

Kathoden für Metall-Luft Batterien

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



durchgeführt am
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
Würzburg



vorgelegt von

Andreas Flegler
aus Marktheidenfeld

Würzburg, 2019



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Sextl
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Busse

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard Sextl
2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Matthias Busse
3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Mai 2012 bis Dezember 2016 am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard SEXTL, Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, angefertigt.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation

Große Teile dieser Dissertation wurden bereits während der Promotionszeit (Beginn Mai 2012) in wissenschaftlichen Journalen und in einem Buchbeitrag veröffentlicht:

1. A. Flegler, S. Hartmann, H. Weinrich, M. Kapuschinski, J. Settelein, H. Lorrmann, G. Sextl
Manganese Oxide Coated Carbon Materials as Hybrid Catalysts for the Application in Primary Aqueous Metal-Air Batteries
C 2 (2016) 4.
2. A. Flegler, M. Schneider, J. Prieschl, R. Stevens, T. Vinnay, K. Mandel
Continuous flow synthesis and cleaning of nano layered double hydroxides and the potential of the route to adjust round or platelet nanoparticle morphology
RSC Adv. 6 (2016) 57236–57244.
3. A. Flegler, S. Müssig, J. Prieschl, K. Mandel, G. Sextl
Towards core-shell bifunctional catalyst particles for aqueous metal-air batteries
Electrochimica Acta, 231 (2017) 216-222.
4. A. Flegler, S. Hartmann, J. Settelein, K. Mandel, G. Sextl
Screen printed bifunctional gas diffusion electrodes for aqueous metal-air batteries: Combining the best of the catalyst and binder world
Electrochimica Acta 258 (2017) 495–503.
5. A. Flegler, S. Koch, M. Schneider, C. Gellermann, K. Mandel
Tailored nanoparticles by wet chemical particle technology: from lab to pilot scale
Chapter 7 in “Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications”, 137-150, ISBN 978-0-12-813352-4, Elsevier (2018).

Die Genehmigung für die Wiederverwendung und Übersetzung der Artikelinhalte wurde bei den jeweiligen Verlagen eingeholt. Für Publikation 1 wurde die Erlaubnis von MDPI, für Publikation 2 von Royal Society of Chemistry und für Publikation 3, 4 und 5 von Elsevier eingeholt. Der relevante Inhalt des Buchbeitrages aus Publikation 5 basiert auf Publikation 2. Die verwendeten Textpassagen und Abbildungen sind in dieser Arbeit mit entsprechenden Fußnoten gekennzeichnet.

Publikation 1 wurde im Rahmen des Projekts *ZiBa* der *Bayerischen Forschungsförderung (BFS)* veröffentlicht. Der Inhalt und das Konzept wurden von Andreas Flegler unter Betreuung von Dr. Sarah Hartmann, Dr. Henning Lorrmann und Prof. Dr. Gerhard Sextl erstellt. Teile dieser Publikation wurden bereits in der Masterarbeit von Henning Weinrich, die unter der Anleitung von Dr. Sarah Hartmann und Andreas Flegler durchgeführt wurde,

veröffentlicht. Die Synthesen und Charakterisierungen wurden von Andreas Flegler, Martina Kapuschinski und Jochen Settelein durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse wurde von Andreas Flegler, Dr. Sarah Hartmann und Henning Weinrich vorgenommen.

Publikation 2 wurde im Rahmen des Projekts *Co-Pilot* (*Horizon2020* Programm der Europäischen Union) veröffentlicht. Die Konzeptionierung und Auswertung der Messergebnisse wurde von Andreas Flegler und Dr. Karl Mandel vorgenommen. Die Synthesen und Charakterisierungen wurden von Andreas Flegler, Johannes Prieschl und Michael Schneider durchgeführt. Eine Syntheseroute basiert auf den Arbeiten von Ralph Stevens von *Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO*. Das Arbeiten mit der halbkontinuierlichen Zentrifuge wurde von Thomas Vinnay der *Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH (CEPA)* angeleitet.

Publikation 3 wurde im Rahmen des Projekts *Co-Pilot* (*Horizon2020* Programm der Europäischen Union) veröffentlicht. Die Konzeptionierung wurde von Andreas Flegler unter Betreuung von Dr. Karl Mandel und Prof. Dr. Gerhard Sextl durchgeführt. Die Synthesen und Charakterisierungen wurden von Andreas Flegler, Stephan Müssig und Johannes Prieschl durchgeführt. Die Auswertung der gewonnenen Messdaten wurde von Andreas Flegler und Stephan Müssig vorgenommen. Teile dieser Publikation wurden bereits in der Projektarbeit und Masterarbeit von Stephan Müssig, die beide unter der Anleitung von Andreas Flegler und Dr. Karl Mandel durchgeführt wurde, veröffentlicht.

Publikation 4 wurde im Rahmen des Projekts *ZiBa* der *Bayerischen Forschungsförderung (BFS)* veröffentlicht. Der Inhalt und das Konzept wurde von Andreas Flegler unter Betreuung von Dr. Sarah Hartmann, Dr. Karl Mandel und Prof. Dr. Gerhard Sextl erstellt. Die Synthesen und Charakterisierungen wurden von Andreas Flegler mit der Unterstützung von Jochen Settelein durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	- 1 -
2. Grundlagen	- 5 -
2.1 Elektrochemische Grundlagen.....	- 5 -
2.2 Metall-Luft Batterien.....	- 8 -
2.2.1 Aufbau und Funktionsweise.....	- 9 -
2.2.2 Anodenmaterialien und Elektrolyt.....	- 11 -
2.2.3 Luft-Kathode / Gasdiffusionselektrode (GDE).....	- 18 -
2.2.4 Sauerstoffreaktionen und Katalysatoren.....	- 22 -
2.3 Elektrochemische Methoden.....	- 31 -
2.3.1 Zyklische Voltammetrie (CV).....	- 31 -
2.3.2 Galvanostatische Messung.....	- 33 -
2.3.3 Rotierende Scheibenelektrode (RDE).....	- 33 -
2.3.4 Strom-Spannungs-Kurven.....	- 36 -
2.3.5 Lade- und Entladeverhalten.....	- 37 -
3. Ergebnisse und Diskussion	- 39 -
3.1 Reine Katalysatoren.....	- 39 -
3.1.1 Strukturelle Untersuchungen von γ -MnO ₂ , La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ , NiCo ₂ O ₄ und NiFe-LDH.....	- 40 -
3.1.2 Katalytische Aktivität.....	- 46 -
3.1.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche S _{BET} auf die katalytische ORR-Aktivität von γ -MnO ₂	- 52 -
3.1.4 Einfluss der Metallkationen auf die ORR und OER bei Perowskiten.....	- 55 -
3.1.5 Einfluss der Carbonat-Einlagerung und Rekristallisation auf die OER bei NiFe-LDHs.....	- 57 -
3.1.6 Skalierung der Ansatzgröße von Katalysatoren am Beispiel von LDHs.....	- 61 -
3.1.7 Zusammenfassung – Reine Katalysatoren.....	- 66 -
3.2 Hybride Katalysatoren.....	- 67 -
3.2.1 Manganoxid Beschichtung von Kohlenstoffmaterialien.....	- 68 -
3.2.2 Bifunktioneller Katalysator NiFe-LDH@ γ -MnO ₂	- 79 -
3.2.3 Zusammenfassung – Hybride Katalysatoren.....	- 84 -
3.3 Gasdiffusionselektroden (GDE).....	- 85 -
3.3.1 Aufbau und Herstellungsprozess.....	- 86 -
3.3.2 Design der reaktiven Schicht.....	- 88 -
3.3.3 Zn-Luft vs. Zn-O ₂	- 96 -

3.3.4	Einfluss verschiedener Zinkanoden.....	- 98 -
3.3.5	Zusammenfassung – Gasdiffusionselektrode (GDE).....	- 100 -
3.4	Sekundäre Zn-Luft Energiespeicher.....	- 101 -
3.4.1	Mischelektrode.....	- 102 -
3.4.2	Doppelschichtelektrode.....	- 106 -
3.4.3	Dreielektrodenaufbau.....	- 110 -
3.4.4	Zusammenfassung – Sekundäre Zn-Luft Energiespeicher... -	117 -
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	- 118 -
5.	Summary and Outlook.....	- 122 -
6.	Experimenteller Teil.....	- 125 -
6.1	Synthese reiner Katalysatoren.....	- 125 -
6.1.1	γ -MnO ₂	- 125 -
6.1.2	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	- 125 -
6.1.3	NiCo ₂ O ₄	- 125 -
6.1.4	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	- 126 -
6.1.5	NiFe-LDH.....	- 126 -
6.2	Synthese hybrider Katalysatoren.....	- 126 -
6.2.1	Mn _x O _y @C.....	- 126 -
6.2.2	NiFe-LDH@ γ -MnO ₂	- 127 -
6.2.3	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ @Ni-Streckmetall.....	- 128 -
6.3	Herstellungsprozess der Gasdiffusionselektroden.....	- 128 -
6.3.1	Substratherstellung.....	- 129 -
6.3.2	Pastenherstellung und –zusammensetzung.....	- 129 -
6.3.3	Siebdruckverfahren.....	- 129 -
6.4	Durchgeführte elektrochemische Experimente.....	- 131 -
6.4.1	RDE Messungen.....	- 131 -
6.4.2	OER-Messungen in Nasszellen.....	- 133 -
6.4.3	Zn-Luft Vollzell-Messungen.....	- 134 -
6.4.4	Dreielektrodenaufbau.....	- 135 -
6.5	Analysemethoden.....	- 137 -
6.6	Verwendete Materialien.....	- 140 -
6.7	Verwendete Geräte.....	- 142 -
7.	Literatur.....	- 143 -
8.	Anhang.....	- 163 -

