen vermessen, um die geeignetere Form des Iridiums für den Vergleich zu verwenden. Die Daten des Iridiums können soweit vorhanden ebenfalls Tabelle 7.9 entnommen werden. Die CVs dieser GDEs sind in Abbildung 7.25a und b zu sehen. Die erreichten Stromdichten für Ag/Ir-GDEs blieben jedoch hinter den Stromdichten der Ag/IrO₂(TiO₂)-GDEs (nachfolgend mit Ag/IrO₂ bezeichnet) zurück, so dass diese nachfolgend nicht weiter betrachtet werden.

Die Zumischung von IrO₂ erfolgte aufgrund des hohen Preises im ersten Schritt nur bis zu einem Anteil von 30 Gew.-%. Der Binderanteil wurde auch hier bei 10 Gew.-% konstant gehalten. Die Tabelle 7.10 zeigt dabei die wichtigsten Daten zu Beladung und Dicke der GDEs mit Ag/IrO₂ sowie Ag/Ir.

Tabelle 7.9: Eigenschaften des verwendeten kommerziellen IrO₂/TiO₂-Pulvers.

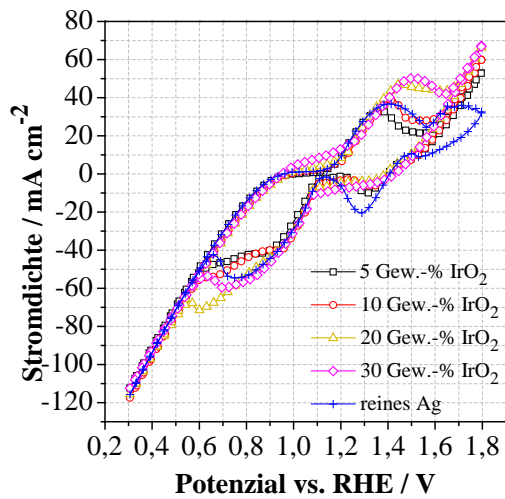
Stoff		Firma	IrO ₂ -Gehalt	Dichte (25°C)	Spez. Oberfläche (BET)
IrO ₂ /TiO ₂	IrO ₂	Umicore	74,61 %	9,77 g · cm ⁻³	30 m ² · g ⁻¹
Stoff		Firma	Ir-Gehalt	Dichte (25°C)	Spez. Oberfläche (BET)
Ir	Ir	Sigma Aldrich	74,61 %	22,42 g · cm ⁻³	k.A.

Tabelle 7.10: Daten zu Beladung und Dicke der GDEs mit IrO₂ und Ir

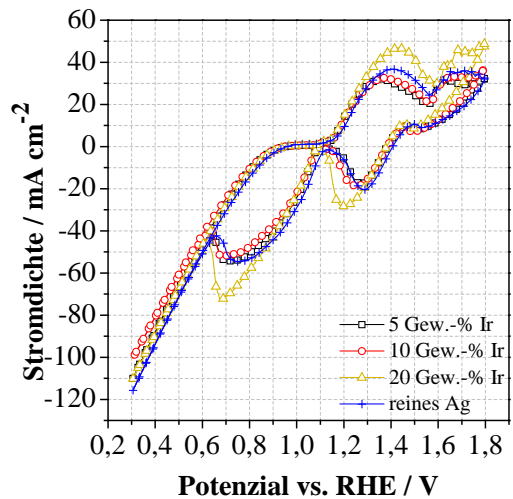
IrO ₂ -Gehalt / Gew. – %	Bel. Silber Ag311 / mg · cm ⁻²	Bel. IrO ₂ / mg · cm ⁻²	Dicke / μm
5	80,16	4,72	347
10	73,32	9,14	328
20	68,15	19,47	377
30	55,76	27,88	378
Ir-Gehalt / Gew. – %	Bel. Silber Ag311 / mg · cm ⁻²	Bel. Ir / mg · cm ⁻²	Dicke / μm
5	77,11	4,54	330
10	69,23	8,65	320
20	64,46	18,42	325

An den Ag/IrO₂-GDEs wurden wie bereits zuvor (Ag/Co₃O₄-GDEs) XRD-Messungen zum Nachweis der Materialien und der steigenden Menge an IrO₂ vorgenommen. Abbildung 7.25e zeigt exemplarische Diffraktogramme der GDEs (Vollständige Diffraktogramme im Anhang 10.4). Hier fällt auf, dass es im Gegensatz zu den Ag/Co₃O₄-GDEs mit steigendem IrO₂-Gehalt nicht zu höheren Peaks kommt bzw. diese Peaks kaum sichtbar sind. Die Intensität der IrO₂-Phase ist sehr gering (ca. 20 Counts), was auf die kleine Partikelgröße und die stark amorphe Struktur zurückzuführen ist.

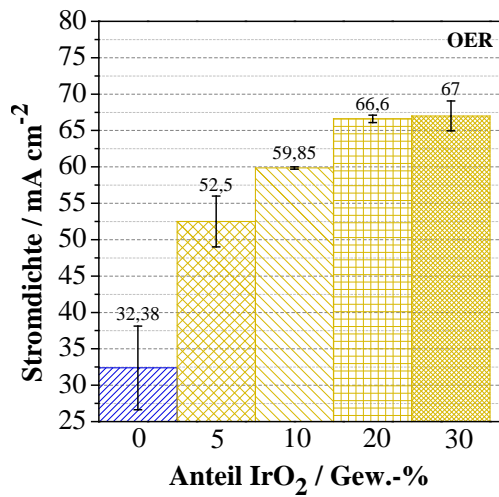
Bei den CVs der Ag/IrO₂- sowie der Ag/Ir-GDEs in Abb. 7.25a und b fällt deutlich auf, dass die Zumischung von IrO₂ zu Ag eine signifikante Steigerung der Stromdichten bei der OER zur Folge hat. In Abbildung 7.25c sind die bei der OER erreichten Stromdichten im Vergleich zu sehen. Wie bereits bei Ag/Co₃O₄ beobachtet zeigt die 20 Gew.-%, zusammen mit der 30 Gew.-% GDEs, die höchste Stromdichte. Eine Zumischung über 20 Gew.-% hinaus führt trotz der gesteigerten Oberfläche (Abb. 7.22b) zu keiner weiteren Steigerung der Stromdichte und ist wegen des hohen IrO₂-Preises nicht sinnvoll. Bei der ORR wird im Gegensatz zu den Ag/Co₃O₄-GDEs keine Verbesserung der Stromdichte über das Niveau der reinen Ag-GDE hinaus erreicht.



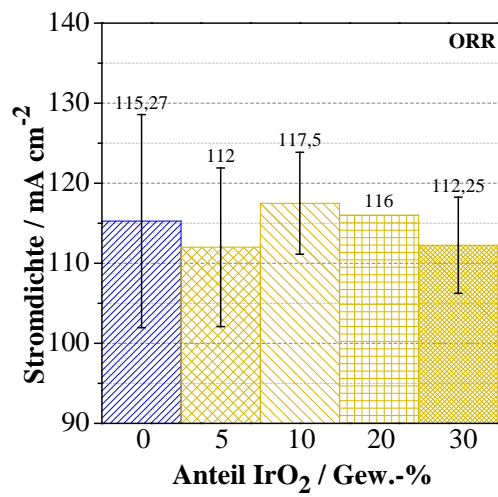
(a) CVs Ag/IrO₂-GDEs



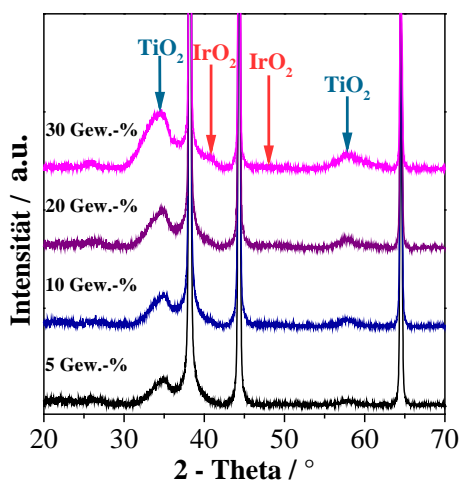
(b) CVs Ag/Ir-GDEs



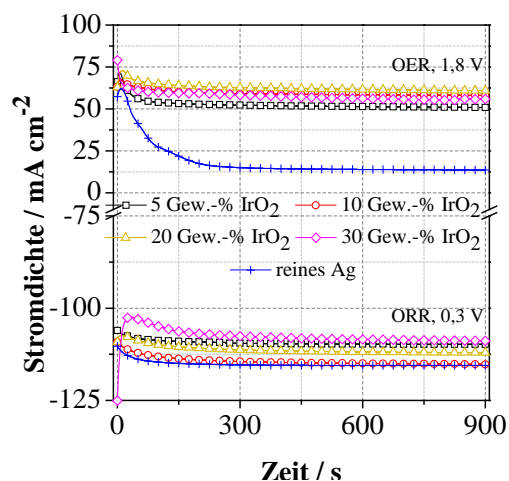
(c) Stromdichten CVs Ag/IrO₂-GDEs OER



(d) Stromdichten CVs Ag/IrO₂-GDEs ORR



(e) Diffraktogramme Ag/IrO₂-GDEs



(f) CAs Ag/IrO₂-GDEs

Abbildung 7.25: CVs von Ag-GDEs mit (a) IrO₂ und (b) Ir in 1 M LiOH(aq.) bei 25 °C, 1 mV · s⁻¹. (c) zeigt dabei die erreichten anodischen, (d) die kathodischen Stromdichten der Ag/IrO₂-GDEs. Abbildung (e) zeigt Diffraktogramme der Ag/IrO₂-GDEs mit variiertem IrO₂-Gehalt und (f) CAs von Ag/IrO₂-GDEs bei 0,3 V und 1,8 V in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Es wird kein synergetischer Effekt zwischen Ag und IrO₂ beobachtet. Die erreichten Stromdichten bei der OER und der ORR sind bei diesen GDEs rein auf die katalytische Aktivität der Einzelkomponenten zurückzuführen. Der elektrische Widerstand steigt mit dem IrO₂-Gehalt nur marginal an (Abb. 7.22b) und ist somit weniger limitierend als bei den Ag/Co₃O₄-GDEs, wenn auch in schwacher Ausprägung an den ORR-Stromdichten ablesbar. Bei der OER gleicht die katalytische Aktivität den steigenden elektrischen Widerstand aus. Die Zumischung des metallischen Iridiums führt auch zu einer Erhöhung der OER-Stromdichte. Sie bleibt allerdings, wie bereits erwähnt, deutlich hinter denen des Maximums bei der 20 Gew.-% Ag/IrO₂-GDE zurück.

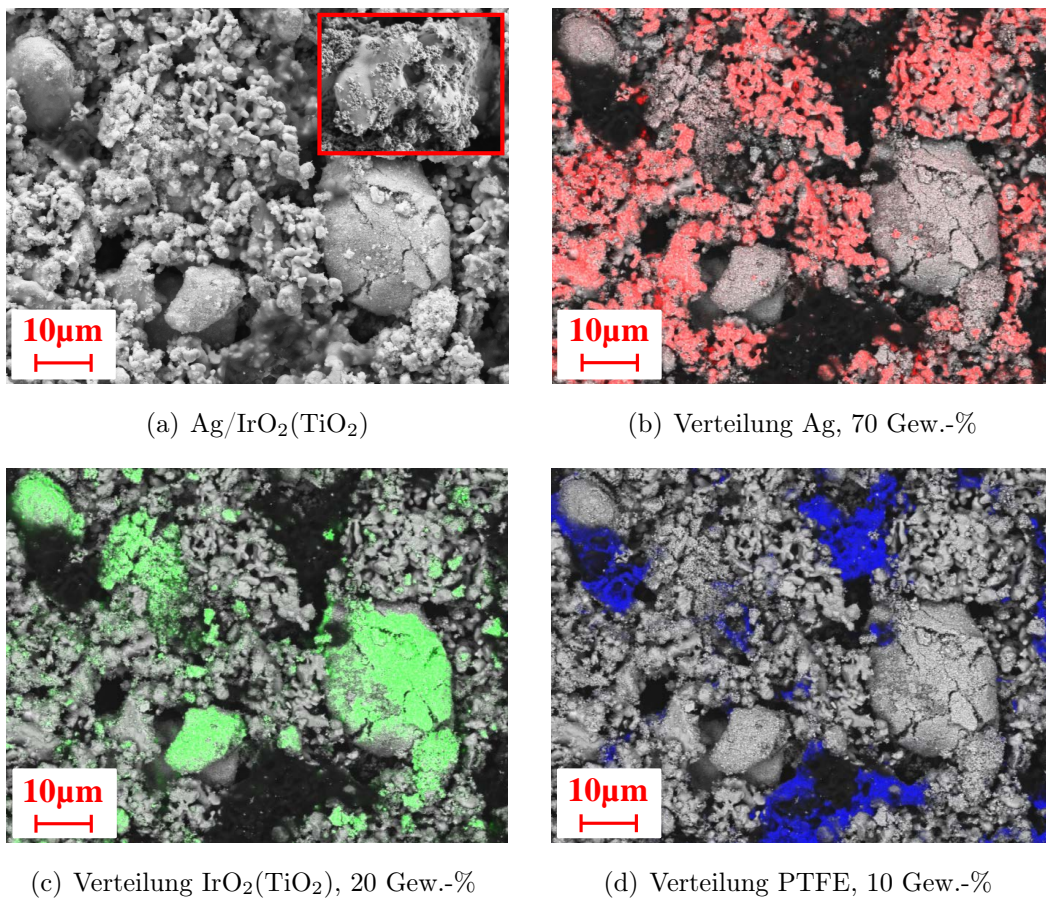


Abbildung 7.26: (a) REM-Aufnahme einer Ag/IrO₂-GDE sowie ein EDX-Mapping (b)-(d) mit farblicher Hervorhebung der Komponenten.

Auch bei den Ag/IrO₂-GDEs wurden CAs aufgenommen (Abb. 7.25f), um das Verhalten der Stromdichte über der Zeit zu untersuchen. Alle GDEs zeigen auch hier eine deutlich höhere Stromdichte bei der OER als reine Ag-GDEs. Die 20 Gew.-%-GDE erreicht auch hier die höchste Stromdichte für OER und eine nur 3,5 mA geringere Stromdichte bei der ORR als die 10 Gew.-% GDE, welche wie schon bei den CVs eine marginal höhere ORR-Stromdichte erreichte. Die 30 Gew.-%-GDE weist durch ihren geringfügig höheren elektrischen Widerstand eine geringere Stromdichte auf. Die geringste Stromdichte der Ag/IrO₂-GDEs wird bei der 5 Gew.-% GDE erreicht. Dies kann durch den niedrigen IrO₂-Gehalt begründet werden. Ergänzend ist in Abbildung 7.26 auch ein EDX-Mapping einer Ag/IrO₂-GDE mit 20 Gew.-% IrO₂

zu sehen. Auch bei dieser GDE kommt es wie bei der Ag/Co₃O₄-GDE zur Agglomeration der IrO₂-Partikel und einer teilweisen, wenn auch nicht stark ausgeprägten Bedeckung der größeren Ag-Partikel (Abb. 7.25a-Einfügung). Dies wirkt sich positiv auf den elektrischen Widerstand der Elektroden aus.

7.2.6 Vergleich zwischen Ag/Co₃O₄ und -/IrO₂(TiO₂)-Gasdiffusionselektroden

In Abbildung 7.27a ist der Vergleich zwischen den 20 Gew.-% Ag/Co₃O₄-, den -/IrO₂- und den reinen Ag-GDEs zu sehen. Im direkten Vergleich wird deutlich, dass die Ag/IrO₂-GDEs die höchste Stromdichte bei der OER realisieren und die Ag/Co₃O₄-GDEs übertreffen. Bei der ORR hingegen zeigt sich, dass die Kombination Ag/Co₃O₄ durch den kombinierten katalytischen Effekt von Ag und Co₃O₄ die höchste erreichte Stromdichte realisiert.

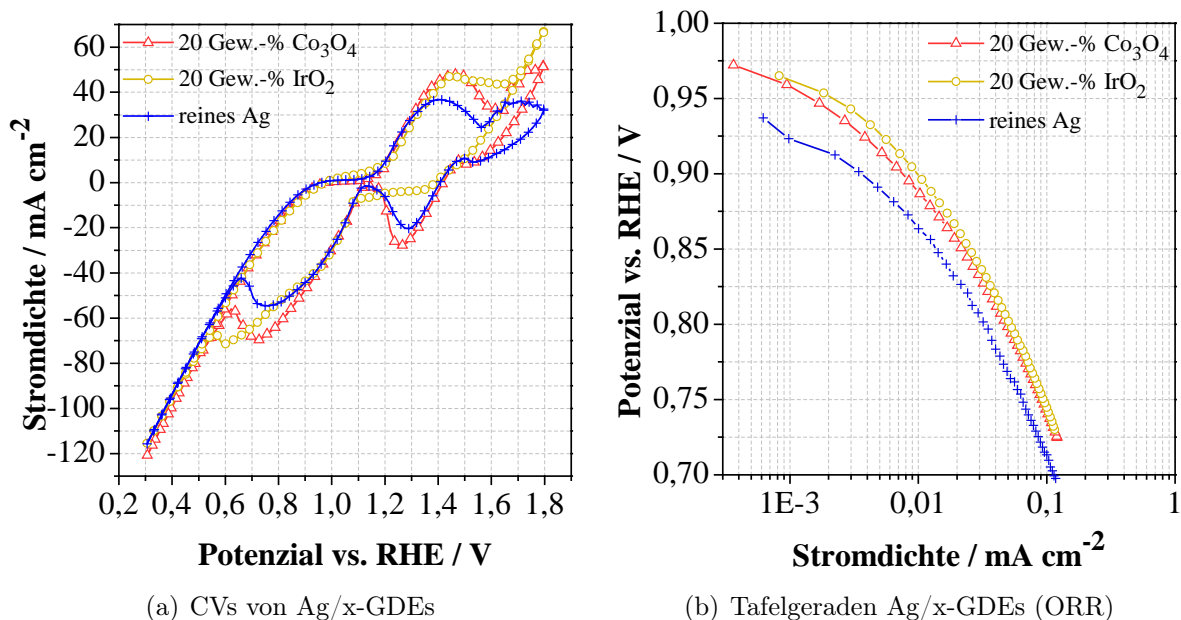


Abbildung 7.27: Vergleich der (a) CVs der unterschiedlichen Elektrodentypen und (b) den Tafelgeraden bei der ORR.

Die Auftragung des kathodischen Zweigs der CVs als *i*R-korrigierte Tafelgerade (Abb. 7.27b) zeigt unterschiedliche Steigungen und Stromdichten, welche der Verwendung der verschiedenen Katalysatoren und deren elektrokatalytischen Verhalten zuzuordnen sind. Reines Ag zeigt die geringste erreichte Stromdichte, während die beiden anderen Kombinationen diese Stromdichte übertreffen. Dies bestätigt die Aussage, dass die Kombination Ag/Co₃O₄ eine höhere ORR-Stromdichte erreicht als reine Ag-GDEs. Durch die Darstellung als Tafelgerade zeigt sich nun, dass dies auch für Ag/IrO₂-GDEs zutrifft. Auf Grundlage der Tafelgeraden sind Ag/IrO₂-GDEs bis zu einem Potenzial von ca. 825 mV sogar aktiver für die ORR als Ag/Co₃O₄-GDEs. Ab diesem Potenzial besitzen die Ag/IrO₂-GDEs jedoch dann eine höhere Überspannung.

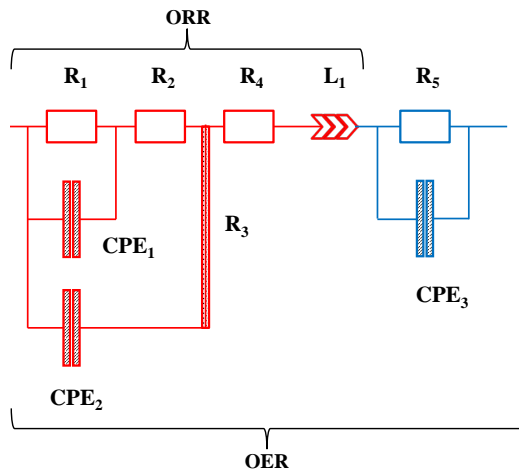
Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an Ag/Co₃O₄ und -/IrO₂(TiO₂)-Gasdiffusionselektroden

An den GDEs wurde neben CVs und CAs auch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Aufgenommen wurden dabei potentiostatische Spektren bei OCV sowie bei OCV \pm 100, 200, 300, 500, 700 mV und 25 °C in 1 M LiOH(aq.). Das für die Auswertung verwendete Modell ist in Abbildung 7.28a zu sehen. Der erste Teil des Modells wurde dabei zur Auswertung der ORR verwendet. R_1 und CPE_1 repräsentieren dabei die Adsorption von O₂ auf der katalytisch aktiven Oberfläche der GDE, R_2 und CPE_2 den Prozess des Ladungstransfers auf der Katalysatoroberfläche bzw. die Doppelschichtkapazität. Bei den getesteten Elektroden handelt es sich um hochporöse GDEs, welche sich durch ihre poröse Struktur von glatten Elektroden unterscheiden. Diese poröse Struktur muss zusätzlich im Modell berücksichtigt werden. Deshalb wird eine Brückenschaltung nach Göhr [28] für die ORR verwendet. Diese poröse Struktur wird durch R_3 berücksichtigt. R_4 stellt den Widerstand des Elektrolyten dar, L_1 die Induktivitäten der verwendeten Kabel und Stromabnehmer. Um die OER abbilden zu können wurde das ORR-Modell um ein weiteres R/CPE-Glied erweitert, welches die entstehende Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche während der OER abbildet und durch R_5 repräsentiert wird.

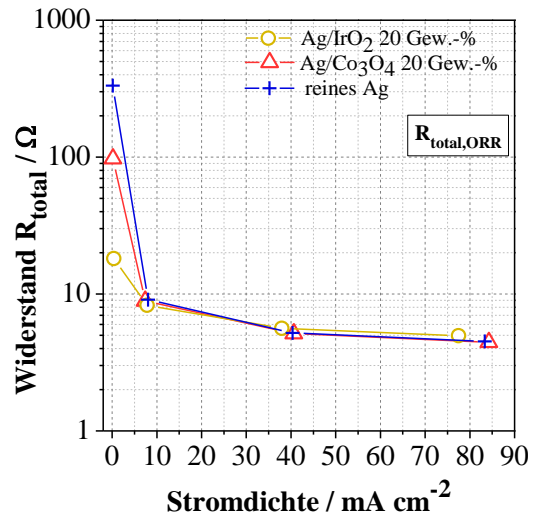
Die Abbildungen 7.28b bis d zeigen die wichtigsten Widerstands-Werte aus dem Modell für $R_{total,ORR}$, $R_{total,OER}$ und R_5 . Der Gesamtwiderstand $R_{total,x}$ wird dabei aus der Gleichung 7.9 berechnet. Die Summe der Einzelwiderstände entspricht hier R_1 , R_2 , R_4 und R_5 . Eine ausführliche Herleitung ist Bestandteil des Abschnitts 7.4.

$$R_{total,x} = \frac{[R_3 \cdot (\sum R_x)]^{0,5}}{\tanh \left[\left(\frac{R_3}{\sum R_x} \right)^{0,5} \right]} \quad (7.9)$$

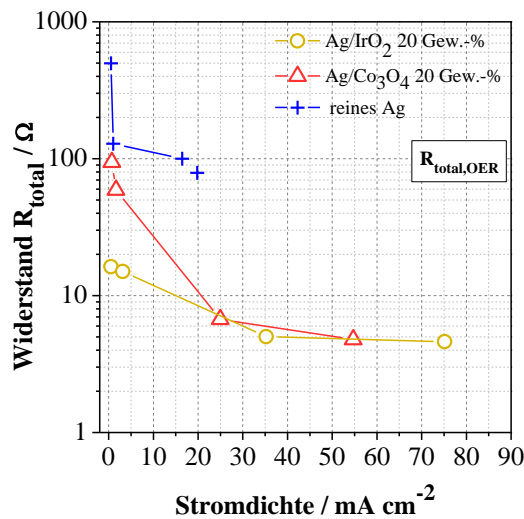
Die simulierten Werte aus der Impedanzmodellierung korrelieren sehr gut mit den gemessenen CVs. Der Verlauf der Gesamtwiderstände zeigt abnehmende Gesamtverluste mit steigender Stromdichte. Diese Gesamtwiderstände setzen sich hauptsächlich aus R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und im Fall der OER auch aus R_5 zusammen. Interessanter als die Betrachtung der Verluste bei der ORR sind aufgrund der größeren Unterschiede in der Stromdichte die Werte des Widerstands R_5 bei der OER. Auch die simulierten Werte und der Verlauf von R_5 stimmen sehr gut mit den aufgenommenen CVs überein. Die reine Ag-GDE zeigt dabei die höchsten Widerstände und im Gegensatz zu den beiden anderen GDE-Typen keine stetig abnehmende Tendenz mit steigender Stromdichte. Grund hierfür können hauptsächlich die während der OER auf der Oberfläche des Silbers ablaufenden Reaktionen sein. Diese sind zum einen die Oxidation des Silbers und die dabei entstehende Ag-Oxidschicht und zum anderen die mögliche parallel ablaufende OER auf dieser Silberoxidoberfläche. Die Ag/IrO₂-GDEs zeigen hier den geringsten Widerstand R_5 , was zu den höchsten erreichten Stromdichten im CV passt und somit zu den geringsten Verlusten.



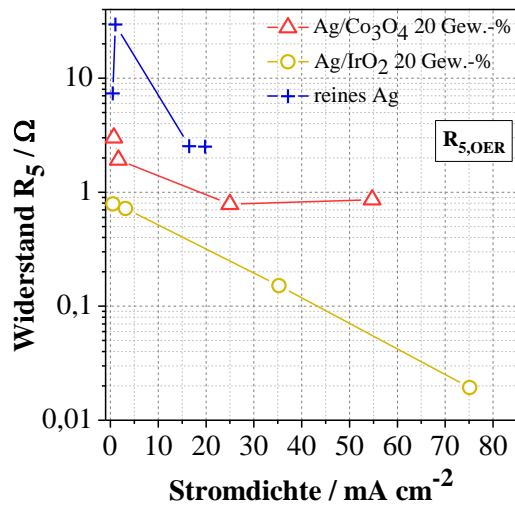
(a) EIS - Modell ORR + OER



(b) Verlauf $R_{total,ORR}$



(c) Verlauf $R_{total,OER}$



(d) Verlauf $R_{5,OER}$

Abbildung 7.28: (a) EIS-Modell für ORR und OER, (b) Gesamtwiderstand ORR $R_{total,ORR}$, (c) Gesamtwiderstand OER $R_{total,OER}$ und Widerstand R_5 der sich bei der OER bildenden Oxidschicht auf der Oberfläche der GDE.

Langzeittests an Ag/Co₃O₄ und -/IrO₂-Gasdiffusionselektroden

Neben den CVs, CAs und Impedanzspektren wurden Langzeittests an den vorgestellten Katalysatorkombinationen durchgeführt. Dafür wurden die zwei verschiedenen Kombinationen nach den ersten 20 Zyklen noch weitere 200 mal unter den gleichen Bedingungen wie zuvor zyklisiert und mit reinen Ag-GDEs verglichen. Abbildung 7.29 zeigt den Verlauf der maximalen Stromdichten der GDEs bei 0,3 V und 1,8 V.

Am Verlauf der Stromdichten kann man erkennen, dass alle GDEs einen relativ stabilen Verlauf über 200 Zyklen aufweisen. Auf das Langzeitverhalten der reinen Ag-GDEs wurde bereits im Abschnitt 7.2.3 eingegangen. Wie bei den vorangegangenen Versuchen zeigen die Ag/Co₃O₄-GDEs (20 Gew.-%) auch im Langzeitversuch durchgehend höhere Stromdichten als die reinen

Ag-GDEs. Die Ag/Co₃O₄-GDEs zeigen über die ersten 50 Zyklen eine geringe Degradation bei der OER, aber bleiben danach weitgehend stabil und zeigen keine weitere Degradation. Berücksichtigt man dabei das Verhalten der reinen Ag-GDEs und die REM-Aufnahmen 7.30a bis c, könnte ein Verlust des Aktivmaterials Co₃O₄ an der Oberfläche der GDEs der Grund für die anfängliche Degradation sein. Reine Ag-GDEs zeigen diese nicht. Die REM-Aufnahmen zeigen eine an der Oberfläche rauer werdende GDE, was ein Indikator für das Loslösen von Co₃O₄-Partikeln durch den bei der OER entstehenden Gasdruck in den Poren der GDE sein könnte. Die RE-Aufnahme der Ag/Co₃O₄-GDE nach 20 Zyklen zeigt eine beginnende Bedeckung der Ag-Partikel mit Co₃O₄ (Abb. 7.30b), was durch die weiter homogener werdende Verteilung ein Grund für die Verbesserung der GDE über die ersten 20 Zyklen sein könnte und parallel mit der Oberflächenvergrößerung des Silbers einhergeht (Abschn. 7.2.3). Die Bedeckung könnte die Kontaktwiderstände zwischen den Ag- und Co₃O₄-Partikeln reduzieren sowie die aktive Oberfläche der anfangs agglomerierten Co₃O₄-Partikel erhöhen. Die Bedeckung findet auch über den 20. Zyklus hinaus statt, was auf der RE-Aufnahme Abbildung 7.30f nach 200 Zyklen zu sehen ist [67].

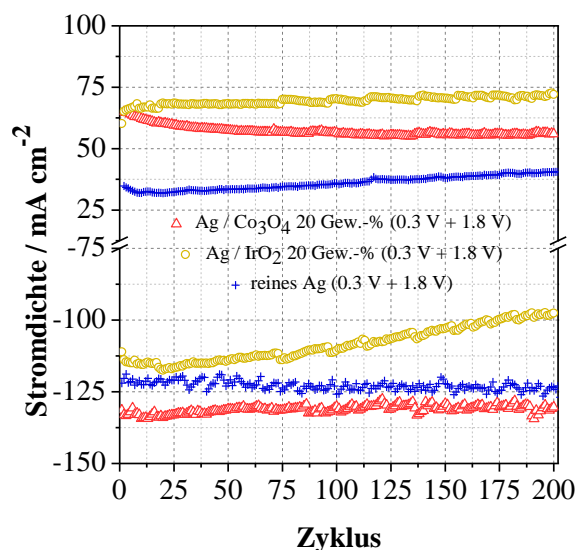


Abbildung 7.29: Langzeitversuche über 200 Zyklen an Ag/Co₃O₄ und -/IrO₂(TiO₂)-GDEs und deren maximale Stromdichten bei 0,3 und 1,8 V.

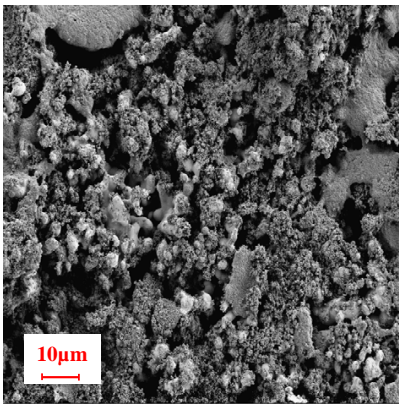
Im Fall der Ag/IrO₂-GDEs kann ein stabiles Verhalten bei der OER, allerdings auch eine deutliche Degradation bei der ORR beobachtet werden. Die REM-Aufnahmen 7.30g bis i zeigen keinen Unterschied zu den vorher betrachteten Ag/Co₃O₄-GDEs. Auch hier wird die Oberfläche der GDEs durch das Zyklisieren rauer. Im Gegensatz zu den Ag/Co₃O₄- zeigen die Ag/IrO₂-GDEs jedoch keine anfängliche Abnahme der Stromdichte in der OER, was darauf hindeutet, dass es zu keinem merklichen Verlust an Aktivmaterial kommt. Da Ag bei der ORR stabil ist, muss der Verlust der Stromdichte bei der ORR andere Gründe haben. Bei globaler Betrachtung nach dem Ausbau der GDEs fallen dabei optisch wahrnehmbare Risse an der GDE auf. Diese werden mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die mechanische Beanspruchung der GDE bei der OER verursacht. Die hohe Aktivität des IrO₂ bei der OER bewirkt eine schnelle Gasentwicklung in

den kleinen Poren der GDE. Das Gas kann nicht schnell genug über das Porensystem aus der GDE geleitet werden und verursacht einen Gasdruck, welcher letztlich über viele Zyklen die Grenzen der mechanischen Stabilität der GDE übersteigt und zu Rissen führt. Die Risse führen zu einer kompletten Flutung der GDE, was aufgrund der langsamen Diffusion und der geringen Löslichkeit von O₂ im Elektrolyten zu einem gehemmten Transport von O₂ zur Reaktionszone und somit zur Abnahme der Stromdichte führt. Weiter kann es durch die Risse zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes durch die Reduzierung der elektrisch leitenden Pfade kommen, was zu zusätzlichen Verlusten führt. Bezieht man die relativ stabile Stromdichte bei der OER in die Betrachtung mit ein, scheint die Flutung die wahrscheinlichste Ursache für die Abnahme, da eine geflutete GDE keinen Einfluss auf die Stromdichte bei der OER haben sollte. Allerdings könnte eine komplett geflutete GDE den Abtransport des O₂ zusätzlich behindern und das Problem der Rissbildung weiter verstärken.

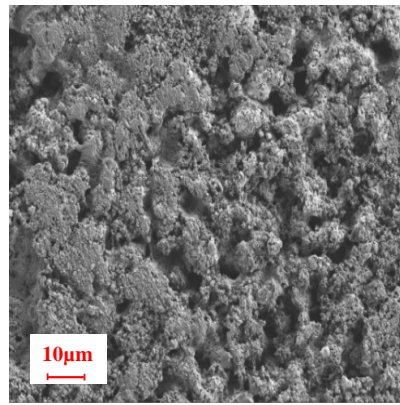
Vergleicht man letztlich alle erreichten Stromdichten (Tab. 7.11) der beiden Kombinationen mit Ag und Co₃O₄ respektive IrO₂ und im Speziellen bei 20 Gew.-% Zumischung wird deutlich, dass die absolute Differenz der Summe aus anodischer und kathodischer Stromdichte zwischen diesen beiden Kombinationen nur 10,67 mA beträgt. Unter Berücksichtigung des sehr hohen Preises von IrO₂ ist das eingesetzte Co₃O₄ eine günstigere und elektrochemisch aussichtsreiche Alternative, welche weiter untersucht werden sollte.

Tabelle 7.11: Anodische und kathodische Stromdichten der Ag/Co₃O₄ und -/IrO₂-GDEs sowie die Summe der beiden Stromdichten.

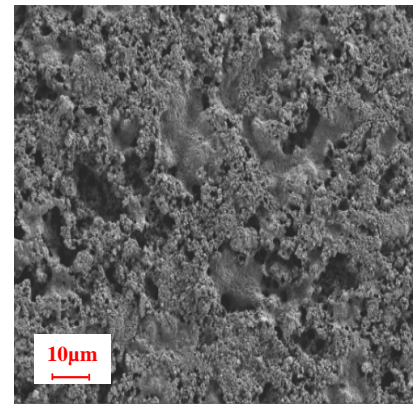
Kat-Gehalt / Gew. – %	Anod. Stromdichte / mA · cm ⁻²	Kath. Stromdichte / mA · cm ⁻²	Σ Stromdichten / mA · cm ⁻²
reine Ag	30,9	118	148,9
5 (Co ₃ O ₄)	43,9	119,5	163,4
10 (Co ₃ O ₄)	48,55	119,5	168,05
20 (Co ₃ O ₄)	51,43	120,5	171,93
30 (Co ₃ O ₄)	50,03	120,15	170,18
40 (Co ₃ O ₄)	47,5	108,65	156,15
—	—	—	—
5 (IrO ₂)	52,5	112	164,5
10 (IrO ₂)	59,85	117,5	177,35
20 (IrO ₂)	66,6	116	182,6
30 (IrO ₂)	67	112,25	179,25



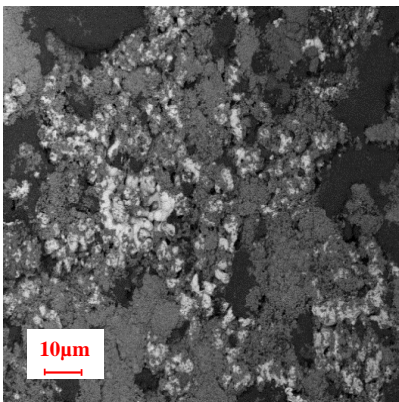
(a) Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, neu



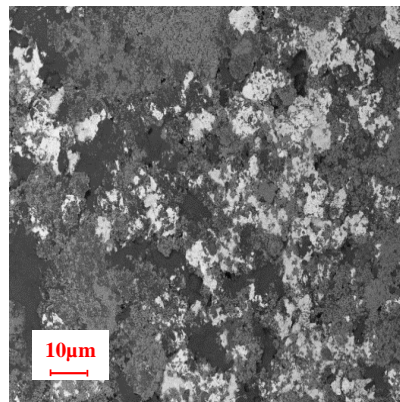
(b) Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, 20 Zyklen



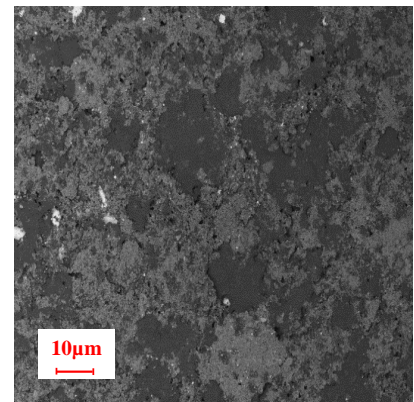
(c) Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, 200 Zyklen



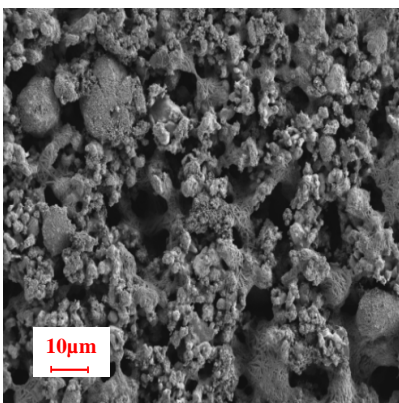
(d) RE-Aufnahme, Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, neu



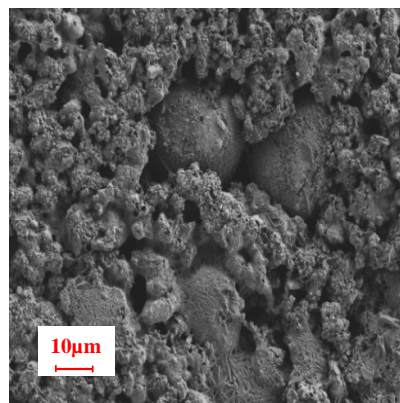
(e) RE-Aufnahme, Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, 20 Zyklen



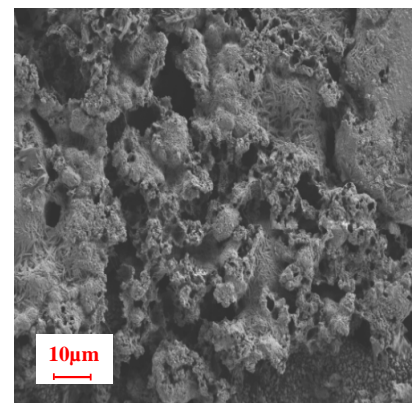
(f) RE-Aufnahme, Ag/Co₃O₄-GDE, 1kx, 200 Zyklen



(g) Ag/IrO₂-GDE, 1kx, neu



(h) Ag/IrO₂-GDE, 1kx, 20 Zyklen



(i) Ag/IrO₂-GDE, 1kx, 200 Zyklen

Abbildung 7.30: (a) bis (c) REM-Aufnahmen von Ag/Co₃O₄-GDEs von neu bis nach dem Langzeittest nach 200 Zyklen, (d) bis (f) die entsprechenden RE-Aufnahmen dieser GDEs. (g) bis (i) entsprechend der Abbildungen (a) bis (c) REM-Aufnahmen von Ag/IrO₂-GDEs von neu bis nach 200 Zyklen.

7.2.7 Einfluss der Elektrodendicke

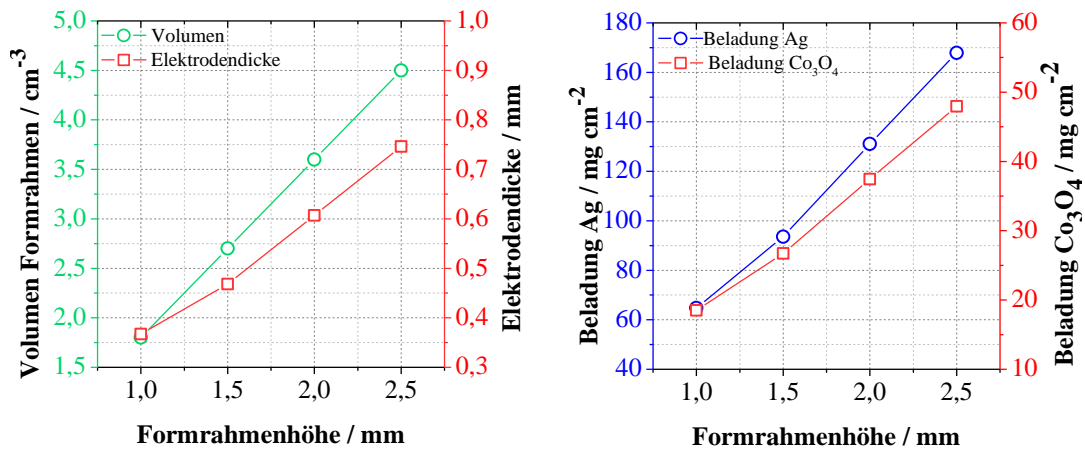
Neben der Zusammensetzung (Katalysator, Leitzusatz...) hat die Struktur entscheidenden Einfluss auf das Verhalten einer GDE. Besonders wichtig sind dabei die Parameter Elektrodendicke

und Porosität, da sie es ermöglichen, hohe Stromdichten im Vergleich zu dünnen oder glatten Elektroden zu erreichen. Nachfolgend wird daher der Einfluss der Elektrodendicke und der Porosität (Abschn. 7.2.8) auf die erreichten Stromdichten untersucht.

Tabelle 7.12: Daten der GDEs, hergestellt mit unterschiedlicher Formrahmenhöhe.