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BFS	Bayerische Forschungsstiftung
BJH	Methode nach Barrett, Joyner und Halenda
CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: carbon nanotubes)
CSP	Engl.: cross section polisher
CV	Zyklische Voltammetrie (engl.: cyclic voltammetry)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle (engl.: direct methanol fuel cell)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EMK	Elektromotorische Kraft oder Gleichgewichtszellspannung
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl.: gas diffusion layer)
GE	Gegenelektrode
Gew.-%	Gewichtsprozent
HLSV	Hydrodynamische Linear Sweep Voltammetrie
IEP	Isoelektrischer Punkt
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards
LIB	Lithium-Ionen Batterie
LDH	Schichthydroxid (engl.: layered double hydroxide)
LSV	Engl.: linear sweep voltammetry
MS	Massenspektroskopie
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (engl.: normal hydrogen electrode)
OCV	Leerlaufspannung (engl. open-circuit voltage)
OER	Sauerstoffevolutionsreaktion (engl.: oxygen evolution reaction)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: oxygen reduction reaction)
PEMFC	Protonaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl.: proton exchange membrane fuel cell)
RDE	Rotierende Scheiben Elektrode (engl.: rotating disc electrode)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rGO	Reduzierte Graphenoxide
RT	Raumtemperatur (20 °C)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl.: styrene butadien rubber)
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: solid oxide fuel cell)
TG	Thermogravimetrische Analyse
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktion (engl.: X-ray diffraction)
ZiBa	Zink-Luft-Batterien als stationäre Energiespeicher

Symbolverzeichnis

α	Durchtrittsfaktor
β	Differenz der Halbwertsbreiten in Scherrer-Gleichung
δ	Kontaktwinkel
δ_N	Nernstsche Diffusionsgrenzschicht
ζ	Zetapotential
η	Überspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
2Θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
ν_j	Stöchiometrischer Faktor der Komponente j
ν_{kin}	Kinematische Viskosität
ρ	Dichte
τ	Kristallitgröße
Φ	Volumenprozent
ω	Winkelgeschwindigkeit
a_j	Aktivität der Komponente j
a_{ox}	Aktivität einer oxidierten Spezies
a_{red}	Aktivität einer reduzierten Spezies
A	Variable in Tafelgleichung
B	Variable in Tafelgleichung (=Tafelsteigung)
c^0	Ausgangskonzentration einer reaktiven Spezies im Elektrolyten
$c_{O_2}^0$	Ausgangskonzentration von Sauerstoff im Elektrolyten
C	C-Rate
d	Schichtdicke, Porendurchmesser und Partikeldurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
D_{O_2}	Diffusionskoeffizient von im Elektrolyt gelöstem Sauerstoff
e^-	Elektron
E	Elektrodenpotential
$E(t)$	Zeitlich abhängiges Elektrodenpotential
E_1	Unteres Umkehrpotential bei CV Messungen
E_2	Oberes Umkehrpotential bei CV Messungen
E_0	Gleichgewichtspotential
E_{00}	Standardpotential
E_{AE}	Elektrodenpotential der Arbeitselektrode (AE)
$E_{Onset OER}$	OER-Onsetpotential
$E_{Onset ORR}$	ORR-Onsetpotential
F	Faraday-Konstante
I_{rel}	Relative Intensität
i	Strom
j	Stromdichte und Komponente
j_0	Austauschstromdichte
j_D	Durchtrittsströmdichte
$j_{D,ox}$	Durchtrittsströmdichte der oxidierten Spezies

$j_{D,red}$	Durchtrittsströmdichte der reduzierten Spezies
j_{ges}	Gesamtströmdichte
j_{kin}	Strömdichte im kinetischen Bereich
j_{lim}	Grenzströmdichte
K	Formfaktor in Scherrer-Gleichung
m	Masse
M	Molare Masse
n	Elektronenübertragungszahl
P	Leistungsdichte
p_j	Druck der Komponente j
$p_{\ddot{u}}$	Zellüberdruck
p/p_0	Relativdruck
Q	Ladung
Q_{spez}	Spezifische Ladung
R	Widerstand und allgemeine Gaskonstante
S_{BET}	Spezifische BET Oberfläche
S_{ox}	Oxydierte Spezies
S_{red}	Reduzierte Spezies
T	Temperatur
t	(Mess-)zeit
U	Spannung
U_0	Gleichgewichtszellspannung oder EMK
U_{00}	Standardgleichgewichtszellspannung oder Standard-EMK
U_{Ent}	Entladezellspannung
U_{Lad}	Ladezellspannung
v_p	Potentialvorschubgeschwindigkeit

1. Einleitung

Motivation

Der steigende Bedarf an leistungsfähigen Energiespeichern ist eine zentrale Herausforderung unserer Zeit. Im Bereich zukünftiger Mobilität, stationärer Speicherung von Energie und der Consumerelektronik muss auf wachsende Nachfrage reagiert werden. Diese drei Anwendungsfelder werden von verschiedenen Triebkräften gesteuert. Eine grundsätzliche Differenzierung lässt sich zwischen Klimawandel und Digitalisierung ziehen.

Der derzeit schleichend stattfindende Klimawandel ist auf den hohen Ausstoß von CO₂ durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, sowohl bei der Energieerzeugung als auch in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor zurückzuführen. In der Energieerzeugung ist es gelungen, den Anteil an erneuerbaren Energiequellen, aus z. B. Wind, Sonne, Wasser und Biomasse, deutlich zu steigern. Nach einer Studie des Umwelt Bundesamtes *Erneuerbare Energien in Deutschland (2016)* [1] beträgt der Anteil der erneuerbaren Energien im Bruttostromvergleich im Jahre 2016 31,7 %. Dieser Anteil hat sich somit in den letzten zehn Jahren fast verdreifacht (2006: 11,6 %). Das entspricht 159 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente. Global gesehen lag der Anteil der Stromerzeugung durch erneuerbare Energien im Jahr 2016 bei 24,5 %.[2] Bei dieser Energieerzeugungsart sind immer Umweltaspekte mit zu berücksichtigen. So ist die Stromerzeugung aus Solar- und Windenergie stark wetterabhängig und kann nicht kontinuierlich erfolgen. Die dadurch entstehenden Schwankungen können durch Zwischenspeicher in Form von stationären Energiespeichern dezentral gepuffert werden, bevor der erzeugte Strom ins Stromnetz eingespeist werden kann.

Auch im Mobilitätssektor ist es in den letzten Jahren zu einem Umdenken gekommen. Neben der Umweltbelastung durch Stickoxide und Feinstaub wirkt der Ausstoß von CO₂ durch Verbrennerfahrzeuge als ein wesentlicher Faktor des Klimawandels. In Verbindung mit den sinkenden Ressourcen fossiler Brennstoffe ist eine Umstellung auf alternative Kraftstoffe unabdingbar. Aussichtsreiche Konzepte sind der Einsatz von Brennstoffzellen oder Batterien. Die aktuelle Studie des Umwelt Bundesamtes *Der Weg zu einem treibhausgasneutralen Deutschland ressourcenschonend gestalten* [3] prognostiziert für das Jahr 2040 eine weitgehend abgeschlossene Marktdurchdringung von Elektrofahrzeugen. Die dazu nötigen alternativen Kraftstoffe müssen im Hinblick auf eine umweltfreundliche Ökobilanz aus regenerativen Energiequellen erzeugt werden. Derzeit wird die Entwicklung von batteriebetriebenen Elektrofahrzeugen favorisiert. Um Reichweiten analog zu Verbrennerfahrzeugen zu erreichen sind leistungsfähige Batterien notwendig.

Die Kombination der Themengebiete Speicherung von erneuerbaren Energien und Elektromobilität wird zu einer dezentralen Energieerzeugung führen. Dies kann beispielsweise durch eine Stromerzeugung über Photovoltaikmodule, Energiespeicherung

in stationären Speichern und Energienutzung in Elektrofahrzeugen umgesetzt werden. In diesem Konstrukt spielen Energiespeicher mit unterschiedlichen Anforderungsprofilen eine Schlüsselrolle.

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die voranschreitende Digitalisierung in den 3C-Märkten (*computer, communications, consumer electronics*). Für diese Applikationen werden zukünftig vermehrt leistungsfähige, kleine und flexible Energiespeicher wichtig und benötigt.

Als Quintessenz aus den genannten gesellschaftsrelevanten Themen ist festzuhalten, dass die Forschung und Entwicklung von leistungsfähigen Batterien eine Kernaufgabe unseres Jahrzehnts sein wird. Die Forschung an neuen Batteriesystemen sollte die Verwendung von verfügbaren Materialien, nicht brennbaren Lösemitteln und die Recycelfähigkeit für eine ausgeglichene Ökobilanz immer vorrangig mit bedenken.