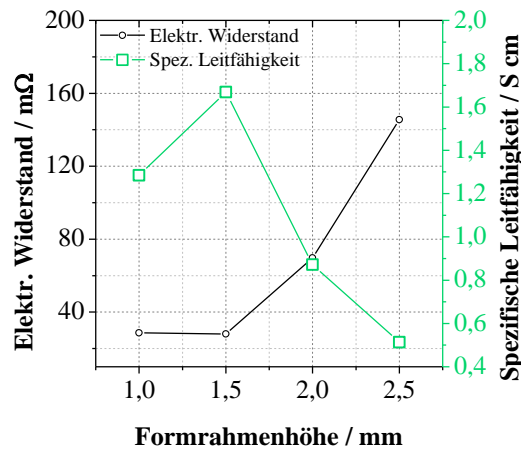
Formrahmenhöhe / mm	1,0	1,5	2,0	2,5
Vol. Formrahmen / cm⁻³	1,8	2,7	3,6	4,5
Elektrodendicke / mm	0,367	0,468	0,607	0,746
Stand.-abweichung E-Dicke / %	± 2,38	± 4,69	± 1,10	± 0,91
Bel. Ag / mg · cm⁻²	64,73	93,55	131,10	167,87
Bel. Co₃O₄ / mg · cm⁻²	18,49	26,73	37,46	47,96
Elektr. Widerstand / mΩ	28,58	28,05	69,70	145,5
Spez. Leitfähigkeit / S · cm	1,284	1,668	0,871	0,512

Zur Variation der Dicke wurden unterschiedlich hohe Formrahmen bei der Herstellung verwendet. Die Zusammensetzung wurde konstant gehalten. Untersucht wurden Ag/Co₃O₄-GDEs mit 20 Gew.-% Co₃O₄, 10 Gew.-% PTFE und 70 Gew.-% Ag. Der Parameter Anpressdruck wurde konstant bei 2,5 bar gehalten, um lediglich die Dicke und nicht die vorherrschende poröse Struktur bei diesem speziellen Anpressdruck zu verändern. In den vorangegangenen Abschnitten wurden stets GDEs untersucht, welche mit einem Formrahmen von 1 mm Höhe hergestellt wurden. Dieser 1 mm Formrahmen stellt zugleich das mögliche Minimum für die GDE-Herstellung dar. Formrahmen mit einer Höhe von < 1 mm sind nicht in dieser Form erhältlich. Weiter wäre bei diesen die gleichmäßige Verteilung des Katalysatorgemisches im Formrahmen kaum möglich, was zu einer stark inhomogenen Dickenverteilung innerhalb der GDE und zu nicht repräsentativen Ergebnissen führen würde. Bei den hergestellten GDEs wurde im Speziellen darauf geachtet, die Dickenunterschiede innerhalb einer GDE so gering wie möglich zu halten. Die Standardabweichungen der einzelnen GDEs können Tabelle 7.12 entnommen werden. Durch einzelne Formrahmen oder die Kombination dieser, waren Höhen von 1,5 mm, 2,0 mm und 2,5 mm realisierbar. Bei einer Grundfläche von 30 x 60 mm steigt damit das Volumen der GDEs nahezu linear an (Tab. 7.12 und Abb. 7.31a). Da sich die Zusammensetzung nicht ändert, ist die Befüllung, in Gramm Katalysatoren und Binder, der Formrahmen ebenfalls linear skalierbar. Beim 1 mm Formrahmen werden 1,8 g Katalysator und Binder in den Formrahmen eingefüllt. Die Befüllung der anderen Formrahmenhöhen ergibt sich entsprechend aus dem linearen Zusammenhang. Tabelle 7.12 und die Abbildungen 7.31a bis c zeigen die absoluten Werte sowie den Verlauf der Parameter Elektrodendicke, Beladung Ag, Beladung Co₃O₄, elektrischer Widerstand und elektrische Leitfähigkeit der hergestellten GDEs. Abbildung 7.31a zeigt den Verlauf der Elektrodendicke über der Formrahmenhöhe. Man kann sehen, dass die Elektrodendicke nahezu linear mit der Formrahmenhöhe steigt. Trotz des 2,5-fachen Volumens des Formrahmens ergibt sich jedoch nur die 2,03-fache höhere Elektrodendicke, so dass die Elektrodendicke hier nicht direkt linear dem theoretischen Wert folgt.



(a) Verlauf Elektrodendicke + Elektrodenvolumen

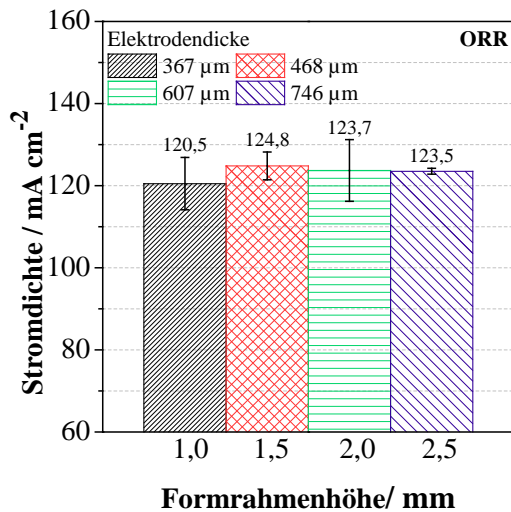
(b) Verlauf Beladung Ag + Co₃O₄



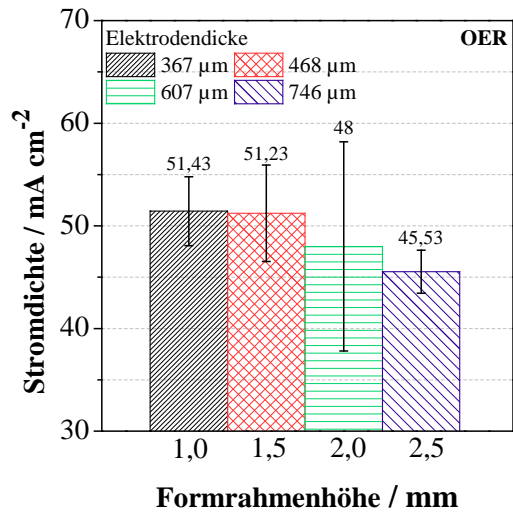
(c) Verlauf elektronischer Widerstand und spezifische Leitfähigkeit

Abbildung 7.31: Verläufe von (a) Elektrodendicke und -volumen, (b) Beladung mit Ag und Co₃O₄ und (c) elektronischem Widerstand sowie spezifischer Leitfähigkeit der GDEs mit variiert Formrahmenhöhe.

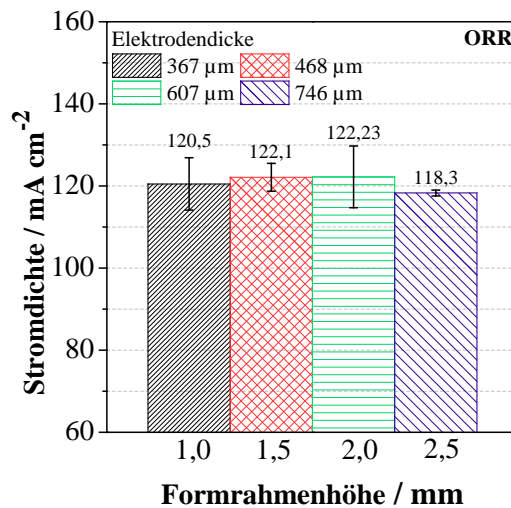
Die rechnerisch aus den Herstelldaten ermittelte Beladung mit Ag und Co₃O₄ (Abb. 7.31b) steigt ebenfalls nahezu linear mit der Formrahmenhöhe an. Der elektrische Widerstand folgt im Gegensatz zu Beladungen und Dicke nicht dem linearen Anstieg, sondern bleibt sowohl für 1 mm als auch für 1,5 mm auf nahezu gleichem Niveau und unterscheidet sich lediglich um 0,5 mΩ. Wird die Formrahmenhöhe weiter erhöht, steigt der elektrische Widerstand exponentiell mit der Formrahmenhöhe an. Bezieht man die Elektrodendicke mit ein und errechnet somit die spezifische elektrische Leitfähigkeit, zeigt die 1,5 mm GDE die höchste elektrische Leitfähigkeit (Abb. 7.31c). Nach der Analyse der Parameter wurden die GDEs unter den Standardbedingungen (1 M LiOH, 25 °C, O₂) in der Halbzelle vermessen. Neben CVs wurden auch hier CAs aufgezeichnet.



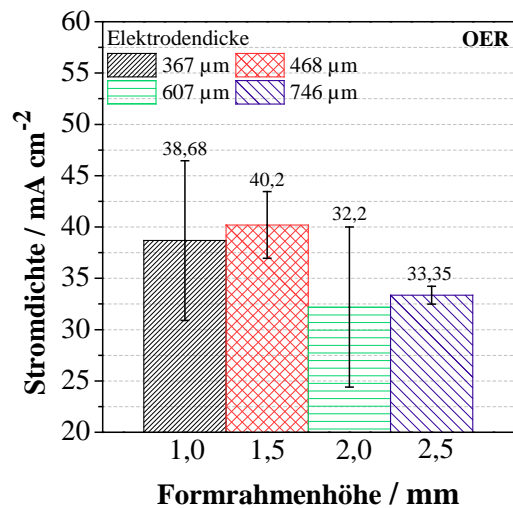
(a) CV, ORR



(b) CV, OER



(c) CA, ORR



(d) CA, OER

Abbildung 7.32: Beträge erreichter Stromdichten von GDEs mit variierteter Elektrodendicke bei den aufgenommenen CVs bei (a) der ORR und (b) der OER sowie die Stromdichten bei den aufgenommenen CAs bei (c) der ORR und (d) der OER in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Die Abbildungen 7.32a und b zeigen dabei den Betrag der OER- und ORR-Stromdichten der GDEs bei den durchgeführten CVs. Es zeigt sich, dass die GDEs hergestellt mit dem 1,5 mm Formrahmen bei OER und bei der ORR die höchsten Stromdichten realisieren, auch wenn die Differenzen zwischen den einzelnen GDEs bei der ORR gering ausfallen. Bei der OER zeigt sich jedoch ein klarer Trend. So fallen mit steigender Dicke die erreichten Stromdichten stetig ab. Dies kann speziell bei den dicken GDEs durch einen gehemmten Abtransport des entstehenden O₂ aus der porösen Struktur und der damit verbundenen Abnahme der möglichen nutzbaren katalytisch aktiven Fläche begründet werden. Weiter sinkt bei der OER die Konzentration des LiOH(aq.) in den Poren ab, was eine verminderte Leitfähigkeit und somit höhere Überspannungen bei der OER in den Poren zur Folge hat. Bei den aufgenommenen CAs (Abb. 7.32c und d) zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der Stromdichten für die ORR und die OER. Speziell bei

der OER fallen die Unterschiede bei der Höhe der Stromdichte deutlicher aus. Das Absinken der elektronischen Leitfähigkeit bzw. der Anstieg des elektronischen Widerstands wirkt sich im Fall der OER deutlicher auf die erreichten Stromdichten der GDEs aus als bei der ORR. Dies zeigt sich auch in den weiteren in diesem Kapitel folgenden Messungen. Für die weiteren Untersuchungen wurden auf Basis dieser Ergebnisse die GDEs mit einem 1,5 mm Formrahmen hergestellt.

7.2.8 Einfluss der Porosität

Außer der Zusammensetzung einer GDE sowie deren Dicke kann der Strukturparameter Porosität einen entscheidenden Einfluss auf die erzielbaren Stromdichten haben. Im Optimalfall besitzt eine bifunktionelle GDE sowohl Mikroporen (nm-Bereich) als auch Makroporen (μm – Bereich). Die Mikroporen dienen dabei hauptsächlich der Vergrößerung der aktiven Fläche. An dieser aktiven Fläche finden gezielt die beiden Reaktionen ORR und OER statt. An den aktiven Flächen treffen die für die Reaktion notwendigen drei Phasen aufeinander. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten GDEs handelt es sich dabei um den Elektrolyten, den Katalysator(-kombination) und die Gasphase (O_2). Die Makroporen stellen Sauerstoffleitpfade dar. Die Leitpfade sichern im Falle der ORR den Transport von O_2 in die poröse Struktur der GDE und verhindern somit eine schnelle Verarmung an O_2 . Im umgekehrten Fall, der OER, dienen die Makroporen zur Ableitung des entstehenden O_2 und verhindern so das Aufbauen eines Gasdrucks im porösen System der GDE. Im ungünstigsten Fall kann ein solcher Gasdruck dazu beitragen, die Struktur der GDE zu schädigen und letztlich zu einem Versagen zu führen.

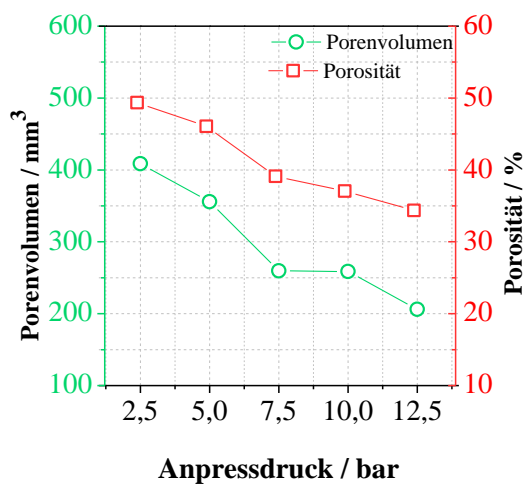
Zur Beeinflussung der Porosität wurden in dieser Arbeit drei unterschiedliche Ansätze untersucht. Der erste Ansatz war dabei die Variation des Anpressdrucks. Im Gegensatz zur Erhöhung der Beladung, die bei konstantem Anpressdruck zur Erhöhung der Dicke führt, resultiert eine Erhöhung des Anpressdrucks in einer Beeinflussung der Porenstruktur und der Porosität. Durch die Erhöhung wird das Material stärker verdichtet und das Porenvolumen nimmt ab. Der zweite Ansatz war die Verwendung eines Porenbildners. Durch die Verwendung des Porenbildners wird das Porenvolumen gegenüber dem ursprünglichen Zustand erhöht. Dabei sind die entstehenden Poren von der Partikelgröße des Porenbildners abhängig. Der dritte Ansatz ist die Variation der Partikelgröße der verwendeten Materialien. Hierdurch werden die Schüttdichte und somit auch die poröse Struktur verändert.

Variation des Anpressdrucks

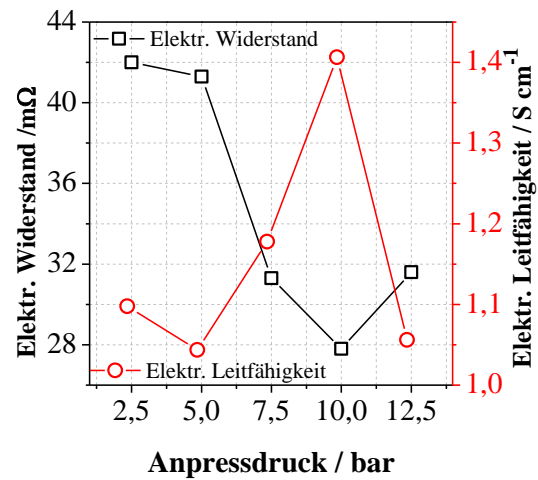
Als erster Ansatz wurde der Einfluss der Erhöhung des Anpressdrucks auf die erreichten Stromdichten der Ag/ Co_3O_4 -GDEs untersucht. Der Standarddruck bei den bisherigen GDEs war 2,5 bar. Für diese Versuche wurden die Beladungen und die Zusammensetzungen (70 Gew.-% Ag, 20 Gew.-% Co_3O_4 , 10 Gew.-% Binder) der GDEs konstant gehalten und ein 1,5 mm Formrahmen verwendet. Der Standarddruck wurde in 2,5 bar-Schritten stufenweise auf 12,5 bar angehoben.

Tabelle 7.13: Daten der GDEs, hergestellt mit unterschiedlichem Anpressdruck.

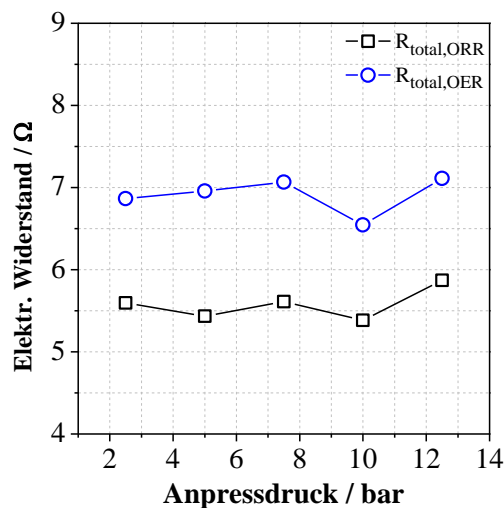
Anpressdruck GDE / bar	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
Fläche / mm ⁻²	1795	1793	1800	1786	1795
Elektrodendicke / mm	0,461	0,431	0,369	0,391	0,334
Stand.-abweichung E-Dicke / %	± 2,93	± 1,83	± 2,88	± 2,17	± 2,34
V _{m,tot} / mm ⁻³	827,50	772,78	664,20	698,33	599,53
V _{pore} / mm ⁻³	408,54	355,89	259,72	258,75	206,14
Porosität / %	49,37	46,05	39,10	37,05	34,38



(a) Porenvolumen, Porosität in Abhängigkeit vom Anpressdruck



(b) Elektr. Widerstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck



(c) Gesamtwiderstand in Abhängigkeit vom Anpressdruck

Abbildung 7.33: (a) Berechnetes Porenvolumen und berechnete Porosität, (b) elektrischer Widerstand und (c) Gesamtwiderstand aus aufgenommenen Impedanzspektren der GDEs mit variiertem Anpressdruck.

Die Elektrodendaten und die daraus resultierenden berechneten Porositäten sind Tabelle 7.13 zu entnehmen. Die aus den geometrischen Elektroden- und Materialdaten berechneten Porositäten sowie die in Abb. 7.34 zu sehenden FIB-SEM-Aufnahmen ersetzen die Hg-Porosimetrie. Diese wäre bei Ag-GDEs durch Amalgam-Bildung mit hohen Ungenauigkeiten behaftet. Die zur Porositätsberechnung aus dem Bulk verwendeten Stoffdaten beziehen sich dabei auf 25 °C. Zusätzlich wurde bei der Berechnung die Porosität um das verwendete Substrat korrigiert. Das Porenvolumen (V_{pore}) sowie das Gesamtvolumen ($V_{\text{m,tot}}$) der GDEs ergibt sich aus den gemessenen Werten für die GDEs. Die dazu notwendige angegebene Dicke stellt den Mittelwert aus drei zufälligen Messpunkten dar.

Erwartungsgemäß sinkt die Dicke mit steigendem Anpressdruck und damit einhergehender stärkerer Komprimierung der Elektrodenmaterialien. Einzige Ausnahme hier ist die 10,0 bar GDE, dennoch kann ein klarer Trend erkannt werden. Dabei sind die Abweichungen der gemessenen Dicken innerhalb einer GDE mit Standardabweichungen zwischen 1,83 % und 2,93 % sehr gering. Dies deutet auf eine homogene Verteilung der Aktivmaterialien und auf reproduzierbare Elektrodeneigenschaften hin. Weitere wichtige Werte sind das Porenvolumen sowie die Porosität. Das Porenvolumen nimmt dabei stetig mit dem Anpressdruck ab und erreicht sein Minimum beim Maximaldruck von 12,5 bar. Das Porenvolumen entspricht dabei 50,45 % des ursprünglichen bei 2,5 bar (Abb. 7.33a). Für die berechnete Porosität zeigt sie ebenso eine stetige Abnahme von 2,5 bar bis zum Minimum beim Maximaldruck 12,5 bar. Die Porosität von 34,38 % entspricht dabei noch 69,63 % der ursprünglichen Porosität. Diese stärkere Abnahme des Porenvolumens gegenüber der Porosität deutet auf eine stärkere Abnahme der Meso- und Makroporen der GDE hin. Die durch die Cobaltpartikel im Nanometer-Bereich entstehenden Mikro- und Mesoporen bleiben weitestgehend bestehen. Dies wird durch die FIB-SEM-Aufnahmen (Abb.7.34a und b) bestätigt.

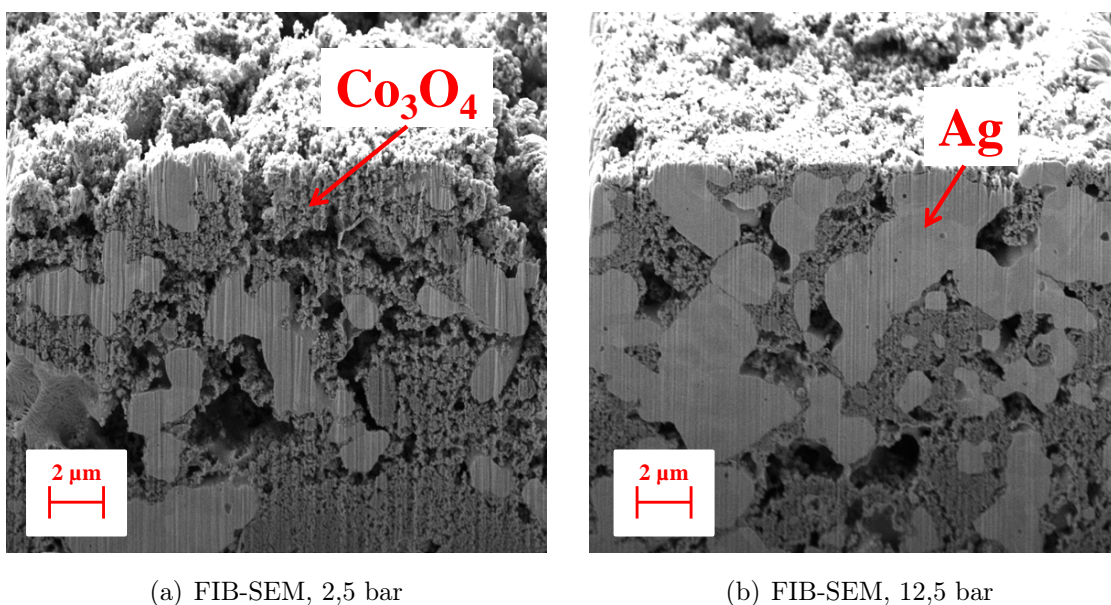
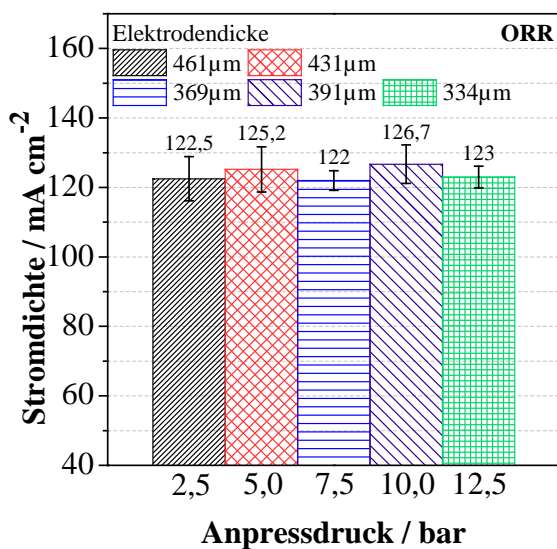
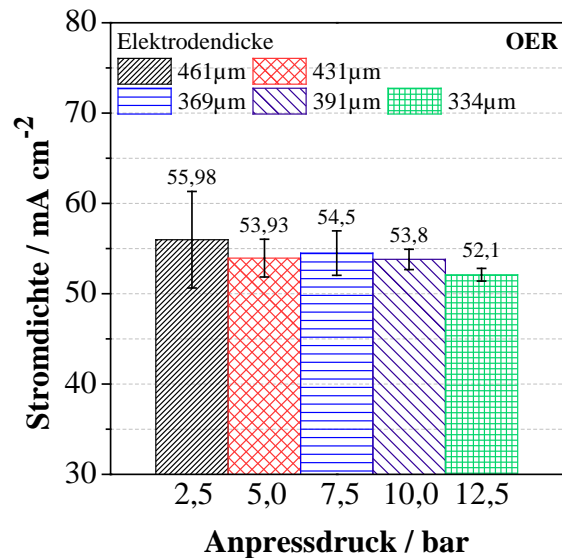


Abbildung 7.34: FIB-SEM-Aufnahmen von Ag/Co₃O₄ GDEs hergestellt mit (a) 2,5 bar und (b) 12,5 bar Anpressdruck bei 3000-facher Vergrößerung.

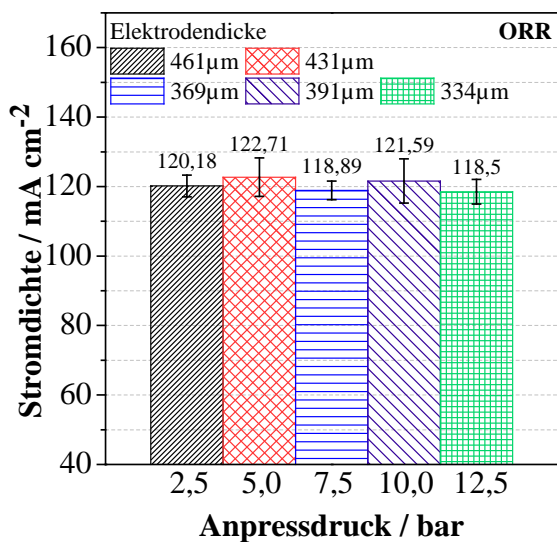
Die 2,5 bar GDE zeigt eine deutlich porösere Struktur, sowohl zwischen den nm-Cobaltoxid also auch zwischen den Ag-Partikeln im μm -Maßstab. Speziell bei den Ag-Partikeln fällt eine gestiegene Agglomeration zwischen 2,5 und 12,5 bar auf. So bilden diese bei 12,5 bar ein dichteres Netzwerk aus agglomerierten Partikeln, welche vermutlich auch zur Abnahme des Porenvolumens beitragen und zudem durchgehende, für den Sauerstofftransport in und aus der GDE benötigte Poren verschließen oder deren Anzahl reduzieren könnten. Diese Mehrzahl an durchgehenden Silberpfaden durch die Agglomeration erhöht die elektrische Leitfähigkeit der GDE und damit sinkt der elektrische Widerstand (Abb. 7.33b und c). Bisherige Untersuchungen zeigten eine hohe Sensitivität im CV und CA bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit.



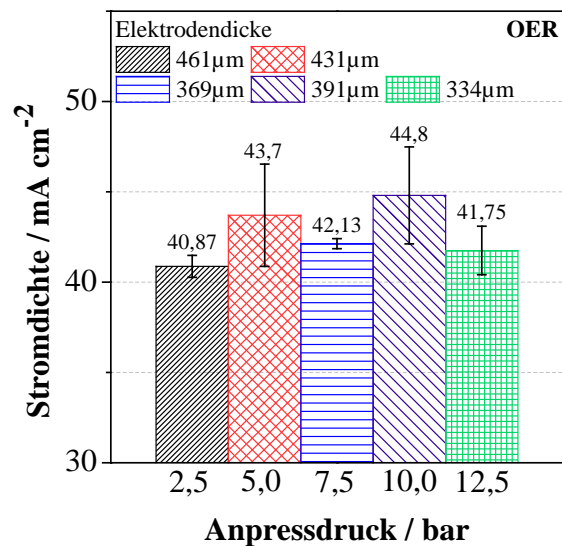
(a) CV, ORR



(b) CV, OER



(c) CA, ORR



(d) CA, OER

Abbildung 7.35: Beträge erreichter CV-Stromdichten von Ag/Co₃O₄ mit variiertem Anpressdruck bei der (a) ORR und (b) OER sowie Beträge erreichter CA-Stromdichten bei der (c) ORR und (d) OER in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

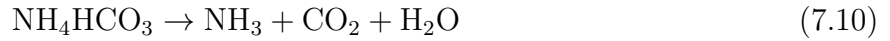
Die Abbildungen 7.35a und b zeigen die maximal erreichten Stromdichten bei den durchgeführten CVs für sowohl ORR (0,3 V) als auch OER (1,8 V) nach dem 20. Zyklus. Die erreichten Stromdichten bei der ORR unterscheiden sich nur geringfügig. Unter Berücksichtigung des Fehlers kann hier keine signifikante Abhängigkeit von Anpressdruck festgestellt werden. Im Fall der ORR wäre es möglich, dass die durch den erhöhten Anpressdruck verringerte Porosität durch den sinkenden elektrischen Widerstand ausgeglichen wird und den Grund für die fehlende Signifikanz darstellt. Für die OER ist ebenfalls unter Einbeziehung des Fehlers keine Signifikanz erkennbar. Bezieht man den Fehler nicht mit in die Betrachtung ein, könnte jedoch eine leicht abnehmende Tendenz der Stromdichten mit dem Anpressdruck erkennbar sein. Deren Gründe in der verringerten Porosität und der damit abnehmenden aktiven Oberfläche oder in der verringerten Porengröße und dem damit schlechteren Abtransport von entstehendem Sauerstoff begründet sein könnte.

In den Abbildungen 7.35c und d sind die erreichten Stromdichten der CAs zu sehen. Hier im Fall der ORR lässt sich wie zuvor bei den CVs innerhalb der Fehlergrenzen kein Unterschied zwischen den Elektroden erkennen. Im Fall der OER lässt sich weder unter der Einbeziehung des Fehlers noch im Fall des vernachlässigten Fehlers eine Tendenz erkennen. Die beiden Elektroden mit den höchsten Stromdichten weisen zudem den höchsten Fehler auf. Deutlich sichtbar ist jedoch, dass die bei der OER erreichten Stromdichten hinter denen der OER bei den CVs zurückbleiben. Dies ist bedingt durch die Umwandlung des Silbers in Silberoxid und der daraus resultierenden geringeren elektrischen Leitfähigkeit der GDE. Beim CV ist aufgrund der kürzeren Verweildauer bei der OER das Silber noch nicht vollständig zu Silberoxid umgewandelt und besitzt somit mit hoher Wahrscheinlichkeit eine höhere elektrische Leitfähigkeit.

Die Gesamtwiderstände ermittelt durch EIS bei der OER sind erwartungsgemäß durch die ausgebildete Oxidschicht und die damit sinkende elektrische Leitfähigkeit höher als bei der ORR. Bei den Potenzialen der ORR liegt metallisches Ag vor, was zum einen katalytisch aktiv und zum anderen sehr gut elektrisch leitfähig ist. Innerhalb der gleichen Reaktion sind die Gesamtwiderstände der einzelnen GDEs in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich nur wenig. Dies passt zu den in den CVs und CAs erreichten Stromdichten und bestätigt nochmals den relativ geringen Einfluss des Anpressdrucks.

Einsatz von NH_4HCO_3 als Porenbildner

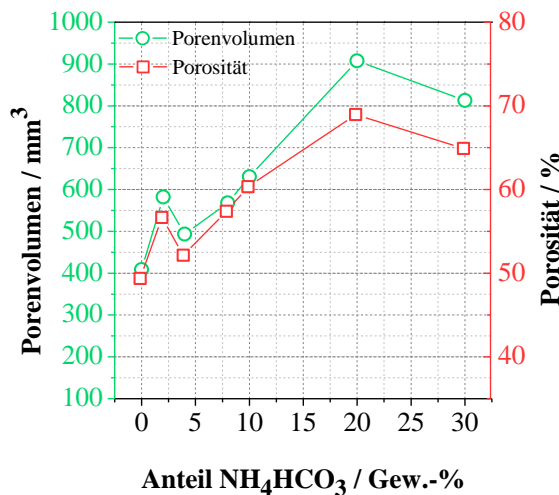
Als zweiter Schritt der Untersuchungen wurde bei der Elektrodenherstellung Porenbildner unter das Elektrodenpulver gemischt. Schrittweise wurde der Gehalt dabei auf 2, 4, 8, 10, 20 und 30 Gew.-% gesteigert. Wichtig hierbei war, dass der Porenbildner zusätzlich hinzugegeben und so die Zusammensetzung der GDEs nicht verändert wurde. Als Porenbildner wurde Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) verwendet. NH_4HCO_3 ist ein bekannter Porenbildner und bietet den Vorteil der vollständigen thermischen Zersetzung, beginnend bei 60 °C und ohne Carbonatrückstände. Dabei folgt die Zersetzung der Gleichung:



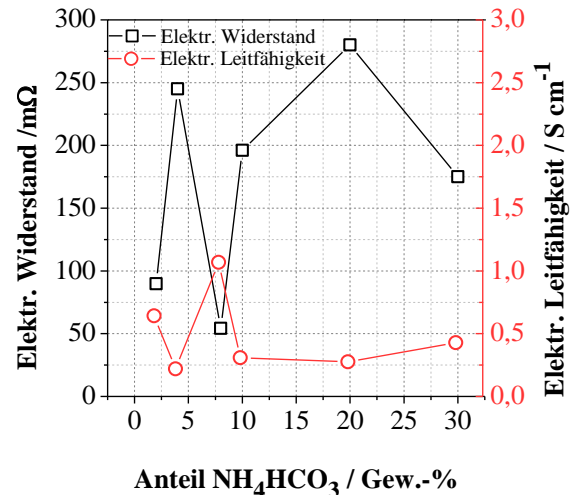
Die thermische Entfernung des Porenbildners konnte in den Arbeitsschritt der thermischen Behandlung der GDE integriert werden. Nach Entfernen des Porenbildners bildet sich eine porösere Struktur als bei der ursprünglichen GDE aus. Die Porengröße hängt von der Partikelgröße des Porenbildners ab.

Tabelle 7.14: Daten der GDEs, hergestellt mit unterschiedlichem Anteil an NH_4HCO_3 .

Anteil Porenbildner / %	Fläche / mm^{-2}	Elektroden-dicke / mm	Standard-abweichung E-Dicke / %	$V_{m,tot}$ / mm^{-3}	V_{pore} / mm^{-3}	Porosität / %
0	1795	0,461	$\pm 2,93$	827,50	408,54	49,37
2	1780	0,577	$\pm 1,53$	1027,06	581,99	56,67
4	1762	0,537	$\pm 1,06$	946,19	493,37	52,14
8	1710	0,579	$\pm 3,15$	990,09	568,11	57,38
10	1734	0,603	$\pm 2,24$	1044,74	630,29	60,33
20	1705	0,772	$\pm 2,59$	1346,26	907,65	68,95
30	1670	0,750	$\pm 2,31$	1252,50	812,93	64,90



(a) Porenvolumen und Porosität in Abhängigkeit vom NH_4HCO_3 -Anteil



(b) Elektrischer Widerstand und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom NH_4HCO_3 -Anteil

Abbildung 7.36: (a) Berechnetes Porenvolumen und berechnete Porosität, (b) elektronischer Widerstand der GDEs mit zugemischtem Porenbildner NH_4HCO_3

Wie schon bei den vorangegangenen GDEs können der Tabelle 7.14 Daten der GDEs mit NH_4HCO_3 entnommen werden. Die Porosität wurde dabei aus den geometrischen Elektroden-

und Materialdaten berechnet, als Abweichung von einer Vollelektrode bestehend aus Ag, Co_3O_4 und PTFE. Bei der 0 Gew.-% GDE handelt es sich um die mit 2,5 bar verpresste GDE aus dem vorangegangenen Abschnitt. Was sofort auffällt ist, dass neben der Elektrodendicke auch das Porenvolumen durch den Einsatz des Porenbildners zunimmt. Aufgrund der herstellungsbedingten Schwankungen kommt es zu keiner linearen Zunahme des Porenvolumens und der Porosität (Abb. 7.36a). Die 20 Gew.-% NH_4HCO_3 GDE besitzt die höchste berechnete Porosität, nicht wie zu erwarten die 30 Gew.-% NH_4HCO_3 . Ausgehend vom errechneten Wert der 20 Gew.-% NH_4HCO_3 GDE konnte gegenüber der ursprünglichen GDE die Porosität um 39,65 % gesteigert werden. Trotz dieser Abweichungen zeigen die GDEs in ihrer Dicke nur geringe Abweichungen, was auf eine homogen gefertigte GDE hinweist. Die Messung des elektrischen Widerstands zeigt, dass es im Vergleich zu den vorher untersuchten GDEs durch den Einsatz des Porenbildners zu einer merklichen Steigerung bei den Widerständen (Abb. 7.36b) und entsprechend zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeiten kommt. Dies könnte durch die Abnahme der elektrisch leitenden Pfade innerhalb der GDE bedingt sein. Diese Abnahme der Leitpfade kann aus den nachfolgenden FIB-SEM-Aufnahmen gut erkannt werden. Als Beispiel wird hier die ursprüngliche, die 2 Gew.-%, die 10 Gew.-% und die 20 Gew.-% NH_4HCO_3 GDE gezeigt. Man kann erkennen, dass es zu keiner sichtbaren Porositätssteigerung zwischen 0 und 2 Gew.-% kommt. Der Unterschied ist hier marginal. Anders der Vergleich mit der 10 und der 20 Gew.-%-GDE. Hier kann man deutlich ein größer werdendes, teils aus großen Poren bestehendes, Porennetzwerk erkennen. Speziell die 20 Gew.-% NH_4HCO_3 GDE besitzt eine stark poröse Struktur.

Die beiden Abbildungen 7.38a und b zeigen die Beträge der erreichten Stromdichten bei den durchgeführten CVs. Es fällt auf, dass die Zumischung von Porenbildner bzw. die Erhöhung der Porosität einen negativen Einfluss auf die Stromdichten hat. Bei der ORR kommt es jedoch innerhalb der Fehlergrenzen zu keiner signifikanten Veränderung. Im Gegensatz dazu bei der OER im Trend kontinuierlich leicht ab. Zwischen den beiden GDEs mit 0 und 2 Gew.-% NH_4HCO_3 zeigt sich noch nahezu kein Unterschied, was auf die nahezu gleiche Porenstruktur (siehe Abb. 7.37) zurückzuführen ist. Ergänzend zu den CVs sind auch die Beträge der Stromdichten der CAs in Abbildung 7.38c und d zu sehen. Bei den CAs zeigt sich der nahezu identische Trend im Fall der OER. Bei der ORR kann wie schon bei den CVs innerhalb der Fehlergrenzen kein eindeutiger Trend festgestellt werden.

Bei der OER kann eine Flutung nicht der Grund für die Abnahme der Stromdichten sein. Hier spielt die Abnahme der elektrisch leitfähigen Pfade und die dadurch geringere elektrische Leitfähigkeit die entscheidende Rolle. Zusammen mit der bei steigenden Potenzialen wachsenden Oxidschicht führen diese dann zu höheren Überspannungen als bei der ursprünglichen GDE. Wertet man die Verläufe der Widerstände aus den aufgenommenen Impedanzspektren aus (Anhang Abb. 10.5), so zeigen sich Gründe für die Abnahme der Stromdichten mit steigendem NH_4HCO_3 -Gehalt. Bei den Verläufen der Widerstände R_3 (Porenwiderstand), $R_{4,\text{OER}}$

(Elektrolytwiderstand, OER) und $R_{5,OER}$ (Widerstand Oxidschicht, OER) werden vor allem die Extrempunkte 0 und 2 Gew.-% sowie 20 und 30 Gew.-% NH_4HCO_3 Zumischung betrachtet. Die Widerstände bei der OER ($R_{3,OER}$, $R_{4,OER}$ und R_5) zeigen alle, mit Ausnahme von R_5 bei der 0 Gew.-% GDE, eine Zunahme der Widerstände mit dem NH_4HCO_3 -Gehalt, was sich letztlich auch in Verlusten bei den erreichten Stromdichten bemerkbar macht. Aus diesen Verläufen kann zudem geschlossen werden, dass die Zumischung und die daraus resultierenden Poren bzw. die Vorgänge in den Poren mit größerem Porendurchmesser einen negativen Einfluss auf den Porenwiderstand und somit auf den Gesamtwiderstand haben könnten. Die Steigerung des Porenvolumens über das ursprüngliche Volumen hinaus sowie die entstehenden größeren Poren wirken sich demnach negativ auf die erreichten Stromdichten aus.

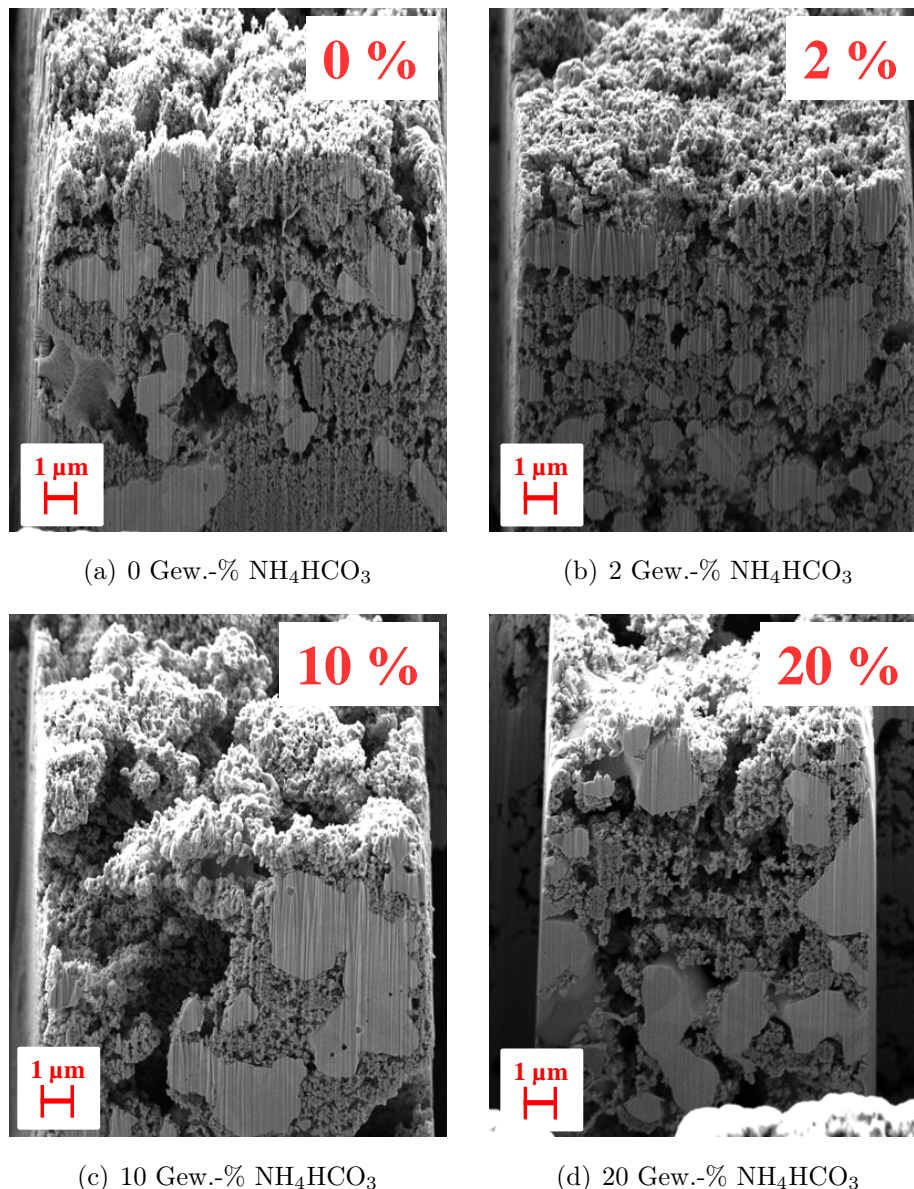


Abbildung 7.37: (a) - (d) FIB-SEM-Aufnahmen von Ag/Co_3O_4 GDEs, hergestellt mit zugemischtem Porenbildner NH_4HCO_3 (0 - 20 Gew.-%) bei 3000-facher Vergrößerung.