In den vergangenen Jahren hat die sekundäre Lithium-Ionen Batterie (LIB) viele neue Anwendungsgebiete der 3C-Märkte ermöglicht. In Zukunft werden gerade im Bereich der stationären Energiespeicherung und Elektromobilität noch leistungsfähigere Batterien benötigt. In der *Technologie-Roadmap Energiespeicher für die Elektromobilität 2030* von A. Thielmann *et al.*[4] wird die Entwicklung in den lithiumbasierenden Technologien beschrieben, die mittelfristig über die Entwicklung neuer Generationen von LIBs und Lithium-Schwefel Batterien zu langfristig (2020) Lithium-Polymer Batterien und Lithium-Festkörperbatterien voranschreitet. Die Lithium-Luft Technologie, die sich noch in der Grundlagenforschung befindet, wird erst ab dem Jahr 2030 für eine Kommerzialisierung relevant. A. Thielmann *et al.* nennt im Bereich der nicht lithiumbasierenden Batterien die sekundäre Zn-Luft Batterie ab dem Jahre 2020 und langfristig die Entwicklung von sekundären Mg-Luft und Al-Luft Batterien. In einer weiteren Studie von A. Thielmann *et al.* [5] ist die sekundäre Zn-Luft Batterie mittelfristig (2020) auch als potentieller Kandidat für stationäre Energiespeicher mit Speichergrößen von 10 kWh bis 1 MWh aufgeführt.

Allgemein zeichnen sich die Metall-Luft Batterien durch ihre hohen theoretischen Energiedichten aus. Bei Betrachtung dieses Aspektes und je nach Wahl des Anodenmaterials können in Metall-Luft Batterien umweltfreundliche, kostengünstige und verfügbare Materialien eingesetzt werden. Gu *et al.* [6] beschreibt die wässrige wiederaufladbare Zn-Luft Batterie als eine vielversprechende Alternative für zukünftige Energiespeicher. Für ihre Kommerzialisierung identifiziert er die Herausforderungen: Erforschung günstiger bifunktionaler Katalysatoren, neue Designs für Luft-Kathoden, die Reversibilität der Zink-Anode und das Elektrolytmanagement.

Die vorliegende Arbeit adressiert genau die Herausforderungen der Erforschung effizienter und günstiger Katalysatoren und neue Designs für Luft-Kathoden für wiederaufladbare Zn-Luft Energiespeicher.

Zielsetzung

Die Forschung an Metall-Luft Batterien wurde mit Beginn dieser Arbeit 2012 am *Fraunhofer FuE-Zentrum Elektromobilität Bayern* (damals *Zentrum für Angewandte Elektrochemie*) des Fraunhofer ISC angestoßen. Die Untersuchungen bezogen sich auf das Metall-Luft System Zink-Luft als Kandidat für zukünftige stationäre Energiespeicher. Dies geschah im Rahmen des von der Bayerischen Forschungstiftung (BFS) geförderten Verbundprojektes *Zink-Luft-Batterien als stationäre Energiespeicher (ZiBa)* zusammen mit Partnern aus Industrie und Forschung. Die Aufgabe des Fraunhofer ISC im Projekt *ZiBa* war die Synthese neuer Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion und -evolution sowie die Etablierung eines Herstellungsprozesses von Gasdiffusionselektroden (GDE). Aus diesem Projekt lässt sich ein grundlegendes Ziel ableiten, dass diese Arbeit begleitet: Der Aufbau und die Etablierung der für die Forschung an Metall-Luft Batterien nötigen Infrastruktur am ISC. Hierzu zählen vor allem die Charakterisierungsmethode mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE), die Entwicklung neuer Messzellen und der Aufbau einer geeigneten Messumgebung für die Charakterisierung von Zink-Luft Vollzellen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden im Rahmen des *Horizon2020* Programms der Europäischen Union im Projekt *Co-Pilot (Flexible pilot scale manufacturing of cost-effective nanocomposites through tailored precision nanoparticles in dispersion)* Katalysatorpartikel synthetisiert und es ist eine Methode entwickelt worden, um diese kontinuierlich und im großem Maßstab herstellen zu können.

In der vorliegenden Arbeit *Kathoden für Metall-Luft Batterien* steht die Komponente Gasdiffusionselektrode (GDE) – oftmals auch als Luft-Kathode bezeichnet – einer wässrigen Metall-Luft Batterie im Fokus.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung verschiedener Katalysatorsysteme für die Sauerstoffreduktion und -evolution. Dabei soll auf die Verwendung von Edelmetallen verzichtet und der Einsatz von verfügbaren und günstigen Materialien bzw. Herstellungsprozessen favorisiert werden. Auf Basis von bekannten Materialklassen sollen repräsentative Katalysatoren synthetisiert und ihre katalytischen Aktivitäten für die Sauerstoffreduktion und -evolution bestimmt werden. Im Detail wird eine mögliche Korrelation der strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren auf die katalytische Aktivität untersucht. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollen die Katalysatoren modifiziert werden, um die katalytischen Eigenschaften weiter zu optimieren. Um einen geschlossenen Entwicklungszyklus in dieser Arbeit realisieren zu können, wird parallel ein kostengünstiger und skalierbarer Herstellungsprozess von GDEs entwickelt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, Konzepte für sekundäre Zink-Luft Energiespeicher zu erarbeiten und deren Umsetzung zu untersuchen. Dabei kommen die zuvor entwickelten Katalysatoren zum Einsatz.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich, nach der Darlegung der relevanten Grundlagen mit Stand der Wissenschaft und Technik, in vier Teilkapitel, in denen die einzelnen Ziele adressiert sind (siehe Abbildung 1.1). Dies sind die Erforschung reiner Katalysatoren und hybrider Katalysatoren sowie die Etablierung eines Herstellungsprozesses für GDEs und

die Implementierung dieser in sekundäre Zn-Luft Energiespeicher. Die experimentellen Grundlagen befinden sich im darauffolgenden Kapitel.

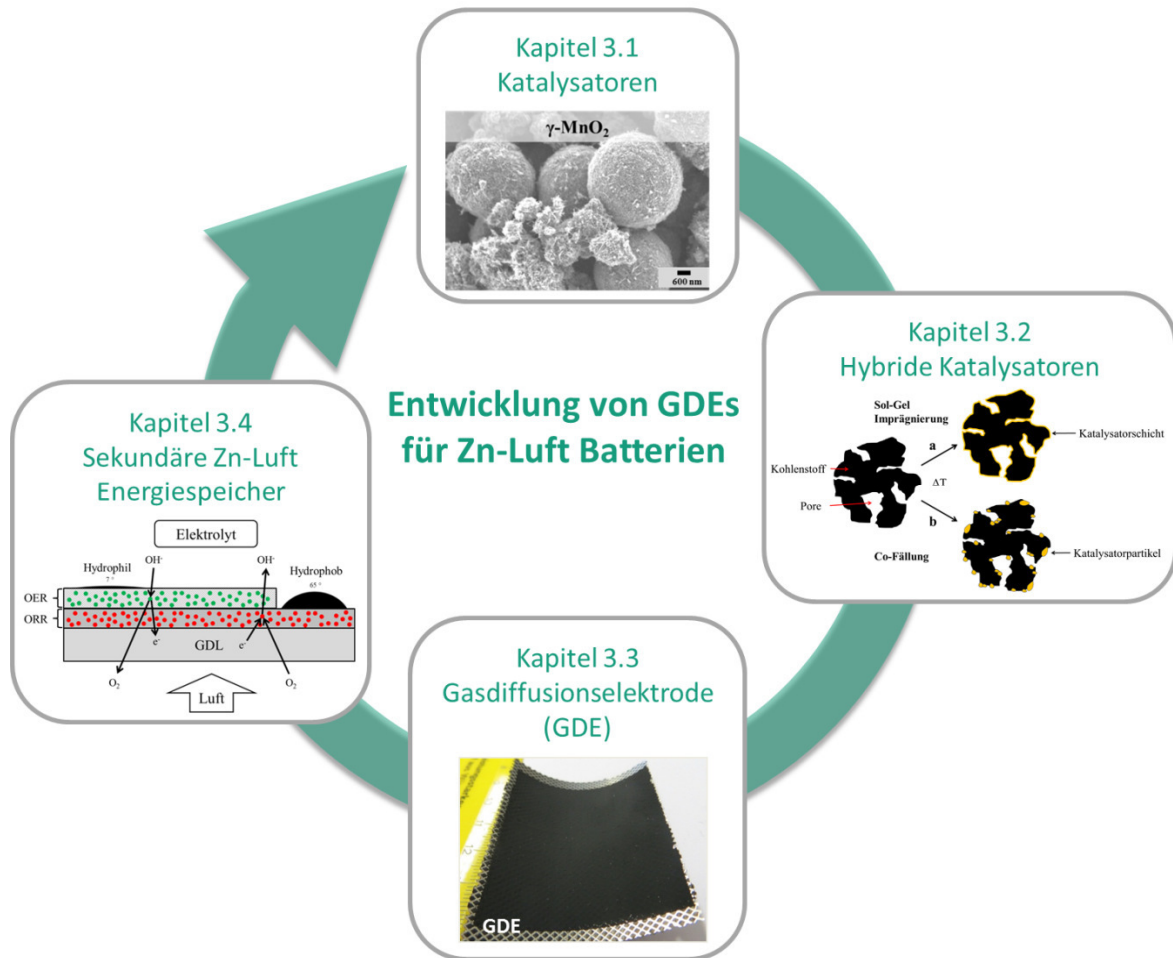


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Ziele und Gliederung dieser Arbeit.