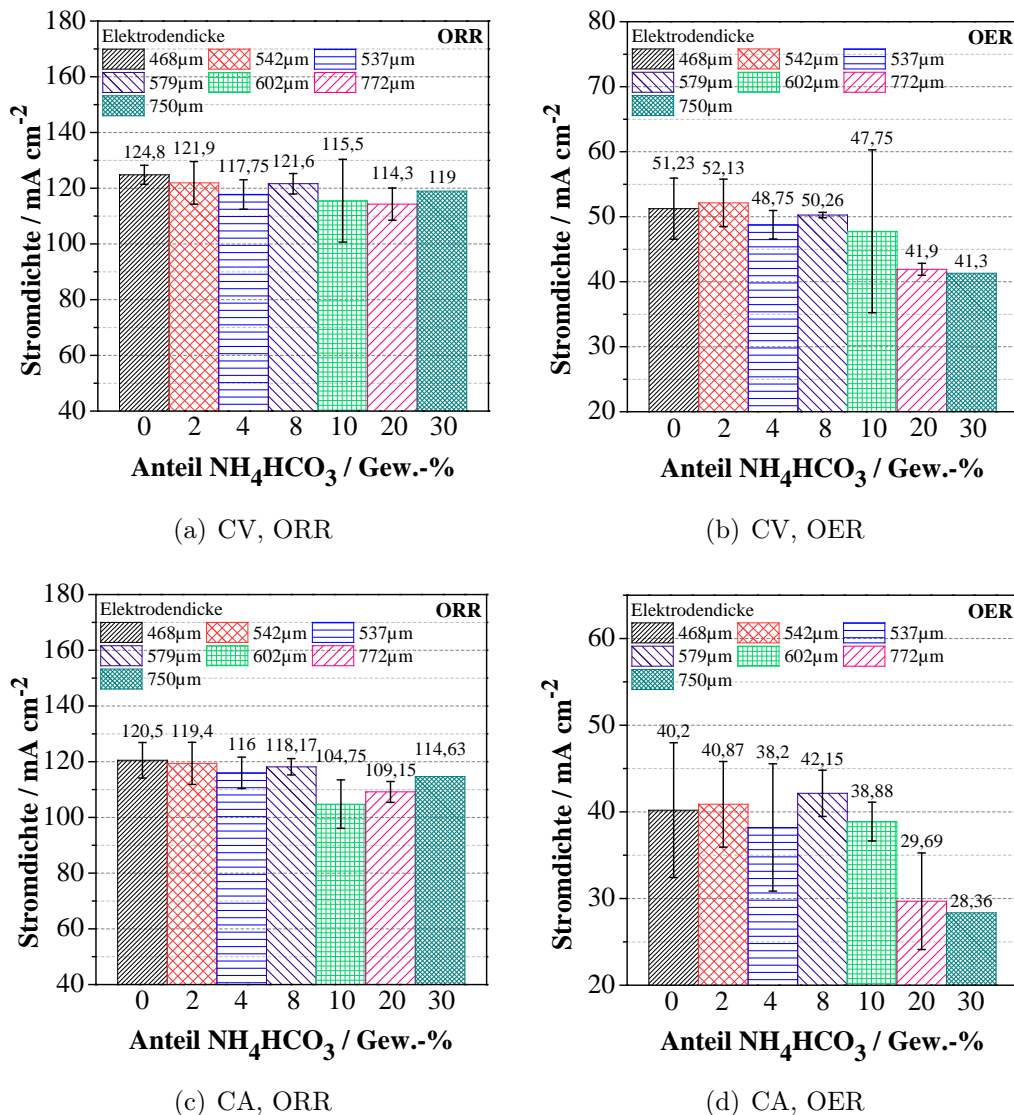


Abbildung 7.38: Beträge erreichter CV-Stromdichten von Ag/Co₃O₄ mit zugemischtem NH₄HCO₃ bei der (a) ORR und (b) OER sowie Beträge erreichter CA-Stromdichten bei der (c) ORR und (d) OER in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Partikelgröße

Der dritte Ansatz der Variation der Porenstruktur ist das Zumischen von μm -Partikeln Co₃O₄ zu den bisherigen Nano-Partikeln Co₃O₄. Der Gesamtanteil Co₃O₄ übersteigt dabei 20 Gew.-% nicht. Durch die veränderte Schüttdichte im Gegensatz zur ursprünglichen Variante ändert sich die Porenstruktur. Die Zumischung der μm -Partikel erfolgte in den Stufen 5, 10, 15 Gew.-%, der Anteil der Nano-Partikel ergibt sich entsprechend komplementär zu 20 Gew.-%. Die Abbildung 7.39 zeigt sowohl die erreichten Stromdichten der CVs (a und b) als auch der CAs (c und d).

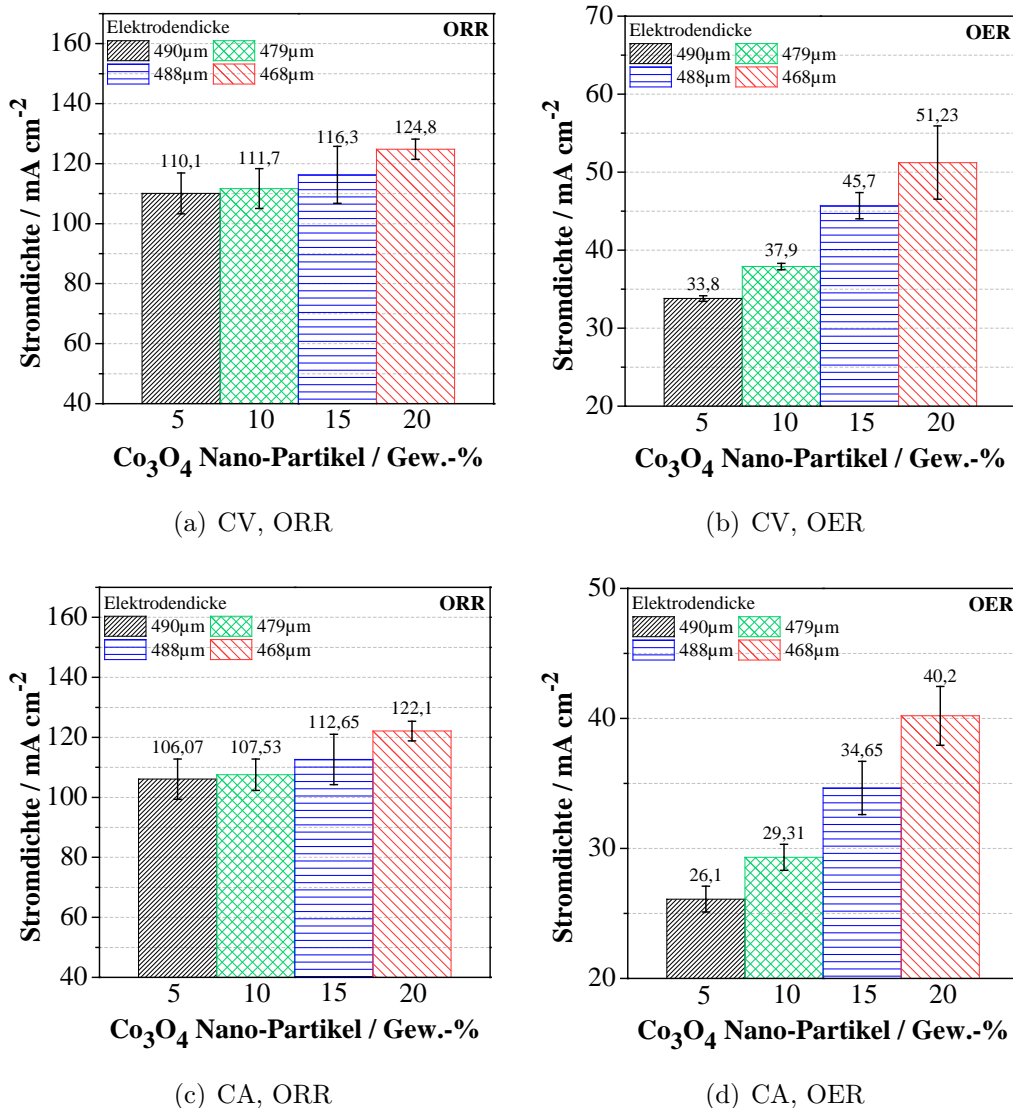


Abbildung 7.39: Beträge erreichter CV-Stromdichten von Ag/Co₃O₄ mit μm- und nm-Partikeln Co₃O₄ bei der (a) ORR und (b) OER sowie Beträge erreichter CA-Stromdichten bei der (c) ORR und (d) OER in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Bei beiden Messmethoden ist ein deutlicher Rückgang der erreichten Stromdichten mit sinkendem Nano-Partikel-Anteil zu sehen. Der Rückgang der Stromdichten kann hier durch zwei Effekte erklärt werden. Der erste und maßgebliche Effekt ist die geringere Aktivität der μm-Partikel Co₃O₄ gegenüber den Nano-Partikeln. Dieser Effekt wurde schon in Abschnitt 7.2.4 anhand der GDEs mit reinen μm-Co₃O₄ deutlich. Auch die Mischung mit Nano-Partikel Co₃O₄ kann diese geringere Aktivität nicht ausgleichen. Zudem kommt es durch die Vermischung der beiden Co₃O₄-Pulver zu einer Erhöhung des elektronischen Widerstands gegenüber den GDEs mit ausschließlich Nano- oder ausschließlich μm-Partikeln. Diese Erhöhung ist ein weiterer Effekt, der den Rückgang der Stromdichten hier begünstigt. Die erreichten Stromdichten bleiben dabei sogar hinter denen der GDEs mit NH₄HCO₃ zurück und zeigen damit die geringsten realisierten Stromdichten. Die Beeinflussung der Porenstruktur durch den Einsatz verschiedener Partikelgrößen war wie vorangehend der Einsatz von Porenbildner nicht geeignet, um eine Erhöhung der erreichten Stromdichten gegenüber den ursprünglichen GDEs zu erzielen. Generell

lässt sich somit der Einfluss der Porosität in wenigen Punkten zusammenfassen:

1. Der ursprüngliche Anpressdruck von 2,5 bar stellt nach Auswertung der Messwerte den optimalen Anpressdruck dar, bei welchem sich die günstigste Porenstruktur einstellt. Die Gesamtporosität beträgt hier ca. 50 %. Weitere Erhöhungen des Anpressdrucks und die damit einhergehende Verringerung der Porosität wirken sich bei anwendungsnahe Betrieb im potentiostatischen Modus negativ auf die Stromdichten in der ORR aus. Dies kann durch eine Diffusionshemmung zur Reaktionszone bedingt sein.
2. Der Einsatz von Porenbildner hat die Gesamtporosität bis zu einem errechneten Wert von 68,95 % gesteigert. Durch die entstehenden größeren Poren im Vergleich zum ursprünglichen Zustand wurden die GDEs geflutet, dies könnte hauptsächlich für den Abfall der Stromdichten bei der ORR verantwortlich sein. Ein weiterer Effekt der Porenvergrößerung ist die Abnahme der leitfähigen Pfade. Die Steigerung des elektronischen Widerstands wirkt sich sowohl bei den mit Porenbildnern hergestellten GDEs als auch bei den GDEs mit der Mischung aus zwei Co_3O_4 -Pulvern bevorzugt negativ auf die Stromdichten bei der OER aus. Dies lässt sich bereits bei den Untersuchungen zur Elektrodenzusammensetzung und -dicke (Abschn. 7.2.4 und 7.2.7) erkennen.
3. Die geringere Aktivität des eingesetzten Co_3O_4 μm -Pulvers und der Anstieg des elektronischen Widerstands beeinflussen die erreichten Stromdichten trotz theoretisch erhöhter Porosität sowohl für die ORR als auch die OER negativ. Vom Einsatz des μm -Pulvers zur Porositätsveränderung ist daher abzusehen.

7.2.9 Alternative Nickel/Cobalt-Gasdiffusionselektroden

Neben den vorgestellten Ag/ Co_3O_4 -GDEs wurden aufgrund der Eignung von Nickel als Katalysator im wässrig alkalischen Elektrolyten auch Nickel/ Co_3O_4 -GDEs als Alternativsystem zu den Ag/ Co_3O_4 -GDEs untersucht [69]. Diese sollen nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Glatte Nickel-Elektroden

Wie schon bei Silber und Cobalt dienen die Untersuchungen mit glatten Nickelelektroden der Identifikation der Lage der Redoxpeaks. So können diese Peaks bei den später vermessenen GDEs besser den einzelnen Reaktionen zugeordnet werden. Zudem kann anhand dieser Messungen auch der positive Effekt der porösen Struktur einer GDE im Vergleich zu glatten Elektroden verdeutlicht werden. Zur Identifikation der Peaks wurden an der glatten Elektrode CVs mit den Vorschubgeschwindigkeiten 0,1 , 1 , 50 , 100 , 200 , 300 , 400 und 500 mV durchgeführt. In Abbildung 7.40 sind die aufgenommenen Kurven dieser CVs zu sehen.

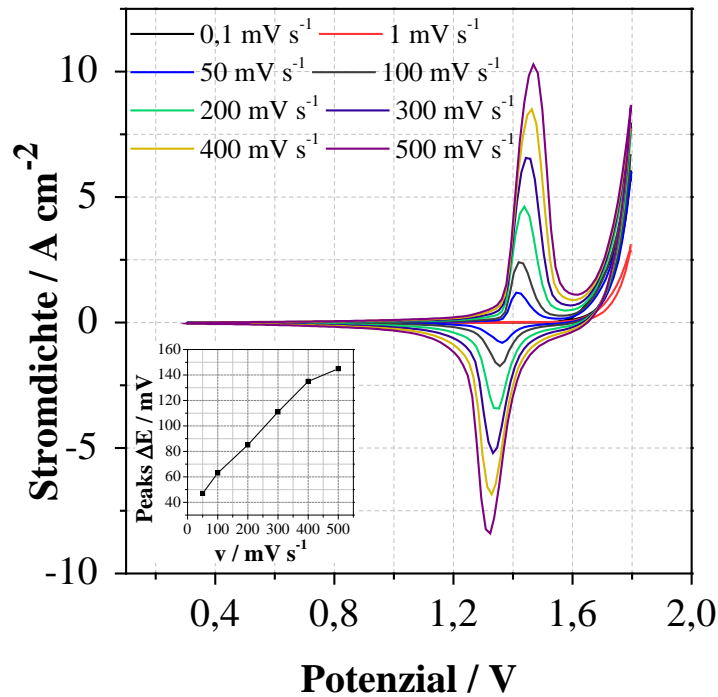
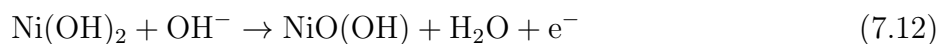


Abbildung 7.40: CVs an glatten Ni-Elektroden bei 25 °C in mit O₂ gesättigter 1 M LiOH(aq.) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Es fällt auf, dass die Stromdichten bei der ORR sehr gering ausfallen. Dies ist zum einen bedingt durch die geringe Aktivität von Ni bei der ORR, zum anderen liegt dies an der fehlenden Porosität der Elektrode, was die Nachfuhr von Sauerstoff von außen behindert. Es kann wie zuvor bei den glatten Silber- und Cobaltelektroden nur der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff umgesetzt werden. Bei der OER werden im Vergleich dazu wesentlich höhere Stromdichten realisiert. Die Messungen an den glatten Elektroden zeigen dabei alle zwei Peaks in unterschiedlicher Ausprägung. Einen anodischen Peak I bei etwa 1,45 V und einen kathodischen Peak II bei ca. 1,35 V gegen die RHE. Rahimet et. al. [70] berichtet von einem weiteren anodischen Peak bei etwa 0,328 V, jedoch kann dieser Peak hier nicht beobachtet werden. Dies könnte damit begründet sein, dass dieser mit steigender Zyklenzahl verschwindet [71] und bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten eine zu geringe Ausprägung aufweist. Dieser nicht sichtbare Peak wird in der Literatur [72, 73] der Oxidation von Nickel zu Nickelhydroxid nach der Reaktion 7.11 zugeschrieben.



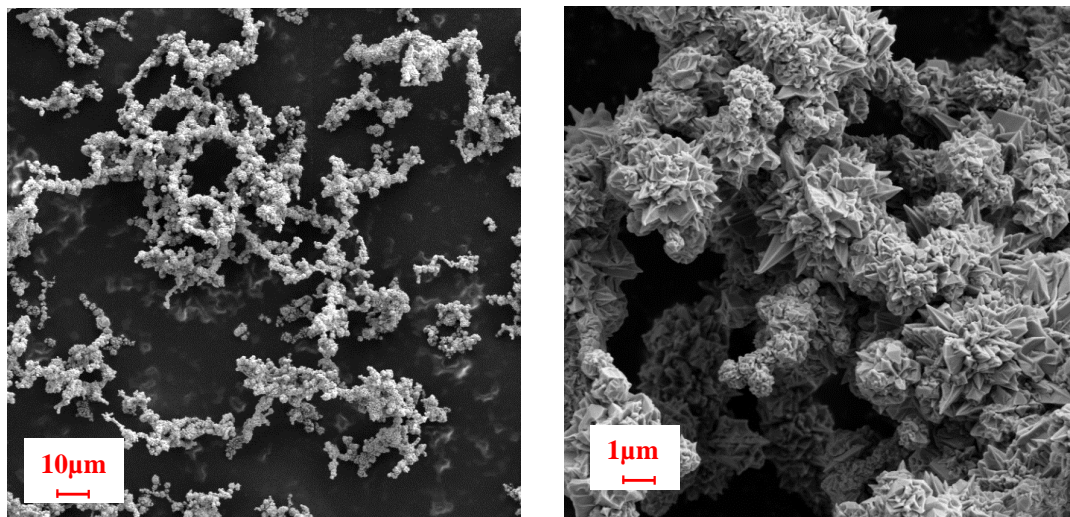
Der ausgeprägte anodische Peak vor der einsetzenden OER bei ca. 1,45 V wird mit der Oxidation des zuvor gebildeten Nickelhydroxids zu Nickel-Oxyhydroxid gemäß der Reaktion 7.12 assoziiert [74, 75].



Der sich ausbildende kathodische Peak bei etwa 1,35 V wird der Reduktion des gebildeten Nickel-Oxyhydroxid zurück zu Nickelhydroxid zugeordnet [70, 71, 76, 77]. Im Fall einer porösen GDE können diese Peaks in ihrer Ausprägung geringer und im Potenzial verschoben auftreten.

Reine Nickel-Gasdiffusionselektroden

Um wie bei den Ag-GDE zuvor den Unterschied zwischen Glatt- und Gasdiffusionselektroden bedingt durch die Struktur zu verdeutlichen, wurden reine Ni-GDEs hergestellt (Abb. 7.43a). Wie beim Ag muss auch Ni für den Einsatz in späteren GDEs eine ausreichende Langzeitstabilität aufweisen. Für die Herstellung dieser GDEs wurde ein kommerziell erhältliches Nickel der Firma Strem Chem Inc. verwendet. Die Eigenschaften dieses Pulvers können der Tabelle 7.15 entnommen werden. Weiter zeigen die Abbildungen 7.41a und b REM-Aufnahmen des Nickelpulvers.



(a) Nickelpulver, 500 x

(b) Nickelpulver, 5 kx

Abbildung 7.41: REM-Aufnahmen des verwendeten Nickelpulvers bei (a) 500 x und (b) 5 kx.

Tabelle 7.15: Eigenschaften des verwendeten kommerziellen Nickelpulvers.

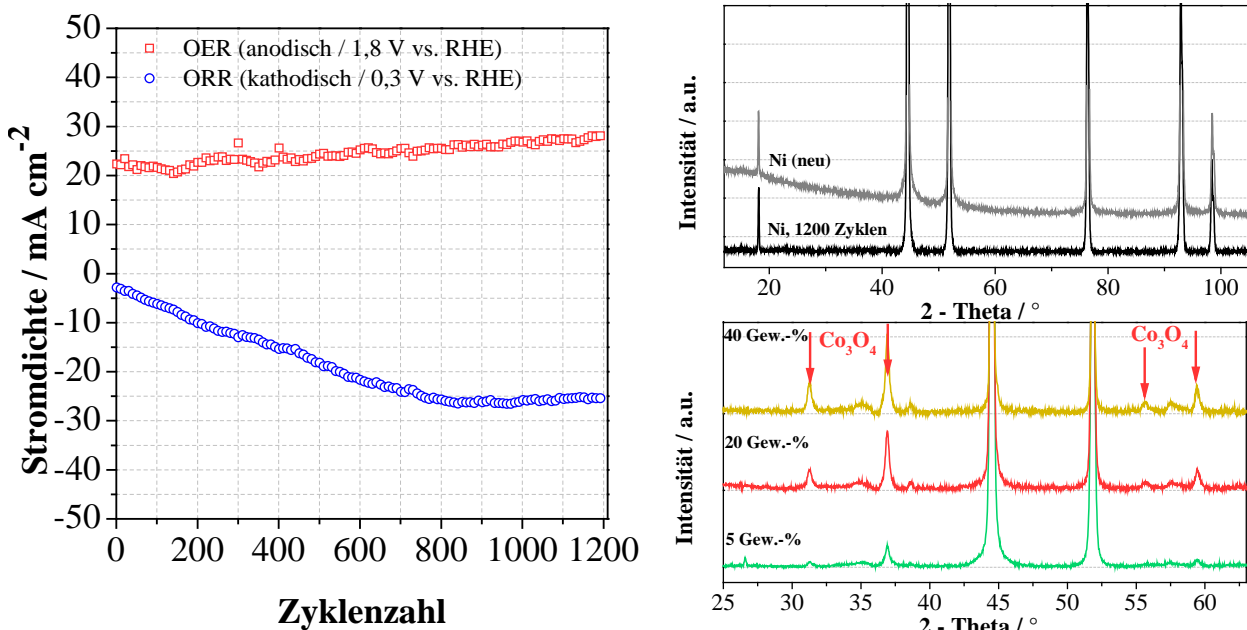
Stoff		Firma	Partikelgröße	Dichte (20 °C)	Spez. Oberfläche (BET)
Nickel	Ni	Strem Chem Inc.	3 - 7 µm	8,9 g cm ⁻³	k.A.

Die Herstellung der GDEs erfolgte wie bei den vorangegangenen GDEs mit dem unter Abschnitt 6.1.3 vorgestellten hydraulischen Pressen. Auch die anderen Komponenten, der Binder (Hostaflon TF9207z) und das Substrat, wurden wie bei den Ag-GDEs belassen. Die Daten der Herstellung können der Tabelle 7.16 entnommen werden.

Tabelle 7.16: Daten zur Herstellung und Zusammensetzung der reinen Ni-GDE.

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bezeichnung	Einheit	Wert
Nickel	Gew.-%	90	Anpressdruck p_1	bar	2,5
Binder PTFE	Gew.-%	10	Anpressdruck p_2	bar	2,5
Beladung Nickel	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	48,28	Elektrodendicke	μm	328
Beladung PTFE	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	5,36	Elektrischer Widerstand	$\text{m}\Omega$	118

Zum Nachweis der Langzeitstabilität von Ni wurde eine reine Ni-GDE über 1200 Zyklen in 1 M LiOH(aq.) bei 25 °C mit Sauerstoff zyklisiert. Abbildung 7.42a zeigt dabei die maximalen Stromdichten bei den Umkehrpotenzialen der aufgenommenen CVs (1.8 V und 0.3 V), aufgetragen über der Zyklenzahl.



(a) Langzeitmessung reine Ni-GDE 1200 Zyklen

(b) Diffraktogramme verschiedener Ni-GDEs

Abbildung 7.42: (a) Stromdichten der reinen Nickelelektrode für die ORR und OER über 1200 Zyklen bei 25 °C in 1 M LiOH(aq.) und $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) Diffraktogramme der reinen Ni-GDE vor und nach 1200 Zyklen sowie der Ni/Co₃O₄-GDEs mit variiertem Co₃O₄-Gehalt.

Betrachtet man den Verlauf der Stromdichten für die ORR und die OER, so kann keine Degradation festgestellt werden. Tatsächlich nehmen die Stromdichten für beide Reaktionen sogar zu. Somit kann allerdings nicht von einem stabilen, aber einem degradationsfreien Verhalten gesprochen werden. Um die Stabilität des Nickels weiter zu bestätigen, wurden vor und nach 1200 Zyklen Diffraktogramme von der reinen Ni-GDE aufgenommen. Diese Diffraktogramme sind in Abbildung 7.42b zu sehen. So ändert sich die Struktur des Nickels durch das Zyklisieren nicht. Dies deutet darauf hin, dass die Verbesserung der Stromdichten über die Zyklen durch eine Aufrauung der Oberfläche durch sich wiederholende Oxidation und Reduktion des Nickels bedingt ist (Abb.7.43b und 7.43c). Nach dem Nachweis der Stabilität wurde wie schon bei Ag

in einem nächsten Schritt Co_3O_4 zum Ni hinzugegeben. Abbildung 7.43d zeigt beispielhaft eine solche Ni-GDE mit zugesetztem Co_3O_4 (20 Gew.-%).

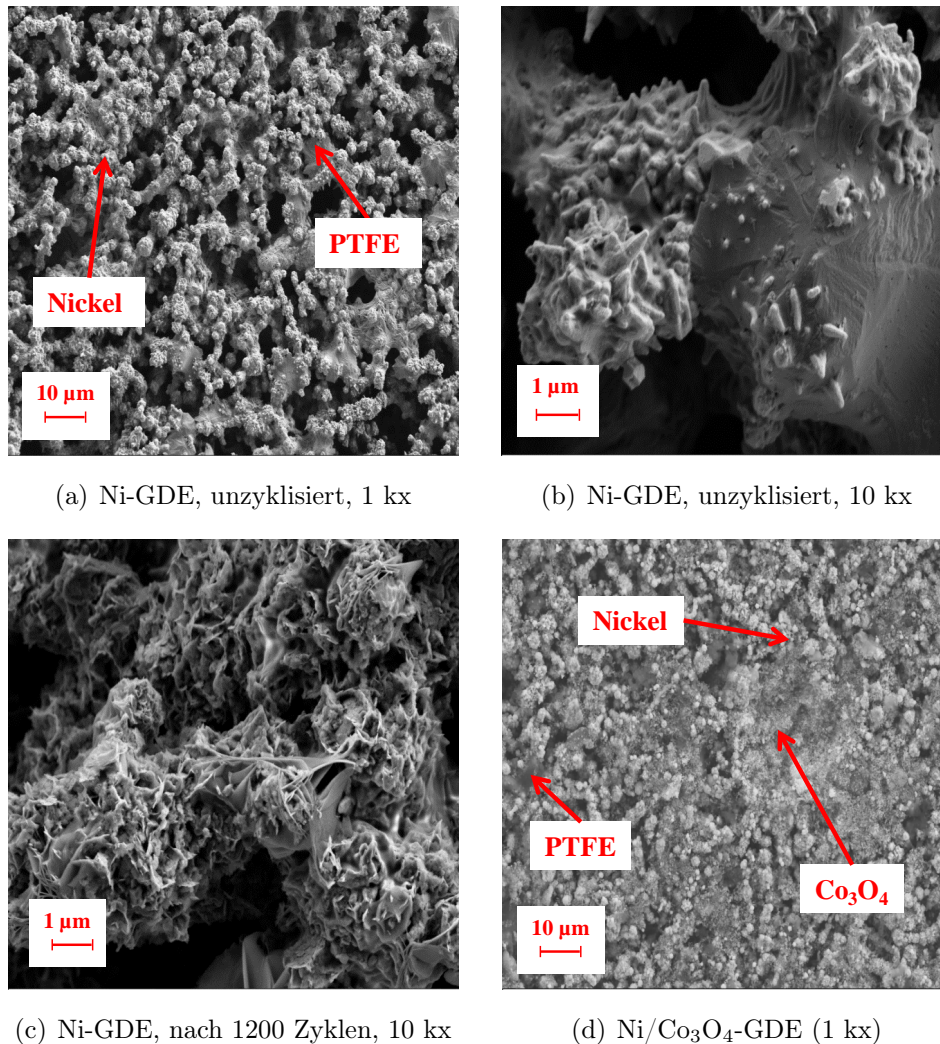


Abbildung 7.43: (a) REM-Aufnahme der reinen Ni-GDE vor dem Zyklisieren mit einer Vergrößerung von 1 kx sowie (b) mit 10 kx. (c) REM-Aufnahme mit 10 kx der 1200 mal zyklisierten Ni-GDE. (d) REM-Aufnahme einer Ni/ Co_3O_4 -GDE (1 kx) mit 20 Gew.-% Co_3O_4 .

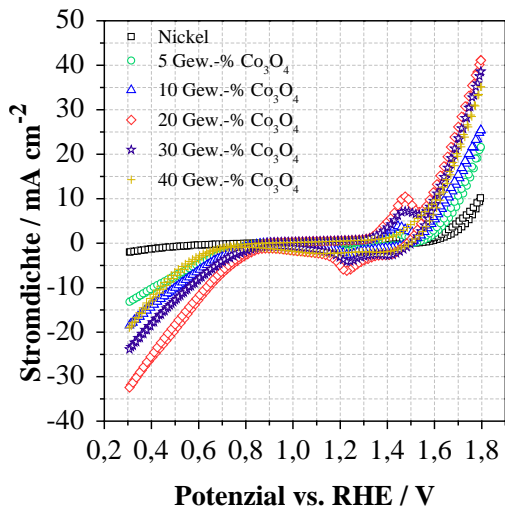
Nickel/Cobaltoxid-Gasdiffusionselektroden: Einfluss der Zusammensetzung

Die CVs an der glatten Elektrode sowie die CVs und der Langzeittest an GDEs haben gezeigt, dass Ni neben seiner hohen Stabilität auch ein guter Katalysator für die OER ist. Nickel katalysiert die OER besser als die ORR und erreicht daher bei der ORR geringere Stromdichten. Um die Stromdichten für beide Reaktionen weiter zu verbessern, wurde das bereits vorgestellte feine Co_3O_4 Nanopulver (< 50 nm) in verschiedenen Konzentrationen zu reinem Ni hinzugegeben und der Einfluss der Zusammensetzung auf die erreichten Stromdichten untersucht. Die Eignung von Co_3O_4 für OER und ORR im alkalischen Medium wurde bereits in vielen Veröffentlichungen gezeigt [38, 67, 78–81]. Der Co_3O_4 -Gehalt wurde dabei stufenweise bis auf ein Maximum von 40 Gew.-% erhöht. Die genaue Zusammensetzung der GDEs kann Tabelle 7.17 entnommen werden. Der Binderanteil wurde bei 10 Gew.-% konstant gehalten.

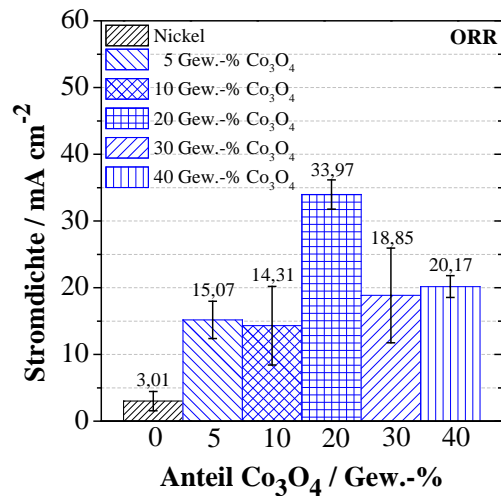
Tabelle 7.17: Daten zu Beladung und Dicke der Ni-GDEs mit feinem Co_3O_4 .

Co_3O_4 -Gehalt(nm) / Gew. - %	Bel. Nickel / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Bel. Co_3O_4 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	Dicke / μm
0	48,28	0	328
5	45,02	2,65	286
10	42,87	5,36	296
20	37,17	10,62	291
30	30,76	15,38	271
40	25,17	20,14	265

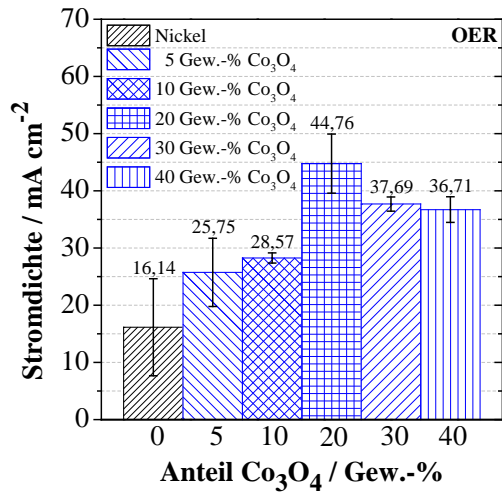
Zum Nachweis des steigenden Co_3O_4 -Gehalts in den GDEs wurde auch von diesen Diffraktogramme aufgenommen (Abb. 7.42b und Anhang 10.6). Der steigende Anteil an Co_3O_4 kann dabei durch größer werdende Intensitäten der Reflexe im Diffraktogramm nachgewiesen werden (bei etwa 32° , 59° und 66°). Abbildung 7.43d zeigt exemplarisch eine Ni-GDE mit einer Zumischung von 20 Gew.-% Co_3O_4 . Die GDE weist dabei optisch eine hohe Porosität auf. Die Co_3O_4 -Nanopartikel bilden Agglomerate und bedecken die größeren Ni-Partikel teilweise. Die mit Co_3O_4 modifizierten GDEs wurden wie die reinen Ni-GDEs in der Halbzelle vermessen. Abbildung 7.44a zeigt dabei die nicht iR-korrigierten CVs der vermessenen GDEs, verglichen mit dem CV einer reinen Nischelektrode. Es wird deutlich, dass die Zumischung von Co_3O_4 die Stromdichten für ORR und OER signifikant erhöht. Die erreichten Stromdichten steigen mit dem Gehalt an Co_3O_4 stetig an und erreichen ihr Maximum bei 20 Gew.-% Co_3O_4 und 70 Gew.-% Ni. Nach Erreichen des Maximums fallen die Stromdichten mit weiter steigendem Co_3O_4 -Gehalt (Abb. 7.44b und 7.44c). Co_3O_4 ist ein Halbleiter und besitzt eine geringe elektrische Leitfähigkeit, daher steigt der elektrische Widerstand der GDEs mit steigendem Anteil an Co_3O_4 . In Abbildung 7.44d ist der Verlauf des elektrischen Widerstands über dem Co_3O_4 -Gehalt aufgetragen. Hier ist eine rapide Zunahme des Widerstands nach 20 Gew.-% zu erkennen. Speziell zwischen 30 und 40 Gew.-% kommt es zu einer Zunahme um fast drei Größenordnungen. Diese resultiert aus der Blockierung der Leitpfade zwischen den Ni-Partikeln durch elektrisch schlecht leitende Co_3O_4 -Partikel. Die elektrische Leitfähigkeit der GDEs scheint einen sehr großen Einfluss auf die erreichten Stromdichten der GDEs zu nehmen. Dies wird deutlich, wenn man zu den Ergebnissen der CVs und der Leitfähigkeitsmessungen auch die Messungen der spezifischen Elektrodenoberflächen nach BET heranzieht (Abb. 7.44e). Die spezifische Oberfläche der GDEs steigt mit dem Gehalt an Co_3O_4 -Nanopartikeln stetig an, dennoch führt dieser Anstieg der möglichen elektrochemisch aktiven Fläche nicht zu einer Zunahme der erreichten Stromdichten. Dies zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit hier den wesentlichen Verlustmechanismus darstellt. Wie schon bei der Kombination Ag/ Co_3O_4 erreicht die bimetallische Mischung aus Ni und Co_3O_4 für beide Reaktionen, ORR und OER, höhere Stromdichten als die jeweiligen Einzelkatalysatoren. Es kommt sichtbar zu einem Synergieeffekt zwischen diesen beiden Katalysatoren, welcher allerdings noch nicht abschließend geklärt werden konnte.



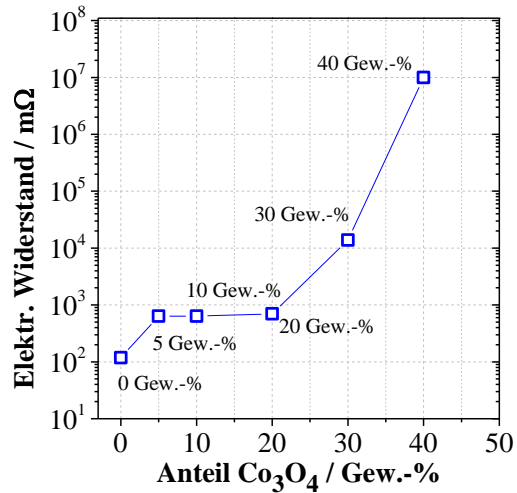
(a) CVs Ni/Co₃O₄-GDEs



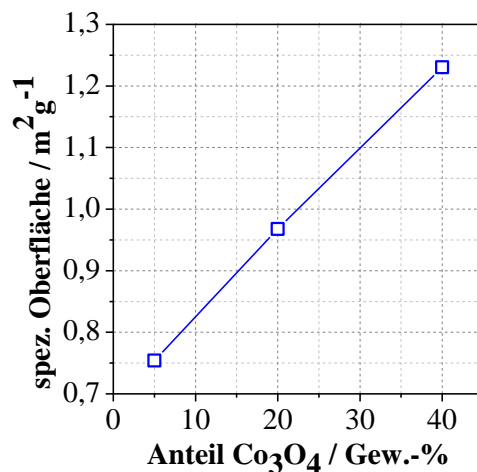
(b) Beträge Stromdichte Ni/Co₃O₄-GDEs, ORR



(c) Beträge Stromdichte Ni/Co₃O₄-GDEs, OER



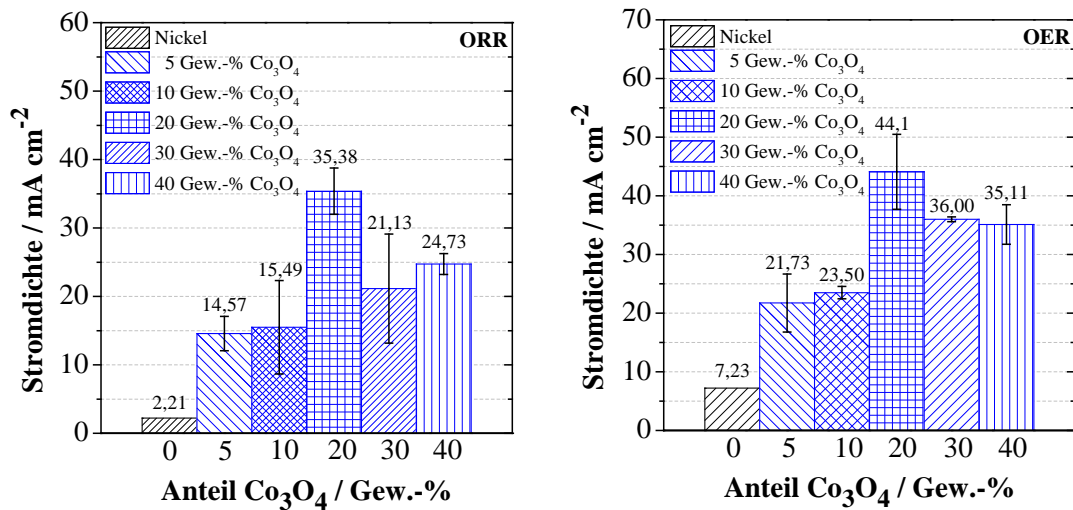
(d) Elektrischer Widerstand Ni/Co₃O₄-GDEs



(e) Spezifische Oberfläche Ni/Co₃O₄-GDEs

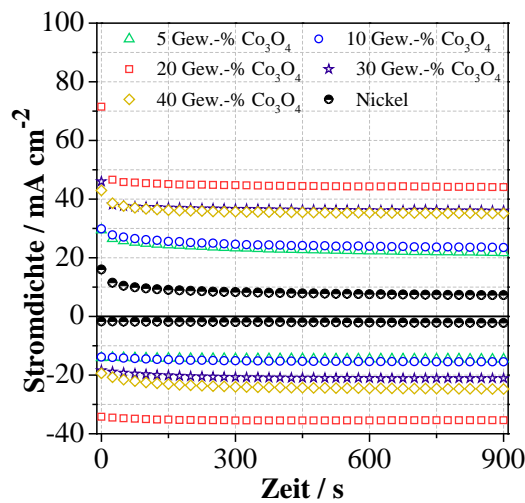
Abbildung 7.44: CVs der untersuchten Ni/Co₃O₄-GDEs (a) sowie Beträge erreichter CV-Stromdichten von Ni/Co₃O₄-GDEs bei der (b) ORR und (c) OER und die gemessenen elektrischen Widerstände (d) sowie spezifischen Oberflächen der untersuchten GDEs in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Neben den CVs wurden auch CAs aufgenommen. Diese sind wichtig, da die GDEs beim Lade- und Entladevorgang stabile Stromdichten realisieren müssen. Für die Charakterisierung wurden potenziostatische Kurven über der Zeit aufgenommen, um das Verhalten der GDEs zu untersuchen. Die Abbildungen 7.45a und 7.45b zeigen dabei die Beträge der erreichten Stromdichten aller getesteten GDEs. Aufgetragen sind die resultierenden Stromdichten bei der ORR (0,3 V) und der OER (1,8 V) nach einem Zeitraum von 15 Minuten in 1 M LiOH und 25 °C. Alle GDEs zeigen dabei fast identische Stromdichten wie bei den aufgenommenen CVs und zeigen außerdem ein stabiles Verhalten über der Zeit (Abb. 7.45c). Auch hier ist nach Erreichen von 20 Gew.-% ein Abnehmen der Stromdichten für die ORR und die OER zu erkennen, was auf den hohen elektrischen Widerstand der GDEs mit hoher Co_3O_4 -Zumischung zurückzuführen ist. Dies wird speziell im Fall der ORR deutlich, da hier gut leitendes, metallisches Nickel vorliegt, die Stromdichten aber dennoch beim Überschreiten von 20 Gew.-% absinken.



(a) Beträge CA Stromdichte Ni/ Co_3O_4 -GDEs, ORR

(b) Beträge CA Stromdichte Ni/ Co_3O_4 -GDEs, OER

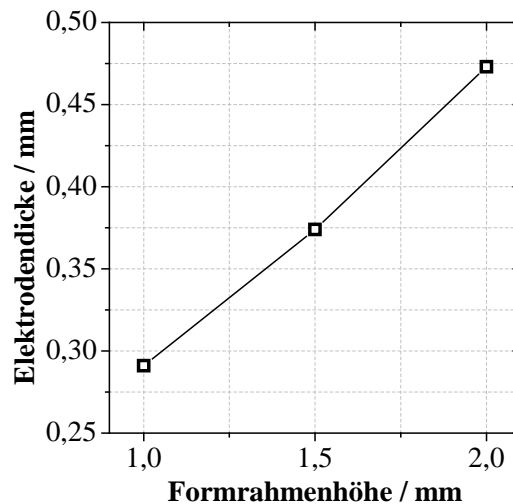


(c) CAs der untersuchten GDEs

Abbildung 7.45: Beträge der Stromdichten bei den durchgeführten CAs bei (a) ORR und (b) OER und die zugehörigen CAs der untersuchten GDEs in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

Einfluss der Elektrodendicke

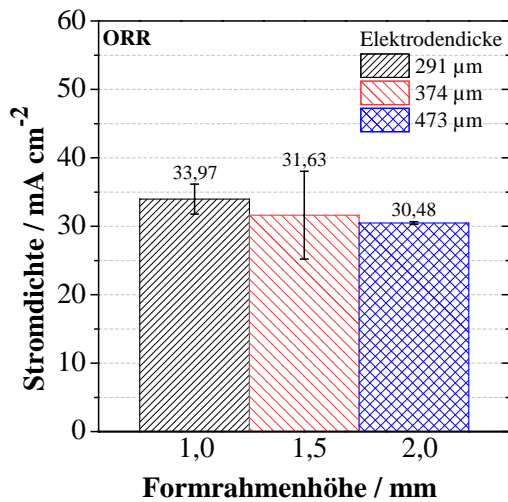
Neben der Zusammensetzung der alternativen Ni/Co₃O₄-GDEs soll auch der Einfluss der Elektrodendicke untersucht werden. Hierfür wurden GDEs mit drei unterschiedlichen Formrahmen hergestellt. Abbildung 7.46a zeigt dabei den Verlauf der Dicke der hergestellten GDEs mit steigender Formrahmenhöhe.



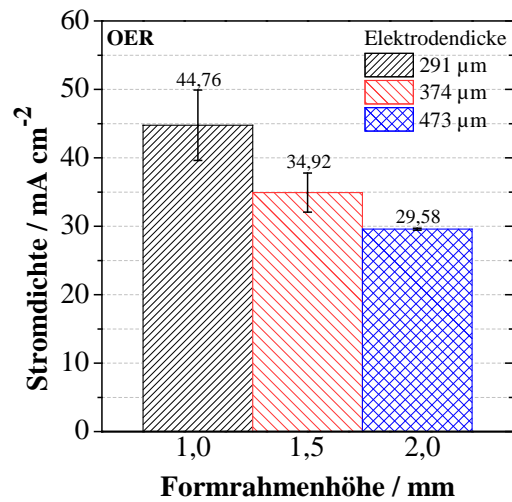
(a) Verlauf Elektrodendicke Ni/Co₃O₄-GDEs

Abbildung 7.46: Verlauf der Elektrodendicke Ni/Co₃O₄-GDEs mit der Formrahmenhöhe.

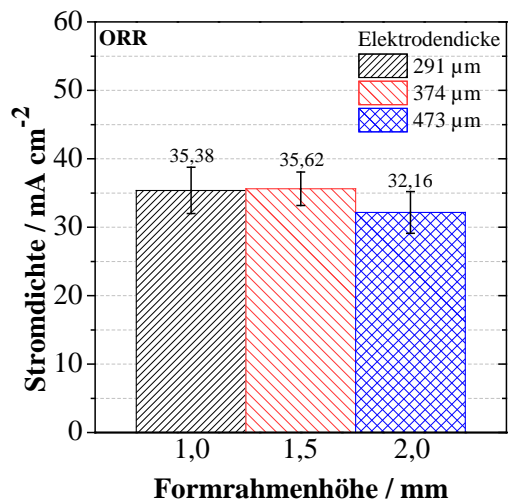
Die GDE, hergestellt mit einer Formrahmenhöhe von 1 mm, resultiert in einer GDE mit einer Dicke von 291 μm und erreicht bei den CVs sowohl für die ORR als auch für die OER die höchste Stromdichte der untersuchten GDEs (Abb. 7.47a und 7.47b). Da dieser Formrahmen schon für die Untersuchungen der Zusammensetzung verwendet wurde, ergab sich keine weitere Verbesserung der Stromdichten durch Anhebung der Elektrodendicke. Letztlich soll auch bei diesen GDEs noch das Verhalten bei potenziostatischem Betrieb über der Zeit untersucht werden. Die Beträge der erreichten Stromdichten sind in Abb. 7.47c und 7.47d zu sehen. Auch bei potenziostatischem Betrieb erreicht die GDE mit 291 μm die höchsten Stromdichten. Allerdings fallen auch hier die erreichten Stromdichten marginal geringer aus als bei den aufgenommenen CVs. Es fällt auf, dass die erreichten Stromdichten im Fall der OER sensibler auf die Zunahme der Elektrodendicke reagieren als für die ORR. Dies lässt sich sowohl bei den CVs als auch bei den CAs erkennen. Eine Erklärung hierfür könnte der durch die gestiegene Dicke gehemmte Abtransport des entstehenden Sauerstoffs sein, welcher die Poren und damit die aktiven Bereiche blockiert. Die untersuchten GDEs zeigen neben dem stabilen Verhalten auch relativ hohe Stromdichten. Allerdings bleiben sie hinter den Stromdichten der Ag/Co₃O₄-GDEs zurück. Dennoch bietet das Ni/Co₃O₄-System eine gute Alternative zum Ag/Co₃O₄-System, da die Kosten für Ni geringer sind als für Ag und je nach Einsatzzweck keine höheren Stromdichten erforderlich sind.



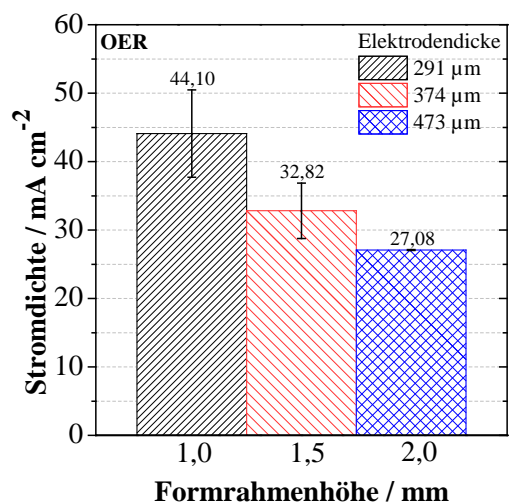
(a) Beträge Stromdichte CV Ni/Co₃O₄-GDEs, ORR



(b) Beträge Stromdichte CV Ni/Co₃O₄-GDEs, OER



(c) Beträge Stromdichte CA Ni/Co₃O₄-GDEs, ORR



(d) Beträge Stromdichte CA Ni/Co₃O₄-GDEs, OER

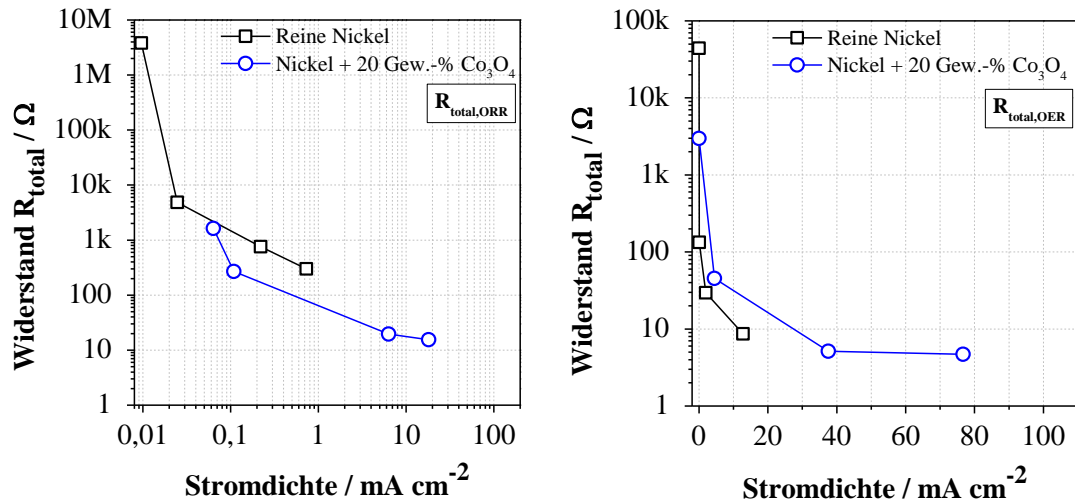
Abbildung 7.47: (a) Beträge erreichter CV-Stromdichten von Ni/Co₃O₄-GDEs bei der ORR und (b) OER sowie (c + d) CA-Stromdichten der untersuchten GDEs in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

EIS an Ni/Co₃O₄-Gasdiffusionselektroden

Für die Impedanzmodellierung wurde wie bereits bei den Ag/Co₃O₄ das unter Abschnitt 7.2.6 vorgestellte Modell verwendet. Die Impedanzen wurden dabei potenziostatisch in den gleichen Schritten wie unter Abschnitt 7.2.6 aufgenommen.

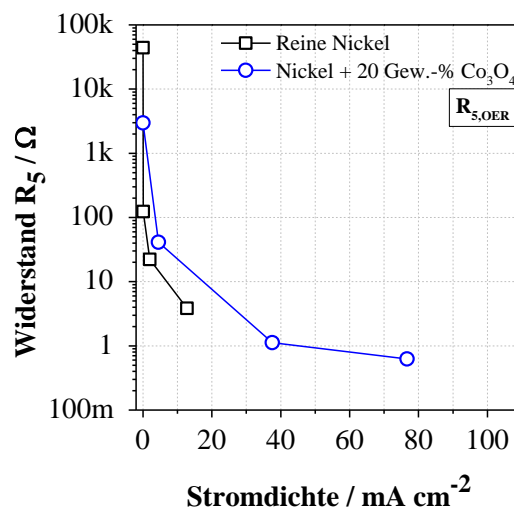
Die Abbildungen 7.48a bis d zeigen die wichtigsten Widerstandsverläufe der simulierten GDEs, reines Ni und 20 Gew.-% Co₃O₄. Die simulierten Widerstandswerte bestätigen dabei den bei den CVs beobachteten Verlauf der Stromdichten. Die Gesamtwiderstände $R_{\text{total,ORR}}$ und $R_{\text{total,OER}}$ nehmen mit steigenden Stromdichten ab (Abb. 7.48a + b). Dabei liegen die Gesamtwiderstände

der GDE mit den höheren erreichten Stromdichten (20 Gew.-% Co_3O_4) für beide Reaktionen unter denen der reinen Ni-GDE. Im Fall des Widerstands R_5 , der für die aufwachsende Nickel-Oxyhydroxidschicht bei der OER steht, kann beobachtet werden, dass sich beide GDEs hier einen ähnlichen Verlauf in der gleichen Größenordnung zeigen (Abb. 7.48d). Dies lässt den Schluss zu, dass die Nickel-Oxyhydroxidschicht nach Gleichung 7.12 den größten Anteil am Oxidschichtwachstum beiträgt.



(a) Verlauf $R_{\text{total,ORR}}$ Ni/ Co_3O_4 -GDEs

(b) Verlauf $R_{\text{total,OER}}$ Ni/ Co_3O_4 -GDEs



(c) Verlauf $R_{5,\text{OER}}$ Ni/ Co_3O_4 -GDEs

Abbildung 7.48: Verläufe der Widerstände von Ni/ Co_3O_4 -GDEs ermittelt mit EIS für (a) $R_{\text{total,ORR}}$, (b) $R_{\text{total,OER}}$ und (c) $R_{5,\text{OER}}$ in 1 M LiOH(aq.) und 25 °C.

7.3 Modellierung von bifunktionellen Sauerstoffelektroden mit GeoDict

Mit Hilfe einer Simulationsstudie sollen der Einfluss des Co_3O_4 -Gehalts auf die elektrische Leitfähigkeit und der Einfluss des Bindergehalts auf die Parameter Porosität, Diffusion und

Permeabilität untersucht werden. Hierzu wird die Software GeoDict[®] verwendet. GeoDict[®] ermöglicht die Erstellung dreidimensionaler Strukturen aus Tomographie-Daten oder das Erzeugen von künstlichen Strukturen. Die virtuellen Geometrien können zur Charakterisierung von geometrischen und physikalischen Materialeigenschaften und Mikrostruktursimulationen verwendet werden. Importiert werden können beispielsweise FIB-SEM Daten von Gasdiffusions-elektroden. Durch Zuweisung materialspezifischer Parameter kann dann eine Charakterisierung von strukturmechanischen und strömungsdynamischen Prozessen durch Simulation erfolgen. So kann beispielsweise der Einfluss einer Erhöhung des Bindergehalts auf die Permeabilität qualitativ vorausgesagt werden.

Nachfolgend sollen die erzeugten Strukturen vorgestellt und auf die Ergebnisse der Simulationsstudie mit der Software GeoDict[®] eingegangen werden.

7.3.1 Erzeugung der Strukturen

Zur Erzeugung der Strukturen wurden FIB-SEM-Aufnahmen von realen GDEs verwendet, welche an der Universität Ulm aufgenommen wurden. GDEs müssen vor der Untersuchung mit dem FIB-SEM präpariert werden. Die GDEs werden zur Erhöhung der Stabilität und für den verbesserten Kontrast des enthaltenen Porenraums mit einem Harz getränkt. Dieses dringt in den Porenraum ein und härtet dort aus. Aufgrund der hochporösen Struktur der GDEs (mit teilweise Porensystemen im Nanometer-Bereich) kann es vorkommen, dass das Harz nicht in die gesamte Porenstruktur eindringt. Dadurch kann es zu nicht eindeutigen Kontrasten zwischen Pore und Material bei den REM-Aufnahmen kommen und später bei der Bearbeitung zu weiteren Fehlern. Für die FIB-SEM-Aufnahmen werden GDEs in einem Bereich von etwa $16 \cdot 16 \mu\text{m}$ scheibchenweise in z-Richtung abgetragen. Nach jedem Materialabtrag erfolgt eine REM-Aufnahme. Durch die Hintereinanderreihung der Aufnahmen kann so ein dreidimensionaler Gang durch die Struktur der GDEs visualisiert werden. Um diese Daten in Form von Einzelbildern in GeoDict[®] zu importieren und letztlich eine dreidimensionale Struktur zu erzeugen, müssen diese Aufnahmen bearbeitet werden. Ohne Bearbeitung kann nicht zwischen den in der GDE enthaltenen Materialien (inkl. Porenraum) unterschieden werden. Dabei wird jedem Material und dem Porenraum auf jeder REM-Aufnahme eine Farbe zugewiesen, welche die Unterscheidung möglich macht. Eine Unterscheidung ist aufgrund der differierenden Materialeigenschaften für die Simulation von großer Wichtigkeit. Weiter können somit die unterschiedlichen Größen der Partikel abgebildet werden, welche sich im Speziellen auf die Porosität oder die Permeabilität auswirken.

Trotz der Möglichkeit der Verwendung von FIB-SEM-Daten realer GDEs kommt es bei der Erzeugung der Struktur in GeoDict[®] zu einem weiteren unvermeidlichen Fehler, welcher durch Nachbearbeitung korrigiert werden muss. Der in den GDEs enthaltene Binder wird durch den Einsatz des materialabtragenden Ionenstrahls verdampft, kann somit in den REM-Aufnahmen nicht erfasst und später bei der Bearbeitung nicht berücksichtigt werden. Der in den Struktu-

ren enthaltene Binder wird daher mit einem in GeoDict[®] vorhandenen Softwaretool mit einem hinterlegten Verteilalgorithmus in die eingelesene Struktur integriert. Im Fall des Binders kann es daher bei der erstellten Struktur zu Abweichungen im Vergleich zu den real hergestellten GDEs kommen. Die vollständige Rekonstruktion der realen GDE ist nicht möglich.

Eine weitere Schwierigkeit stellt die Auflösung der FIB-SEM-Aufnahmen dar. Bei den in den GDEs verwendeten Co_3O_4 handelt es sich um Nanopartikel. Diese agglomerieren bei der Herstellung der GDEs. Bei der Bearbeitung und der Zuweisung von Farben für die einzelnen Materialien ist es nicht möglich, die einzelnen Partikel aufzulösen, sondern lediglich größere Agglomerate. Dies erschwert zusätzlich die Unterscheidung von den in diesem Fall deutlich erkennbaren Ag-Partikeln. Große Agglomerate können die Ergebnisse bei der Berechnung beeinflussen und zu Fehlern führen. Daher wurden die bei der Bearbeitung erfassten Co_3O_4 -Agglomerate durch mit GeoDict[®] erzeugten Partikeln ersetzt. Es wurden drei unterschiedliche Strukturen mit Hilfe von GeoDict[®] erzeugt. Als Basis für alle dient das Silbergerüst ohne die Co_3O_4 -Agglomerate aus den FIB-SEM-Aufnahmen.

Die elektrische Leitfähigkeit der GDEs hat sich im Verlauf der Arbeit als wichtiger Parameter für hohe Stromdichten herausgestellt, daher dient die erste Struktur A zur Validierung des experimentellen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Co_3O_4 -Gehalts. Der Ag-Grundstruktur wurde mit einem Algorithmus stufenweise Co_3O_4 hinzugefügt. Begonnen wurde damit an der Oberfläche. Bei jeder weiteren Erhöhung von Co_3O_4 wächst die Schicht weiter in die Ag-Partikel hinein. Der Bindergehalt wurde dabei konstant gehalten. Entsprechend dem steigenden Co_3O_4 -Gehalt reduziert sich der prozentuale Anteil an Ag. Die Porosität der so erzeugten GDEs A wurde dabei konstant gehalten und beträgt 54,67 %. So wird der Einfluss der sich verändernden Struktur auf die elektrische Leitfähigkeit minimiert. Begonnen wurde dabei bei der reinen Ag-Struktur bis hin zu einer reinen Co_3O_4 -Struktur.

Neben den Strukturen A wurden auch zwei weitere Strukturen B1 und B2 erzeugt. Diese dienen zur Simulation des Einflusses des Bindergehalts auf die Parameter Porosität, Diffusion und Permeabilität. Dies ist von Interesse, da der Bindergehalt im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht variiert wurde. Vorhersagen des Einflusses könnten so zukünftig zu weiteren Verbesserungen der GDEs beitragen. Bei den Strukturen B1 und B2 handelt es sich zum einen um dieselbe Ag-Basisstruktur wie für die Validierung des experimentellen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit (B1), zum anderen um diese Ag-Basisstruktur mit zusätzlich hinzugefügtem Ag (B2). Diese B2-Elektroden sollen GDEs, hergestellt mit einem höheren Anpressdruck simulieren, welche eine geringere Porosität bei gleicher Beladung je cm^2 besitzt. Um die Strukturen möglichst nahe an denen von realen GDEs zu halten, muss die Agglomeration der Nanopartikel berücksichtigt werden. Hierzu wird das Co_3O_4 durch verschiedene, μm -große Partikel abgebildet. Diese Partikel haben dabei die Form von 5-eckigen Pyramiden in Anlehnung an die Form der Co_3O_4 -Partikel, welche sich aus REM-Aufnahmen erschließt. Der Durchmesser und die Höhe beträgt

für die großen Partikel 1 bzw. $1,5 \mu\text{m}$, für die kleinen Partikel $0,5$ bzw. $0,75 \mu\text{m}$. Die Partikel werden bei der Erzeugung auf der Oberfläche des Silbers abgelegt, was nach REM-Aufnahmen der realen Geometrie entspricht. Der Ag- sowie Co_3O_4 -Gehalt wurde konstant gehalten. Der Co_3O_4 -Gehalt entspricht 20 Gew.-% wie bei den GDEs mit den höchsten Stromdichten. Der Bindergehalt wurde in Stufen von 2,5 Vol.-% auf das Maximum 10 Vol.-% erhöht. So ergeben sich pro Struktur B1 und B2 je vier veränderte Strukturtypen, also insgesamt acht.

Die y-Richtung stellt aufgrund der Einbausituation für die elektrische Leitfähigkeit, Diffusion (Stofftransport) und Permeation die Hauptrichtung für alle Strukturen dar (y-Richtung senkrecht zu Separator). Da es sich um keine gleichmäßige Struktur handelt, kann es in x- und in z-Richtung zu Abweichungen gegenüber den Werten in y-Richtung kommen. Weiter ist für alle Strukturen zu beachten, dass es sich bei den Strukturen nur um einen geringen Ausschnitt der Gesamtelektrode handelt und sich die getroffenen Aussagen somit auch nur auf den untersuchten Ausschnitt beziehen. Bei der globalen Betrachtung einer realen oder virtuellen Struktur könnte es daher zu Abweichungen von diesen Ergebnissen kommen. Die Abbildungen 7.49a und b zeigen die beiden Ag-Basisstrukturen, welche die Basis für alle weiteren Strukturen A, B1 und B2 bilden.

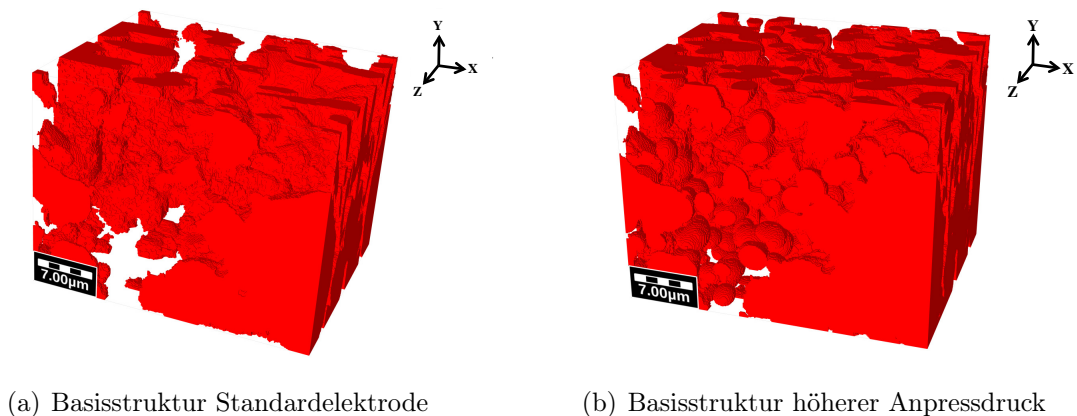
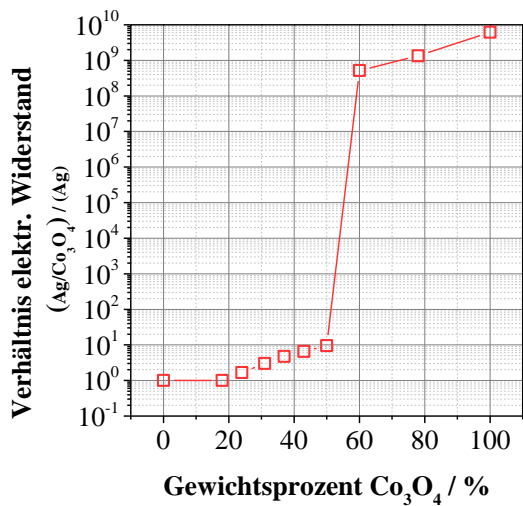


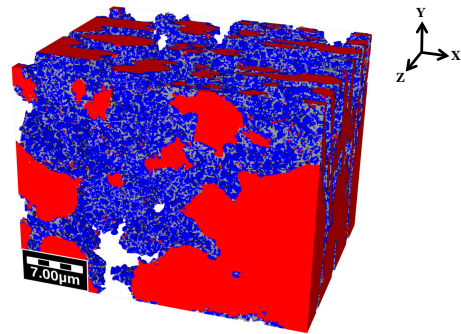
Abbildung 7.49: Basisstrukturen für die Simulation mit GeoDict[®] mit a) der poröseren Standardelektrode und b) der GDE mit höherem Anpressdruck.

7.3.2 Simulation der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Co_3O_4 -Gehalt

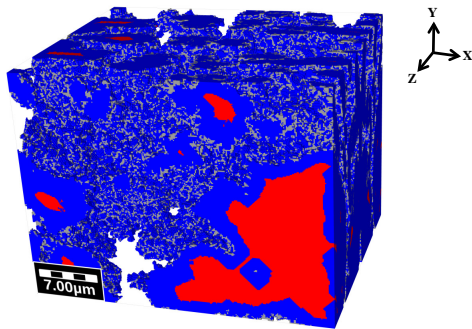
Durch einen Verteilalgorithmus wurde der Co_3O_4 -Gehalt bei den Strukturen A von 18 auf 78 Gew.-% in 8 Schritten gesteigert. Zusätzlich wurde die reine Ag- und eine reine Co_3O_4 -Struktur betrachtet. Abbildung 7.50a zeigt das Verhältnis des elektrischen Widerstands von Ag/ Co_3O_4 - zur reinen Ag-Struktur aufgetragen über dem Co_3O_4 -Gehalt. Dargestellt wird dabei das Verhältnis des elektrischen Widerstands in y-Richtung, welche hier der Richtung des bei den Reaktionen fließenden Stroms entspricht.



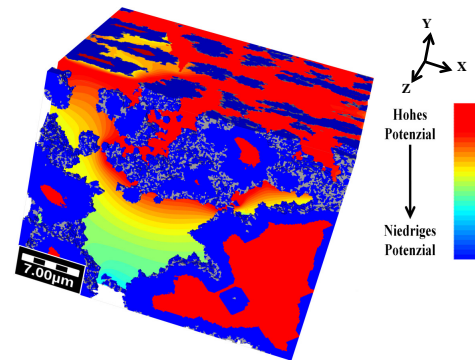
(a) Verhältnis elektr. Widerstand einer Ag/ Co_3O_4 - zu einer reinen Ag-Struktur



(b) A-Struktur mit ca. 20 Gew.-% Co_3O_4



(c) A-Struktur mit ca. 80 Gew.-% Co_3O_4



(d) Potenzialverlauf A-Struktur mit ca. 80 Gew.-% Co_3O_4

Abbildung 7.50: (a) Verhältnis des elektrischen Widerstands von Ag/ Co_3O_4 zur reinen Ag-Struktur aufgetragen über dem Co_3O_4 -Gehalt, Ag-Struktur mit (b) ca. 20 Gew.-% Co_3O_4 und (c) ca. 80 Gew.-% Co_3O_4 , (d) der Verlauf des Spannungsabfalls über der Strukturtiefe.

Der Verteilalgorithmus sorgt dafür, dass der elektrische Widerstand der reinen Ag-GDE ab einem Co_3O_4 -Gehalt von etwa 25 Gew.-% stetig zunimmt. Ab etwa 50 Gew.-% kommt es zu einer sprunghaften Zunahme des elektrischen Widerstands. Bei einer weiteren Erhöhung des Co_3O_4 -Gehalts steigt der elektrische Widerstand nur noch relativ geringfügig bis zum Maximum bei einer reinen Co_3O_4 -GDE an. Der Verlauf gibt qualitativ den Verlauf der experimentell ermittelten elektrischen Widerstände wieder (Abb. 7.22). Bei den Strukturen beginnt der steile Anstieg allerdings später als bei den realen GDEs. Beim stufenweisen Ersetzen von Ag mit Co_3O_4 in der Struktur bleiben bis zuletzt winzige Leitpfade des Ag enthalten. Bei realen GDEs kommt es aufgrund der Bedeckung der Ag-Partikel mit Co_3O_4 während des Mischvorgangs bereits bei geringeren Zumischungen von Co_3O_4 schon zu einer Unterbrechung der leitfähigen Pfade. Bei den experimentell ermittelten Werten kommt es so bereits ab einem Co_3O_4 -Gehalt von etwa 40 Gew.-% zu einer rapiden Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Simulation kann hier nur einen qualitativen Verlauf wiedergeben. Die absoluten Werte zwischen Simulation

und Experiment weichen ab. Eine weitere Abweichung ist zwischen den theoretischen Werten der Leitfähigkeit der reinen Materialien Ag und Co_3O_4 und den Strukturen aus diesen reinen Materialien gegeben. Die Abweichung kann mit der porösen Ausbildung der Strukturen erklärt werden, denn die poröse Struktur hat durch die Verringerung der Leitpfade Einfluss auf die effektive Leitfähigkeit.

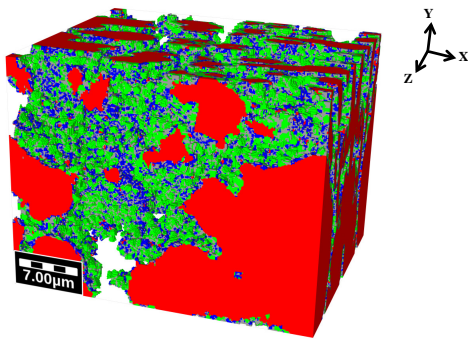
Beispiele für Strukturen mit unterschiedlichem Co_3O_4 -Gehalt sind in den Abbildungen 7.50b und c zu sehen. Abbildung 7.50b zeigt dabei eine Struktur mit ca. 20 Gew.-% Co_3O_4 , Abbildung 7.50c eine Struktur mit ca. 80 Gew.-% Co_3O_4 . Hier wird deutlich, dass mit zunehmendem Co_3O_4 -Gehalt der Ag-Anteil deutlich zurückgeht. Dies wirkt sich besonders auf die Ag-Leitpfade aus. Eine Verminderung der Ag-Leitpfade führt bei der gleichzeitig geringen elektrischen Leitfähigkeit von Co_3O_4 zu einem starken Abfallen der elektrischen Leitfähigkeit der gesamten Struktur. Abbildung 7.50d zeigt den Potenzialverlauf über der Struktur mit ca. 80 Gew.-% Co_3O_4 in Stromrichtung. Hierbei wird deutlich, dass es über dem Strukturquerschnitt zu einem großen Potenzialabfall kommt, was bedingt ist durch einen hohen elektrischen Widerstand der Struktur. Im oberen Teil sind aufgrund des höheren Anteils an kleinen Poren und kleinen Partikeln noch leitfähige Pfade vorhanden. Im unteren Teil führen die großen Poren und der hohe Anteil an Co_3O_4 zu einem starken Abfall des Potenzials.

7.3.3 Simulation der Porosität mit steigendem Binder-Gehalt

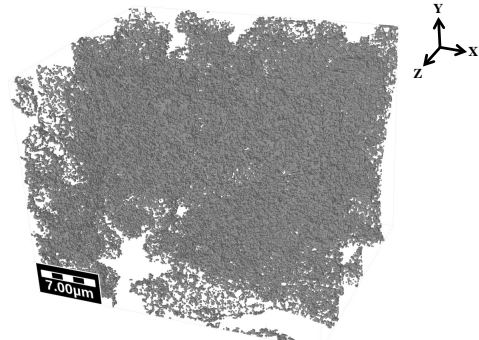
Für die Simulation der Porosität mit steigendem Binder-Gehalt wurden die Strukturen B1 und B2 verwendet. GeoDict[®] gibt nach Erstellung der Struktur die Porosität direkt aus. Zusätzlich hierzu wurde mit einem in GeoDict[®] hinterlegten Algorithmus eine Porosimetrie durchgeführt. Der Startwert beim Binderanteil ist 2,5 Vol.-% PTFE. In Abbildung 7.51a ist eine B1-Struktur mit 2,5 Vol.-% Binder und den in der Struktur verteilten Co_3O_4 -Partikeln zu sehen. Die Abbildung 7.51b zeigt den in dieser Struktur durch den Algorithmus verteilten Binder ohne die Ag- und Co_3O_4 -Partikel.

In den Abbildungen 7.51c und d sind die Ergebnisse der Porosimetrie zu sehen. Abbildung 7.51c zeigt den Verlauf der Porosität mit steigendem Bindergehalt. So kommt es bei sowohl B1- als auch bei B2-Strukturen zu einer stetigen Abnahme der Porosität mit steigendem Bindergehalt. Es wird zudem durchgehend der Unterschied in der Porosität zwischen den B1- und B2-Strukturen sichtbar. Durch die höhere Beladung nimmt die Porosität ab. Der Verlauf der Porengrößenverteilung nach D10, D50 und D90 nimmt dabei einen interessanten Verlauf (Abb. 7.51d). So wird durch die Steigerung der Anteil an größeren Porendurchmessern für beide Strukturtypen, B1 und B2, kaum beeinflusst. Mit dem ansteigenden Bindergehalt geht, bedingt durch den Verteilalgorithmus, jedoch hauptsächlich der Anteil an Poren mit kleinen Durchmessern zurück. Dies lässt darauf schließen, dass der Binder bevorzugt die Poren der Co_3O_4 -Agglomerate verschließt. Dies würde bei realen GDEs zu einer Abnahme der elektrochemisch aktiven Fläche und resultierend daraus auch zu einer Abnahme der Stromdichten führen.

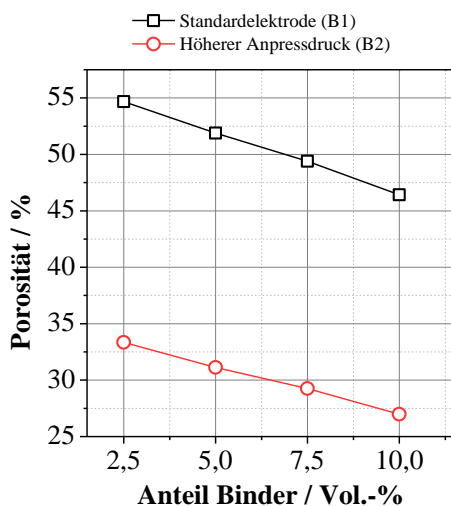
Da das eingesetzte Co_3O_4 auf Basis der REM-Aufnahmen die Oberfläche des Silbers bedeckt, käme es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Beeinflussung der Stromdichten für beide Reaktionen. Allgemein lässt sich auch bei der Porenverteilung der Unterschied zwischen B1- und B2-Strukturen erkennen. Neben der geringeren Porosität weisen B2-Strukturen auch deutlich geringere Porendurchmesser auf.



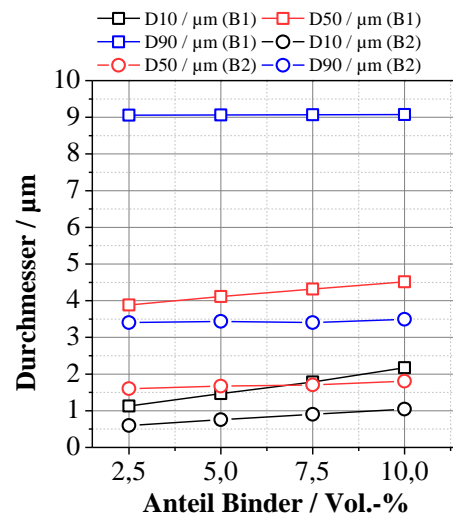
(a) B1-Struktur mit 2,5 Vol.-% Binder



(b) 2,5 Vol.-% Binder in B1-Struktur



(c) Verlauf der Porosität für verschiedene B1- und B2-Strukturen



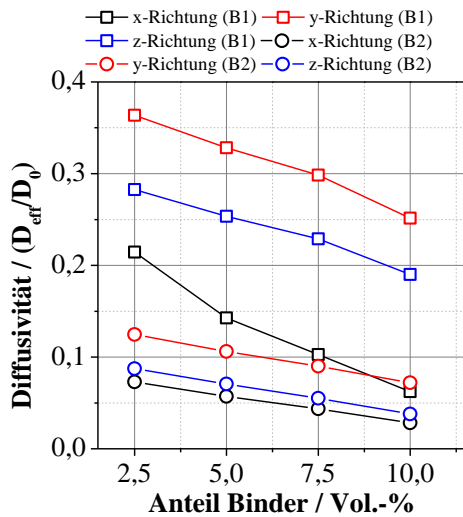
(d) Verlauf der Porenverteilung für verschiedene B1- und B2-Strukturen

Abbildung 7.51: (a) B1-Struktur mit 2,5 Vol.-% Binder sowie (b) die Verteilung des darin enthaltenen Binders. (c) Verlauf der Porosität für verschiedene B1- und B2-Strukturen und (d) der zugehörige Verlauf der Porenverteilung für verschiedene B1- und B2-Strukturen.

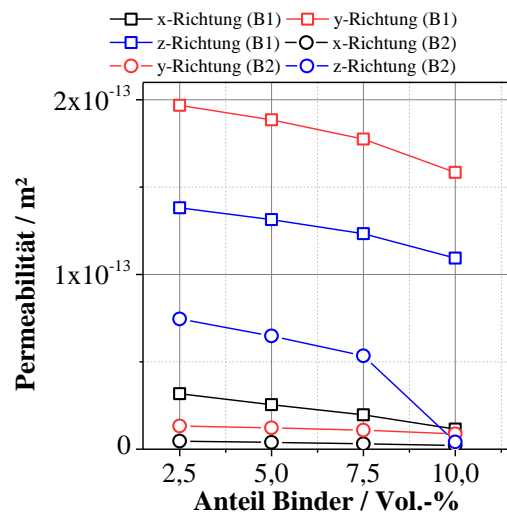
7.3.4 Simulation der Diffusion und der Permeabilität

Als letzte Parameter wurden für die B1- und B2-Strukturen die Diffusion und die Permeabilität simuliert. Die Diffusion wurde auf Basis der Laplace-Gleichung berechnet. Zur Simulation der Permeabilität wurde als Gas Sauerstoff bei 20 °C angenommen und die Navier-Stokes-Gleichung aufgrund des Wegfallens des Trägheitsterms bei langsamen Strömungen zur Stokes-Gleichung vereinfacht.

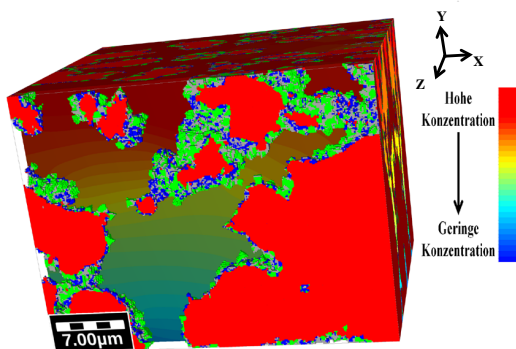
Abbildung 7.52a zeigt die Ergebnisse der Simulation der Diffusivität, aufgeteilt in x-, y-, und z-Richtung. Die y-Richtung entspricht der Strömungsrichtung des Gases und ist daher die wichtigste der drei Richtungen. Durch die Erhöhung des Bindergehalts werden nicht nur die kleinen Poren zunehmend geschlossen, sondern auch die Diffusion (Stofftransport) wird zunehmend in alle Richtungen gehemmt. Tendenziell verläuft der Abfall des Diffusivität etwas steiler für die B1-GDEs. Mit Hilfe von GeoDict[®] kann auch für die Diffusion das Profil der Konzentration über dem Querschnitt der Struktur ausgegeben werden. Die Abbildungen 7.52c und d zeigen dabei zwei exemplarische Beispiele für solche Profile.



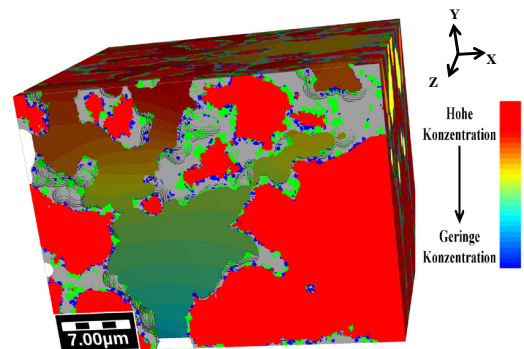
(a) Verlauf der Konzentration für verschiedene B1- und B2-Strukturen



(b) Verlauf der Permeabilität für verschiedene B1- und B2-Strukturen



(c) Verlauf der Stoffkonzentration bei einer B1-Struktur mit 2,5 Vol.-% Binder



(d) Verlauf der Stoffkonzentration bei einer B1-Struktur mit 10 Vol.-% Binder

Abbildung 7.52: (a) Verhältnis des elektrischen Widerstands von Ag/Co₃O₄ zur reinen Ag-Struktur, aufgetragen über dem Co₃O₄-Gehalt, Ag-Struktur mit (b) ca. 20 Gew.-% Co₃O₄ und (c) ca. 80 Gew.-% Co₃O₄, (d) der Verlauf des Spannungsabfalls über der Strukturtiefe.

Abbildung 7.52c zeigt dabei die B1 mit 2,5 Vol.-% Binder, welche der experimentell untersuchten GDE mit 20 Gew.-% Co₃O₄ aufgrund ihrer Zusammensetzung nahekommt. Als Vergleich dazu zeigt Abbildung 7.52d eine B1-Struktur mit 10 Vol.-% Binder. Ein guter Stofftransport ist dabei mit einem geringen gelb-grünlichen Farbgradienten gekennzeichnet. Im Fall der 2,5 Vol.-%

% Binder-Struktur zeigt sich eine relativ konstante Konzentration im oberen Drittel, welche erst am oberen Ende der Struktur merklich abnimmt. Durch die Steigerung des Bindergehalts auf 10 Vol.-% Binder verändert sich dieses Profil merklich. So färbt sich das Profil bereits am oberen Ende nur schwach rötlich, was eine geringere Konzentration bei gleichem Stoffstrom bereits im oberen Teil signalisiert. Am unteren Ende der Struktur wird das Profil bläulich, was eine starke Abnahme der Konzentration durch die geringe verbliebene Porosität anzeigt.

Die Ergebnisse der Permeabilität sind in Abbildung 7.52b zu sehen. In z-Richtung liegt dabei die Permeabilität der B1- eine Größenordnung über der der B2-Strukturen. Der Verlauf der Permeabilität der B1-Struktur in z-Richtung lässt einen exponentiellen Verlauf bei einer weiteren Steigerung des Bindergehalts vermuten. Dieser zeigt sich aufgrund der geringeren Porosität bei den B2-Strukturen in z-Richtung bereits. Die Erhöhung von 7,5 Vol.-% auf 10 Vol.-% Binder beeinflusst die Permeabilität stark. Eine weitere Steigerung könnte hier zu einem weiteren Abknicken und einer Reduzierung der Permeabilität von einer weiteren Größenordnung führen. In y-Richtung kommt es für die B1-Strukturen mit steigendem Bindergehalt hier zu einer höheren Abnahme der Permeabilität im Vergleich zu den schon wenig porösen B2-Strukturen. Die voranschreitende Verengung der großen Poren beeinflusst somit den konvektiven Transport. Diese Beeinflussung ist erst nach Erreichen eines bestimmten Bindergehalts zu erwarten, wirkt sich dann allerdings stark auf die Permeabilität aus.

7.3.5 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Die Simulation der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit des Co_3O_4 -Gehalts ergab eine gute, qualitative Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Es ist hier gelungen auf Basis der FIB-SEM-Daten die reale Struktur gut nachzubilden. Im Fall der GDEs mit dem variierten Binderanteil ergab sich eine deutliche Abnahme der Porosität für beide Arten von GDEs B1 und B2. Der Binderanteil hatte hier vor allem einen großen Einfluss auf die mittleren und kleinen Poren, welche allerdings wichtig für die Katalyse der Reaktionen sind. Diese Verringerung der Poren wirkte sich auch negativ auf den Stofftransport und die Permeabilität der GDEs aus. Auf Basis der Simulationen ist eine weitere Erhöhung des Bindergehalts im Sinne der Erhöhung der Stromdichten nicht zielführend. Für zukünftige GDEs sollte daher versucht werden den Bindergehalt tendenziell weiter zu reduzieren. Ob eine Reduzierung in der Praxis möglich ist muss erst untersucht werden, da in Vorversuchen ein negativer Einfluss eines geringeren Binderanteils auf die mechanische Stabilität beobachtet werden konnte und die GDEs dadurch eventuell schwerer handhabbar sind.

7.4 Untersuchung des Einflusses der Temperatur, der Elektrolytkonzentration und der Gaszusammensetzung auf den Gesamtwiderstand mit Hilfe von EIS

Die Temperatur, Elektrolytkonzentration und das verwendete Gas können großen Einfluss auf die erreichten Stromdichten der Ag/Co₃O₄-GDEs haben. Die Untersuchungen sind deshalb von großer Wichtigkeit, da aus ihnen auch Rückschlüsse über optimale Betriebspunkte einer zukünftigen LAB gezogen werden können. Diese drei wichtigen Parameter können neben CV und CA mit Impedanzspektroskopie unterstützt werden. Untersucht werden dabei die Kombinationen aus drei Temperaturen (25 °C, 50 °C und 75 °C), 3 Elektrolytkonzentrationen des LiOH(aq.) (0,1 M, 1 M und 3 M) und zwei verschiedenen Gasen (O₂ und synthetische Luft). Diese Kombinationen decken ein weites Spektrum an möglichen Betriebspunkten ab. Beginnend vom Betrieb bei geringen LiOH-Konzentrationen, über eine Aufkonzentration bei der Entladung der Batterie bis hin zu steigenden Temperaturen im Betrieb und dem Betrieb der Batterie mit O₂ oder Umgebungsluft. Der Betrieb mit synthetischer Luft (nachfolgend nur als Luft bezeichnet) ist hier aufgrund der Ähnlichkeit zu Umgebungsluft von besonderer Bedeutung, da bei der Entladung (ORR) ein deutlicher Einfluss des Partialdrucks von O₂ auf die erreichten Stromdichten zu erwarten ist.

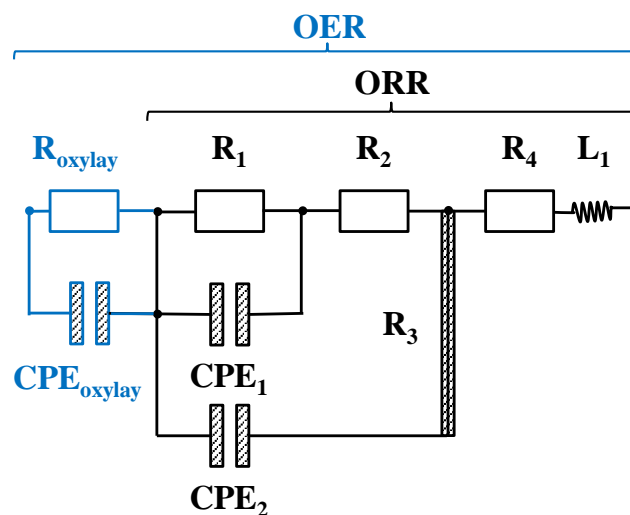


Abbildung 7.53: Modifiziertes EIS-Modell (ORR und OER) für die Validierung des Impedanzmodells.

Zu Beginn der Arbeit wurde das unter Abschnitt 7.2.6 vorgestellte Impedanzmodell verwendet. Dieses vereinfachte Modell war für erste Untersuchungen an den hergestellten GDEs ausreichend und berücksichtigte bereits die Oxidschichtbildung bei der OER. Für zukünftige tiefer gehende

Analysen, speziell der Oxidschichtbildung, wurde das Modell in Laufe der Arbeit weiterentwickelt und modifiziert. Es werden keine zusätzlichen Impedanzelemente verwendet, lediglich die Anordnung und die internen Verknüpfungen müssen für das modifizierte Modell verändert werden. Dabei kann das bereits vorgestellte Modell für die ORR unverändert belassen werden. Die beiden modifizierten Modelle sind in Abbildung 7.53 zu sehen.

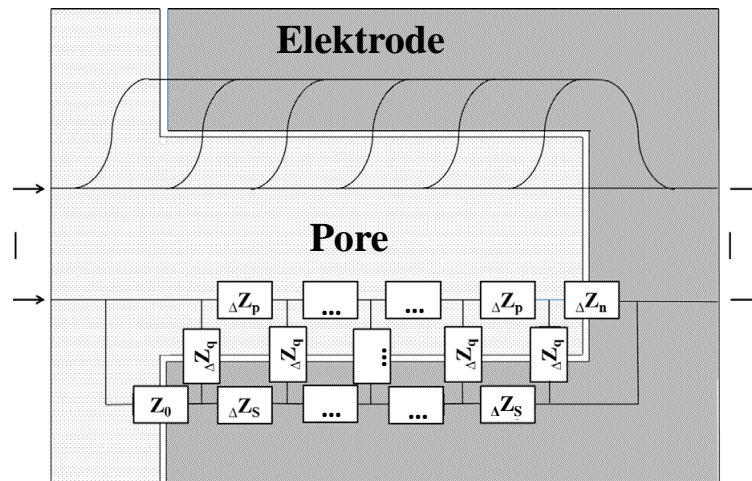


Abbildung 7.54: Schema einer idealen zylindrisch homogenen Pore nach Göhr [82].