2. Grundlagen

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Als galvanisches Element wird eine Anordnung aus zwei räumlich getrennten und mit einem Elektrolyten verbundenen Elektroden, den sog. Halbzellen, bezeichnet. Hierbei kann spontan chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden. Die in den jeweiligen Halbzellen ablaufenden Redoxreaktionen werden im einfachsten Fall durch Gleichung (1) beschrieben. Hierbei wird eine Spezies durch Elektronenaufnahme (ne^-) reduziert (S_{red}) bzw. durch eine Elektronenabgabe oxidiert (S_{ox}). Im Falle von Metallionenelektroden werden Ionen und im Falle von Inertelektroden werden Elektronen zwischen zwei Phasen ausgetauscht.[7,8]



Das Gleichgewichtspotential E_0 einer Redoxelektrode kann auf Basis thermodynamischer Berechnungen bestimmt werden. Durch Einbeziehung des chemischen Potentials, das von der Konzentration bzw. Aktivität a_j der beteiligten Spezies abhängig ist, ergibt sich die Nernstsche Gleichung zur Berechnung des aktivitätsabhängigen Gleichgewichtspotentials E_0 für Redoxelektroden:[7,8]

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2)$$

Dabei beschreibt E_{00} das Standardpotential, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante. Die Differenz der Gleichgewichtspotentiale E_0 (ohne Stromfluss) zweier Elektroden ergibt die Gleichgewichtszellspannung U_0 , auch elektromotorische Kraft (EMK) genannt.[7]

$$U_0 = E_0(\text{Elektrode 1}) - E_0(\text{Elektrode 2}) \quad (3)$$

Die Gleichgewichtszellspannung U_0 bzw. EMK kann auch aus thermodynamischen Daten berechnet werden. Dabei ergibt sich, unter Einbeziehung der freien Reaktionsenthalpie und des chemischen Potentials einer Reaktion mit den Komponenten j unter Normalbedingungen, folgende Gleichung:[7]

$$U_0 = U_{00} - \frac{RT}{nF} \sum_j \nu_j \ln a_j \quad (4)$$

U_{00} beschreibt die Standardgleichgewichtszellspannung bzw. Standard-EMK, ν_j den stöchiometrischen Faktor der Komponente j und a_j die Aktivität der Komponente j . Handelt es sich bei einer aktiven Spezies um eine gasförmige Komponente, so ist die Gleichgewichtszellspannung neben der Konzentration der aktiven Spezies und der

Temperatur zusätzlich vom Gasdruck der gasförmigen Komponente p_j abhängig. Die folgende Gleichung beinhaltet die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung unter Standardbedingungen:[7–9]

$$U_0 = U_{00} - \sum_j \vartheta_j \frac{0,059}{n} \log p_j \quad (5)$$

Aufgrund einer geringen Druckabhängigkeit der flüssigen und festen Bestandteile der Zellreaktion werden nur die gasförmigen Bestandteile j in dieser Gleichung berücksichtigt.

Die bisherigen Zusammenhänge beziehen sich auf im Gleichgewicht befindliche Systeme. Wird dieses Gleichgewicht durch Stromfluss gestört, so ändert sich das Gleichgewichtspotential. Ursachen dafür sind der Innenwiderstand, die Durchtrittsüberspannung, die Diffusionsüberspannung, die Reaktionsüberspannung und die Kristallisationsüberspannung. Die Summe aller Abweichung des Elektrodenpotentials E vom Gleichgewichtspotential E_0 wird als Überspannung η bezeichnet:[7,8]

$$\eta = E - E_0 \quad (6)$$

Jede elektrochemische Zelle besitzt eine charakteristische Strom-Spannungs-Kurve, die sich aus den charakteristischen Strom-Potential-Kurven der Einzelelektroden zusammensetzt. Die einfache Redoxgleichung (1) lässt sich in eine kathodische Hinreaktion (Reduktion) und eine anodische Rückreaktion (Oxidation) differenzieren. Unter Einbeziehung des Faraday-Gesetzes sowie einer Normierung des fließenden Stroms auf die Elektrodenfläche, lässt sich für Reduktion und Oxidation eine Teilstromdichte $j_{D,ox}$ und $j_{D,red}$ bestimmen. Die Summe beider Teilstromdichten ergibt die Gesamtdurchtrittsströmdichte j_D . Der Index D impliziert, dass nur die reine elektrochemische Durchtrittsreaktion an der Elektrodenoberfläche betrachtet wird. Die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss wird durch die Durchtrittsüberspannung η_D in Gleichung (7) integriert. In dieser Gleichung tritt außerdem die Größe j_0 , die sog. Austauschstromdichte, auf. Diese beschreibt die Stromdichte im dynamischen Gleichgewicht, also beim Gleichgewichtspotential E_0 ohne Überspannung ($\eta_D = 0$). In der folgenden Gleichung wird außerdem ein Symmetriefaktor, der sog. Durchtrittsfaktor α ($0 < \alpha < 1$), integriert. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich die Butler-Volmer Gleichung:[7,10]

$$j_D = j_{D,ox} + j_{D,red} = j_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_D} \right] \quad (7)$$

Sie beschreibt in Form einer Stromdichte-Spannungs-Kurve die Änderung der Elektrodenpotentiale unter Stromfluss. Der aus der Butler-Volmer Gleichung resultierende Verlauf für einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$ ist in Abbildung 2.1a schematisch dargestellt. Die Gesamtstromdichte j_D (rote Kurve) teilt sich in eine anodische Teilkurve

(Oxidation, grüne Kurve) und eine kathodische Teilkurve (Reduktion, blaue Kurve). Die Form der Kurven wird durch den Durchtrittsfaktor α und der Austauschstromdichte j_0 bestimmt. Im Falle von $\alpha = 0,5$ sind die anodische und die kathodische Teilkurve identisch. Bei $\alpha > 0,5$ läuft die Oxidationsreaktion schneller ab und bei $\alpha < 0,5$ die Reduktionsreaktion.[7,10]

Treten sehr große positive bzw. negative Durchtrittsüberspannungen η_D auf, so kann die kathodische bzw. anodische Teilreaktion, d. h. der jeweilige Exponentialterm der Butler-Volmer Gleichung (7), vernachlässigt werden. Nach Logarithmieren der vereinfachten Butler-Volmer Gleichung bei sehr negativen Durchtrittsüberspannungen ergibt sich die sog. Tafelgleichung für die kathodische Teilreaktion:[7,10]

$$\eta_D = A + B \lg|j_D| \quad (8)$$

$$\text{Mit: } A = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} 2,3 \lg j_0 \quad \text{und} \quad B = - \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$$

Die Variable B wird als Tafelsteigung bezeichnet. Nach Umformen der Tafelgleichung (8) ergibt sich für die kathodische Teilreaktion folgender Zusammenhang:

$$\lg|j_D| = \lg j_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} |\eta_D| \quad (9)$$

und analog für die anodische Teilreaktion:

$$\lg j_D = \lg j_0 + \frac{\alpha nF}{2,3RT} \eta_D \quad (10)$$

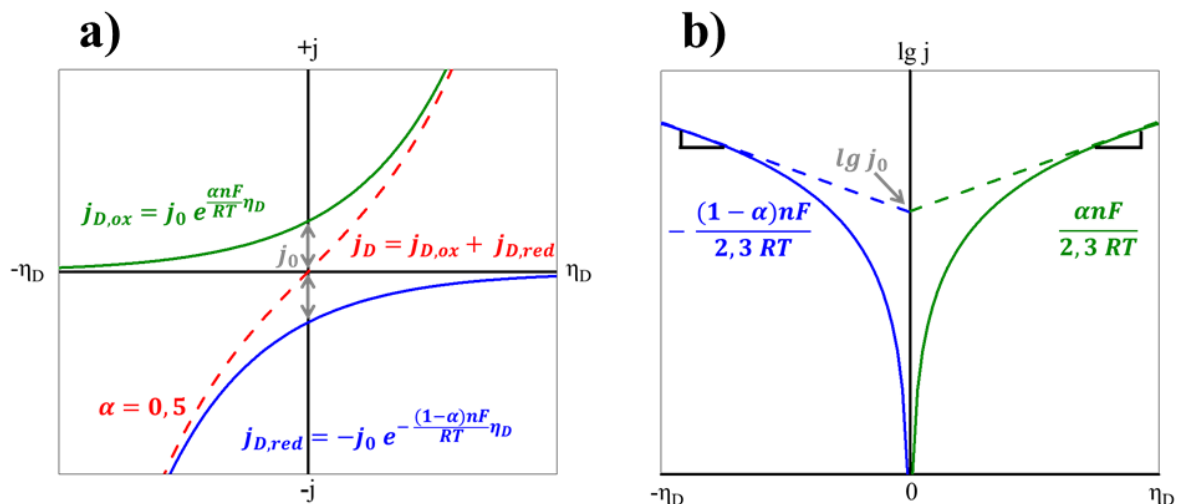


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve nach der Butler-Volmer Gleichung bei einem Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$. (In Anlehnung an [7]) (b) Schematische Darstellung der Tafelgeraden bei einem Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$. (In Anlehnung an [10].)

Aus der halblogarithmischen Darstellung beider Teilreaktionen (Abbildung 2.1b) können die Tafelsteigungen für die anodische (grüne Kurve) und die kathodische (blaue Kurve) Teilreaktion sowie die Austauschstromdichte j_0 bestimmt werden. Beispielfhaft ergibt sich bei einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$, einer Elektronenübertragungszahl $n = 1$ und einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$ eine Tafelsteigung von 118 mV dec^{-1} . [7,10]

2.2 Metall-Luft Batterien

Ende des 19. Jahrhunderts wurde die erste Metall-Luft Batterie, eine Zn-Luft Batterie, entwickelt. [11,12] Ab den 1960er Jahren war die Metall-Luft Technologie im Fokus der Wissenschaft und weitere Metall-Luft Systeme, wie z. B. Al-Luft und Mg-Luft, wurden untersucht. Das bereits bekannte Zn-Luft System konnte in dieser Zeit als primäre Knopfzelle kommerzialisiert werden. [8,9] Ein sekundäres (wiederaufladbares) Metall-Luft System zu dieser Zeit zur Marktreife zu entwickeln war aufgrund nicht lösbarer Probleme in Bezug auf Reversibilität der Anode, hohen Überspannungen an der Kathode und Elektrolytmanagements der Zelle nicht möglich. In den Folgejahren geriet das Batteriesystem in Vergessenheit, bis 1996 Abraham die Li-Luft Batterie in der Forschungswelt präsentierte. Ihm und seinen Mitarbeitern gelang es, eine funktionstüchtige Li-Luft Batterie mit einem nicht-wässrigen Elektrolyten herzustellen. Hierfür verwendeten sie einen polymerbasierenden Elektrolyten bestehend aus Polyacrylnitril mit einer Mischung aus Ethylen- und Propylencarbonat sowie dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat. [13,14]

2006 schafften es Bruce und seine Mitarbeiter eine reversible Li-Luft Batterie zu entwickeln. [15,16] Dies war der Startschuss zu intensiven Forschungsaktivitäten im Bereich der Metall-Luft Batterien, die aufgrund ihrer sehr hohen theoretischen Energiedichten (v. a. Li-Luft und Zn-Luft) als konkurrenzfähige Technologie zur Lithium-Ionen Batterie (LIB) Technologie gesehen wurden. In Abbildung 2.2 ist ein Vergleich der gravimetrischen Energiedichten verschiedener Batteriesysteme, sowie eine Abschätzung einer möglichen Reichweite eines Elektroautos bei Verwendung des entsprechenden Batteriesystems dargestellt. Unter der Annahme, dass alle technischen Hürden gelöst werden, ist in dieser Graphik das Potential der Zn-Luft Batterie und vor allem auch der Li-Luft Batterie im Vergleich zu derzeitigen und zukünftigen LIB deutlich erkennbar. Mit einer Zn-Luft Batterie in einem Elektroauto sind dabei Energiedichten von $200 - 350 \text{ Wh kg}^{-1}$ und Reichweiten von $225 - 400 \text{ km}$ pro Ladung realisierbar und liegen damit über den Werten, die für zukünftige LIB prognostiziert werden.

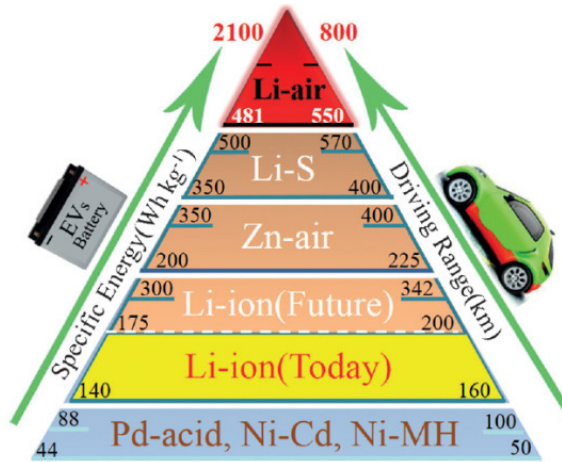


Abbildung 2.2: Vergleich verschiedener Batteriesysteme anhand der gravimetrischen Energiedichte und einer erwarteten Reichweite eines Elektroautos bei Verwendung des jeweiligen Batteriesystems. (Verwendung der Abbildung mit Genehmigung von John Wiley and Sons [17].)

Gegenstand der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ist vor allem das Zn-Luft System.

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Im Allgemeinen besteht eine Metall-Luft Batterie aus einer Metall-Anode und einer Luft-Kathode, der sog. Gasdiffusionselektrode (GDE), getrennt durch einen mit Elektrolyten getränkten Separator. In Abbildung 2.3 ist der schematische Aufbau während des Entladevorgangs (a) und während des Ladevorgangs (b) exemplarisch anhand einer Zn-Luft Batterie dargestellt.

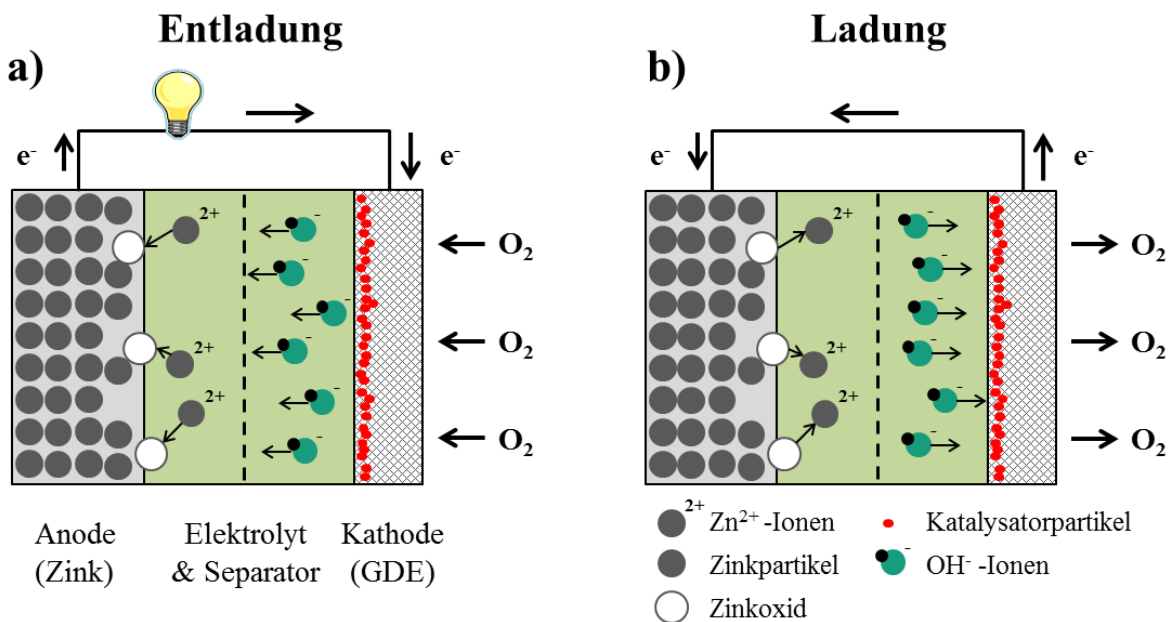


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung einer Zn-Luft Batterie während (a) des Entlade- und (b) des Ladevorgangs. (In Anlehnung an [10].)

Im Folgenden werden die, während der Zellreaktionen ablaufenden Reaktionen, näher erläutert.[8,10,11,15] Während der Entladung diffundieren Sauerstoffmoleküle durch die poröse GDE an die reaktiven Zentren (Katalysatoren) und reagieren dort mit dem wässrigen Elektrolyten zu Hydroxid-Ionen. Diese Reduktionsreaktion an der GDE wird durch diese Reaktionsgleichung beschrieben:



Parallel dazu wird an der Anode Zink oxidiert und es entstehen mit den vorhandenen Hydroxid-Ionen Zinkat-Ionen. Diese sind im alkalischen Elektrolyten bis zur Sättigungskonzentration gelöst:



Nach Erreichen der Sättigungskonzentration der Zinkat-Ionen fällt analog folgender Reaktionsgleichung das elektrisch nicht leitende Zinkoxid aus:



Aus den Reaktionsgleichungen (11)-(13) folgt die Gesamtreaktionsgleichung einer Zn-Luft Zelle mit einer Gleichgewichtsspannung U_0 von 1,667 V:



Während der Ladereaktion laufen die Reaktionen entsprechend reversibel ab.