Beide Modelle bestehen aus R/CPE-Gliedern, ohmschen Widerständen und einer Spule. Sowohl das Modell für die ORR als auch für die OER beinhalten zusätzlich eine poröse Verknüpfung, um den porösen Charakter der GDE zu berücksichtigen. Hinter der Brückenschaltung (Kettenleiter) steht das Porenmodell, entwickelt von Göhr [28] auf Basis des Modells von R. de Levie [83, 84]. Die Abbildung 7.54 zeigt dabei den Aufbau dieses Systems, bezogen auf eine homogene, zylindrische Pore einer GDE. Berücksichtigt wird dabei der potenzialabhängige Elektrolytwiderstand in der Pore Z_p (Abb. 7.53, R_3). Dieser Widerstand kann sich je nach an der GDE ablaufender elektrochemischer Reaktion (ORR oder OER) ändern, da es zur Steigerung oder Reduzierung der Elektrolytkonzentration in der Pore kommt, welche die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst. Zusätzlich wird durch Modifizierung des Modells die Schichtimpedanz Z_s berücksichtigt. Z_s berücksichtigt die Oxidation des Bulkmaterials (in Abb. 7.53 in R_3 enthalten). Hier wird davon ausgegangen, dass die Oxidschichtbildung nicht nur an der GDEs- und Porenoberfläche stattfindet, sondern sich mit der Dauer der OER auch im Bulkmaterial der GDE zu einem nicht exakt bestimmbar Grad fortsetzt. Die beiden Impedanzen Z_n und Z_0 können hier wie bei den meisten realen GDEs vernachlässigt werden. Die Errechnung der Einzelwerte der Impedanzen erfolgt durch die Modellierung mit der Zahner-Software Thales. Die Anordnung des

der Oxidschichtbildung auf der Elektrodenoberfläche zugeordneten $R_{\text{oxylay}}/CPE_{\text{oxylay}}$ -Glieds in Reihe vor die Parallelschaltung aus R/CPE -Gliedern bietet den Vorteil, dass dieses mit in die Berechnung der porösen Struktur einfließt. Somit könnte das Aufwachsen einer Oxidschicht wie bei realen GDEs auch in den Poren und nicht nur auf der an den Elektrolyten grenzenden geometrischen Oberfläche berücksichtigt werden. Dieses Aufwachsen einer Oxidschicht verringert die elektrische Leitfähigkeit der GDE und verengt zusätzlich die Poren durch die Volumenzunahme, was zu einer zusätzlichen Beeinflussung des Widerstands führt.

Im Fall der ORR entfällt dieses $R_{\text{oxylay}}/CPE_{\text{oxylay}}$ -Glied sowie die Impedanz Z_s aufgrund des Fehlens einer Oxidschicht aus der Berechnung. Es wird bei der Berechnung des Gesamtwiderstands also lediglich der Widerstand R_3 berücksichtigt, welcher dem Elektrolytwiderstand in der Pore Z_p entspricht. Nach Göhr berechnet sich der Gesamtwiderstand des Systems aus [28, 82]

$$Z_{sys} = Z_{par} + Z^* \cdot \frac{C + (1 - C) \cdot 2 \cdot p \cdot s + S \cdot (p^2 \cdot q_n + s^2 \cdot q_0)}{S \cdot (1 + q_n \cdot q_0) + C \cdot (q_n + q_0)} \quad (7.13)$$

mit

$$q_0 = \frac{Z^*}{Z_0} \quad (7.14)$$

$$q_n = \frac{Z^*}{Z_n} \quad (7.15)$$

und

$$Z^* = \sqrt{(Z_p + Z_s) \cdot Z_q} \quad (7.16)$$

wobei Z_0 der Impedanz des Porengrunds und Z_n der Impedanz der Porenstirnfläche entspricht. Berücksichtigt man die Vereinfachung des realen Systems nach Göhr [28], bei der Z_0 und Z_n unendlich große Werte annehmen, so fallen q_0 und q_n bei der Berechnung heraus und es ergibt sich die vereinfachte Gleichung für den Gesamtwiderstand des Systems

$$Z_{sys} = Z_{par} + Z^* \cdot \frac{C + (1 - C) \cdot 2 \cdot p \cdot s}{S} \quad (7.17)$$

mit

$$Z_{par} = \frac{Z_p \cdot Z_s}{Z_p + Z_s} \quad (7.18)$$

$$C = \cosh\left(\frac{Z_p + Z_s}{Z^*}\right) \quad (7.19)$$

$$S = \sinh\left(\frac{Z_p + Z_s}{Z^*}\right) \quad (7.20)$$

$$p = \frac{Z_p}{Z_p + Z_s} \quad (7.21)$$

$$s = \frac{Z_s}{Z_p + Z_s}. \quad (7.22)$$

Ersetzt man die Impedanzen entsprechend mit den errechneten Widerständen aus der Modellierung, ergibt sich der berechnete Gesamtwiderstand für ORR durch die poröse Verknüpfung nach Gleichung 7.23 [82] mit Z_q gleich der Summe der Elemente R_1 , R_2 und R_4 :

$$R_{total,ORR} = \frac{[R_3 \cdot (R_1 + R_2 + R_4)]^{0,5}}{\tanh \left[\left(\frac{R_3}{R_1 + R_2 + R_4} \right)^{0,5} \right]} \quad (7.23)$$

Dabei entspricht, wie bereits vorhergehend beschrieben, R_1 dem Widerstand der Adsorption, R_2 dem des Ladungsdurchtritts und R_4 dem des ohmschen Widerstands der GDE und des Elektrolyten.

Bei der OER ist durch den neuen Widerstand R_{3^*} (Z_s , in R_3 enthalten und hier nicht gezeigt) sowie die Verknüpfung des Oxidschichtwiderstands R_{oxylay} (hier nicht gezeigt) mit der Brückenschaltung eine einfache Berechnung nicht mehr möglich, da Impedanzen frequenzabhängig sind. Für die Berechnung der Gesamtwiderstände wird hier die interne Berechnungsmöglichkeit in der Software Thales genutzt.

Damit die aus dem Modell errechneten Werte für die stromdichteabhängigen Widerstände der elektrochemischen Vorgänge vergleichbar sind, müssen die GDEs in einem engen Spektrum ihrer erreichten Stromdichten liegen. Jede vermessene GDE muss daher die Stromdichten von $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\pm 10 \%$, ORR) und $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($\pm 10 \%$, OER) erreichen, um für die Impedanzmessungen in Betracht zu kommen. Gemessen werden diese Stromdichten zur Eignung der GDEs bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in 1 M LiOH -Lösung mit O_2 nach 20 Zyklen. Die GDEs gehen dabei nur in die Betrachtung ein, wenn sie innerhalb dieser Grenzen liegen. Die Erhöhung der Temperatur, Elektrolytkonzentration oder die Änderung des Gases erfolgt erst im Anschluss an diese auch schon unter Abschnitt 7.2.3 angewandte Einfahrprozedur. Nachfolgend soll hier der gesamte Messablauf kurz aufgeführt werden.

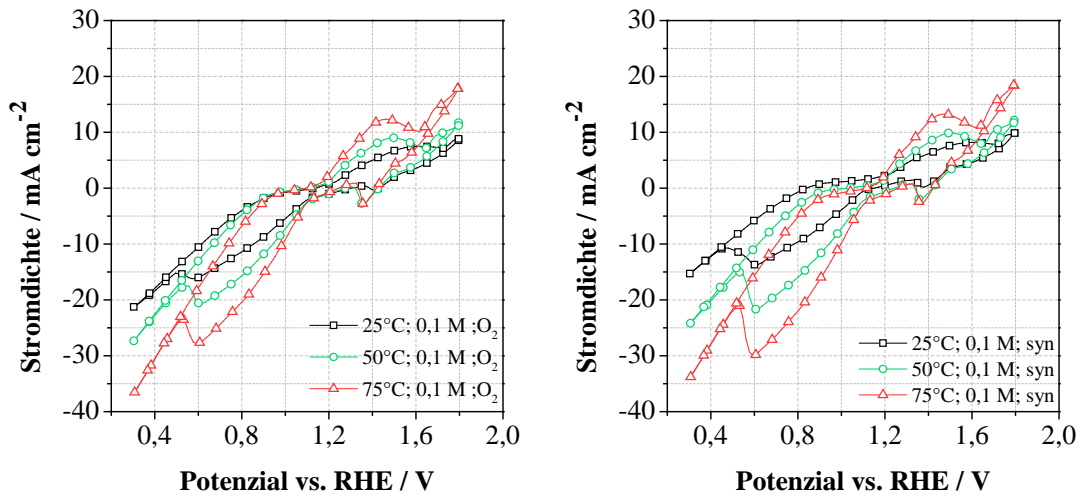
1. Einfahrprozedur: CV in 1 molar LiOH(aq.); 0,3 V - 1,8 V; $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 Zyklen GDE muss innerhalb Stromgrenzen liegen: ORR 120 mA cm^{-2} , OER 45 mA cm^{-2} (Abweichung max. $\pm 10 \%$).
2. EIS bei OCV: Frequenzbereich 50 mHz bis 100 KHz, Amplitude 5 mV.
3. Chronoamperometrie (CA) bei 0,3 V, 30 Minuten.
4. EIS-Serienmessung mit i variabel von -5 mA cm^{-2} bis -50 mA cm^{-2} . Start bei -5 mA cm^{-2} in 5 mA cm^{-2} -Schritten bis Ende -50 mA cm^{-2} . Frequenzbereich 50 mHz bis 100 KHz. Amplitude 10 mV. Wartezeit zwischen den Messungen 180 s.

5. EIS-Serienmessung mit i variabel von -60 mA cm^{-2} bis -100 mA cm^{-2} (bzw. Strommaximum). Start bei -60 mA cm^{-2} in 20 mA cm^{-2} -Schritten bis Ende -100 mA cm^{-2} , danach weiter in 50 mA cm^{-2} -Schritten bis Strommaximum. Sollten im hohen Strombereich $0,3 \text{ V}$ überschritten werden, wird entsprechend reduziert. Frequenzbereich 50 mHz bis 100 KHz . Amplitude 10 mV . Wartezeit zwischen den Messungen 180 s .
6. EIS bei OCV. Frequenzbereich 10 mHz bis 100 KHz . Amplitude 5 mV .
7. Chronoamperometrie (CA) bei $1,8 \text{ V}$, 30 Minuten .
8. EIS-Serienmessung mit i variabel von $+5 \text{ mA cm}^{-2}$ bis $+30 \text{ mA cm}^{-2}$ und $+30 \text{ mA cm}^{-2}$ bis Strommaximum. Start bei $+5 \text{ mA cm}^{-2}$ in 5 mA cm^{-2} -Schritten bis Ende $+30 \text{ mA cm}^{-2}$, danach bis 60 mA cm^{-2} in 10 mA cm^{-2} , danach weiter in 20 mA cm^{-2} -Schritten bis Strommaximum. Frequenzbereich 50 mHz bis 100 KHz . Amplitude 10 mV . Wartezeit zwischen den Messungen 180 s .
9. EIS bei OCV. Frequenzbereich 50 mHz bis 100 KHz . Amplitude 5 mV .

Wichtig am Messablauf sind unter anderem die zwei CVs bei den spezifischen Messbedingungen nach der Einfahrprozedur (veränderte Temperatur, Elektrolytkonzentration...), welche direkt Rückschlüsse über die erreichbaren Stromdichten bei gegebenen Betriebsbedingungen zulassen. Weiter wichtig für die anschließenden Impedanzmessungen bei der ORR und der OER sind die jeweiligen CAs der GDEs bei den maximalen Potenzialen $0,3 \text{ V}$ und $1,8 \text{ V}$ gegen die RHE mit der Dauer von 30 Minuten . Hier kann die bei den EIS-Messungen maximal angefahrte Stromdichte ermittelt werden und es kann überprüft werden, ob die GDE eine stabile Stromdichte erreicht, nachdem die anfängliche Reduktion oder die Oxidation der Elektrodenmaterialien abgeschlossen ist. Abbruchkriterium ist hierbei ein sehr stark schwankendes CA, welches auf Elektrodendefekte hindeuten kann. In Einzelfällen kann sich selbst nach halten eines konstanten Potenzials von 30 Minuten eine weiter leicht abfallende Stromstärke einstellen, welche aus der Oxidierung des Bulkmaterials und der damit verbundenen Widerstandszunahme resultiert. Bevor auf die Auswertung der aufgenommenen EIS-Messungen eingegangen wird erfolgt nachfolgend eine Analyse der aufgenommenen CVs und CAs.

7.4.1 Zykelvoltammetrie (CV)

Die nachfolgenden Abbildungen 7.55 - 7.57 zeigen die CVs (2. Zyklus) nach dem Einstellen der spezifischen Betriebsbedingungen. Beim der Umstellung auf neue Betriebsbedingungen kommt es im ersten Zyklus aufgrund von Mischpotenzialen zu Verfälschungen der Messergebnisse. Durch die langsame Vorschubgeschwindigkeit von $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ergeben sich jedoch ab dem zweiten Zyklus ausreichend stabile CVs. Ohne die Berücksichtigung von Nebenreaktionen ist zu erwarten, dass sowohl die Temperaturerhöhung als auch der Elektrolytkonzentration zu höheren erreichten Stromdichten führt. Weiter ist zu erwarten, dass sich bei der ORR ein nennenswerter Unterschied zwischen den Stromdichten bei der Verwendung von O_2 oder Luft zeigt.



(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), O₂ (b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), synth. Luft

Abbildung 7.55: CVs der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen in (a) 0,1 M LiOH(aq.) mit O₂ und (b) 0,1 M LiOH(aq.) mit synth. Luft.

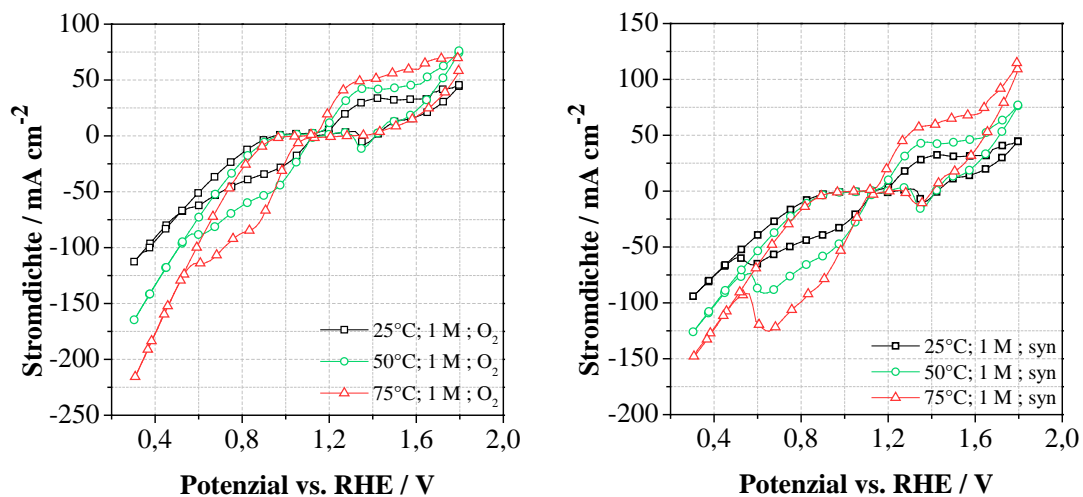
Tabelle 7.18: Bei den Endpotenzialen erreichte OER Stromdichten bei den CVs und Abweichung zwischen dem Gebrauch von O₂ und Luft bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen.

E-Konz., Temp.,	Stromdichte mit O ₂ / mA · cm ⁻¹	Stromdichte mit synth. Luft / mA · cm ⁻¹	Abweichung / %	Abweichung absolut / mA · cm ⁻¹
0,1 M, 25 °C	8,68	9,85	+ 11,88	1,17
0,1 M, 50 °C	11,17	11,83	+ 5,58	0,66
0,1 M, 75 °C	17,84	18,39	+ 2,99	0,55
1 M, 25 °C	44,97	44,53	+ 0,99	0,44
1 M, 50 °C	75,22	76,65	+ 1,87	1,43
1 M, 75 °C	63,41	112,15	+ 43,46	48,74
3 M, 25 °C	75,85	80,07	+ 5,27	4,22
3 M, 50 °C	151,85	99,41	+ 52,75	52,44
3 M, 75 °C	72,53	88,39	+ 17,94	15,86

Es soll hier mit der Betrachtung der 0,1 M GDEs (Abb. 7.55a und b) begonnen werden. Der Verlauf der CVs deckt sich mit dem theoretisch Erwarteten. Mit der Temperatur steigen auch die erreichten Stromdichten. Bei der OER zeigt die 75 °C GDE die höchsten erreichten Stromdichten und die größte Steigerung gegenüber den anderen Temperaturen (+ 37,4 % gegenüber 50 °C). Der Unterschied zwischen 25 °C und 50 °C ist weniger ausgeprägt (+ 22,3 %). Weiter interessant erscheint hier, dass wie auf Basis der Theorie erwartet, die Stromdichten bei der OER mit O₂ und Luft auf ähnlichem Niveau liegen (Tab. 7.18). Bei der ORR zeigt sich ebenfalls ein großer Einfluss der Temperatur. Er fällt größer aus als für die OER. Der größte Unterschied

ergibt sich jedoch durch die Verwendung der verschiedenen Gase (geringerer O_2 -Partialdruck). So bleiben alle erreichten Stromdichten mit Luft hinter denen von O_2 zurück. Besonders bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einem deutlichen Abfall der erreichten Stromdichten ($-36,12\%$). Zudem nehmen allgemein die Unterschiede bei Luft zwischen den Temperaturen im Gegensatz zu O_2 zu.

Wird die Elektrolytkonzentration auf 1 M erhöht, kommt es zu signifikanten Veränderungen bei den Stromdichten. Im Gegensatz zu den $0,1\text{ M}$ -GDEs weicht der Verlauf der CVs für die OER bei O_2 vom theoretisch Erwarteten ab. Es wird bei der OER $75\text{ }^\circ\text{C}$ und O_2 entgegen der Erwartung keine höhere Stromdichte als bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht (Abb. 7.56a). So übertrifft $50\text{ }^\circ\text{C}$ die $75\text{ }^\circ\text{C}$ -GDE um $18,62\%$, die $25\text{ }^\circ\text{C}$ um $67,26\%$. Eine Steigerung der Temperatur über $50\text{ }^\circ\text{C}$ für O_2 scheint im Gegensatz zur Verwendung von Luft zu keiner Erhöhung der Stromdichten bei der OER zu führen (Abb. 7.56b).

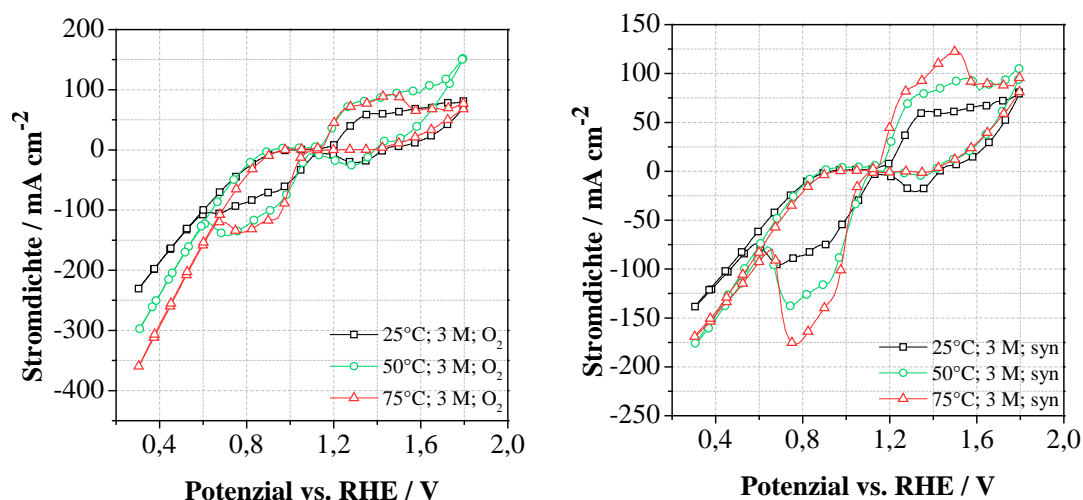


(a) $25\text{ }^\circ\text{C} + 50\text{ }^\circ\text{C} + 75\text{ }^\circ\text{C}$, 1 M LiOH(aq.) , O_2 (b) $25\text{ }^\circ\text{C} + 50\text{ }^\circ\text{C} + 75\text{ }^\circ\text{C}$, 1 M LiOH(aq.) , synth. Luft

Abbildung 7.56: CVs der untersuchten Ag/Co_3O_4 -GDEs bei verschiedenen Temperaturen in (a) 1 M LiOH(aq.) mit O_2 und (b) 1 M LiOH(aq.) mit synth. Luft.

Auf Basis der Ergebnisse bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ und O_2 könnte der Partialdruck von O_2 hier neben der Temperatur einen Einfluss auf die Oxidbildung haben. Die Temperaturerhöhung könnte die Oxidbildung beschleunigen und damit die Leitfähigkeit der GDE und die erreichte Stromdichte negativ beeinflussen. Diese Möglichkeit soll zu einem späteren Zeitpunkt näher untersucht werden. Weiter wäre es denkbar, dass durch die hohe Gasentwicklung bei der OER ($75\text{ }^\circ\text{C}$) die Poren und damit die aktive Fläche von Gasblasen bedeckt wird, was zu der Abnahme der Stromdichte führt. Dies könnte weiter durch ein bevorzugteres Anhaften von entstandenen Gasblasen mit steigender Temperatur an den GDEs untermauert werden. Für die These der Oxidbildung spricht jedoch die hohe bei Luft erreichte Stromdichte, welche sich theoretisch nicht von der bei O_2 unterscheiden dürfte. Auch hier sollte es dann zu Problemen mit dem Abtransport der Gasblasen und einem Abfall der Stromdichte kommen. Bei der ORR hingegen zeigt sich der erwartete Verlauf. Eine Temperaturerhöhung führt für beide Gase zu einer Stei-

gerung der Stromdichten. Die GDEs, betrieben mit O_2 , erreichen dazu höhere Stromdichten als die mit Luft betriebenen. Im Gegensatz zu 0,1 M werden allerdings die Unterschiede zwischen den GDEs bei Einsatz von Luft geringer, was auf eine durch den steigenden Stoffumsatz bedingte Verarmung an O_2 hindeuten könnte. Die durch die erhöhte Konzentration des Elektrolyten gestiegene Leitfähigkeit ermöglicht es, im Vergleich zu 0,1 M höhere Stromdichten für beide Reaktionen zu erreichen. Die höheren Stromdichten und der damit verbundene höhere Umsatz von O_2 bei der ORR, führt hier zu einem größeren Unterschied zwischen den erreichten Stromdichten bei O_2 und Luft.



(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.),
O₂

(b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.),
synth. Luft

Abbildung 7.57: CVs der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen in (a) 3 M LiOH(aq.) mit O₂ und (b) 3 M LiOH(aq.) mit synth. Luft.

Die weitere Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf 3 M führt bei der OER mit O_2 zu keiner Steigerung der Stromdichte bei 75 °C im Vergleich zu 1 M (Abb. 7.57a). Die Stromdichte bleibt damit auf demselben Niveau, im Fall von 3 M LiOH(aq.) und O_2 sogar lediglich auf dem Niveau der entsprechenden 25 °C Kurve. Bei den anderen GDEs jedoch kommt es zu einer weiteren Erhöhung der erreichten Stromdichten. Die 50 °C Kurve zeigt hier die höchste überhaupt gemessene Stromdichte aller GDEs bei OER. Bei der Verwendung von Luft zeigt sich jetzt ein ähnliches Bild wie bei 1 M und O_2 , d.h. die erreichten Stromdichten liegen dicht beisammen und die 50 °C Kurve zeigt die höchste erreichte Stromdichte. Speziell das Absinken der 75 °C Kurve unter die 50 °C Kurve zeigt dabei die gleiche Charakteristik wie zuvor bei 1 M O_2 . Allgemein ist hier ein starkes Zusammenrücken der Stromdichten zu beobachten, auch im Gegensatz zu den O_2 -Messungen (Abb. 7.57b). Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um den gleichen Effekt handelt, der schon bei 1 M und O_2 auftrat und hier bedingt durch den geringeren Partialdruck bei gleichzeitig höherer Leitfähigkeit des Elektrolyten erst versetzt auftritt. Bei der ORR kann ein weiterer Effekt beobachtet werden. Hier kommt es auch zu einem weiteren Angleichen der kathodischen Stromdichten, was hier, wie schon bei 1 M in Ansätzen zu sehen, auf eine Verarmung von O_2 bei höheren Stromdichten schließen lassen könnte. Eine Diffusions-

hemmung kann aufgrund des fehlenden Abknickens der Kurven ausgeschlossen werden. Speziell das Zusammenrücken von 50 °C und 75 °C (Differenz: 7 mA) mit den höchsten Stromdichten bei der ORR unterstützt diese These der Verarmung bei hohen Stromdichten. Dennoch können die Stromdichten unabhängig von der Temperatur und dem Gas im Vergleich zu 1 M weiter gesteigert werden, was auf die gestiegene Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückgeführt werden kann. Eine weitere Steigerung der Stromdichten scheint beim Überschreiten von 50 °C mit Luft nicht möglich.

Für alle hier untersuchten GDEs gilt bei der ORR, dass sich eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration positiv auf die erreichten Stromdichten auswirkt. Durch diese Erhöhung steigt auch die Leitfähigkeit im Elektrolyten, was direkt zu höheren Stromdichten bei gleicher Überspannung führt. Beim Einsatz von Luft statt O₂ kommt es bei der ORR unter gleichen Bedingungen zu einem Absinken der Stromdichten bedingt durch den geringeren Partialdruck. Für die Wahl der Betriebsparameter zukünftiger LABs kann zusammenfassend festgestellt werden, dass sich aus diesen Tests gewisse Betriebsparameter ergeben, welche bei einer Anwendung der vorgestellten GDEs zu beachten sind. So führt die Temperaturerhöhung bei Konzentrationen zwischen 0,1 M und 1 M generell zu Verbesserungen der Stromdichten. Beim Überschreiten der Konzentration von 1 M kann sich jedoch eine Erhöhung der Temperatur über 50 °C hinaus negativ auf die erreichten Stromdichten auswirken und zu einer Absenkung der erreichten Stromdichten bei der OER führen. Dies würde eine verlängerte Ladezeit bzw. geringere realisierbare Ladeströme zur Folge haben. Dieses Phänomen verstärkt sich mit ansteigender Elektrolytkonzentration in Richtung der Löslichkeitsgrenze von LiOH, so dass ein Betrieb über 50 °C bei Konzentrationen über 1 M LiOH(aq.) auf Basis dieser Tests nicht empfehlenswert erscheint. Für exaktere Voraussagen müsste die Schrittweite der Messungen enger gewählt werden, sowohl bei der Temperatur als auch bei der Elektrolytkonzentration. Dennoch kann durch die durchgeführten Tests eine erste Aussage dazu getroffen werden.

Als weitere Kenngröße wurde für die aufgenommenen CVs der sogenannte K-Faktor [85] berechnet und in Tabelle 7.19 dargestellt. Gebräuchlich ist hier die Einheit $V \cdot m^2 \cdot kA^{-1}$. Da es sich bei den hier untersuchten GDEs um kleine GDEs mit 1 cm² handelt, werden zusätzlich auch die Werte in $V \cdot cm^2 \cdot mA^{-1}$ angegeben.

Abschließend ist in Tabelle 7.20 eine Kurzübersicht über die Veränderungen der CA-Stromdichten bei der Variation der Parameter Temperatur, Elektrolytkonzentration und Gaszusammensetzung, bezogen auf den Standardfall 1 M, 25 °C und O₂ (⊙) zu sehen. Dabei symbolisiert die Anzahl von **+** bzw. **-** qualitativ den Grad der Verbesserung bzw. Verschlechterung der Stromdichten.

Tabelle 7.19: k-Faktoren der getesteten GDEs bei verschiedenen Temperaturen und Elektrolytkonzentrationen.

E-Konz., Temp., O₂	k - Faktor / V · cm² · mA⁻¹	k - Faktor / V · m² · kA⁻¹	E-Konz., Temp., synth. Luft	k - Faktor / V · cm² · mA⁻¹	k - Faktor / V · m² · kA⁻¹
0,1 M, 25 °C	0,0282	2,827	0,1 M, 25 °C	0,032	3,230
0,1 M, 50 °C	0,022	2,158	0,1 M, 50 °C	0,022	2,250
0,1 M, 75 °C	0,016	1,634	0,1 M, 75 °C	0,017	1,670
1 M, 25 °C	0,005	0,499	1 M, 25 °C	0,006	0,555
1 M, 50 °C	0,003	0,330	1 M, 50 °C	0,004	0,429
1 M, 75 °C	0,003	0,256	1 M, 75 °C	0,003	0,369
3 M, 25 °C	0,002	0,233	3 M, 25 °C	0,004	0,394
3 M, 50 °C	0,002	0,171	3 M, 50 °C	0,003	0,306
3 M, 75 °C	0,002	0,152	3 M, 75 °C	0,003	0,339

Tabelle 7.20: Kurzübersicht über die Veränderungen der CV-Stromdichten bei der Variation der Parameter Temperatur, Elektrolytkonzentration und Gaszusammensetzung, bezogen auf den Standardfall 1 M, 25 °C und O₂ (⊙).

	25 °C		50 °C		75 °C	
	ORR	OER	ORR	OER	ORR	OER
0,1 M ; O ₂	---	---	---	---	---	---
1 M ; O ₂	⊙	⊙	+	+	++	+
3 M ; O ₂	++	+	++	+++	+++	+
0,1 M ; synth. Luft	---	---	---	---	---	---
1 M ; synth. Luft	⊙	⊙	+	+	+	+++
3 M ; synth. Luft	+	+	+	++	+	++

7.4.2 Chronoamperometrie (CA)

Die Abbildungen 7.58 und 7.59 zeigen die vor den Impedanzspektren aufgenommenen CAs bei den verschiedenen Betriebsbedingungen. Für alle GDEs zeigt sich, dass es im Zeitraum der ersten etwa 150 Sekunden zu abfallenden Stromdichten kommt, bis sich ein Gleichgewicht an der GDE eingestellt hat. Weiter bleiben alle erreichten Stromdichten hinter denen der CVs zurück. Dieses Verhalten konnte bereits in vorausgegangenen Abschnitten beobachtet werden. Bei den CAs für 0,1 M (Abb. 7.58a und b) zeigt sich im Vergleich der einzelnen GDEs für beide Gase das gleiche Verhalten wie in den CVs. Die Temperaturerhöhung führt zu einer kontinuierlichen Steigerung der erreichten Stromdichten. Auch hier ist, wie bei den CVs in 0,1 M, der Unterschied der Stromdichten bei der ORR zwischen den mit O₂ und den mit Luft betriebenen GDEs gering. Weiter zeigen alle GDEs nach der Anfangsphase einen stabilen Verlauf der erreichten

Stromdichten.

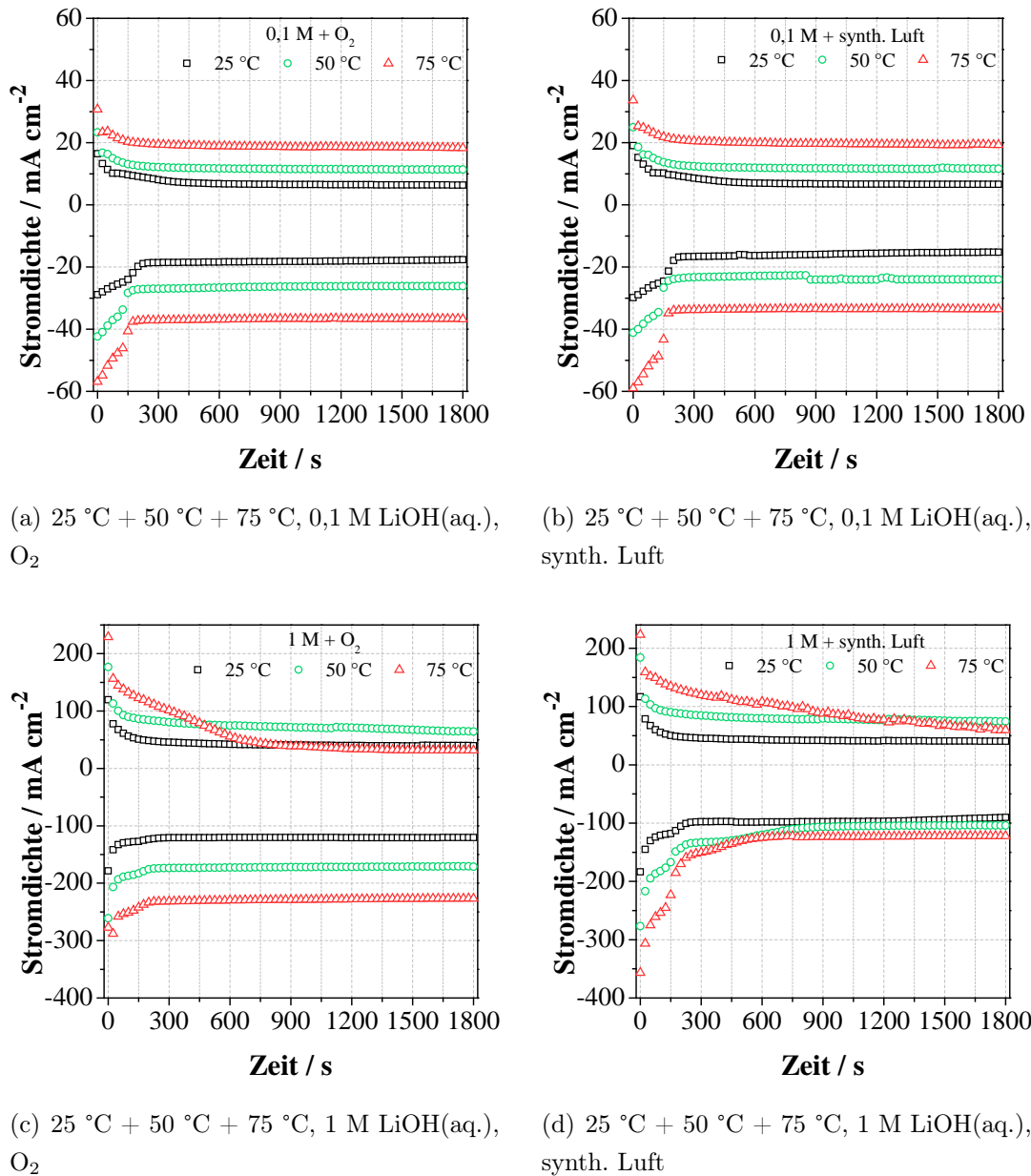
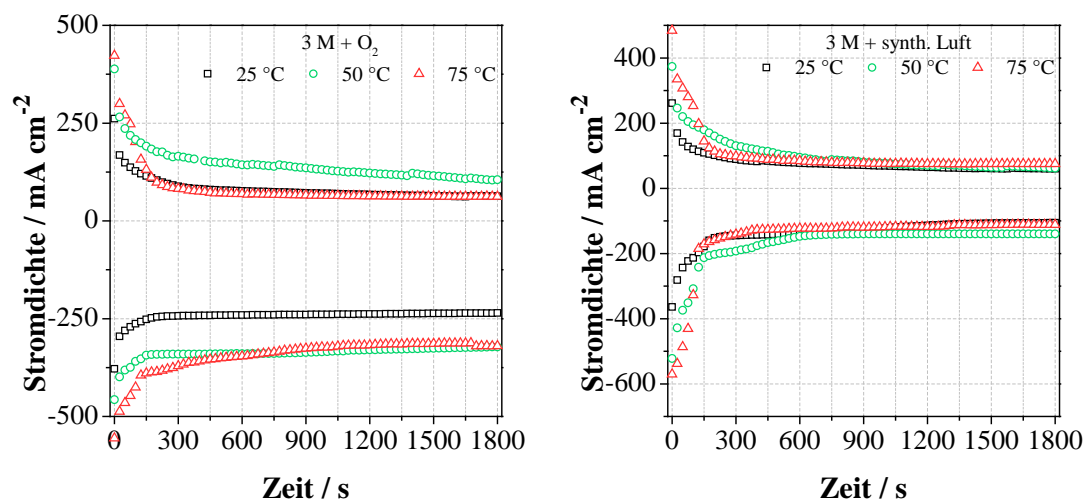


Abbildung 7.58: CAs der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen in (a) 0,1 M LiOH(aq.) mit O₂, (b) 0,1 M LiOH(aq.) mit Luft sowie (c) in 1 M LiOH(aq.) mit O₂ und (d) 1 M LiOH(aq.) mit Luft.

Erhöht man die Elektrolytkonzentration auf 1 M steigt das Niveau der erreichten Stromdichten für alle Temperaturen und beide Gase merklich an. Bei der ORR mit O₂ zeigt sich der Temperatureinfluss deutlich und die Stromdichten steigen kontinuierlich mit der Temperatur an (Abb. 7.58c). Wird statt O₂ Luft verwendet, wird der Unterschied zwischen den GDEs bei unterschiedlichen Temperaturen signifikant kleiner (Abb. 7.58d). Ein ähnliches Verhalten, wenn auch nicht in dieser Deutlichkeit, ist bereits bei den CVs zu erkennen. Die Kombination dieser beiden Analysen unterstützt die Annahme einer Limitierung der erreichten Stromdichten durch eine Verarmung des Reaktanden O₂ bei der Verwendung von Luft. Dieser Effekt soll später an-

hand der aufgenommenen Impedanzspektren noch ausführlicher diskutiert werden. Interessant ist hier der Verlauf der 75 °C Kurve bei der OER, welche im Gegensatz zu den anderen GDEs beim O₂ deutlich länger benötigt, um eine konstante Stromdichte zu realisieren. Auch bleibt die Stromdichte hier hinter der 50 °C Kurve zurück. Dieser Effekt verstärkt sich noch beim Gebrauch von Luft. Hier stellt sich über der Dauer der CA keine stabile Stromdichte ein. Bei den anschließenden Impedanzspektren konnten jedoch stabile Verhältnisse erreicht werden und auch störungsfreie Spektren aufgenommen werden.



(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.), O₂ (b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.), synth. Luft

Abbildung 7.59: CAs der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen in (a) 3 M LiOH(aq.) mit O₂, (b) 3 M LiOH(aq.) mit synth. Luft.

Tabelle 7.21: Kurzübersicht über die Veränderungen der CA-Stromdichten bei der Variation der Parameter Temperatur, Elektrolytkonzentration und Gaszusammensetzung, bezogen auf den Standardfall 1 M, 25 °C und O₂ (⊙).

	25 °C		50 °C		75 °C	
	ORR	OER	ORR	OER	ORR	OER
0,1 M ; O ₂	---	---	---	---	---	---
1 M ; O ₂	⊙	⊙	+	+	++	⊙
3 M ; O ₂	++	++	+++	+++	+++	++
0,1 M ; syn. Luft	---	---	---	---	---	---
1 M ; syn. Luft	-	⊙	⊙	+	⊙	+
3 M ; syn. Luft	⊙	+	+	+	⊙	++

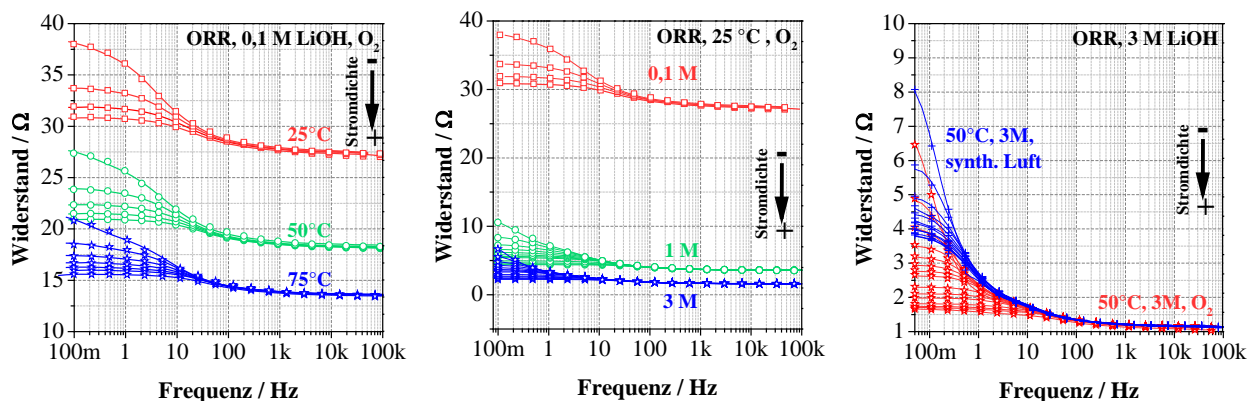
Wird die Konzentration des Elektrolyten dann nochmals von 1 M auf 3 M angehoben, kommt es erneut zu höheren Stromdichten im Vergleich zu den in 1 M aufgenommenen CAs. Es fällt

jedoch auf, dass die GDEs, wie schon bei den CVs beobachtet, bei den Stromdichten enger zusammenrücken. Besonders deutlich wird dies bei der ORR mit Luft, bei welcher zudem kaum höhere Stromdichten als bei 1 M erreicht werden können. Dies könnte ein weiterer Hinweis auf eine Reaktandenverarmung sein. Die höchsten Stromdichten bei der OER realisiert hier auch die GDE bei 50 °C. Dies kann ebenfalls bei den CVs beobachtet werden. Welcher Effekt hierfür verantwortlich ist, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Wie schon zuvor bei 1 M und 75 °C zeigt hier die Kurve mit 3 M, O₂ und 50 °C keinen stabilen, horizontalen Verlauf (Abb. 7.59b), dennoch konnten mit dieser GDE nach längerer Haltezeit störungsfreie Impedanzspektren aufgenommen werden.

Abschließend ist in Tabelle 7.21 eine Kurzübersicht über die Veränderungen der CA-Stromdichten bei der Variation der Parameter Temperatur, Elektrolytkonzentration und Gaszusammensetzung, bezogen auf den Standardfall 1 M, 25 °C und O₂ (⊙), zu sehen. Dabei symbolisiert die Anzahl von **+** bzw. **-** qualitativ den Grad der Verbesserung bzw. Verschlechterung der Stromdichten.

7.4.3 Ermittlung der Gesamtwiderstände mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Als Nächstes soll hier auf die aufgenommenen Impedanzspektren eingegangen werden. Bevor auf die Auswertung der Spektren eingegangen wird, sollen nachfolgend beispielhaft aufgenommene Spektren bei verschiedenen Stromdichten als Rohdaten vorgestellt werden. Anhand dieser Spektren lassen sich die theoretisch zu erwartenden Effekte bildlich in Bode-Diagrammen darstellen.



(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), O₂ (b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), O₂ (c) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 1 M LiOH(aq.), O₂ + synth. Luft

Abbildung 7.60: Beispielhafte aufgenommene Impedanzspektren bei der ORR zur Verdeutlichung des Einflusses von (a) der Temperatur, (b) der Elektrolytkonzentration und (c) des verwendeten Gases auf den Impedanzverlauf bei verschiedenen Stromdichten zwischen 5 und 200 mA · cm⁻².

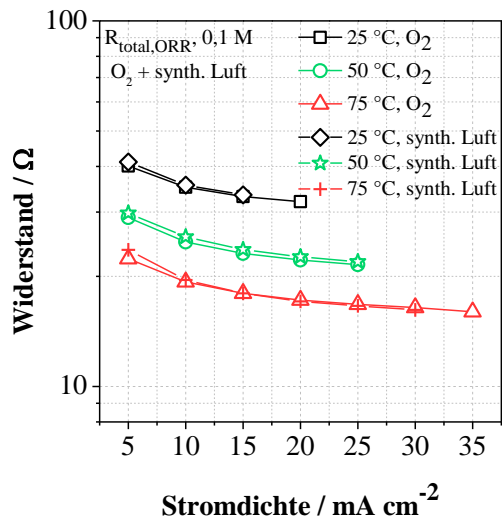
Die Abbildungen zeigen dabei den Einfluss der Temperatur (Abb. 7.60a), der Elektrolytkon-

zentration (Abb. 7.60b) und des Testgases (Abb. 7.60c). Für die Beispiele wurden Spektren bei der ORR gewählt, da hier die Unterschiede anschaulicher dargestellt werden können. Bei der OER überlagern sich die beiden Prozesse der Oxidbildung und der Gasentwicklung, welche zu deutlichen Abweichungen von den theoretischen Verläufen der Impedanzspektren führen können.