Abgrenzung zu anderen Energiespeichersystemen

Durch die offenporige GDE diffundiert Sauerstoff von *außen* in die Metall-Luft Zelle. Es handelt sich somit um ein *halboffenes* Energiespeichersystem und im Vergleich zu konventionellen Energiespeichern grenzt es sich durch diesen Zellaufbau von ihnen ab. In Abbildung 2.4 sind schematisch die *halboffene* Metall-Luft Zelle (hier am Bsp. einer Zn-Luft Zelle), eine *geschlossenen* Zelle (hier am Bsp. einer Zn/MnO₂ Zelle) und ein *offenes* System (hier am Bsp. einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle, kurz: PEMFC) gegenüber gestellt. *Geschlossene* Zellsysteme, wie z. B. auch Lithium-Ionen Batterien, beinhalten alle Reaktanden in der Zelle. Im Falle der *offenen* Brennstoffzelle werden beide Reaktanden (hier: H₂ und O₂) kontinuierlich der Zelle von *außen* zugefügt. Eine Metall-Luft Batterie kann als ein Hybridsystem aus beiden gesehen werden.

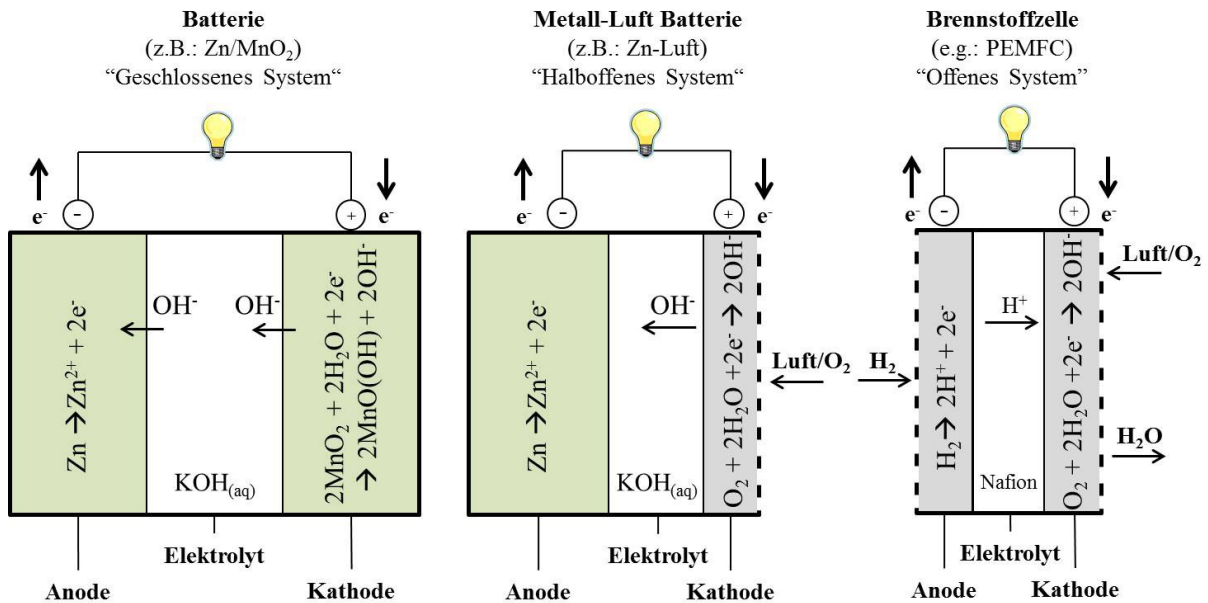


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip einer *geschlossenen* Batterie (am Bsp. Zn/MnO₂), einer *halboffenen* Metall-Luft Batterie (am Bsp. Zn-Luft) und einer *offenen* Brennstoffzelle (am Bsp. PEMFC). (In Anlehnung an [10].)

Ein entscheidender Vorteil einer Metall-Luft Batterie ist, dass durch den *halboffenen* Zellaufbau der Reaktand Sauerstoff nicht in der Zelle gespeichert werden muss. Zudem können kostengünstige und leichte Materialien, wie z. B. Kohlenstoffe, als Hauptbestandteile der GDE eingesetzt werden. Zusammen mit der Verwendung von Metall-Anoden ist es möglich, sehr hohe theoretische gravimetrische Energiedichten zu erreichen.

Allerdings birgt der *halboffene* Zellaufbau auch einige generelle Nachteile. Hier sind das Elektrolytmanagement (wie z. B. Austrocknen der Zelle oder Fluten der Zelle durch eindringende Luftfeuchte), die trägen Sauerstoffreaktionen während Entladung und Ladung sowie die Ablagerung der Entladungsprodukte in den Poren der GDE zu nennen. Diese Aspekte werden in den folgenden Kapiteln detailliert erläutert.

2.2.2 Anodenmaterialien und Elektrolyt

Der Name Metall-Luft impliziert bereits den Einsatz eines Metalls als Anode. In der Vergangenheit wurden bereits einige Metall-Anoden mit einer GDE als Kathode kombiniert. Um eine Metall-Luft Batterie mit einer hohen theoretischen Energiedichte zu konzipieren, sollte das Metall zum einen ein niedriges Redoxpotential besitzen, um durch die Kombination mit einer GDE ($E_0 = 0,401 \text{ V vs. NHE}$) eine möglichst hohe theoretische Zellspannung zu bilden. Zum anderen sollte das Metall über eine hohe Valenz und geringe spezifische Masse verfügen, um eine möglichst hohe spezifische Ladung bereitstellen zu können. Das Produkt aus der theoretischen Zellspannung und der spezifischen Ladung ergibt die theoretische spezifische Energiedichte.

Im Hinblick auf eine Kommerzialisierung sollte das verwendete Anodenmetall in ausreichender Menge und kostengünstig zur Verfügung stehen, sowie dessen Umweltfreundlichkeit und Recyclingfähigkeit berücksichtigt werden. Die wichtigsten in der Literatur vorkommenden Metall-Anoden für Metall-Luft Batterien sind Lithium, Natrium, Zink, Aluminium und Eisen.

Die Wahl der Metall-Anode steht im direkten Zusammenhang mit der Wahl des Elektrolyten. In erster Näherung können die Elektrolyte in zwei Kategorien – wässrig und nicht-wässrig – eingeteilt werden. Bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten nimmt dieser in Form von Wasser direkt an der Zellreaktion teil, wobei Hydroxid-Ionen von Anode zu Kathode transportiert werden ($M = \text{Zn, Al, Fe}$):[8]

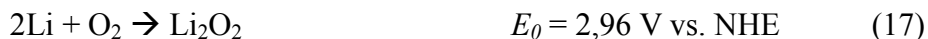


Der Kontakt der Metall-Anode mit dem wässrigen Elektrolyten kann jedoch auch eine Anodenkorrosion mit der Bildung von Wasserstoff initiieren, was gleichzeitig zu einer Selbstentladung der wässrigen Metall-Luft Batterie führt [9]:



Zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes der Metalle und besseren Leistungsfähigkeit wird meist ein alkalischer Elektrolyt verwendet.[18]

Im Falle von nicht-wässrigem Elektrolyten nimmt dieser nicht an der Zellreaktion teil, sodass sich an der GDE Entladungsprodukte bilden und dort ablagern. Beispielhaft für Li-Luft Systeme bilden sich Li_2O oder Li_2O_2 ¹ als Entladungsprodukte [15]:



Der nicht-wässrige Elektrolyt ist somit nur das Medium, in dem Lithium-Ionen von Anode zur Kathode transportiert werden.

In Tabelle 2.1 sind die elektrochemischen Eigenschaften der wichtigsten Metall-Luft Batterien aufgezeigt. Die teilweise großen Abweichungen zwischen theoretischer und praktischer Zellspannung sind auffällig. Diese sind vor allem auf die hohen Überspannungen der Sauerstoffreaktionen und auf Polarisierungseffekte während des Entlade- und Ladevorgangs zurückzuführen.

In der Literatur werden oftmals sehr hohe gravimetrische Energiedichten von Metall-Luft Batterien propagiert. Diese beziehen sich lediglich auf die spezifische Ladung bzw. Energiedichte der Metall-Anode mit der Rechtfertigung, dass der Reaktand Sauerstoff nicht wie bei *geschlossen* Batterien in der Zelle gespeichert werden muss, sondern von *außen* zugeführt wird. Dieses Argument ist korrekt vor Beginn des Entladezyklus. Doch je länger die Entladung fortschreitet, desto mehr Sauerstoff wird in der Zelle gebunden und

¹ Li_2O_2 ist das finale Endprodukt, das beim Ladevorgang wieder gespalten werden kann (Li_2O nicht).[19]

2. Grundlagen

die Masse der Zelle erhöht sich. Aus diesem Grund führt eine Einbeziehung aller an der Zellreaktion beteiligten Komponenten in die Berechnung der Energiedichte zu einem realistischeren Wert. Dies hat die Konsequenz, dass bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten auch H₂O mit in die Kalkulation einbezogen werden muss, da H₂O an der Zellreaktion teilnimmt (siehe Tabelle 2.1, Spalte 7).[8]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die am häufigsten untersuchten und attraktivsten Metall-Luft Systeme – Li-Luft und Zn-Luft – genauer angeschaut. Eine weitere vielversprechende Metall-Luft Zelle mit nicht-wässrigem Elektrolyten ist die Na-Luft Zelle. In jüngster Vergangenheit gab es für dieses System bemerkenswerte Fortschritte in Bezug auf Reversibilität der Entladungsprodukte und bezüglich der geringen Überspannungen während der Zyklisierung.[20,21]