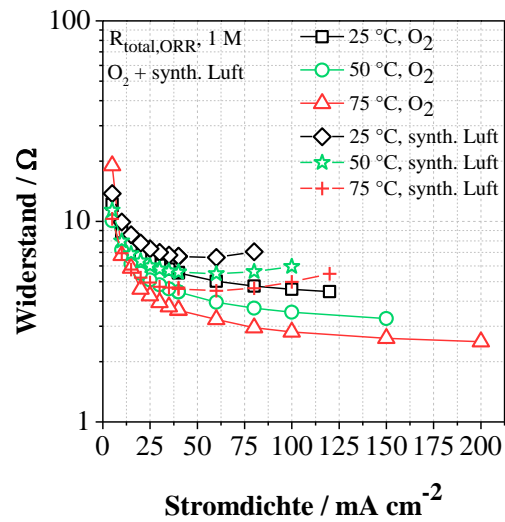
Als Beispiel für den Einfluss der Temperatur zeigt Abbildung 7.60a das Bode-Diagramm von Impedanzspektren während der ORR mit GDEs in 0,1 M LiOH und dem Testgas O_2 . Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten bei Raumtemperatur ist durch die Temperatursteigerungen ein besonders großer Einfluss auf den Gesamtwiderstand zu erwarten. Die zunehmende Temperatur sollte die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Kinetik der Reaktion signifikant steigern, was zu geringeren Gesamtwiderständen führt. Das Bode-Diagramm zeigt hier exakt den zu erwartenden Verlauf. Speziell die Anhebung der Temperatur von 25 °C auf 50 °C führt zu einer deutlichen Abnahme des Gesamtwiderstands. Dieser Effekt schwächt sich jedoch mit weiter zunehmender Temperatur ab. Abbildung 7.60b zeigt Impedanzspektren bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen. Um den Einfluss der Temperatur gering zu halten, wurden die Spektren bei 25 °C als Beispiel gewählt. Theoretisch ist eine starke Abnahme des Gesamtwiderstands mit steigender Elektrolytkonzentration und damit der Leitfähigkeit zu erwarten. So folgen die gezeigten Spektren diesem theoretischen Verlauf. Besonders groß ist der Unterschied zwischen den Spektren aufgenommen in 0,1 M und 1 M LiOH. Dieser ist bedingt durch den Faktor 10 zwischen den Elektrolytkonzentrationen. Wie schon bei den unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten, nimmt diese Zunahme der Leitfähigkeit bei weiter steigender Elektrolytkonzentration ab. Dies ist bedingt durch die Annäherung an die Löslichkeitsgrenze von LiOH im wässrigen Elektrolyten, was die Zunahme der Leitfähigkeit begrenzt. Diese Löslichkeitsgrenze von LiOH in Wasser bei Raumtemperatur liegt theoretisch bei $5,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Diese Grenze konnte bei Laborversuchen in der Realität jedoch nicht erreicht werden. Bereits bei Konzentrationen von knapp unter $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist ohne Temperaturerhöhung das weitere Lösen von LiOH nicht mehr möglich.

Wechselt man das Testgas von O_2 zu Luft, ist theoretisch eine Abnahme der Stromdichte durch das Ansteigen des Gesamtwiderstandes der GDEs zu erwarten. Der geringere Partialdruck von Sauerstoff in der Luft führt hier zu einer Hemmung der ORR. Wie schon in den CVs zu sehen, besteht hier bei den GDEs in den höheren Elektrolytkonzentrationen und bei höheren Temperaturen der Verdacht einer Reaktandenverarmung durch den geringeren Partialdruck. Bedingt hierdurch kommt es zum Anstieg des Gesamtwiderstands im Vergleich von synthetischer Luft zu O_2 und somit zur damit einhergehenden Absenkung der Stromdichten. Das Ansteigen des Gesamtwiderstands ist in Abbildung 7.60c gut zu erkennen. Als Beispiel gewählt wurden hier Spektren aufgenommen in 3 M Elektrolytkonzentration und 50 °C, da bedingt durch die Elektrolytkonzentration und die Temperatur hohe Stromdichten zu erwarten sind und die Elektroden bedingt durch den Stoffumsatz empfindlicher auf Schwankungen des O_2 -Partialdrucks reagieren

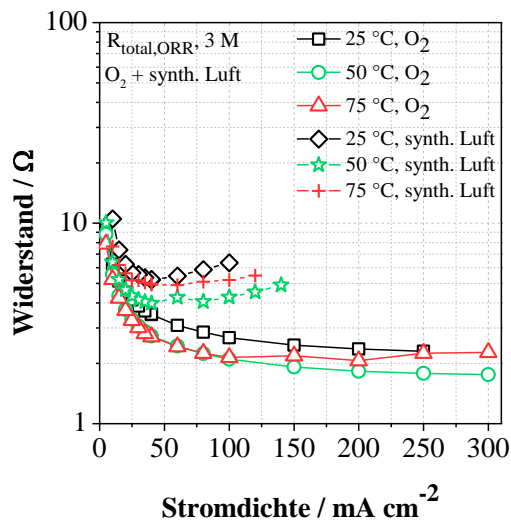
als bei niedrig konzentrierten Elektrolyten. In Abb. 7.60c ist der Anstieg des Gesamtwiderstands im Vergleich zwischen O₂ und synthetischer Luft auch an den realen Elektroden zu erkennen.



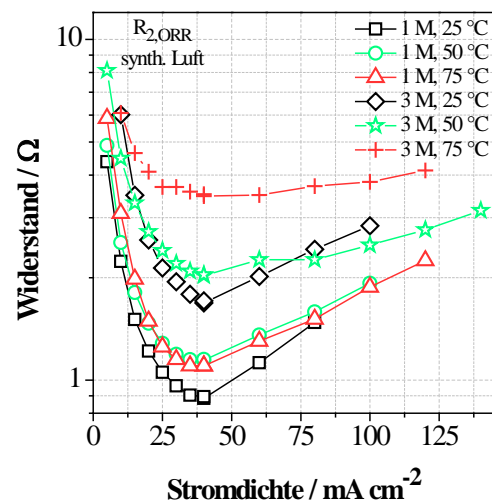
(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), ORR



(b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 1 M LiOH(aq.), ORR



(c) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.), ORR



(d) Durchtrittswiderstand R_2

Abbildung 7.61: Gesamtwiderstände der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen und Gasen für ORR in (a) 0,1 M LiOH(aq.), (b) 1 M LiOH(aq.) und (c) 3 M LiOH(aq.) sowie des Durchtrittswiderstands R_2 während der ORR für die GDEs in 1 M und 3 M LiOH(aq.) bei verschiedenen Temperaturen.

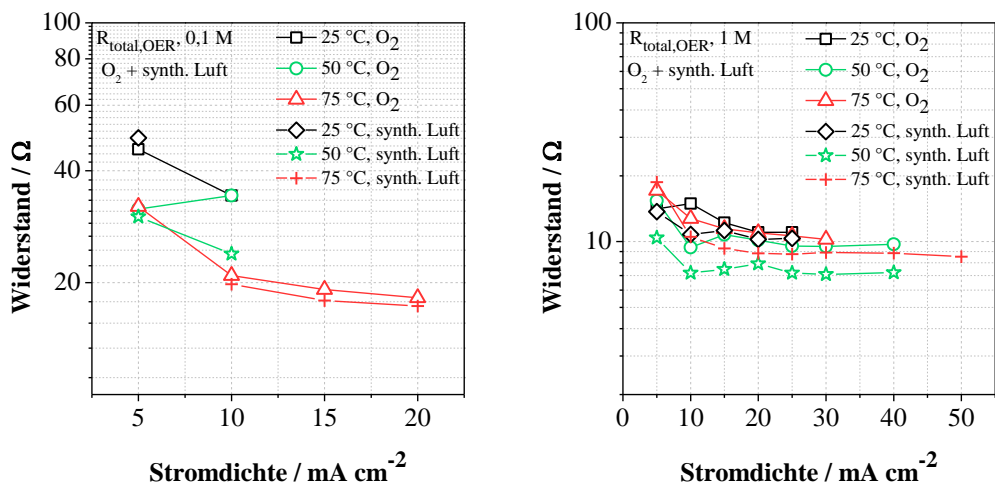
Nach den Beispielen für zu erwartende Verläufe, soll nachfolgend auf die Ergebnisse der Modellierung der Impedanzspektren mit den vorgestellten Modellen eingegangen werden. Begonnen werden soll mit den Verläufen der Gesamtwiderstände über steigende Stromdichten. In Abbildung 7.61a (0,1 M) bis 7.61c (3 M) sind dabei die Gesamtwiderstände bei der ORR aller gemessenen GDEs zu sehen. Die Verläufe zeigen, dass die Gesamtwiderstände mit steigender Elektrolytkonzentration und Temperatur abnehmen, wie bereits in den vorangegangenen

Beispielen der Rohdaten gezeigt. Weiter kann man sofort erkennen, dass die Elektrolytkonzentration auch hier Einfluss auf die Stromdichten hat, bei denen Impedanzen aufgenommen werden können. Allgemein bleiben die Stromdichten hier hinter den bei den CVs realisierten zurück. Dies kann mit der Aufnahme der Impedanzspektren unter stationären Bedingungen (stufenweises Anfahren der Messpunkte und halten des Stroms für 180 Sekunden) erklärt werden, während bei CVs trotz geringer Vorschubgeschwindigkeit (1 mV s^{-1}) nur quasistationäre Bedingungen herrschen. Die erreichten Stromdichten für die Impedanzspektroskopie sind somit mit den bei den CAs vergleichbar, bei welchen stationäre Bedingungen vorliegen.

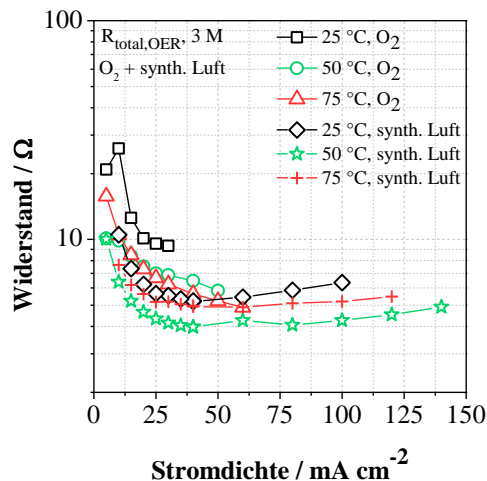
In Abbildung 7.61a ist der Gesamtwiderstand $R_{\text{total,ORR}}$ für 0,1 M zu sehen. Die Temperatursteigerungen haben hier großen Einfluss auf den Verlauf der Gesamtwiderstände. Der Wechsel des Testgases führt jedoch zu keinem merklichen Anstieg des Gesamtwiderstands. Der als Verlustmechanismus dominierende Spannungsabfall über dem Elektrolyten ist so groß, dass die durch den Partialdruck beeinflussten Widerstände der Adsorption und des Ladungstransfers hier keinen Einfluss auf den Gesamtwiderstand nehmen. Betrachtet man die Verläufe bei 1 M und 3 M, fällt auf, dass sich für Sauerstoff ebenfalls der erwartete Verlauf einstellt und die Gesamtwiderstände mit steigender Stromdichte abnehmen. Wechselt man hier das Gas auf Luft zeigt sich jedoch ein abweichender Verlauf. Nach anfänglicher Abnahme des Gesamtwiderstands nimmt dieser bei höheren Stromdichten wieder zu, erreicht jedoch die anfänglich hohen Werte nicht. Weiter liegen die Gesamtwiderstände für 1 M und 3 M hier nahe zusammen bzw. unterscheiden sich teilweise nur geringfügig. Zieht man hierzu die aufgenommenen CVs und CAs heran, spiegelt dies den Verlauf der CVs und CAs wieder. Wie bereits diskutiert ist hier in CVs und CAs ein Zusammenrücken der Stromdichten zu beobachten. Abbildung 7.61d zeigt den Verlauf des Durchtrittswiderstands für die GDEs mit synthetischer Luft und 1 M bzw. 3 M Elektrolytkonzentration für die verschiedenen Temperaturen. Bei kleinen Stromdichten macht der Ladungstransferwiderstand einen großen Anteil am Gesamtwiderstand aus und ist mehrere Ohm groß. Wie in der Abbildung 7.61d zu sehen, fällt er mit steigender Stromdichte schnell ab. Ab etwa 35 mA beginnt er jedoch wieder stark anzusteigen. Aus diesem Anstieg resultiert der auch ein Anstieg des Gesamtwiderstands. Bei normalen Verlauf wäre jedoch ein weiteres Absinken von R_2 und damit vom Gesamtwiderstand zu erwarten. Alle weiteren im Gesamtwiderstand enthaltenen Widerstände nehmen kontinuierlich mit der Stromdichte ab, womit die Zunahme des Gesamtwiderstands hier allein auf das Ansteigen des Widerstands beim Ladungsdurchtritt zurückgeführt werden kann. Die Zunahme kann nicht eindeutig erklärt werden, es gibt jedoch verschiedene Erklärungen die diesen Verlauf beeinflussen könnten:

1. Diese Zunahme für sowohl 1 M als auch 3 M LiOH(aq.) könnte durch eine Verarmung des Reaktanden, bedingt durch den geringeren Partialdruck von Sauerstoff in der Luft gegenüber reinem O_2 verursacht werden. Durch die Verarmung wird der Ladungsdurchtritt der Elektronen an der elektrochemisch aktiven Oberfläche gehemmt. Zusätzlich kann der Effekt des Anstiegs durch die Veränderung der Oberfläche bei der ORR sowie die unterschiedliche elektrochemische Aktivität dieser Oberflächen erklärt werden.

- Ein weiterer Grund könnte die Veränderung der Oberfläche der Elektrode bei der Reduktion von Ag-Oxiden sein. Wie man bei den CVs erkennen kann sind die Reduktionspeaks bei den CVs mit synthetischer Luft stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von Sauerstoff. Im Bereich dieses Reduktionspeaks von Ag_2O zu Ag kommt es erst zur Abnahme, dann zum Anstieg von R_2 . Diese Oberflächenveränderung kann Einfluss auf R_2 nehmen.
- Der Durchtrittswiderstand kann durch den zwischen Ag und Co_3O_4 auftretenden synergetischen Effekt (Abschn. 7.2.4) beeinflusst werden. So kann durch den synergetischen Effekt die elektrische Struktur von Ag geändert werden oder auch bei der ORR eine Sauerstoffspezies ins Co_3O_4 diffundieren [53, 54, 64–68].



(a) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 0,1 M LiOH(aq.), OER (b) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 1 M LiOH(aq.), OER



(c) 25 °C + 50 °C + 75 °C, 3 M LiOH(aq.), OER

Abbildung 7.62: Gesamtwiderstände der untersuchten Ag/ Co_3O_4 -GDEs bei verschiedenen Temperaturen und Gasen für OER in (a) 0,1 M LiOH(aq.), (b) 1 M LiOH(aq.) und (c) 3 M LiOH(aq.).

Die Abbildungen 7.62a bis c zeigen die Verläufe der Gesamtwiderstände für die OER. Dabei

fällt auf, dass für die 0,1 M Elektrolytkonzentration sehr hohe Widerstände auftreten (Abb. 7.62a), deutlich höher als bei den beiden anderen Konzentrationen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei der ORR und ist hauptsächlich durch den hohen Elektrolytwiderstand der geringen Elektrolytkonzentration bedingt. Weiter lässt sich hier bei den nur geringen erreichten Stromdichten nicht immer ein kontinuierlicher Gang des Gesamtwiderstands erkennen. Die maximalen Widerstände der beiden anderen Konzentrationen liegen ebenfalls im Bereich der schon bei der ORR beobachteten Widerstände für diese Elektrolytkonzentrationen. Mit steigender Stromdichte ist hier bei allen GDEs ein Rückgang des Gesamtwiderstands zu beobachten, wobei dieser bei der 3 M Elektrolytkonzentration vor allem bei kleinen Stromdichten deutlicher ausfällt als bei der 1 M. Dies ist hier durch die verbesserte Kinetik zu erklären. Weiter ist zu beobachten, dass die Widerstandskurven enger zusammenrücken. Die OER sollte keine Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs aufweisen, somit zeigt ein Zusammenliegen der Kurven auch, dass dies bei den real gemessenen GDEs zutrifft. Mit steigenden Stromdichten gehen die Gesamtwiderstände in einen beinahe horizontalen Verlauf über, d.h. der Widerstand nimmt weder weiter ab noch wie im Fall der ORR zu. Die einzige Ausnahme bilden hier die GDEs bei 3 M und Luft, die sogar eine leichte Zunahme zeigen (Abb. 7.62a). Bedingt sein können beide Verläufe durch die Bildung einer Oxidschicht mit Dauer des Betriebs, der Durchoxidation des Elektrodenmaterials oder der Abkonzentration des Elektrolyten in den Poren der GDE und der damit einhergehenden Absenkung der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren der GDE. Möglich ist auch eine Überlagerung dieser Effekte. Weiter auffällig ist, dass kein eindeutiger Gang der Gesamtwiderstände mit den Temperaturen mehr zu erkennen ist. Die GDEs mit der höchsten Temperatur weisen nicht zwangsläufig auch einen geringeren Gesamtwiderstand auf. Neben den Abläufen der Oxidbildung und der Abkonzentration kann hierfür auch die an den GDEs stattfindende Gasentwicklung sein, welche die Messungen zusätzlich beeinflusst und vor allem lokal schwer mit einzubeziehen ist. Eine Beeinflussung der Oxidschichtbildung durch das verwendete Gas könnte zudem der Grund für die höheren Gesamtwiderstände der GDEs mit O_2 im Vergleich zu denen mit Luft sein.

Der Elektrolytwiderstand in der Pore R_3 spielt vor allem bei geringen oder bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine wichtige Rolle (Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit oder Ausfällen von LiOH beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze) und soll deshalb nachfolgend kurz betrachtet werden. Neben dem reinen ohmschen Widerstand des Elektrolyten und der GDE (R_4) und dem Widerstand des Ladungsdurchtritts R_2 trägt R_3 ebenfalls merklich zum Gesamtwiderstand bei. Für den Fall der ORR kann dieser Widerstand durch die Auswertung der Spektren verlässlich bestimmt werden, da hier keine Oxidbildung bzw. fortschreitende Oxidation des Elektrodenmaterials, Gasbildung oder auch keine Anhaftung von Gasblasen wie bei der OER vorliegt. Die beiden Abbildungen 7.63a und b zeigen den Verlauf von R_3 für 0,1 und 3 M LiOH(aq.). Im Fall von 0,1 M LiOH(aq.) zeigt sich der erwartete Verlauf, bei dem der Elektrolytwiderstand in der Pore mit der Stromdichte und der damit einhergehenden Aufkonzentration des Elektrolyten in der Pore sinkt. Betrachtet man die Kurven für 3 M (Abb. 7.63b), ist zwar tendenziell auch

eine Abnahme der Widerstände zu erkennen, aber kein klarer, stetiger Gang. Dies könnte hier bedingt sein durch die Aufkonzentration und das Erreichen der Löslichkeitsgrenze. Ausfallendes LiOH kann erst mit leichter zeitlicher Verzögerung gelöst werden und zu dieser schwankenden Abnahme der Widerstände führen.

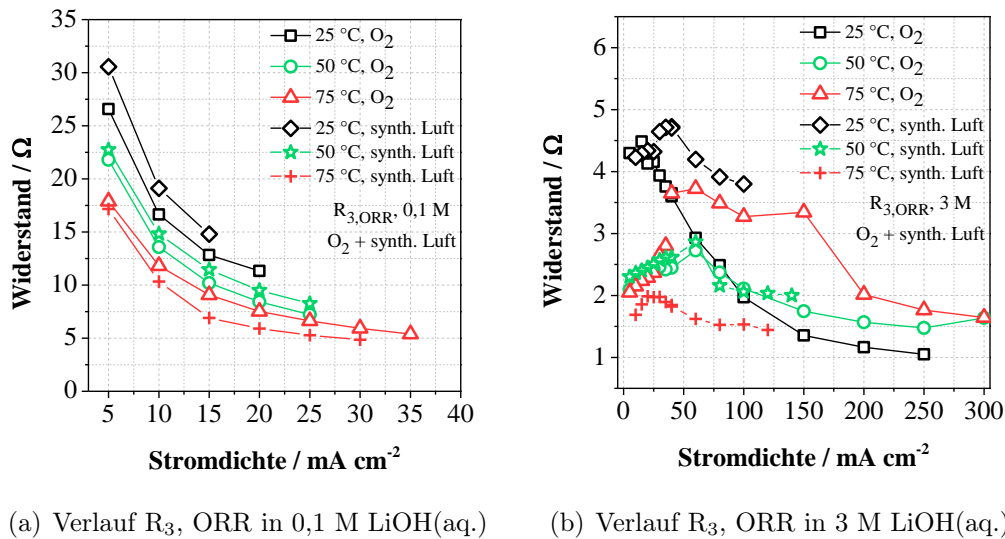


Abbildung 7.63: Verläufe des Widerstands R_3 für GDEs mit (a) 0,1 M LiOH und (b) 3 M LiOH Elektrolyt.

Generell ist aber für alle Elektroden eine Abnahme von R_3 zu beobachten, so dass der Beitrag des Elektrolytwiderstands mit steigender Stromdichte bei der ORR wie erwartet abnimmt. Betrachtet man die Gesamtwiderstände der Elektroden bei der OER und jeweils gleichen Elektrolytkonzentrationen fällt zudem auf, dass die Werte für die Elektroden betrieben mit O_2 höher liegen als für den Betrieb mit synthetischer Luft. Dies könnte durch eine schnellere Oxidation des Silbers zu Silberoxid bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck bedingt sein.

7.4.4 Berechnung der Austauschstromdichte i_0

Die Austauschstromdichte i_0 ist ein Kriterium für elektrochemische Aktivität des verwendeten Katalysators einer GDE für eine Reaktion, die an dieser GDE stattfindet. Die Austauschstromdichte ist dabei auf die geometrische Fläche der GDE bezogen, nicht auf die tatsächliche elektrochemisch aktive Fläche, welche an der Reaktion teilnimmt. Dies ist insbesondere im Fall der hier untersuchten GDEs zu beachten, welche sich von typischen glatten Elektroden durch ihre stark poröse Struktur unterscheiden. So unterliegen alle Ergebnisse der hier untersuchten GDEs diesem Fehler, resultierend aus der porösen Struktur.

Aufgrund der Änderung des Reaktionsmechanismus bei der OER durch Bildung von unterschiedlichen, potenzialabhängigen Metalloxiden ist es schwierig, die einzelnen Austauschstromdichten i_0 für die OER zu bestimmen. So wird nachfolgend nur i_0 für die ORR und ausgewählte

GDEs berechnet werden. Dies scheint insbesondere im Hinblick auf die Verbesserung der elektrochemischen Aktivität des Gemisches Ag/Co₃O₄ gegenüber reinem Ag interessant. Bevor mit der Berechnung begonnen werden soll, müssen jedoch weitere Annahmen erläutert werden, welche für die Analyse und die Interpretation der Ergebnisse zu beachten sind. So handelt es sich im Fall der Ag/Co₃O₄-GDEs um GDEs mit einem bimetalischen Katalysator. Jeder der beiden Katalysatoren besitzt dabei eine eigene Austauschstromdichte. Im Fall der vorliegenden GDEs handelt es sich also, bezogen auf die Austauschstromdichte, um partialblockierte GDEs, da speziell die Silberoberfläche mit kleinen Co₃O₄-Partikeln bedeckt ist. Diese Bedeckung mit Co₃O₄ führt zu einem Fehler bei der spezifischen Austauschstromdichte von Silber. Im Ersatzschaltbild der aufgenommenen Impedanzspektren müsste das Vorhandensein des Co₃O₄ dafür ebenfalls berücksichtigt werden, um eine Trennung möglich zu machen. Dazu müsste das R/CPE-Glied des Ladungsdurchtritts für jeden der beiden Katalysatoren durch ein R/CPE-Glied ersetzt und diese parallel verschaltet werden. Selbst bei Anwendung dieses Schaltbildes ist es jedoch kaum möglich, verlässliche Aussagen über den Ladungsdurchtritt der einzelnen Komponenten zu erhalten. Vereinfacht wird nachfolgend angenommen, der Mischkatalysator besitzt eine globale Austauschstromdichte. Weiter ist es für die Berechnung von i_0 wichtig weitere Einflüsse auf die Ergebnisse zu beachten. So kann die für die Berechnung von i_0 notwendige grafische Extrapolation von R_{ct} mit einem Fehler behaftet sein. Dieser kann aus der grafischen Extrapolation, aus dem Ablesen des Wertes für R_{ct} oder aus beidem resultieren und so das Ergebnis beeinflussen.

Die Berechnung der Austauschstromdichte erfolgt mit Vereinfachungen der Butler-Volmer-Gleichung nach Gl. 2.8 für den kathodischen Fall unter Vernachlässigung der Gegenreaktion [14, 15]. I_{ct} ergibt sich damit zu

$$i_{ct} = i_{cath} = -i_0 \cdot \exp \left[-\frac{(1-\alpha)z \cdot F}{\Re \cdot T} \cdot \eta_{ct} \right] \quad (7.24)$$

mit i_{ct} der Durchtrittsströmdichte, α dem Symmetriefaktor und η_{ct} der Durchtrittsüberspannung. Um i_0 berechnen zu können, kann die Butler-Volmer-Gleichung für kleine Überspannungen und der Annahme

$$\eta (\exp^x \approx 1 + x) \quad (7.25)$$

nahe OCV linearisiert werden:

$$i_{ct} = -i_0 \cdot \left[\frac{z \cdot F}{\Re \cdot T} \cdot \eta_{ct} \right]. \quad (7.26)$$

Mit dem Ohmschen Gesetz und der Annahme

$$\eta = R \cdot i \quad (7.27)$$

kann hieraus ein Flächenwiderstand abgeleitet werden, welcher dem Durchtrittswiderstand R_{ct}

entspricht:

$$R_{ct} = \frac{\Re \cdot T}{z \cdot F \cdot i_0}. \quad (7.28)$$

Der Durchtrittswiderstand R_{ct} beschreibt den Elektronentransfer nahe OCV bei kleinen Stromdichten. Bei Kenntnis von i_0 kann R_{ct} nach Gleichung 7.28 berechnet werden. Ist i_0 nicht bekannt, kann R_{ct} grafisch aus dem Verlauf von R_{ct} über der Stromdichte für $i = 0$ extrapoliert werden [86]. Formt man Gleichung 7.28 nach i_0 um, setzt das extrapolierte R_{ct} ein, so erhält man nach

$$i_0 = \frac{\Re \cdot T}{z \cdot F \cdot R_{ct}} \quad (7.29)$$

einen Wert für i_0 .

Da auf i_0 neben dem eingesetzten Katalysator auch die Elektrolytkonzentration und die Temperatur Einfluss nehmen, werden nachfolgend exemplarisch die Werte für eine reine Ag-GDE aus Kapitel 7.2.3 bei 25 °C und 1 M Elektrolytkonzentration sowie für Mischelektroden bei 0,1 M und 1 M bei 25 °C, 50 °C und 75 °C diskutiert. Die Tabelle 7.22 zeigt die aus den vorgestellten Gleichungen berechneten Werte für i_0 .

Tabelle 7.22: Aus extrapoliertem R_{ct} für ORR errechnete Werte für i_0 .

GDE, Elektrolytkonzentration, Temperatur	R_{ct} / Ω	$i_0 / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
Ag/Co ₃ O ₄ , 0,1 M, 25 °C, O ₂	4,438	2,89
Ag/Co ₃ O ₄ , 0,1 M, 50 °C, O ₂	4,24	3,28
Ag/Co ₃ O ₄ , 0,1 M, 75 °C, O ₂	3,76	3,99
Ag/Co ₃ O ₄ , 1 M, 25 °C, O ₂	2,3	5,58
Ag/Co ₃ O ₄ , 1 M, 50 °C, O ₂	2,4	5,8
Ag/Co ₃ O ₄ , 1 M, 75 °C, O ₂	0,85	17,64
Ag, 1 M, 25 °C, O ₂	2,475	5,19

Vergleicht man die Werte der reinen Ag-GDE mit der entsprechenden Mischelektrode, fällt auf, dass die Kombination der beiden Katalysatoren auch schon bei geringen Stromdichten eine bessere Kinetik aufweist. So ist bei der Mischelektrode der Widerstand des Ladungsdurchtritts R_{ct} geringer und die Austauschstromdichte i_0 höher als bei der reinen Ag-GDE. Der Zusatz von Co₃O₄ führt demnach nicht nur bei höheren Stromdichten, sondern bereits bei geringen Stromdichten zu einer Verbesserung der Kinetik. Vergleicht man nun die Ergebnisse der Mischelektroden bei den zwei hier gezeigten Konzentrationen und den drei Temperaturen, so ist der Einfluss des jeweiligen Parameters deutlich zu erkennen. Das Anheben der Temperatur führt für beide gezeigten Konzentrationen zu einer Abnahme von R_{ct} . Die Verbesserung der Kinetik bei steigender Temperatur kann hier belegt werden. Ebenso verhält es sich mit dem Quer-

vergleich der beiden Konzentrationen. Eine Zunahme der Elektrolytkonzentration hat einen direkten Einfluss auf R_{ct} und führt zu einem Absinken von R_{ct} . Ebenso verhält es sich mit der Austauschstromdichte. Der größte Sprung ergibt sich bei 1 M und der Temperaturerhöhung von 50 °C auf 75 °C, was nahezu zu einer Verdreifachung von i_0 führt.

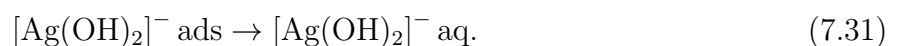
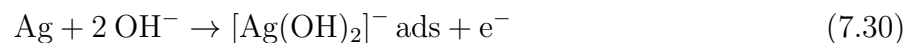
7.5 XRD - und XPS - Strukturanalyse der Ag- und Ag/Co₃O₄-Gasdiffusionselektroden

Neben den bereits durchgeführten Untersuchungen zur Zusammensetzung, Elektrodendicke und -porosität sind auch die strukturellen und elektrochemischen Veränderungen der Elektrodenmaterialien (Ag und Co₃O₄) über einen Zyklus von großem Interesse. So kommt es beim Zyklieren von metallischem Ag und Co₃O₄, bedingt durch das sich verändernde elektrochemische Potenzial zu Veränderungen in den Oxidationsstufen und der Materialstruktur. Diese Veränderungen können Einfluss auf die elektrochemische Aktivität und auf die elektrische und ionische Leitfähigkeit der GDEs haben. Insbesondere ist die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des Silbers von Interesse. Metallisches Ag besitzt die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle ($6,82 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) [87]. Durch die Änderung der Oxidationsstufe wird diese elektrische Leitfähigkeit verändert und kann Einfluss auf die erreichten Stromdichten nehmen. Wird Ag zu Ag₂O wird die elektrische Leitfähigkeit signifikant verringert. Ag₂O besitzt eine elektrische Leitfähigkeit zwischen $1 \cdot 10^{-67} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ und $1,43 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [88–90]. Wird dieses Ag₂O bei höheren Potenzialen weiter zu Ag^IAg^{III}O₂ oxidiert erhöht sich die Leitfähigkeit auf 0,02 bis $10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [90–92], was zu einer Verringerung der Überspannungen führen kann. Neben der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit kommt es insbesondere durch die bi-metallische Mischung auch zu Synergieeffekte (Abschn. 7.2.4). Neben den Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer (XRD) wurden auch ergänzende Untersuchungen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Hierbei musste beachtet werden, dass beim XRD aufgrund der höheren Eindringtiefe gegenüber XPS, den Messergebnissen stets ein größeres Materialvolumen zugrunde liegt. Das XPS ist im Gegensatz dazu eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode mit Eindringtiefen von lediglich wenigen Nanometern. Da für die *in situ* - Untersuchung von GDEs von wässrigen alkalischen LAB noch keine *in situ* - Zelle zur Verfügung steht, musste hier auf eine andere Methode zurückgegriffen werden und die GDEs *ex situ* untersucht werden. Dazu wurden die GDEs in die Halbzelle eingebaut und zu Beginn mit drei CVs ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) über das Potenzialfenster 0,3 bis 1,8 V zyklisiert. Anschließend wurde das CV so programmiert, dass es den Zyklus bis zum für die Untersuchung relevanten Potenzial durchläuft und auf exakt dem gewünschten Potenzial stoppt. Nach dem Stopp wurde dieses Potenzial potentiostatisch für weitere 60 Sekunden gehalten und anschließend die GDE der Halbzelle entnommen, mit demineralisiertem Wasser gespült, getrocknet und direkt zur Untersuchung in das XRD bzw. XPS eingebracht. Untersucht wurden nicht nur GDEs mit der Ag/Co₃O₄-Kombination, sondern auch reine Ag-GDEs.

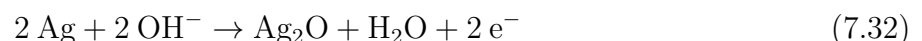
Die XRD-Messungen wurden wie erwähnt *ex situ* durchgeführt. Untersucht wurde dabei der Oxidationszustand bei den Potenzialen an den Punkten 1 bis 6 aus den Abbildungen 7.64a und b. Durch die zusätzliche Rietveld-Analyse der aufgenommenen Diffraktogramme war eine quantitative Phasenanalyse der Ag-Phasen möglich. Neben Messungen in Einzelpunkten wurden an insgesamt 13 Punkten, verteilt über die Elektrodenfläche, XRD-Messungen ausgeführt. So besteht die Möglichkeit, die Verteilung der Phasen über die GDE genauer zu untersuchen. Durch die Aneinanderreihung dieser Messungen waren so zeitabhängige Messungen der GDEs möglich und das Verhalten der Oxide mit der Zeit konnte untersucht werden. Als letzte Messungen wurden GDEs bei OCV untersucht, welche zuvor 1, 100, 200 und 300 Zyklen durchlaufen hatten, um eventuelle Materialänderungen untersuchen zu können. Zusätzlich zu den XRD-Messungen wurden XPS-Messungen an den Punkten 1, 2 und 3 vorgenommen, um die Ergebnisse des XRD zu verifizieren.

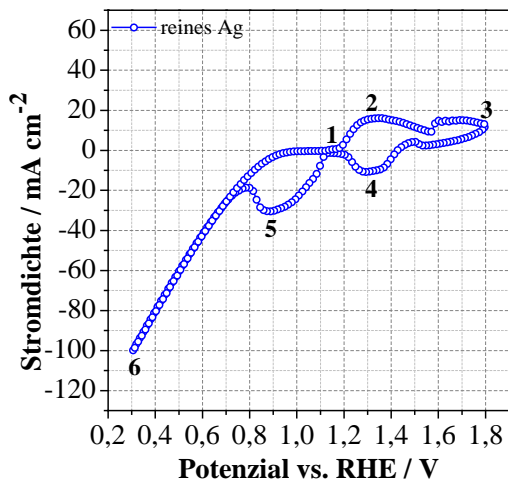
7.5.1 Oxidation und Reduktion von Ag: Oxidationsstufen bei der OER und ORR

Für beide untersuchten Elektrodenarten zeigen sich je zwei anodische und kathodische Peaks über einen kompletten CV-Zyklus (Abb. 7.64a und 7.64b). Diese Peaks können mit den an Ag stattfindenden Reaktionen während der ORR und OER erklärt werden. In der Literatur wird für die OER vielfach von drei Peaks bis zu einem Potenzial von etwa 1,5 V berichtet [50–54, 93]. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen sind bei den aufgenommenen CVs nur ein Peak zwischen OCV und 1,5 V zu sehen. Der Peak bei etwa 1,3 V jedoch hat eine breite Form, welche durch die poröse Struktur der GDE verursacht wird. Bei genauerer Betrachtung besteht dieser Peak aus zwei eng zusammenliegenden Peaks [50–54, 93] und einem vorgelagerten kleinen Peak bei etwa 1,05 V, welcher erst durch eine optische Vergrößerung des Potenzialbereichs zu erkennen ist (Abb. 7.64c). Dieser Peak wird mit der Lösung von Ag-Spezies und der Bildung von Ag-Hydroxidationen ($\text{Ag}(\text{OH})_2^-$) nach Gleichung 7.30 in Verbindung gebracht. Auf diese Reaktionen folgt die Adsorption von OH^- aus dem Elektrolyten sowie die Desorption und Diffusion von löslichem $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ in den Elektrolyten nach Gleichung 7.31 [53]:

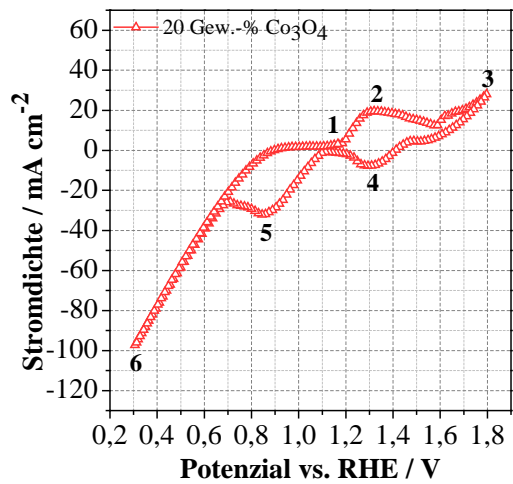


Der verbreiterte Peak, bestehend aus zwei schmalen Einzelpeaks, bei 1,3 V wird der Elektrooxidation von Ag zu einer innenliegenden, wässrigen Ag_2O - und einer außenliegenden, kompakten Ag_2O -Schicht zugeordnet [50]. Diese Reaktion läuft entsprechend Gleichung 7.32 ab:

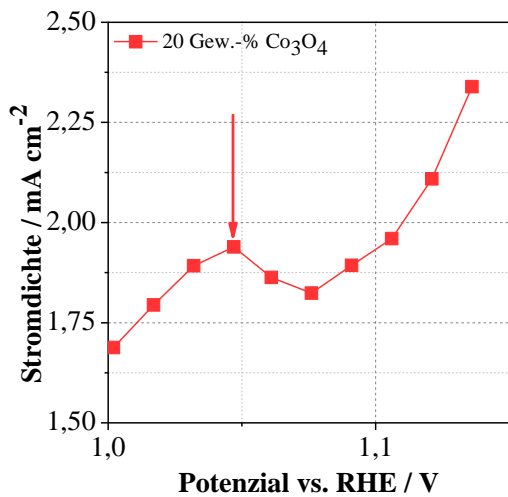




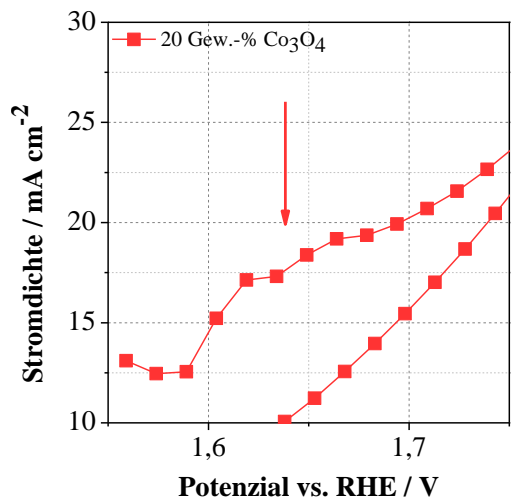
(a) CV einer reinen Ag-GDE



(b) CV einer Ag/Co₃O₄-GDE



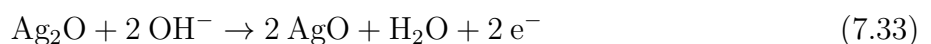
(c) Peak bei ca. 1,05 V



(d) Peak bei ca. 1,65 V

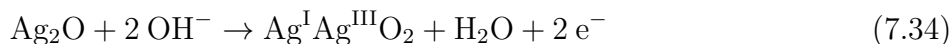
Abbildung 7.64: Für die XRD-Messungen relevante Messpunkte bei den verschiedenen Potenzialen bei (a) einer reinen Ag-GDE, (b) einer Ag/Co₃O₄-GDE sowie (c) der Peak bei etwa 1,05 V, welcher der Reaktion aus Gleichung 7.30 zugeordnet wird, und (d) der Peak vor der OER bei einer Ag/Co₃O₄-GDE, welcher der Reaktion nach Gleichung 7.33 oder 7.34 zugeordnet wird.

Bevor die OER an den Ag/Co₃O₄ einsetzt, kann man bei ca. 1,65 V einen weiteren kleinen Peak erkennen (Abb. 7.64d). Dieser wird der Bildung von AgO nach Gleichung 7.33 zugeordnet [50–55]. Da bei den reinen Ag-GDEs nahezu keine OER stattfindet, ist der Peak im schwankenden Verlauf der reinen Ag-GDEs schlechter zu erkennen, ist aber auch hier vorhanden [68].



Im Gegensatz zum Ansatz der Bildung von AgO beschrieb McMillan als Erster, dass es sich beim AgO um ein Mischoxid aus Ag₂O und Ag₂O₃ handelt [94, 95]. Für AgO ist daher die Bezeichnung Ag^IAg^{III}O₂ korrekter. Tudela [56] zeigte mit Hilfe thermodynamischer Zyklen, warum AgO nicht stabil ist und es anstatt dessen zu einer Bildung von Ag^IAg^{III}O₂ kommt. Im

Fall der Bildung von $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ beschreibt dann Gleichung 7.34 und nicht Gleichung 7.33 die letzte Oxidation dieser Reaktion:



Im Fall der ORR sind bei beiden Elektrodenarten, übereinstimmend mit der Literatur, zwei kathodische Peaks zu sehen. Der erste Peak bei etwa 1,3 V wird der Reduktion von AgO [50–55] bzw. $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ [56, 94, 95] zu Ag_2O , der zweite Peak der Reduktion von Ag_2O zu Ag zugeschrieben.

7.5.2 XRD-Analyse der Oxidationsstufen und quantitative Phasenanalyse

Die Diffraktogramme der reinen Ag-GDE sind in Abbildung 7.65a zu sehen. Für die Verdeutlichung der Ergebnisse ist hier nur der für die Ag-Phasen relevante Bereich abgebildet. Entsprechend der Diffraktogramme findet die Ag-Oxidation in zwei Stufen statt:

1. Ag oxidiert zu Ag_2O , Punkt 2 bei etwa 1,35 V
2. Ag_2O oxidiert partiell zu $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, Punkt 3 bei etwa 1,8 V

Bei der Reduktion kehren sich diese Reaktionen um. So reduziert sich

1. $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ zurück zu Ag_2O , Punkt 4 bei ca. 1,35 V
2. Ag_2O zu Ag, Punkt 5 bei etwa 0,85 V.

Die Diffraktogramme zeigen dabei, dass die Intensität des Ag_2O -Peaks von Punkt 1 bis 4 zunimmt. Ab Punkt 5 beginnt die Reduktion zu Ag, welche nach den Diffraktogrammen bei 0,3 V (Punkt 6) abgeschlossen ist. Für die einzelnen Punkte wurde eine Rietveld-Analyse ausgeführt, um die Menge der einzelnen Phasen zu quantifizieren (Abb. 7.65b). Wie erwartet zeigt sich hier, dass der relative Gehalt von metallischem Ag sukzessive mit dem ansteigenden Elektrodenpotential bei der OER bis hin zu 1,8 V abnimmt. Die Analyse zeigt zudem, dass bis zum Potential von 1,8 V nicht das komplette in der GDE enthaltene Ag zu Ag-Oxiden oxidiert wurde. Beim maximalen Potential 1,8 V sind noch ca. 78 Gew.-% Ag nachweisbar. Entsprechend erhöht sich der Anteil der Ag-Oxide bzw. die Summe beider Ag-Oxide bis zu diesem Potential. Die relativ kurze Haltezeit bei jedem Potentialschritt des CVs (quasi-stationär) führt hier dazu, dass nicht das gesamte Ag durchoxidiert. So findet die Oxidation des Silbers bei den kurzen Haltezeiten bevorzugt an der Oberfläche der μm -Ag-Partikel statt. Durch den stetigen Aufbau der Oxidschicht an der Partikeloberfläche wird der Diffusionsweg für den O_2 -Transport länger und es verbleibt metallisches Ag im Kern. In Tab. 7.23 sind alle Strukturparameter der Phasen gezeigt, welche bei 1,8 V identifiziert werden konnten. Die Rietveld-Analysen zeigen hier, dass das bei dem bei 1,8 V identifizierte Oxid eine monoklinische Struktur und eine P21/c 1 Symmetriegruppe besitzt. Die Formel der Elementarzelle ist Ag_4O_4 , bei der monovalente $\text{Ag}(\text{I})$ -Kationen

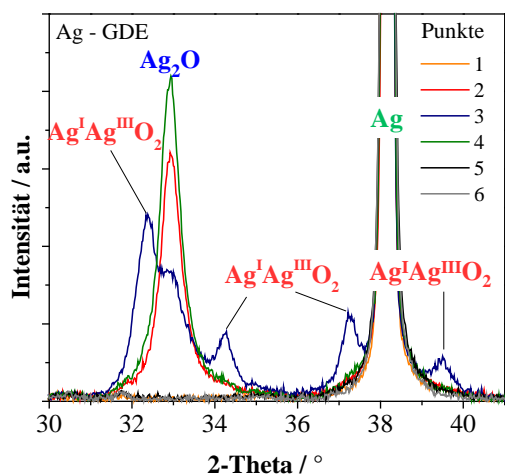
linear mit zwei linearen Sauerstoff-Anionen und Ag(*III*)-Kationen fast quadratisch-planar mit vier Sauerstoff-Anionen angeordnet sind [96]. Die durchschnittliche Kristallgröße der beiden Oxide Ag₂O und Ag^IAg^{III}O₂ war 9 nm bzw. 32 nm.

Tabelle 7.23: Strukturparameter von Ag und Ag-Oxiden an Punkt 3 der reinen Ag-GDEs. Werte wurden für Rietveld-Analyse mit Bruker Software Topas verwendet. Gewichteter Profilmfaktor: Rwp = 7,72, Profilmfaktor: Rp = 5,44, Güte des Fits: GOF = 0,72.

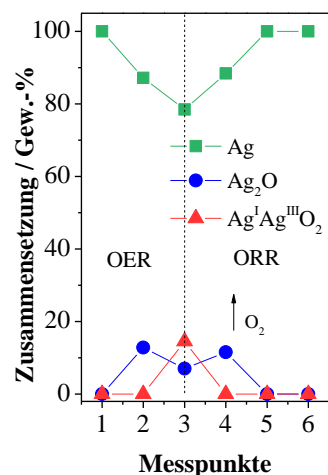
	Ag	Ag ₂ O	Ag ^I Ag ^{III} O ₂
Vol.-%	78,44 (22)	7,03 (19)	14,53 (24)
Struktur	Kubisch	Kubisch	Monoklinisch
Kristallraumgruppe	Fm-3m	Pn-3m	P21/c 1
Gitterparameter	-	-	-
a / Å	4,08661 (14)	4,6841 (26)	5,8460 (14)
b / Å	-	-	3,4458 (71)
c / Å	-	-	5,4940 (11)
beta / °	-	-	107,55 (17)
Zellvolumen / Å ³	68,2355 (38)	104,65 (11)	106,674(41)
Kristallgröße / nm	721 (55)	9,05 (29)	32,6 (17)
Cif - Datei	1100136	1010486	1509688

Die durchgeführten XPS-Messungen ermöglichen Oberflächeninformationen über die Elektrode bzw. Partikel an der Oberfläche. Abbildung 7.65c zeigt Ag3d-Spektren von reinen Ag-GDEs an den Punkten 1, 2, 3 und 6. Dabei zeigt sich, dass sich die Bindungsenergie der Ag3d-Elektronen bedingt durch die Oxidation bei OER zwischen 367,7 eV für Ag₂O und 367,4 eV für AgO (Ag^IAg^{III}O₂) verschiebt [97–100] und letztlich wieder zu 368,1 eV für Ag verschoben wird [97, 100, 101]. Unerwartet zeigt die höhere Oxidationsstufe des Ag (AgO / Ag^IAg^{III}O₂) geringere Bindungsenergien als Ag₂O. Typischerweise wird die Bindungsenergie durch die Verlagerung der Elektronendichte zum Atom höherer Elektronegativität und einer dadurch verringerten Abschirmung der Elektronen bestimmt, dh. für höhere Oxidationsstufen erhöht. Dieses Verhalten der Bindungsenergie wurde jedoch bereits in früheren Arbeiten für andere Metalle wie Cobalt [102] oder Barium [103] beobachtet. Die Gründe hierfür wurden vielfach diskutiert. Eine abschließende Klärung war bis jetzt nicht möglich, aber diese untypische Verschiebung scheint vom spezifischen Kristallgitter des Metalls abzuhängen [97, 104]. Die außergewöhnliche breite Ausprägung der Probe an Punkt 3 (1800 mV) von 1,8 eV im Vergleich zu den anderen Peaks mit lediglich 1,4 eV deutet auf mehr als eine Ag-Komponente hin. Die genaue Betrachtung der hochaufgelösten Messung in Abbildung 7.65d verdeutlicht die Annahme zweier Komponenten bei 367,7 eV (FWHM 0,6 eV) und 366,85 eV (FWHM 1,2 eV). Dieser Umstand unterstreicht die Ergebnisse der XRD-Messungen zum Vorliegen von Ag^IAg^{III}O₂. Speziell die hier vorliegenden Bindungsenergien stimmen mit denen von stark oxidierten Ag-Spezies aus hochauflösenden Messungen in der Literatur überein [104]. Quantitativ stimmen die Ergebnisse von XRD und

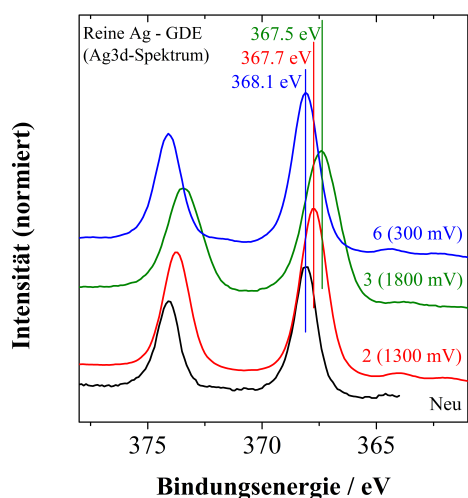
XPS hier nicht überein. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die Informationstiefe ($3 \cdot \lambda$) von Ag3d-Elektronen beim XPS bei den gegebenen Versuchsbedingungen nur etwa 4,5 nm beträgt [105] und somit deutlich weniger als beim XRD. Als Resultat aus dem Vergleich der beiden Messmethoden am Punkt 3 zeigt sich, dass Ag_2O_3 instabil an der Elektrodenoberfläche und nach einigen Stunden nicht mehr nachweisbar ist (Fehlen der Schulter bei 366,85 eV).



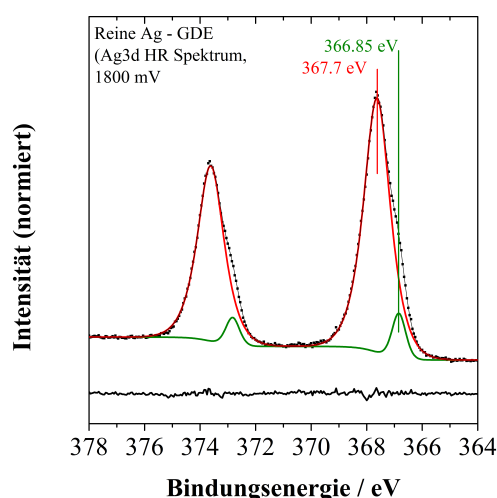
(a) Diffraktogramme einer Ag-GDE an den Messpunkten



(b) Verlauf Phasenanalyse



(c) Ag3d-Spektrum



(d) Ag3d-Spektrum, hochauflösend

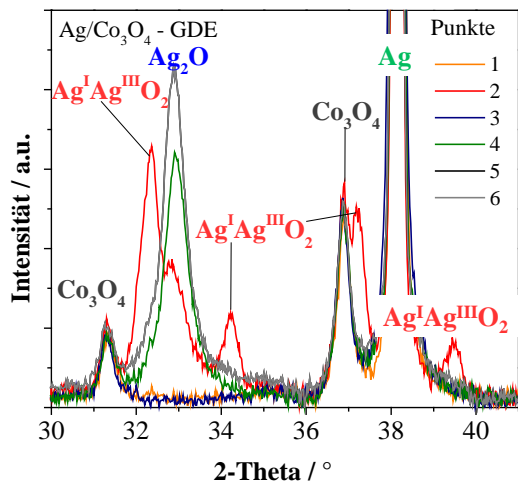
Abbildung 7.65: (a) Diffraktogramme der einzelnen Messpunkte 1 bis 6 einer reinen Ag-GDE und (b) die semi-quantitative Phasenanalyse, (c) Ag3d-Spektren und (d) hochauflöste Ag3d-Spektren der reinen Ag-GDE.

Wird das Potenzial wieder auf 300 mV verringert, werden die entstandenen Ag-Oxide stufenweise zurück zu metallischen Ag reduziert (Punkt 6). Die wird durch einen Anstieg des Ag-Gehalts von 78,44 % bei Punkt 3 auf einen Ag-Gehalt von 88,43 % bei Punkt 4 deutlich. Gleichzeitig steigt der Ag_2O -Gehalt an diesen Punkten von 7,03 % auf 11,57 % durch die Reduktion von $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ zu Ag_2O .

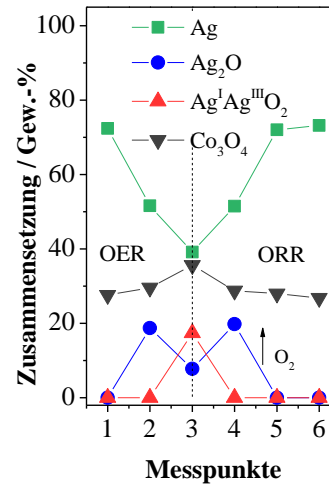
Die in dieser Arbeit vorgestellten Ag/Co₃O₄-GDEs wurden auf die gleiche Weise charakterisiert. Abbildung 7.64b zeigt dabei den CV-Zyklus einer Ag/Co₃O₄-GDE. Die Form des CVs ist ähnlich der der reinen Ag-GDEs, unterscheidet sich jedoch durch den Anstieg des CVs bei der OER parallel zur stattfindenden Ag-Oxidation. Das entsprechende Diffraktogramm der Punkte 1 bis 6 ist in Abbildung 7.66a zu sehen. Die Reaktionsschritte und die vorkommenden Ag-Oxide sind dabei dieselben wie für die reinen Ag-GDEs. Die ebenfalls sichtbaren Co₃O₄-Peaks zeigen über den gesamten Zyklus keine Veränderung ihres Spektrums. Auch für diese GDEs wurde eine Rietveld-Analyse der Ag- und Co₃O₄-Phasen durchgeführt. PTFE wurde wie auch zuvor nicht berücksichtigt.

Abbildung 7.66b zeigt den Verlauf der Phasenanalyse der GDE über den Zyklus auf Basis der aufgenommenen Diffraktogramme (Abb. 7.66a). Man kann sehen, dass die Abnahme des metallischen Ag durch die Oxidation höher ist als bei den reinen Ag-GDEs. Entsprechend ist das Verhältnis Ag₂O / Ag bei Punkt 2 hier 1,5 (reine Ag-GDEs) bzw. 3,6 (Ag/Co₃O₄-GDEs). An Punkt 3 ist das Verhältnis Ag-Oxide (Ag_xO_y) / Ag für die Ag/Co₃O₄-GDEs mit 6,4 ebenfalls höher als für die reinen Ag-GDEs mit 2,7. Weiter ist das Verhältnis Ag^IAg^{III}O₂ / Ag₂O für die Ag/Co₃O₄-GDEs ebenfalls etwas größer als bei den reinen Ag-GDEs. Die Beobachtung des höheren Oxidgehalts bei den Mischelektroden im Vergleich zu den reinen Ag-GDEs setzt sich auch bei der ORR fort. So ist das Verhältnis Ag₂O / Ag bei Punkt 4 für die Ag/Co₃O₄-GDEs 3,8, für die reinen Ag-GDEs 1,3. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Punkt 2 und bestätigt die bereits in einer früheren Publikation veröffentlichte Annahme, dass die Zumischung von Co₃O₄ die Bildung von Ag-Oxiden fördert und deshalb mit dieser Kombination höhere Stromdichten erreichbar sind [68]. Die strukturellen Analysen der GDE bei 1,8 V können wie schon für die reinen Ag-GDEs Tabelle 7.24 entnommen werden.

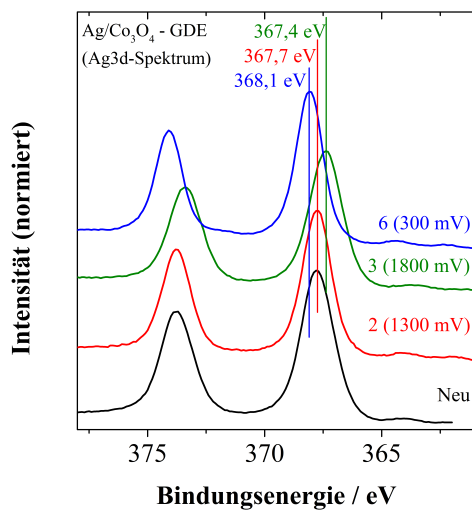
Die an den Ag/Co₃O₄-GDEs ebenfalls durchgeführten XPS-Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der reinen Ag-GDEs. Die Bindungsenergie der Ag3d-Elektronen (Abb. 7.66c) verschiebt sich dabei von 367,7 eV (FWHM 1,4 eV, Ag₂O) zu 367,5 (FWHM 1,8 eV, Ag^IAg^{III}O₂) und wieder zurück zu 368,1 eV (FWHM 1,4 eV, Ag) [96–102, 104]. So zeigt sich auch für die Ag/Co₃O₄-GDEs die bereits erwähnte Anomalie bei den Bindungsenergien [102, 103]. Die hochauflösenden Messungen (Abb. 7.66d) zeigen hier ebenfalls das Vorhandensein von zwei Ag-Komponenten Ag₂O bei 367,75 eV (FWHM 0,65 eV) und Ag₂O₃ bei 366,9 eV (FWHM 1,25 eV) [104]. Durch die hochauflösenden Messungen konnte hier die Ag(III)-Spezies identifiziert werden, welche allerdings wie bei den Ag-GDEs nach einigen Stunden aufgrund der Instabilität nicht mehr nachweisbar waren. Die Verschiebung von < 0,05 eV aller Komponenten im Vergleich zur reinen Ag-GDE könnte hier auf das Vorhandensein des Co₃O₄ zurückgeführt werden. Die Cobalt-Diffraktogramme (Abb. 7.66e) selbst zeigen, wie auch in den Diffraktogrammen, über den gesamten Zyklus keine Veränderungen [106]. Lediglich die neue unzyklisierte Probe zeigt eine leichte Verschiebung gegenüber den zyklisierten.



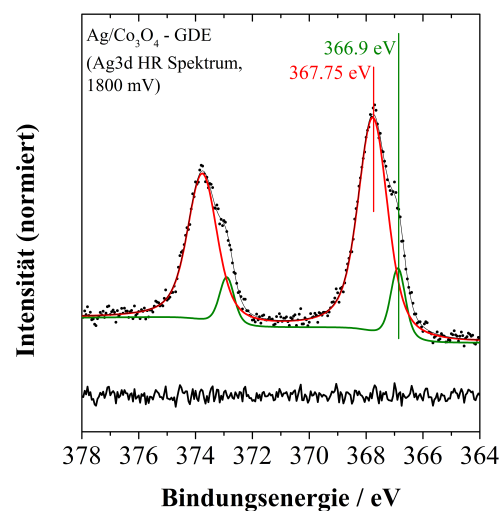
(a) Diffraktogramme einer AgCo_3O_4 -GDE an den Messpunkten



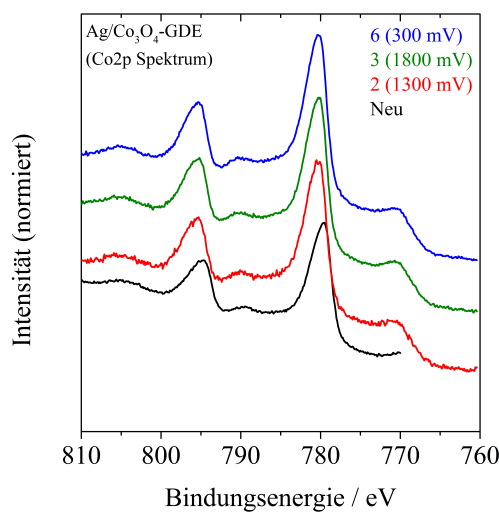
(b) Verlauf Phasenanalyse



(c) Ag3d-Spektrum



(d) Ag3d-Spektrum, hochauflösend



(e) Co2p-Spektrum

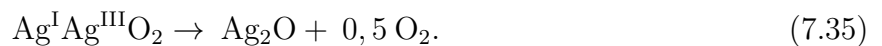
Abbildung 7.66: (a) Diffraktogramme der einzelnen Messpunkte 1 bis 6 einer reinen $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -GDE, (b) die semi-quantitative Phasenanalyse, (c) die Ag3d-Spektren, (d) die hochauflösenden Ag3d-Spektren und (e) die Co2p-Spektren der AgCo_3O_4 -GDE.

Tabelle 7.24: Strukturparameter von Ag und Ag-Oxiden an Punkt 3 der reinen Ag/Co₃O₄-GDEs. Werte wurden für Rietveld-Analyse mit Bruker Software Topas verwendet. Gewichteter Profilmfaktor: Rwp = 2,57, Profilmfaktor: Rp = 1.91, Güte des Fits: GOF = 0,57.

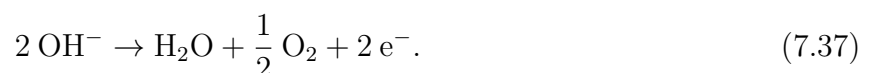
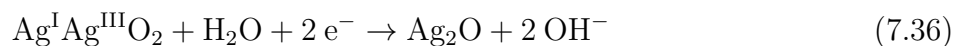
	Ag	Ag ₂ O	Ag ^I Ag ^{III} O ₂	Co ₃ O ₄
Vol.-%	37,3 (16)	12,5 (34)	17,7 (13)	32,4 (16)
Struktur	Kubisch	Kubisch	Monoklinisch	-
Kristallraumgruppe	Fm-3m	Pn-3m	P21/c 1	Fd-3m:2
Gitterparameter	-	-	-	-
a / Å	4,08661 (14)	4,6841 (26)	5,8460 (92)	8,0805 (11)
b / Å	-	-	3,4458 (32)	-
c / Å	-	-	5,4940 (45)	-
beta / °	-	-	107,55 (11)	-
Zellvolumen / Å ³	68,2479 (70)	102,78 (17)	105,52(22)	527,60(21)
Kristallgröße / nm	417 (35)	7,76 (50)	11,20 (81)	-
Cif - Datei	1100136	1010486	1509688	9005887

7.5.3 Stabilität Ag^IAg^{III}O₂

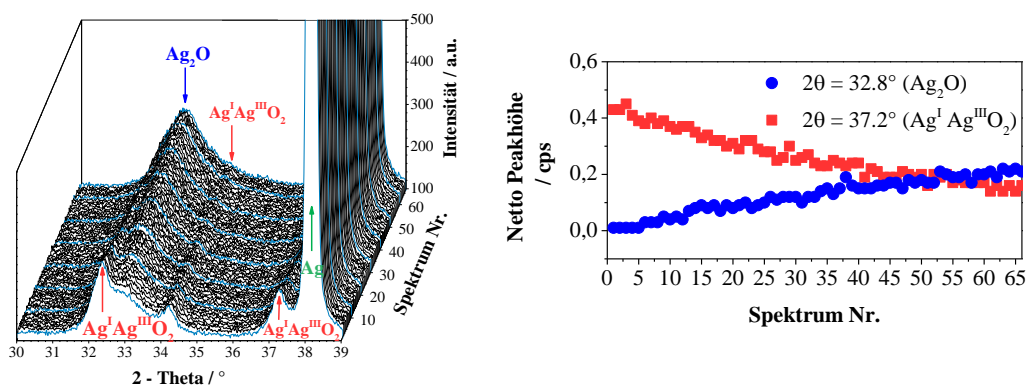
Neben der reinen Phasenanalyse ist auch die Stabilität des Mischoxids Ag^IAg^{III}O₂ von Interesse. So nimmt die Stabilität der Ag-Oxide mit steigender Oxidationsstufe ab [56]. Die Zersetzung von Ag₂O und Ag^IAg^{III}O₂ mit XRD, FT-IR und Raman-Spektroskopie wurde bereits in der Literatur untersucht [96]. Die Kinetik der Zersetzung wurde zusätzlich durch eine beschleunigte Alterung mit der Thermogravimetrie-Technik bei Ag-Kathoden von Ag/Zn-Batterien untersucht [107]. Die Zersetzung von Ag^IAg^{III}O₂ wird dabei wie folgt beschrieben:



Obwohl die Zersetzung von Ag^IAg^{III}O₂ bei Temperaturen von > 100 °C bestimmt wurde [96], berechnete Dallek et al. [107] ein breites Stabilitätsfenster für chemisch und elektrochemisch hergestellte Ag-Oxide. Die berechnete Zeit für die 10-%ige Zersetzung von Ag^IAg^{III}O₂ bei 25 °C schwankt dabei von 278 Jahren (chemisch hergestellt) bis 346 Tage (elektrochemisch hergestellt) [107]. Die im Vergleich relativ schnelle Zersetzung von elektrochemisch hergestelltem Ag^IAg^{III}O₂ wird hier auf das Vorhandensein von KOH-Resten zurückgeführt, welche die Reaktion katalysieren. Die Reduktion von Ag^IAg^{III}O₂ durch eine Hydroxidlösung beschreibt Dallek [107] mit zwei simultan ablaufenden Reaktionen:

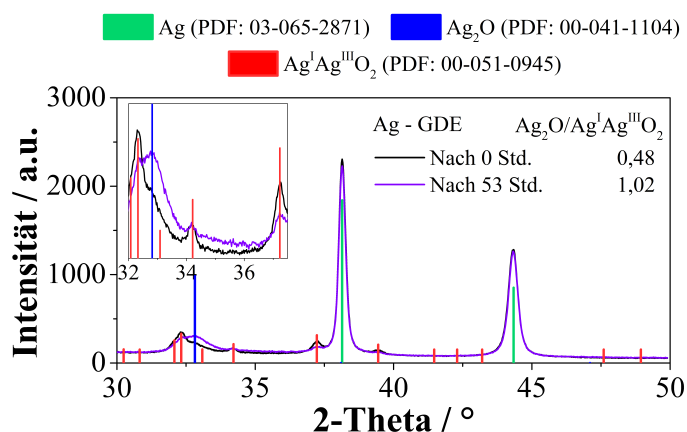


Im Gegensatz zu diesen Messungen wurden die Untersuchungen in dieser Arbeit an trockenen GDEs (1,8 V) unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Bei diesen trockenen Bedingungen wie auch in alkalischer Lösung sollte $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ nach [108] mittelmäßig stabil sein. Verwendet wurden dazu reine Ag-GDEs.



(a) Verlauf der 66 Diffraktogramme

(b) Verlauf der Ag-Oxid Phasen



(c) Vergleich 1. und 66. Diffraktogramm

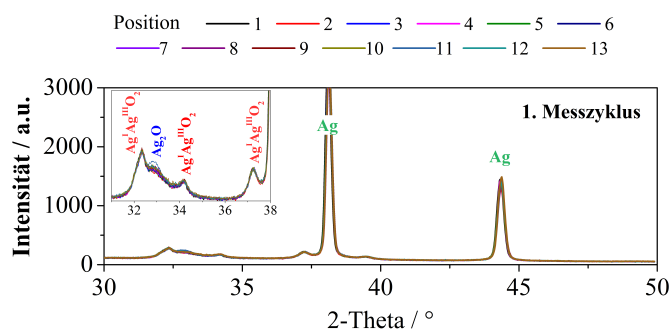
Abbildung 7.67: (a) Verlauf der 66 nacheinander aufgenommenen Diffraktogrammen einer Ag-GDE nach dem Zyklisieren und Halten auf 1,8 V (60 s), (b) der Verlauf der Silberphasen aus den Daten der Diffraktogramme sowie (c) das 1. und 66. Diffraktogramm zum Vergleich.

Wie bereits erwähnt konnte durch die zeitliche Aneinanderreihung von Diffraktogrammen das zeitliche Verhalten von $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ unter gegebenen Bedingungen untersucht werden. Dabei wurden an einem Punkt der GDE 66 Diffraktogramme in 53 Stunden aufgenommen. Die Aneinanderreihung dieser Diffraktogramme ist in Abbildung 7.67a zu sehen. Dabei ist das erste Spektrum in der Abbildung ganz vorne, das 66. Spektrum ganz hinten angeordnet. Man kann erkennen, dass die Intensität der Peaks für $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ mit zunehmender Dauer ab-, die Intensität der Ag_2O -Peaks jedoch zunimmt. Dies zeigt, dass $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ unter Abgabe von O_2 bereits bei Umgebungsbedingungen zu Ag_2O reduziert wird. Zudem ist die Zersetzungsrate sehr viel höher als die von Dallek et. al [107] für elektrochemisch hergestelltes $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ berechnete.

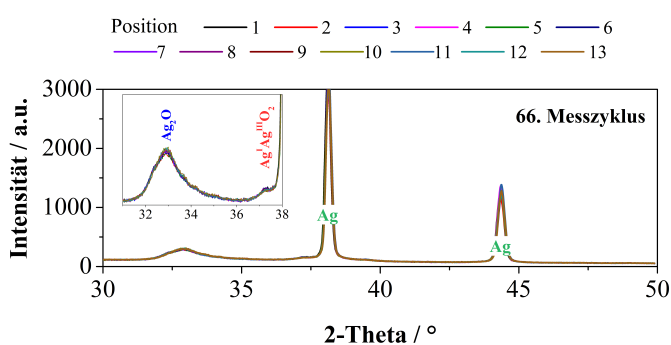
Nach 53 Stunden ist das Verhältnis $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$: Ag_2O nur noch etwa halb so groß wie zu Beginn der Messungen (Abb. 7.67b und c).

7.5.4 Mapping der Elektrodenoberfläche

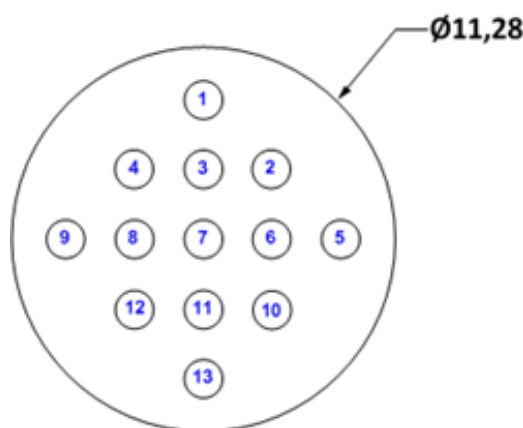
Neben den Messungen in einem Punkt der GDE wurde ein Mapping über die gesamte, aktive Elektrodenfläche einer Ag-GDE durchgeführt. Hiermit soll untersucht werden, ob sowohl die Bildung als auch die Zersetzung der Ag-Oxide bei 1,8 V homogen über der gesamten Elektrodenfläche stattfindet. Das Mapping umfasste 13 Punkte, gleichmäßig über der Elektrodenfläche verteilt (Abb. 7.68c). In Abbildung 7.68a sind die 13 Diffraktogramme, aufgenommen beim ersten der 66 Durchläufe, zu sehen. In den Diffraktogramme sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Punkten zu erkennen. Dies zeigt, dass es über die gesamte Elektrodenfläche zu einer gleichmäßigen Oxidation von Ag kommt. In Abbildung 7.68b sind im Vergleich dazu die Diffraktogramme des 66. Durchlaufs zu sehen. Hier ist im Vergleich zu Abbildung 7.68a deutlich die Zersetzung des $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ zu Ag_2O zu sehen. Zwischen den einzelnen Diffraktogramme des 66. Durchlaufs ist auch hier kein signifikanter Unterschied zu sehen. Dies zeigt, dass der Zerfall bzw. die Reduktion $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ebenfalls homogen über der gesamten Elektrodenfläche stattfindet.



(a) 13 Messpunkte 1. Messzyklus



(b) 13 Messpunkte 66. Messzyklus



(c) Verteilung der Messpunkte

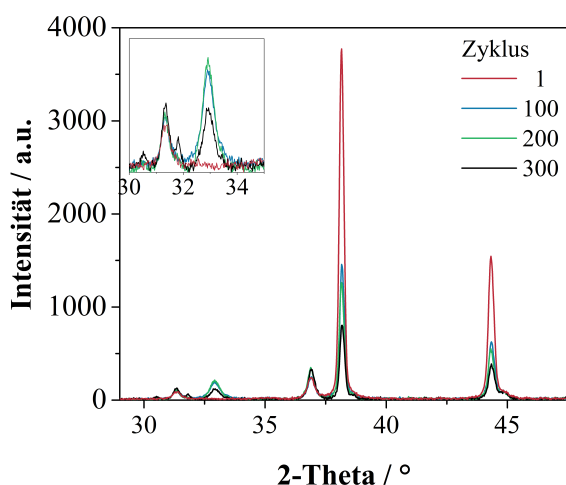
Abbildung 7.68: (a) Diffraktogramme der 13 Messpunkte des 1. Messzyklus, (b) Diffraktogramme der 13 Messpunkte des 66. Messzyklus und (c) Verteilung der Messpunkte über die Elektrodenfläche.

7.5.5 Langzeitstabilität der Elektrodenmaterialien

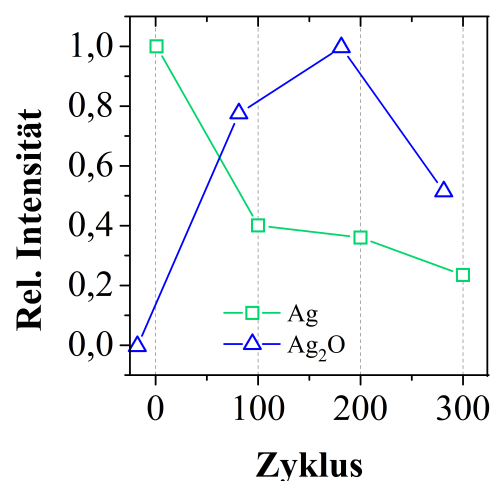
Abschließend wurden die Elektrodenmaterialien einer Ag/Co₃O₄-GDE nach 1, 100, 200 und 300 Zyklen mit dem XRD untersucht, um eventuelle Materialveränderungen, welche zu Degradation führen könnten, feststellen zu können (Abb. 7.69a). Man kann erkennen, dass die Intensitäten der Hauptpeaks für Ag mit der Anzahl der Zyklen und speziell während der ersten 100 Zyklen deutlich abnimmt. Der Anteil an Ag₂O hingegen steigt innerhalb der ersten 200 Zyklen an und halbiert sich anschließend bis zum Erreichen von Zyklus 300 wieder (Abb. Abb. 7.69b). Da die Proben bei OCV nach dem jeweiligen Zyklus gemessen wurden, ist ein relativ großer Anteil an Ag₂O eigentlich nicht zu erwarten. Dass dennoch Ag₂O vorliegt, kann zwei Gründe haben:

1. OCV kann sich durch das Zyklisieren verschieben. Wenn sich OCV in Richtung geringerer Potenziale verschiebt, das CV jedoch auf der ursprünglichen Start-OCV endet, kommt es bereits hier zur Oxidation von Ag und damit zur Bildung von Ag₂O.
2. Bei der Ag-Oxidation kommt es auch zur Oxidation von Ag in den tieferen Schichten der Ag-Partikel. Während der ORR wird zuerst die Oberfläche, welche im direkten Kontakt mit dem Elektrolyten steht, reduziert. Tieferliegende Oxidschichten können aufgrund der Verweildauer in der ORR vielleicht nicht vollständig zurückreduziert werden, da die Reduktion durch die langsame Diffusion im Bulk behindert wird.

Welche der beiden Möglichkeiten hier zutreffend ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Zudem besteht die Möglichkeit einer Überlagerung der beiden Effekte. Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich der Ag-Anteil nach etwa 100 Zyklen stabilisiert hat und auch keine Peaks von Ag^IAg^{III}O₂ identifiziert werden konnten. Dennoch haben sich neue Peaks bei etwa 30,5 ° und 31,7 ° gebildet, welche keiner Silberphase zugeordnet werden konnten.



(a) Diffraktogramme Langzeituntersuchung



(b) Verlauf rel. Intensität Peak-Fläche

Abbildung 7.69: (a) Diffraktogramme nach 1, 100, 200 und 300 Zyklen, (b) Verlauf der relativen Intensität der Fläche unter den jeweiligen Peaks des XRD-Spektrums.

7.5.6 Langzeitversuche an Ag/Co₃O₄-Gasdiffusionselektroden

Als Ergänzung zu den im Kapitel durchgeführten XRD-Untersuchungen an Elektroden nach 1, 100, 200, und 300 Zyklen wurden Langzeittests über 300 Zyklen bei zwei verschiedenen Temperaturen (25 °C und 50 °C) und drei Elektrolytkonzentrationen (0,1 M, 1 M, und 3 M) durchgeführt. Auf die Messungen bei 75 °C wurde hier auf Basis der Ergebnisse aus Abschnitt 7.4 verzichtet, da 75 °C keine wesentliche Verbesserung, speziell im Hinblick auf die Verwendung von Luft, was der Praxisanwendung am nächsten kommt, erzielt werden konnte. Weiter sollte die angestrebte Betriebstemperatur einer LAB nicht im Bereich von 75 °C liegen, um die Verdunstung des eingesetzten, wässrigen Elektrolyten und Probleme durch thermische Ausdehnung von Batteriekomponenten gering zu halten. Die GDEs wurden dabei über 300 CV-Zyklen mit O₂ im Potenzialbereich zwischen 0,3 V bis 1,8 V gegen die RHE zyklisiert. Abbildung 7.70 zeigt dabei die Stromdichten der einzelnen GDEs an den Potenzialgrenzen 0,3 V und 1,8 V, aufgetragen über der Zyklenzahl.

Es fällt auf, dass die 0,1 M GDEs sowohl für 25 °C als auch für 50 °C stabile Stromdichten über die Dauer von 300 Zyklen realisieren. Eine signifikante Abnahme der Stromdichten ist weder für die ORR noch für die OER zu beobachten.

Erhöht man die Elektrolytkonzentration auf 1 M, verändert sich das Verhalten der GDEs teils signifikant. So kommt es bei 25 °C nach den ersten ca. 25 Zyklen zu einer leichten Zunahme der Stromdichten bei der ORR, welche bei ca. 50 Zyklen ihr Maximum erreichen und danach stabil bleiben. Es ist auf Basis der Stromdichten keine Degradation der GDE feststellbar. Konträr zum Verhalten bei der ORR steigt die Stromdichte bei der OER langsam, aber stetig mit der Zyklenzahl an. Dieses Verhalten wurde bereits bei Ag/IrO₂-GDEs (Abschn. 7.2.6) beobachtet. Bei diesen GDEs war es auf ein strukturelles Versagen der Katalysatorschicht zurückzuführen. So bilden sich im Betrieb durch mechanische Beanspruchung (Gasentwicklung und/bzw. Oxidation und Reduktion der Elektrodenmaterialien) der GDE Risse in der Katalysatorschicht, welche dann vollständig mit Elektrolyt geflutet wird. Die Hydrophobizität der GDE reicht in diesem Fall nicht mehr aus, um die vollständige Flutung zu verhindern. Der für die ORR benötigte O₂ muss somit, um zur Reaktionszone zu gelangen, im Elektrolyten gelöst werden, um anschließend zur Reaktionszone diffundieren zu können. Dieser Vorgang des Lösens im Elektrolyten und die anschließende Diffusion zum Reaktionsort ist langsamer als die ablaufende Reaktion der ORR und führt daher zu absinkenden Stromdichten durch Verarmung an O₂ in der Reaktionszone. Die OER ist in der Theorie unabhängig von einer Flutung. Durch die mit der Rissbildung einhergehende Vergrößerung der aktiven Fläche kann es zu einer Erhöhung der Stromdichten kommen. Eine Abnahme der Stromdichte ist somit nicht zu erwarten. Weiter kann es durch die Rissbildung zu einem Ablösen der Katalysatorschicht vom Stromableiter kommen, woraus ein höherer elektrischer Widerstand resultieren würde. Gegen das Ablösen der Katalysatorschicht vom Substrat bei den hier vermessenen GDEs spricht allerdings der optische Eindruck nach dem Ausbau der GDEs, welcher keine Ablösung erkennen lässt. Weiter würde ein Anstieg des

elektrischen Widerstands auch ein Absinken der Stromdichten bei der OER zur Folge habe, welche nicht beobachtet werden kann. Aufgrund einer nicht erkennbaren Degradation bei der ORR ist es wahrscheinlich, dass die Zunahme bei der OER auf eine Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung der verwendeten Partikel, bedingt durch das Zyklisieren, zurückzuführen ist. Dieser Effekt konnte bereits unter Abschnitt 7.2.6 gezeigt werden. Wird die Temperatur bei 1 M auf 50 °C erhöht, setzt eine stark ansteigende Degradation der GDEs bereits nach ca. 50 Zyklen ein, welche erst nach ca. 275 Zyklen endet. Die Abnahme endet dabei auf dem Niveau der 0,1 M GDE, was hier einem völligen Versagen der GDE gleichkommt. Im Bereich der OER hingegen ist nach einer Zunahme (vgl. 25 °C) erst innerhalb der letzten 50 Zyklen eine Abnahme der Stromdichte zu beobachten, was hier mit der zu beobachtenden starken Degradation bei der ORR zusammenhängen könnte.

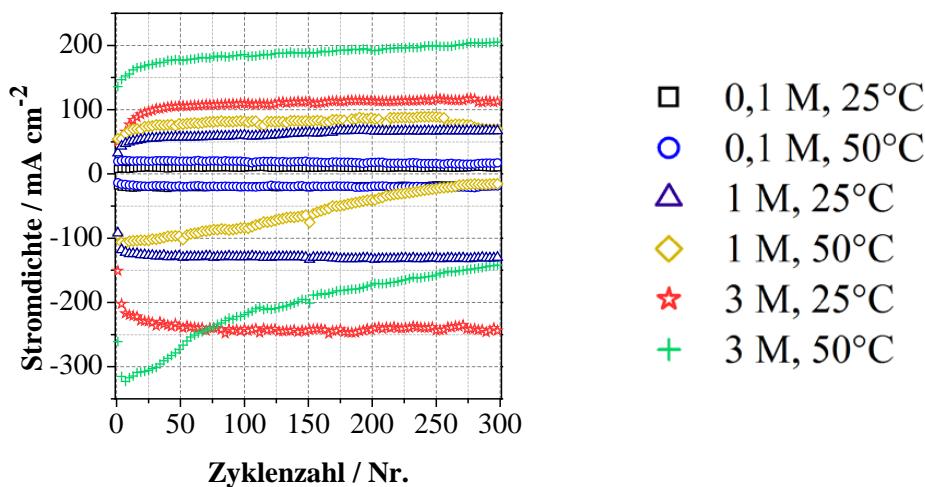
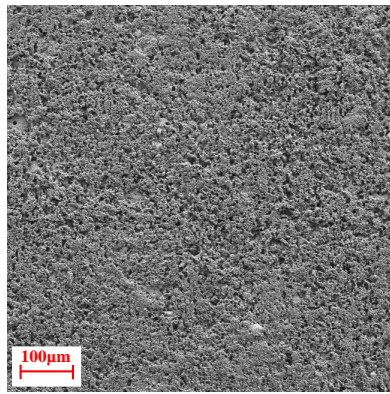
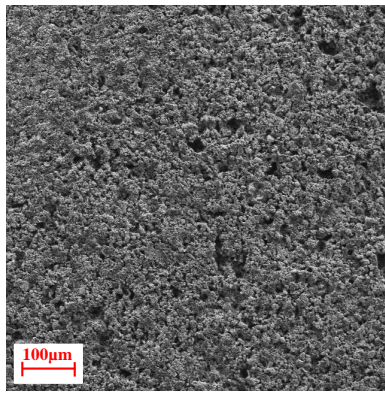


Abbildung 7.70: Stromdichten für die Ag/Co₃O₄ - GDEs Langzeittests (ORR und OER), aufgetragen über der Zyklenzahl.

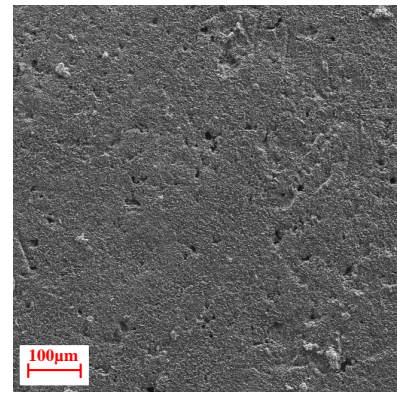
Eine weitere Steigerung der Elektrolytkonzentration auf 3 M zeigt, dass die beschleunigte Degradation auch hier erst mit erhöhter Temperatur (50 °C) einsetzt und bei Betrachtung der Steigung der Abnahme auch nach Erreichen von 300 Zyklen noch nicht abgeschlossen zu sein scheint. Im Gegensatz dazu zeigt die 25 °C Kurve einen stabilen Verlauf. Nach dem Ausbau der GDE mit 3 M und 50 °C zeigte sich zudem, dass sich am Boden des Elektrolytbehälters Co₃O₄ - Partikel angesammelt haben. Dies deutet auf einen Verlust von Aktivmaterial der GDE im Betrieb hin. Die Abbildungen 7.71a bis c zeigen exemplarisch die REM-Aufnahmen der zyklisierten GDEs bei 0,1 M (50 °C), 3 M (25 °C) und 3 M (50 °C). Ergänzend zu den REM-Aufnahmen zeigen die Abbildungen 7.71d bis f RE-Aufnahmen der jeweiligen GDEs. Die GDEs bei 0,1 M und 3 M (25 °C) weisen auch nach 300 Zyklen noch eine sichtbare poröse Struktur auf, welche mit der anfänglichen Struktur (Kap 7.2.4) vergleichbar ist. Im Fall der stark degradierten GDE bei 3 M und 50 °C ist eine solche poröse Struktur nicht mehr erkennbar. Zwar sind einzelne größere Poren erkennbar, allerdings scheint der Großteil der GDE einer rauen makroporenlösen Oberfläche zu entsprechen.



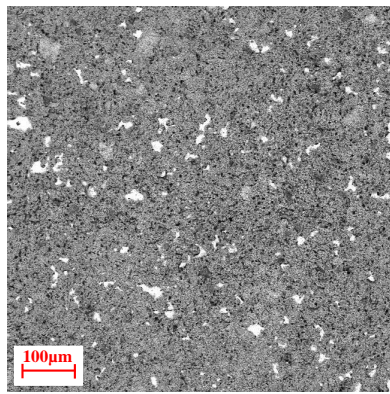
(a) REM - Aufnahme (100 x): 300
Zyklen, 0,1 M, 50 °C



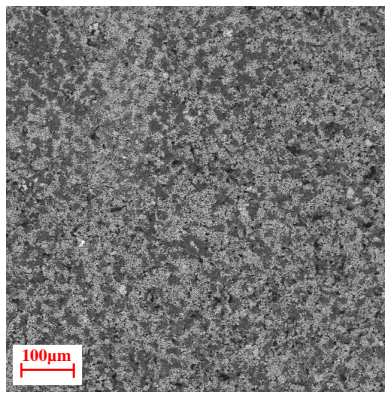
(b) REM - Aufnahme (100x): 300
Zyklen, 3 M, 25 °C



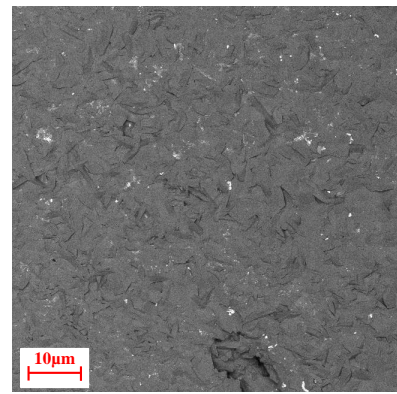
(c) REM - Aufnahme (100 x): 300
Zyklen, 3 M, 50 °C



(d) RE - Aufnahme (100 x): 300
Zyklen, 0,1 M, 50 °C



(e) RE - Aufnahme (100 x): 300
Zyklen, 3 M, 25 °C



(f) RE - Aufnahme (1 kx): 300
Zyklen, 3 M, 50 °C

Abbildung 7.71: REM-Aufnahmen der untersuchten Ag/Co₃O₄-GDEs bei verschiedenen Temperaturen und Elektrolytkonzentrationen (x M, LiOH(aq.)) nach 300 Zyklen für (a) 0,1 M, 50 °C, (b) 3 M, 25 °C und (c) 3 M, 50 °C sowie die entsprechenden RE-Aufnahmen bei (d) 0,1 M, 50 °C, (e) 3 M, 25 °C und (f) 3 M, 50 °C.