In der Literatur sind weitere Metall-Luft Systeme mit wässrigem Elektrolyten zu finden. Dazu gehören das Al-Luft [22], Mg-Luft und Fe-Luft [23] System. Al-Luft und Mg-Luft besitzen zwar im Vergleich zum Zn-Luft System höhere theoretische Energiedichten, jedoch korrodieren die Al- und Mg-Anoden deutlich schneller als die Zn-Anode. Zudem sind beide System elektrisch nicht wiederaufladbar.[11]

Das Fe-Luft System hingegen ist elektrisch wiederaufladbar, besitzt aber nur sehr geringe praktische Energiedichten.[11,23]

Tabelle 2.1: Elektrochemische Zelleigenschaften verschiedener Metall-O₂ Systeme.[8,9,18,20]

Anoden- material	Elektrolyt	Theo. Zell- spannung² in V	Prak. Zell- spannung in V	Spez. Ladung³ in Ah g ⁻¹	Spez. Energie- dichte^{2,3} in Wh g ⁻¹	Spez. Energie- dichte⁴ in Wh g ⁻¹
Li⁵	Nicht wässrig	3,1	3,0	3,86	11,97	3,51
Li	Wässrig	3,4	2,4	3,86	13,12	3,36
Na⁶	Nicht wässrig	2,33	2,1-2,2	1,17	2,72	1,605
Zn	Wässrig	1,65	1,0-1,2	0,82	1,35	0,72
Al	Wässrig	2,7	1,1-1,4	2,98	8,05	1,34
Fe	Wässrig	1,3	1,0	0,96	1,25	0,60

² Theoretische Zellspannung mit einer Sauerstoffelektrode.

³ Nur auf die Metall-Anode bezogen.

⁴ Alle Reaktanden (O₂ und bei wässrigem Elektrolyten H₂O) mit einbezogen.

⁵ Bei Bildung des Entladeproduktes Li₂O₂.

⁶ Bei Bildung des Entladeproduktes Na₂O₂

Lithium als Anodenmaterial

Das Alkalimetall Lithium ist sehr reaktiv: Es reagiert bei Raumtemperatur mit Sauerstoff zu Lithiumoxid (Li_2O) und als einziges Alkalimetall mit Stickstoff zu Lithiumnitrid (Li_3N).^[24] Lithium eignet sich aufgrund der durch die Reaktion mit Wasser hervorgerufenen Korrosion nicht als Anode in einem wässrigen Li-Luft System. Daher muss entweder ein nicht-wässriger Elektrolyt genutzt werden oder die Li-Anode durch geeignete Lithium-Ionen-leitfähige Schicht geschützt werden. Diese Voraussetzungen führen zu vier möglichen Zellkonzepten für Li-Luft⁷ Batterien [15,25]:

1. Nicht-wässriges Konzept (Abbildung 2.5a)

Am nicht-wässrigen System wird die intensivste Forschung betrieben. Der Elektrolyt nimmt analog der Reaktionsgleichungen (17) und (18) nicht an der Zellreaktion teil und die Entladungsprodukte lagern sich in den Poren der GDE ab. Als Elektrolyte werden meist Materialien verwendet, die oftmals auch in LIB eingesetzt werden, wie z. B. Ionische Flüssigkeiten [26,27], Ether [26,28], organische Carbonate sowie Mischungen aus diesen Materialien [26,29–31] zusammen mit den Leitsalzen LiClO_4 [32], LiPF_6 [29,30] oder LiTFSI [31].

2. Wässriges Konzept (Abbildung 2.5b)

In diesem Konzept wird ein wässriger Elektrolyt, wie $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ [29,33–35] oder $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ mit LiCl [36] verwendet, der an der Zellreaktion teilnimmt. Die Entladungsprodukte lösen sich bis zur Sättigungskonzentration im Elektrolyten. Bei diesem Konzept muss die Li-Anode durch eine geeignete Lithium-Ionen-leitfähige Schicht geschützt werden. Hier werden in der Literatur z. B. die Glaskeramik $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) [37,38] oder gesputterte LiPON [35] Filme verwendet.

3. Hybrides Konzept (Abbildung 2.5c)

Bei dieser Zielsetzung werden wässriges und nicht-wässriges Konzept zu einem hybriden Zellaufbau kombiniert. Hierbei kann kathodenseitig ein wässriger Elektrolyt und anodenseitig ein nicht-wässriger Elektrolyt genutzt werden. Um eine Vermischung beider Elektrolytsysteme zu verhindern, müssen beide durch eine Lithium-Ionen-leitfähige Schicht separiert werden. Dies ist z. B. die Glaskeramik mit LISICON-Kristallstruktur $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (LATP) [29,35,39]. Als wässrige und nicht-wässrige Elektrolyte können die analogen Materialien wie in Konzept 1 und 2 genutzt werden.

4. Festkörper Konzept (Abbildung 2.5d)

Beim, in der Literatur selten vorkommenden, Festkörper-Konzept wird ganz auf flüssige Komponenten verzichtet. Als Elektrolyt werden ausschließlich Lithium-Ionen-leitfähige

⁷ In der Literatur werden die Li-Luft Batterien vorwiegend mit reinem Sauerstoff gespeist, um ungewünschte Reaktionen von Luftbestandteilen, wie z. B. CO_2 oder Luftfeuchte, mit dem Elektrolyten zu verhindern.

Festkörperelektrolyte, wie z. B. die Glaskeramik LAGP [40] oder Lithium-Ionen leitfähige Polymere, wie z. B. Polyethylenoxid (PEO) basierende Elektrolyte [41], verwendet.

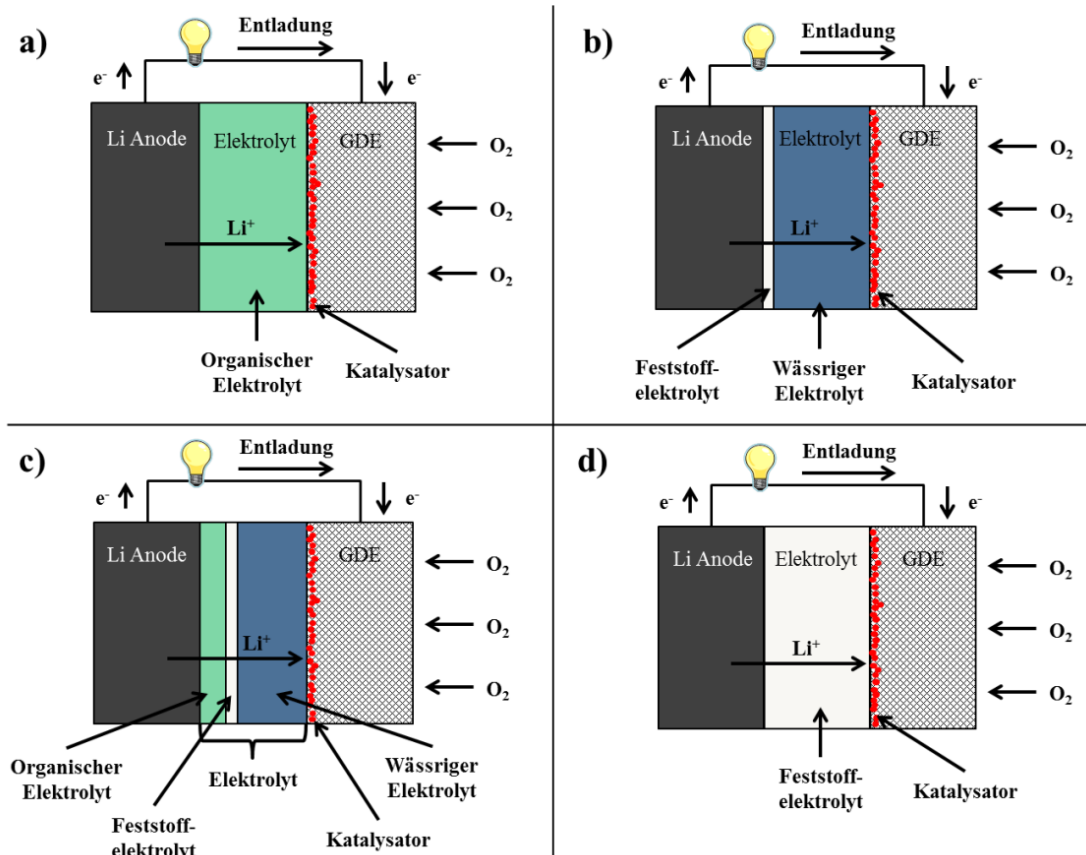


Abbildung 2.5: Vier verschiedene Zellkonzepte für eine Li-O₂ Batterie. (a) Verwendung eines nicht wässrigen Elektrolyten, (b) Verwendung eines wässrigen Elektrolyten mit geschützter Li-Anode, (c) Verwendung von wässrigem Elektrolyten GDE-seitig und nicht-wässrigem Elektrolyten anodenseitig getrennt durch einen Lithium-Ionen-leitenden Festkörperelektrolyten und (d) Verwendung eines reinen Lithium-Ionen-leitenden Festkörperelektrolyten. (In Anlehnung an Lee *et al.* [15].)