Bezieht man die RE-Aufnahmen mit in die Betrachtung ein zeigt sich, dass mit steigender Elektrolytkonzentration der Bedeckungsgrad des Silbers an der Oberfläche der Oberfläche zunimmt und letztlich bei 3 M und 50 °C nur noch wenige Partikel sichtbar sind. Diese Bedeckung der Ag-Partikel mit Co₃O₄ mit zunehmender Zyklenzahl konnte bereits bei unter Abschnitt 7.2.6 vorgestellten Ag/Co₃O₄-GDEs festgestellt werden [67]. So zeigt sich allerdings, dass die porenbedeckende Schicht der 3 M, 50 °C GDE aus Co₃O₄ besteht. Diese Schicht scheint sich durch das Zyklisieren, abwechselnde Oxidation und Reduktion der Cobaltpartikel, zu bilden. Aufgrund der Partikelgröße kommt es zu einem Verschluss der porösen Struktur der GDE auf der Elektrolytseite. Dieser Verschluss behindert das Eindringen des Elektrolyten in die GDE und hat somit zur Folge, dass der elektrochemisch aktive Bereich der GDE verkleinert wird. Weiter wird durch die Bedeckung von Ag (helle Stellen in den RE-Aufnahmen) mit Co₃O₄ der Anteil des an der ORR teilnehmenden Silbers reduziert, was direkte Auswirkungen auf die erreichten Stromdichten hat. Das bei der ORR elektrochemisch weniger aktive Co₃O₄ steht dafür direkt an der Grenzfläche Elektrolyt/GDE im Kontakt mit dem Elektrolyten und realisiert geringere Stromdichten bei der ORR. Ein weiterer negativer Einfluss auf die Stromdichten ist durch

die geringe elektrische Leitfähigkeit des Co_3O_4 ($0,01 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) gegenüber Ag zu erwarten. Auf Basis der REM-Aufnahmen scheint für diese Schichtbildung neben der Elektrolytkonzentration auch die Temperatur entscheidend zu sein. Eine Rissbildung wie zunächst vermutet ist auf den REM-Aufnahmen nicht zu erkennen, kann aber nicht final ausgeschlossen werden.

Auf Basis dieser Messungen lässt sich somit ein Zusammenhang zwischen der Degradation und der Elektrolytkonzentration sowie der Betriebstemperatur ableiten. So nimmt die Degradation mit steigender Temperatur und Elektrolytkonzentration zu, wobei die Temperatur einen größeren Einfluss zu haben scheint. Dies kann im Besonderen anhand der in 3 M LiOH(aq.) getesteten GDEs erkannt werden. Hier weist trotz hoher Elektrolytkonzentration die 25 °C GDEs stabile Stromdichten über der Zyklenzahl auf und es kommt zu keiner Passivierung der Oberfläche, während eine Erhöhung der Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Degradation der GDE nimmt. Bezieht man die Ergebnisse der CVs auf dem Kapitel der EIS-Validierung mit in die Betrachtung ein, können Rückschlüsse über erste Betriebsparameter einer LAB gezogen werden. Die GDEs, die bei den CVs hohe Stromdichten realisieren (50 °C, 3 M), scheinen für den Dauerbetrieb unter diesen Bedingungen nicht stabil. So begünstigt eine Erhöhung der Temperatur zwar hohe Stromdichten, dennoch sollten jedoch bei der Ladung der Batterie bei hohen Elektrolytkonzentrationen höhere Temperaturen vermieden werden. Durch diese kann es bei der hierdurch verstärkten Gasentwicklung und dem Aufbau eines Gasdrucks in den Poren der GDE zu einer Schädigung der Elektrodenstruktur (Risse, Passivierung) kommen, welche sich dann im weiteren Verlauf negativ auf die bei der Entladung erreichten Stromdichten auswirkt. Im Fall der Entladereaktion (ORR) scheint die Temperatur keine negativen Auswirkungen zu haben, da die Rissbildung nach derzeitiger Erkenntnis bei höheren Temperaturen in der OER stattfindet. Strukturelle Schädigungen von Elektroden auf Basis von Ag sind für die ORR nicht bekannt. Dennoch hat diese Rissbildung Auswirkungen auf die Stromdichten bei der ORR bedingt durch die Flutung der GDE.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung bifunktionaler Gasdiffusionselektroden, welche die Überspannungen für die beiden Reaktionen ORR und OER möglichst weit reduzieren, sowie deren Charakterisierung. Um dieses Ziel zu erreichen, musste zuerst eine Kompetenz im Bereich solcher bifunktionalen Elektroden aufgebaut werden, da diese Art von Elektroden für Metall-Luft-Batterien seither am DLR noch nicht untersucht wurden und somit wenig Erfahrung vorhanden war. Begonnen werden musste mit einer breiten Sichtung möglicher Katalysatoren und der Möglichkeit, wichtige Vertreter selbst zu synthetisieren. Besonders Schwierigkeiten der chemischen Stabilität spielten hierbei eine große Rolle, da verfügbare und in der Literatur verwendete (Edelmetall-) Katalysatoren oft kohlenstoffgeträgert sind. Probleme bereitete jedoch genau der Ansatz der kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren in der Sauerstoffentwicklung bei Potenzialen von 1,35 V und darüber. Hier musste ein neuer Ansatz entwickelt und umgesetzt werden. Zu dem Ansatz der kohlenstofffreien Elektroden gehörte auch die zeitintensive Einarbeitung und Modifizierung der möglichen Herstellverfahren. Letztlich mussten diese beiden Ansätze, Katalysatoren und Herstellverfahren, erfolgreich zusammengeführt werden, um weitergehend Parameter wie die Elektrodendicke oder auch die Porosität auf ihren Einfluss für den Betrieb der Elektroden zu untersuchen.

Die Sichtung der Katalysatoren ergab neben den beiden Edelmetalloxiden RuO_2 und IrO_2 auch die Metalloxide $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, Mn_3O_4 und Co_3O_4 als mögliche Katalysatoren. Die Metalloxide konnten für die Sichtung selbst mit dem APS synthetisiert werden. Dazu konnte ein Düsenaufbau an der Plasmaanlage erfolgreich modifiziert werden. Nach weiteren Untersuchungen der Metalloxide und unter Berücksichtigung des hohen Preises der Edelmetalloxide wurde Co_3O_4 als geeignetster Katalysator für das weitere Vorgehen identifiziert. Reine oxidische Elektroden weisen hohe elektrische Widerstände und damit hohe Überspannungen auf, daher musste durch den Wegfall des instabilen Kohlenstoffs ein Ersatz zur Erhaltung der Leitfähigkeit gefunden werden. Der Ansatz hierbei war der Einsatz von Silber oder Nickel in Kombination mit dem Co_3O_4 . Um Elektroden aus diesen Ausgangsstoffen herzustellen, war es nötig, ein neues Herstellverfahren zu entwickeln. Dies konnte mit dem hydraulischen Pressen auch umgesetzt werden und es war nun möglich, die beschriebenen Materialkombinationen zu Elektroden zu verarbeiten. Die beiden Metalle garantieren auch in der OER noch eine weitaus höhere elektrische Leitfähigkeit als das reine Co_3O_4 und sind zudem auch selbst katalytisch aktiv. Nach dem Auffinden des optimalen Verhältnisses zwischen Ag, Nickel und Co_3O_4 konnten mit diesen Kombinationen sehr gute Ergebnisse bezüglich Stabilität und Stromdichten erreicht werden. Die Zumischung von Co_3O_4 beträgt für beide Metalle im Optimalfall etwa 20 Gew.-% bei einem konstanten

Bindergehalt von 10 Gew.-%. Die Stromdichten übertreffen zudem die Stromdichten, welche jeweils mit den Reinmaterialien erreicht werden konnten und es konnte hier speziell im Fall der Ag/Co₃O₄-Elektroden ein synergetischer Effekt nachgewiesen werden.

Die Kombination Ag/Co₃O₄ realisierte die höchsten Stromdichten bei moderaten Kosten der hier untersuchten Katalysatoren bzw. Katalysatorkombinationen. Die Untersuchung der Parameter Elektrodendicke und Porosität wurde daher für diese Kombination ausführlicher vorgenommen. Hier zeigte sich, dass eine Elektrodendicke von etwa 470 μm die optimale Elektrodendicke darstellt und Abweichungen nach oben oder unten speziell in der OER von Nachteil für die Stromdichten sind. Um die Porosität zu untersuchen, wurden drei verschiedene Ansätze gewählt. So kann zur Beeinflussung der Porosität sowohl der Anpressdruck variiert, Porenbildner eingesetzt oder die Partikelgröße variiert werden. Das beste Ergebnis lieferte jedoch die ursprüngliche Elektrode mit einer Porosität von etwa 50 %. Die Veränderung der Porosität ergab keine Verbesserungen. Tendenziell reagierten auch hier die Stromdichten bei der OER sensibler auf die veränderten Porositäten und nehmen mit steigender Porosität ab. Für die Kombination Ni/Co₃O₄ wurde nur der Parameter der Elektrodendicke näher untersucht und ergab eine optimale Elektrodendicke von etwa 290 μm .

Im Anschluss an die Elektrodenparameter wurden die Zellparameter Temperatur, Elektrolytkonzentration und Testgas untersucht. Generell ergab sich dabei, dass eine Steigerung der Temperatur und der Elektrolytkonzentration für beide Gase zu einer Steigerung der Stromdichten führt. Es gelten jedoch auch Ausnahmen. So führt eine stetige Erhöhung der Elektrolytkonzentration und der Temperatur ab einer bestimmten Konzentration zu keiner weiteren Erhöhung der Stromdichten, speziell bei der OER. Dies verdeutlicht sich noch beim Einsatz von synthetischer Luft anstatt O₂ als Testgas. Das anfänglich verwendete Impedanzmodell konnte im Lauf der Arbeit weiter modifiziert werden. Durch gleichzeitige Impedanzmessungen an den Elektroden mit variiertem Zelltemperatur und Elektrolytkonzentration konnten bei der ORR der Widerstand beim Ladungstransfer (bei synth. Luft) und bei der OER der Elektrolytwiderstand in der Pore als Hauptverlustmechanismen identifiziert werden.

Langzeitversuche bei variierten Temperaturen und Elektrolytkonzentrationen ergaben eine fortschreitende Degradation mit steigender Elektrolytkonzentration und Temperatur. Der Parameter der Temperatur besitzt jedoch den größeren Einfluss. Für zukünftige LABs ergibt sich somit eine Betriebstemperatur, welche deutlich unter 50 °C liegen sollte.

Bei den durchgeführten *ex situ* - Messungen mit dem XRD und dem XPS konnte nachgewiesen werden, dass bei der OER ein Mischoxid Ag^IAg^{III}O₂ und nicht das häufig in der Literatur beschriebene AgO vorliegt. Es konnte zudem quantitativ nachgewiesen werden, dass der Zusatz von Co₃O₄ die Oxidation des in der GDE enthaltenen Ag begünstigt und dies eine der Erklärungen für die verbesserten Stromdichten gegenüber den Rohmaterialien darstellen könnte. Durch

ein XRD-Mapping war es zudem möglich, den homogenen, zeitabhängigen Zerfallsprozess des $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ zu visualisieren.

Zum Abschluss der Arbeit ist es mit Hilfe von FIB-SEM-Aufnahmen und der Software GeoDict[®] gelungen, eine dreidimensionale Struktur einer GDE zu erzeugen, an welcher Simulationsstudien durchgeführt werden konnten. Dabei ergab die Simulation der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit vom Co_3O_4 -Gehalt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Im Fall der GDEs mit dem variierten Binderanteil ergab sich eine deutliche Abnahme der Porosität für beide Arten von GDEs B1 und B2, was sich negativ auf den Stofftransport und die Permeabilität der GDEs auswirkte. Auf Basis der Simulationen ist eine weitere Erhöhung des Bindergehalts im Sinne der Erhöhung der Stromdichten nicht zielführend.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich eine bifunktionelle Sauerstoffelektrode als Kathode für zukünftige LAB entwickelt und hergestellt werden. Als aussichtsreichste Katalysatorkombination, gemessen an Kosten und erreichbaren Stromdichten, stellte sich $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ heraus. Untersuchungen ergaben, dass die Verwendung von Co_3O_4 -Nanopartikel mit einem Gewichtsanteil von 20 Gew.-% in Verbindung mit dem verwendeten Ag311 höchsten Stromdichten realisieren. Neben der Elektrodenzusammensetzung wurden auch Untersuchungen zur Elektrodenstruktur durchgeführt. Diese ergaben, dass eine Porosität von etwa 50 % sowie eine Elektrodendicke von etwa $470 \mu\text{m}$ ein Optimum darstellen. Es hat sich bei den Untersuchungen auch gezeigt, dass trotz der Erfolge bei der Entwicklung weiteres Verbesserungspotenzial vorhanden ist. So zeigte sich bei der durchgeführten Simulationsstudie, dass eine weitere Reduzierung des Bindergehalts sich positiv auf die erreichten Stromdichten auswirken sollte. Weiter könnte versucht werden die Elektrode durch gezielte Herstellung von Porenstrukturen weiter zu verbessern. Auch könnte versucht werden, die beiden Reaktionen, ORR und OER, an getrennten Elektroden welche als Verbund eine Gesamt-GDE bilden ablaufen zu lassen. Letztlich wäre auch der Aufbau einer Vollzelle wichtig, um Einflüsse und das Verhalten der Elektrode unter realen Bedingungen in einer Zelle zu untersuchen.

9 Ausblick

Wie bereits ausgeführt war die Entwicklung einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode als Kathode für zukünftige LAB erfolgreich. Dennoch ist in der Entwicklung mit dieser Arbeit erst ein Grundstein gelegt und es bestehen weitere Möglichkeiten der Verbesserung der GDEs. Nachfolgend sollen diese Möglichkeiten kurz erläutert werden.

Zwar konnte mit der Kombination Ag/Co₃O₄ eine hochaktive und langzeitstabile Katalysatorkombination gefunden werden, aber dennoch besteht hier die Möglichkeit weiterer Entwicklungen. Zum Ersten kann hier der Einfluss der Partikelgrößen ausführlicher untersucht werden. Speziell eine Verkleinerung der Ag-Partikel wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Weiter kann hinsichtlich der Katalysatorbeladung weiter optimiert werden, um diese zu senken und die Elektroden noch wirtschaftlicher zu gestalten. Auch kann versucht werden die erreichten Stromdichten durch ein weiteres Absenken des Bindergehalts weiter zu steigern. Dies scheint im Hinblick auf die Ergebnisse der Simulationsstudie sinnvoll. Dies trifft auch für die zweite vorgestellte Katalysatorkombination Ni/Co₃O₄ zu.

Obwohl die Variation der Porosität in dieser Arbeit zu keiner weiteren Erhöhung der Stromdichten geführt hat, sind weitere Untersuchungen dazu denkbar. Speziell sollte hier versucht werden, durch neue Fertigungstechniken oder eine Abwandlung der bestehenden gezielte Elektrodenstrukturen zu erzeugen. So könnten entsprechend definierte Porenstrukturen hergestellt werden.

Neben der Weiterentwicklung des bestehenden Elektrodensystems könnte auch versucht werden, die Reaktionen ORR und OER an getrennten Elektroden ablaufen zu lassen. Hierfür müsste ein neues Elektrodenkonzept entwickelt werden, welches trotz eines Bauteils Elektroden für jede der beiden Reaktionen enthält. Dies würde den Vorteil mit sich bringen, dass der jeweilige optimale Katalysator für ORR oder OER aktiv ist, während der jeweils andere inaktiv bleibt und somit auch die Lebensdauer gesteigert werden kann.

Der Aufbau einer Vollzelle wäre zudem ein wichtiger, weiterer Schritt, um das Verhalten der entwickelten Elektroden nicht mehr nur in einer Halbzelle untersuchen zu können, sondern unter realen Einbaubedingungen und unter Verwendung von aprotischen und wässrigen Elektrolyten. Als Separator müsste hierfür ein geeigneter und kommerziell erhältlicher verwendet werden.

10 Anhang

10.1 CVs der Langzeittests der erweiterten Untersuchungen in 0,1 M LiOH(aq.)

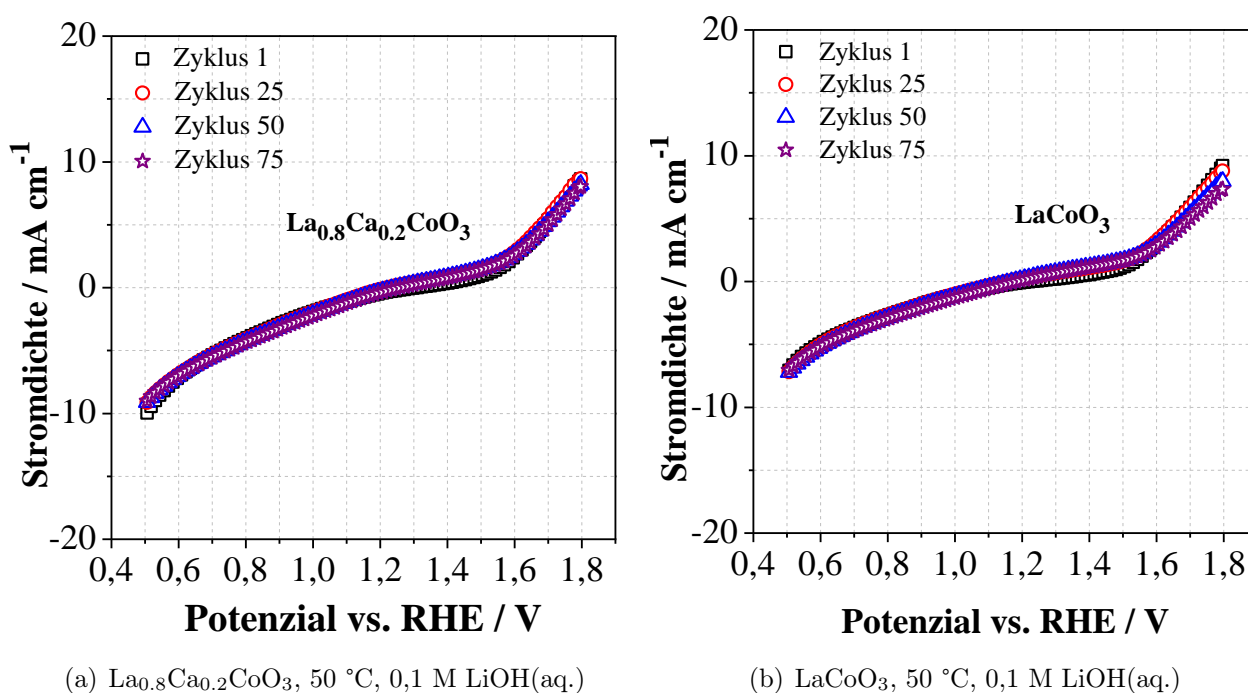


Abbildung 10.1: CVs des 1., 25., 50. und 75. Zyklus von (a) La_{0,8}Ca_{0,2}CoO₃- und (b) LaCoO₃-GDEs in 0,1 M LiOH(aq.) bei 50 °C.

10.2 Diffraktogramme Ag/Co₃O₄-GDEs

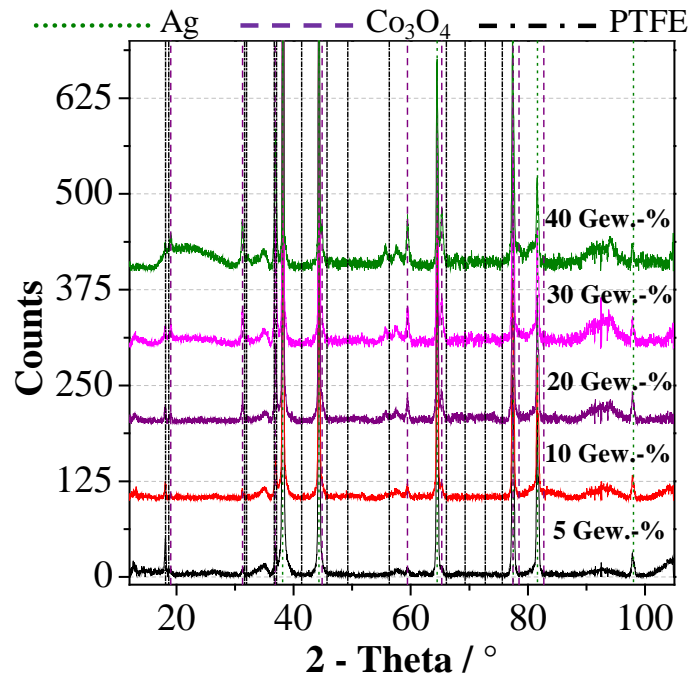


Abbildung 10.2: Vollständige Diffraktogramme der GDEs mit variierendem nm-Co₃O₄-Gehalt.

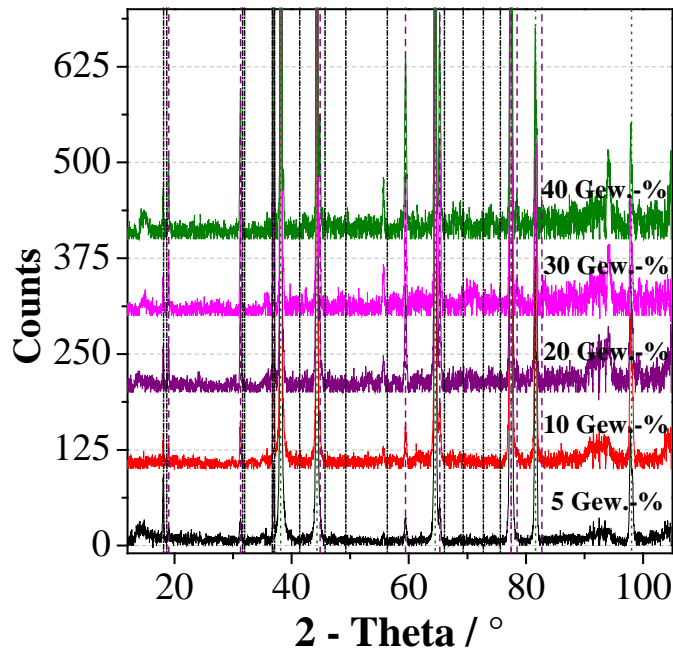


Abbildung 10.3: Vollständige Diffraktogramme der GDEs mit variierendem μm-Co₃O₄-Gehalt.

10.3 XRD-Spektren Ag/IrO₂-GDEs

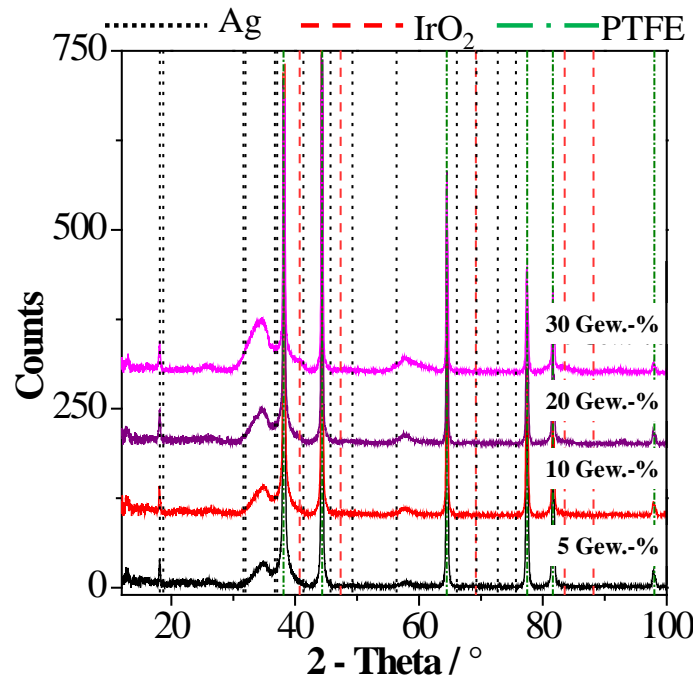


Abbildung 10.4: Vollständige Diffraktogramme der GDEs mit variierendem Gehalt an IrO₂.

10.4 Verläufe Widerstände $R_{3,OER}$, $R_{4,OER}$ und $R_{5,OER}$ von Ag/Co₃O₄-GDEs

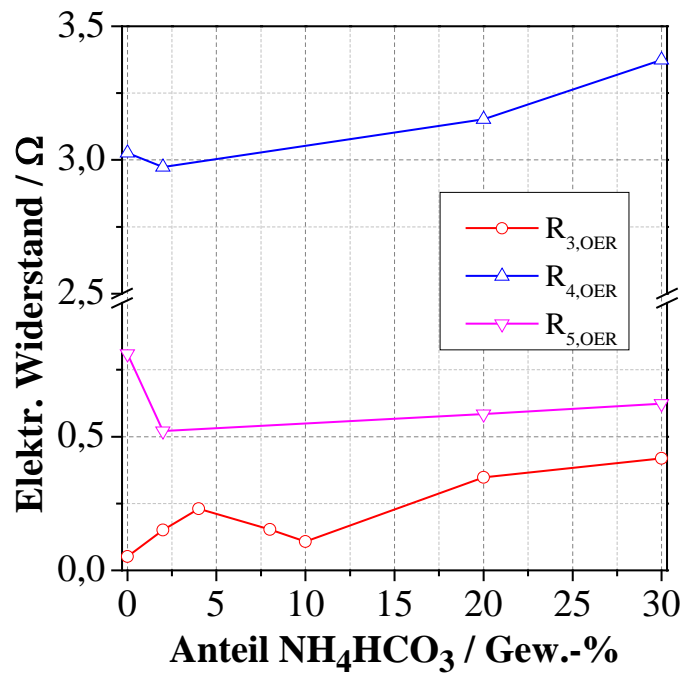


Abbildung 10.5: Verläufe Widerstände $R_{3,OER}$, $R_{4,OER}$ und $R_{5,OER}$ von Ag/Co₃O₄-GDEs.

10.5 XRD-Spektren Ni/Co₃O₄-GDEs

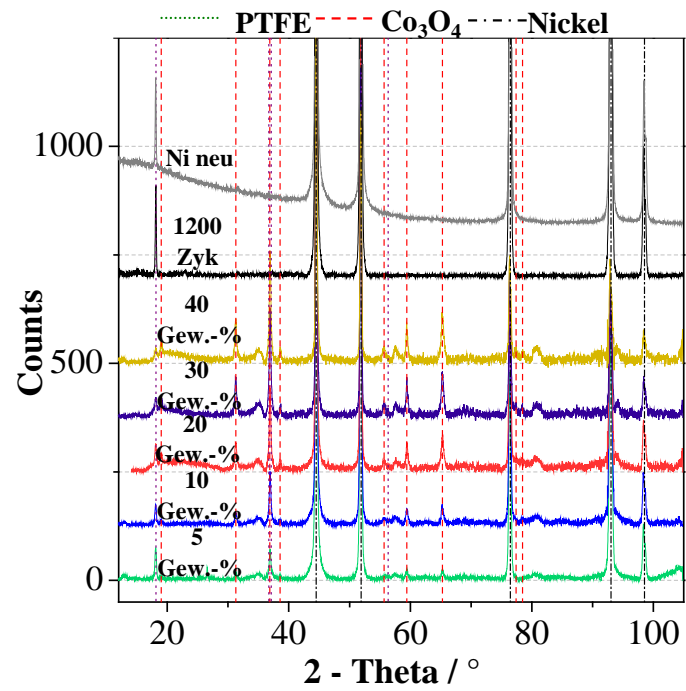


Abbildung 10.6: Vollständige Diffraktogramme der GDEs mit variierendem Gehalt an Co₃O₄ und der reinen Ni-GDEs neu und nach 1200 Zyklen.

11 Publikationen

Teile der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden aufgrund ihrer Aktualität bereits in von Fachleuten begutachteten (peer reviewed) Journalen und auch als Konferenzbeiträge (Poster, Vorträge) veröffentlicht, sowie zum Patent angemeldet. Die Artikel 1, 6 sind dabei Bestandteil des Kapitels 7.1, die Artikel 2, 3, 5 des Kapitels 7.2 sowie Artikel 4 von Kapitel 7.5

Artikel in Journalen

1. Dennis Wittmaier, Timo Danner, Norbert Wagner, and K.Andreas Friedrich. *Screening and further investigations on promising bi-functional catalysts for metal-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte*. J. App. Electrochem. 2014, 44, 73.
2. Dennis Wittmaier, Norbert Wagner, K. Andreas Friedrich, Hatem M.A. Amin, and Helmut Baltruschat. *Modified carbon-free silver electrodes for the use as cathodes in lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte*. J. Power Sources, 2014, 265, 299.
3. Dennis Wittmaier, Simon Aisenbrey, Norbert Wagner, and K. Andreas Friedrich. *Bifunctional, carbon-free nickel/cobalt-oxide cathodes for lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte*. Electrochim. Acta, 2014, 149, 355.
4. D. Wittmaier, Natalia A. Canas, Indro Biswas, K. Andreas Friedrich. *Highly Stable Carbon-Free Ag/Co₃O₄-Cathodes for Lithium-Air Batteries: Electrochemical and Structural Investigations*. Adv. Energy Mater. 2015, doi: 10.1002/aenm.201500763.
5. Hatem M.A. Amin, Helmut Baltruschat, Dennis Wittmaier, and K.Andreas Friedrich. *A highly efficient bifunctional catalyst for alkaline air-electrodes based on a Ag and Co₃O₄ hybrid: RRDE and online DEMS insights*. Electrochim. Acta, 2015, 151, 332.
6. Timo Danner, Birger Horstmann, Dennis Wittmaier, Norbert Wagner, Wolfgang G. Bessler. *Reaction and transport in Ag/Ag₂O gas diffusion electrodes of aqueous Li – O₂ batteries: Experiments and modeling*. J. Power Sources, 2014, 264, 320.

Poster auf Konferenzen

1. D. Wittmaier, N. Wagner and A.K. Friedrich. *Bifunctional Catalysts for Lithium-Air Batteries with Aqueous Alkaline Electrolytes*. 63 rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), 19. - 24. August 2012, Prag, 2012.

2. D. Wittmaier, N. Wagner and A.K. Friedrich. *Bifunctional Catalysts for Lithium-Air Batteries with Aqueous Alkaline Electrolytes*. GDCh-Electrochemistry 2012, 17. - 19. September 2012, München.
3. D. Wittmaier, N. Wagner, K. A. Friedrich. *Promising bifunctional catalysts for aqueous Lithium-Air Batteries: Influence of catalysts composition molarity and temperature on the activity*. Kraftwerk Batterie, 25. - 27. Februar 2013, Aachen.
4. D. Wittmaier, N. Wagner, K. A. Friedrich. *Bifunctional silver gas diffusion electrodes for metal-air batteries*. Int. Workshop on Impedance Spectroscopy (IWIS), 25. - 27. September 2013, Chemnitz.
5. D. Wittmaier, N. Wagner, K. A. Friedrich. *Carbon-free bi-functional cathodes for the use in lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte*. Kraftwerk Batterie, 24. - 26. März 2014, Münster.

Vorträge auf Konferenzen

1. N. Wagner, D. Wittmaier. *Production and Characterization of Oxygen Electrodes for use in Li-Air Batteries*. GDCh-Electrochemistry 2012, 17. - 19. September 2012, München.
2. N. Wagner, D. Wittmaier, K. A. Friedrich. *Production and Characterization of Oxygen Electrodes for use in Li-Air Batteries*. 6th Int. Conference on Batteries und Fuel Cells, 3.- 6. Juni 2013, Ulm.
3. N. Wagner, D. Wittmaier, K. A. Friedrich. *Production and Characterization of carbon-free bi-functional cathodes for the use in lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte*. 10th International Symposium on Electrochemical Impedance Analysis (EIA), 2. - 5. Juni 2014, Borovetz, Bulgaria.
4. N. Wagner, D. Wittmaier, K.A. Friedrich. *Production and Characterization of Oxygen Electrodes for use in Li-Air Batteries*. GDCh Tagung 2014, 22. - 24. September 2014, Mainz.
5. N. Wagner, D. Wittmaier, K.A. Friedrich. *Production and Characterization of Carbon-free bi-functional Cathodes for use in Li-Air Batteries with an Aqueous Alkaline Electrolyte*. 7rd International Symposium on Impedance Spectroscopy (IWIS 2014), 24. - 26. September 2014, Chemnitz.
6. N. Wagner, D. Wittmaier, K.A. Friedrich. *Production and Characterization of Carbon-free bi-functional Cathodes for use in Li-Air Batteries with an Aqueous Alkaline Electrolyte*. 3rd Ertl Symposium on Surface Analysis and Dynamics, 09. - 12. November 2014, Berlin.

Patentanmeldungen

1. Bifunktionaler Katalysator und Leitzusatz als Kathodenmaterial für die Metall-Luft-Batterie, Patentanmeldung 10 2014 111 701.8 (2014).
2. Gasdiffusionselektrode, Verfahren zum Herstellen einer Gasdiffusionselektrode und Batterie, Patentanmeldung PCT/EP2015/053586 (2015).

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2014*, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/>, Letzter Zugriff 31.08.2015.
- [2] Pro Oxygen, www.co2now.org, Letzter Zugriff: 21.01.2015.
- [3] R. Padbury, X. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4436.
- [4] M. Mirzaeian, P.J. Hall, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6817.
- [5] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Adv. Energy Mater.* **2008**, *20*, 2878.
- [6] M.M. Thackeray, M. Michael, C. Wolverton, E.D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7854.
- [7] M. Clairol, *Academic Press Amsterdam* **1961**.
- [8] M. Mirzaeian, P.J. Hall, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7444.
- [9] S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 371.
- [10] T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak, P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390.
- [11] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193.
- [12] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill Handbooks, New York, **2002**.
- [13] Varta Microbattery, www.varta-microbattery.com, Letzter Zugriff: 13.01.2015.
- [14] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. 2. überarbeitete und aktualisierte Auflage*, Springer, Berlin, **2013**.
- [15] V.M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [16] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**.

- [17] S. Altmann, *Untersuchung zur Realisierung von kombinierten regenerativen Brennstoffzellen, Dissertation*, Universität Stuttgart, Shaker Verlag GmbH, Aachen, **2010**.
- [18] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [19] WBZU - Weiterbildungszentrum Ulm, *Skript Lithium-Ionen Batterietechnologie*, WBZU, Ulm, **2013**.
- [20] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Reichardt Verlag, Untermeitingen, **2006**.
- [21] S.J. Visco, E. Nimon, L.C. De Jonghe, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2013**, 376, Elsevier, Amsterdam.
- [22] T. Katoh, Y. Inda, K. Nakajima, R. Ye, M. Bab, *J. Power Sources* **2011**, 196, 6877.
- [23] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *Gestis Datenbank*, <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>, Letzter Zugriff: 26.01.2015.
- [24] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **1992**.
- [25] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E. Plichta, J. Edward, M.A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20127.
- [26] H. Wang, X.-Z. Yuan, H. Li, *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools* CRC Press, **2011**.
- [27] Zahner-elektrik, *Thales Manual*, Kronach, <http://www.zahner.de/pdf/SIM.pdf>, Letzter Zugriff 14.08.2015.
- [28] H. Göhr, *Electrochemical Applications*, Zahner-elektrik, Kronach, **1997**, <http://www.zahner.de/pdf/ea1997.pdf>, Letzter Zugriff: 21.08.2015.
- [29] Zeiss Ultra Plus Produktseite www.zeiss.de, **2012**, <http://www.zeiss.de>, Letzter Zugriff: 03.04.2012.
- [30] R. Ruckdäschel, Persönliches Gespräch, **2012**.
- [31] T. Ludwig, *Kapitel 4: Rasterelektronenmikroskop*, Universität Heidelberg, <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/hb6/labor/rem/REM-kurzes-Skriptum.pdf>, Letzter Zugriff 17.08.2015.
- [32] ETH Zürich, *The Electron Microscopy Site*, Zürich, <http://www.microscopy.ethz.ch>, Letzter Zugriff 17.08.2015.,.

- [33] C.M. Keck, R.H. Müller, *Moderne Arzneiformen und Pharmazeutische Technologie* **2012**, <http://pharmazie-lehrbuch.de/ilb12/home.htm>, Letzter Zugriff: 09.01.2015.
- [34] POROTEC GmbH, *Bedienungsanleitung PASCAL*, Hofheim.
- [35] Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, *Adsorption Oberflächenbestimmung nach der BET Methode* **2008**, <http://www.chemie.uni-bayreuth.de>, Letzter Zugriff: 03.03.2015.
- [36] T. Kaz, *Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen, Dissertation*, Universität Stuttgart, **2008**.
- [37] P. Fauchais, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, R86.
- [38] D. Wittmaier, T. Danner, N. Wagner, K.A. Friedrich, *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44*, 73.
- [39] P.N. Ross, M. Sattler, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1464.
- [40] P.N. Ross, H. Sokol, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1742.
- [41] H. Arai, S. Müller, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3584.
- [42] H. Ohkuma, I. Uechi, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *245*, 947.
- [43] M. Dinkelacker, *Zur Gasentwicklung und Blasenbildung an Elektroden, Dissertation*, Universität Stuttgart, **1989**.
- [44] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Nâamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, *Mater. Res. Bull* **2000**, *35*, 1955.
- [45] J. Kwon, M. Dai, M.D. Halls, E. Langereis, Y.J. Chabal, R.G. Gordon, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 654.
- [46] L. Jörissen, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 23.
- [47] S. Zhuang, S. Liu, C. Huang, F. Tu, J. Zhang, Y. Li, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 338.
- [48] I.F. Kononyuk, S.P. Tolochko, V.A. Lutsko, V.M. Anishchik, *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 209.
- [49] P. He, Y. Wang, H. Zhou, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5611.
- [50] M. Lopez Teijelo, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1982**, *131*, 331.

- [51] M. Lopez Teijelo, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1984**, *162*, 207.
- [52] M. Lopez Teijelo, J.R. Vilche, A.J. Arvía, *J. Appl. Electrochem.* **1988**, *18*, 691.
- [53] N. Sasikala and K. Ramya and K.S. Dhathathreyan, *Energy Convers. Manage.* **2014**, *77*, 545.
- [54] F.H.B. Lima, J.F.R. de Castro, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 806.
- [55] Y. Wan, X. Wang, S. Liu, Y. Li, H. Sun, Q. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 12837.
- [56] D. Tudela, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 863.
- [57] R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 828.
- [58] N. Spataru, C. Terashima, K. Tokuhiko, I. Sutanto, D.A. Tryk, S.M. Park, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E337.
- [59] I.G. Casella, M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 31.
- [60] K. Nakaoka, M. Nakayama, K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, C159.
- [61] I.M. Sadiq, A.M. Mohammad, M.E. El-Shakre, M.I. Awad, M.S. El-Deab, B.E. El-Anadouli, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 3350.
- [62] J. Xu, P. Gao, T.S. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5333.
- [63] E.M. Garcia, V.F.C. Lins, T. Matencio, *Modern Surface Engineering Treatments, Chapter 5*, InTech, Rijeka, **2013**.
- [64] Y. Wang, X. Lu, Y. Liu, Y. Deng, *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 108.
- [65] J.-H. Wang, M. Liu, M.C. Lin, *Solid State Ion.* **2006**, *177*, 939.
- [66] C.H. Choi, S.H. Park, S.I. Woo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6842.
- [67] D. Wittmaier, N. Wagner, K.A. Friedrich, H.M.A. Amin, H. Baltruschat, *J. Power Sources* **2014**, *265*, 299.
- [68] H.M.A. Amin, H. Baltruschat, D. Wittmaier, K.A. Friedrich, *Electrochim. Acta* **2015**, *151*, 332.
- [69] D. Wittmaier, S. Aisenbrey, N. Wagner, K.A. Friedrich, *Electrochim. Acta* **2014**, *149*, 355.
- [70] M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M.W. Khalil, *J. Power Sources* **2004**, *134*, 160.

- [71] M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 878.
- [72] A. Seghioer, J. Chevalet, A. Barhoun, F. Lantelme, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 113.
- [73] J.L. Weininger, M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.* **1963**, *110*, 484.
- [74] O. Enea, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 375.
- [75] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *34*, 499.
- [76] V. Ganesh, S. Farzana, Sheela Berchmans, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9890.
- [77] E.E. Kalu, T.T. Nwoga, V. Srinivasan, J.W. Weidner, *J. Power Sources* **2001**, *92*, 163.
- [78] X. Wu, K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3123.
- [79] J. Zeng, C. Francia, J. Amici, S. Bodoardo, N. Penazzi, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 1003.
- [80] C. Bocca, G. Cerisola, E. Magnone, A. Barbucci, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 699.
- [81] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, Y. Kiros, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11496.
- [82] N. Wagner, M. Eikerling, T. Kaz, K.A. Friedrich, *Technische Mitteilungen, Haus der Technik Essen* **2006**, *99*, 31.
- [83] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **1963**, *8*, 751.
- [84] R. de Levie, *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 1231.
- [85] I. Moussallem, S. Pinnow, N. Wagner, T. Turek, *Chem. Eng. Process.* **2012**, *52*, 125.
- [86] N. Wagner, *Bulgarian Chemical Communications* **2012**, *44*, 371.
- [87] R.A. Matula, *J. Phys. Chem. Ref. Data* textbf1979, *8*, 1147.,.
- [88] P. Weidenthaler, *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.* textbf1961, *26*, 2587.,.
- [89] E. Fortin, F.L. Weichman, *Phys. Stat. Sol.* textbf1964, *5*, 515.,.
- [90] M. LeBlanc, H. Sachse, *Physik. Z.* textbf1931, *32*, 887.,.
- [91] B.D. Cahan, J.B. Ockerman, R.F. Amlie, P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.* textbf1960, *107*, 725.,.
- [92] A.B. Neiding, I.A. Kazarnovski, *Doklady Akad. Nauk SSSR* textbf1951, *78*, 713.,.

- [93] Z.-A. Hu, Y.-X. Wang, Y.-L. Xie, Y.-Y. Yang, Z.-Y. Zhang, H.-Y. Wu, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 341.
- [94] J.A. McMillan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1960**, *13*, 28.
- [95] J.A. McMillan, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 65.
- [96] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3838.
- [97] J.F. Weaver, G.B. Hoflund, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1639.
- [98] G.B. Hoflund, J.F. Weaver, W.S.Epling, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 157.
- [99] G.B. Hoflund, J.F. Weaver, W.S.Epling, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 163.
- [100] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Waltham, **1992**.
- [101] G. Schön, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *27*, 2623.
- [102] T.J. Chuang, C.R. Brundle, , I.A. Kazarnovski, *Doklady Akad. Nauk SSSR* textbf1951, *78*, 713.,.
- [103] P.S. Bagus, G. Pacchioni, C. Sousa, T. Minerva, F. Parmigiani, *Chem. Phys. Lett.* textbf1992, *196*, 641.,.
- [104] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.A. Chambers, P.S.Bagus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21562.
- [105] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1988**, *11*, 1096.
- [106] T.J. Chang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 413.
- [107] S. Dallek, W.A. West, B.F. Larrick, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2451.
- [108] N.A. Hampson, J.B. Lee, J.R. Morley, *Electrochim. Acta* **1971**, *16*, 637.