Trotz dieser komplexen Konzepte ist die Li-Luft Batterie aufgrund ihrer extrem hohen theoretischen Energiedichte und Zellspannung ein attraktiver Kandidat für Metall-Luft Batterien. Das nicht-wässrige Li-Luft Konzept hat höhere gravimetrische Energiedichten als das wässrige Li-Luft Konzept mit geschützter Anode. Dies hängt mit der Größe bzw. dem Volumen und daraus resultierenden Massen der Komponenten Elektrolyt und GDE zusammen. Das nicht-wässrige Konzept benötigt eine hochporöse GDE, um möglichst viel Entladungsprodukte zu speichern, ohne die Poren zu verstopfen. Im Vergleich dazu werden im wässrigen Konzept die Entladungsprodukte im Elektrolyten bis zur Sättigungskonzentration gelöst. Daher ist ein großes Elektrolytvolumen nötig, um möglichst viele Entladungsprodukte zu speichern. Das größere Elektrolytvolumen führt zu einer höheren Masse und damit zu geringeren gravimetrischen Energiedichten im Vergleich zum nicht-wässrigen Konzept.[42]

Zink als Anodenmaterial

Zink wird in diversen Batteriesystemen als Anodenmaterial verwendet. Auch in der Metall-Luft Technologie ist Zink eines der attraktivsten Anodenmaterialien. Es zeichnet sich durch relativ geringe Kosten ($1,85 \text{ \$ kg}^{-1}$; im Vergleich dazu der Preis von Lithium: $68 \text{ \$ kg}^{-1}$ [11]) und hoher Umweltverträglichkeit aus. Neben diesen Vorteilen besitzt Zink gute elektrochemische Eigenschaften, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Zink ist sowohl im schwach sauren als auch im stark alkalischen Medium stabil, elektrisch leitfähig und kann galvanisch abgeschieden werden.[9] Aufgrund der höheren Korrosionsbeständigkeit wird ein alkalischer Elektrolyt bevorzugt. Prinzipiell kann dafür $\text{KOH}_{(\text{aq})}$, $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ oder $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ verwendet werden. Der bevorzugte Elektrolyt ist $\text{KOH}_{(\text{aq})}$, da dieser die höchste ionische Leitfähigkeit hat (maximale ionische Leitfähigkeit bei 30 %iger $\text{KOH}_{(\text{aq})}$). Trotzdem tritt Zinkkorrosion mit der Bildung von Wasserstoff analog Reaktionsgleichung (16) auf. Zur Reduktion der Zinkkorrosion wurden in der Vergangenheit der Zinkanode Quecksilber, Blei oder Cadmium beigemischt. In jüngerer Vergangenheit sind diese Metalle durch Nickel, Indium [43] und Bismut [44] ersetzt worden. Alternativ können auch dem Elektrolyten Additive, wie z. B. Polyethylenglycol [45] oder Anionen von organischen Säuren, wie z. B. Ameisensäure [46] zugegeben werden. Diese stabilisieren die Zinkanode, unterdrücken die Wasserstoffbildung und reduzieren somit die Zinkkorrosion.[15] Ein weiterer Ansatz ist es, die Zinkpartikel mit einer dünnen Schicht SiO_2 zur Unterdrückung der Zinkkorrosion zu ummanteln.[47,48]

Primäre Zn-Luft Batterien werden bereits in Form von Knopfzellen, vor allem für die Anwendung in Hörgeräten, kommerziell eingesetzt. Im Hinblick auf eine sekundäre Zn-Luft Batterie kann die Zink-Anode elektrisch, mechanisch oder hydraulisch geladen werden. Ein mechanischer Ladevorgang beschreibt im Wesentlichen den Austausch einer entladenen Zink-Anode durch eine geladene. Die entladene Zink-Anode wird durch geeignete Prozesse wieder aufgearbeitet.[8] In der hydraulischen Variante hingegen wird die Zn-Luft Zelle kontinuierlich mit frischem Zink gespeist, das partikulär im Elektrolyten vorliegt. Da die beiden Reaktanden Sauerstoff und Zink, der Zink-Luft Zelle von außen zugeführt werden müssen, wird die hydraulische Variante auch als Zn-Luft Brennstoffzelle bezeichnet.[8,49–53]

Die effizientere Variante ist die elektrische Wiederaufladung, die aber auch die größten Herausforderungen mit sich bringt. Vor allem sind dies die Reversibilität und Lebensdauer der Zinkanode sowie das Elektrolytmanagement der Zelle. In Abbildung 2.6 sind die an der Zinkoberfläche ablaufenden Nebenreaktionen schematisch zu sehen. Dies ist die dendritische Abscheidung von metallischem Zink auf der Oberfläche während des Ladevorgangs (Abbildung 2.6a). Die Dendriten können durch die Zelle wachsen und einen Kontakt mit der Kathode herstellen, was letztlich zu einem Kurzschluss der Zelle führt. Während des Entladevorgangs wird Zink aus der Oberfläche gelöst. Wenn dieses nicht wieder an denselben Stellen während des Ladevorgangs abgeschieden wird, so ändert sich die Form der Zinkoberfläche (Abbildung 2.6b). Dies kann bei vielen Entlade- und Ladezyklen zu einer ungleichmäßigen Stromverteilung in der Zinkanode führen und die

nutzbare Kapazität verringern. Ein weiterer Degradierungsaspekt ist die Abscheidung von elektrisch nicht leitenden Zinkoxid auf der Zinkoberfläche (Abbildung 2.6c). Sie geschieht, wenn die Sättigungskonzentration, der während der Entladung entstehenden Zinkat-Ionen, überschritten ist und Zinkoxid gebildet wird. Scheidet sich dieses auf der Zinkoberfläche ab, führt dies zu einer Passivierung der Zinkoberfläche und zu einer Erhöhung des Innenwiderstandes. Außerdem muss die in Gleichung (16) beschriebene Anodenkorrosion mit der Bildung von Wasserstoff berücksichtigt werden (Abbildung 2.6d), die während der Ladereaktion als Nebenreaktion stattfinden kann und die Coulomb Effizienz reduziert.[54,55]

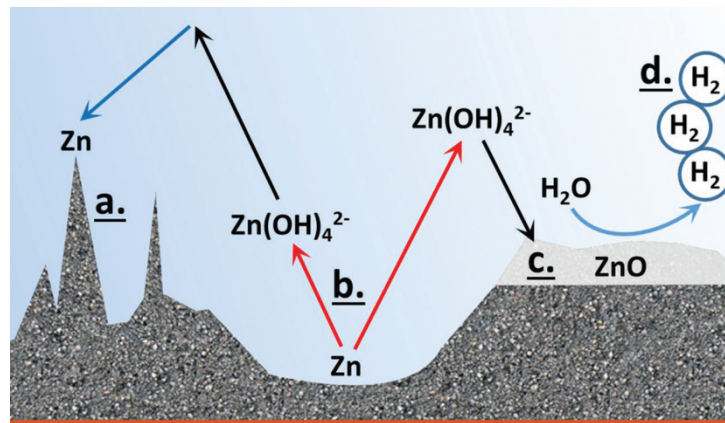


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der an der Zinkanode ablaufenden Nebenreaktionen: (a) Dendritenwachstum, (b) Formänderung der Zinkoberfläche, (c) Bildung von passivierendem Zinkoxid und (d) Wasserstoffbildung. (Verwendung der Abbildung mit Genehmigung von John Wiley and Sons [54]).

In der Literatur werden verschiedenste Zinkspezies als Anoden eingesetzt, um die beschriebenen Nebenreaktionen zu unterdrücken. Zur Herstellung einer Zinkanode werden im einfachsten Fall Zinkpartikel mit Elektrolyt (meist $KOH_{(aq)}$) gemischt. Oftmals wird den Zinkpartikeln Quecksilber beigelegt, um die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Partikeln und dem Stromableiter zu erhöhen. Da die Verwendung von Quecksilber in Batterieanwendungen verboten wurde, gibt es Ansätze, Gelbildner wie z. B. Cellulose [56], beizumischen.

Die Größe und Form der Zinkspezies spielen ebenfalls eine wesentliche Rolle. So sind Mischungen von Zinkpartikeln unterschiedlicher Größe vorteilhaft. Auch eine Vergrößerung der Oberfläche zu z. B. Flakes [57] oder Fasern [58] führt zu einer besseren Performance, da die effektiv zugängliche Reaktionsoberfläche erweitert wird.[15]

2.2.3 Luft-Kathode / Gasdiffusionselektrode (GDE)

Wie im Kapitel 2.2.2 beschrieben, richtet sich das Design der GDE nach der Wahl des Elektrolyten. Da in dieser Arbeit ausschließlich am wässrigen Zn-Luft System geforscht wird, bezieht sich dieses Kapitel nur auf GDEs mit wässrigem Elektrolyten.

Aufbau und Funktion

Der Aufbau einer GDE leitet sich aus ihrem Anforderungsprofil ab. Dieses wiederum ergibt sich aus den Halbzellreaktionen bzw. Sauerstoffreaktionen, die an der GDE stattfinden und in Kapitel 2.2.1 beschrieben sind. Folgende Hauptanforderungen werden an die GDE gestellt:

- A1. Offenporige Struktur
- A2. Elektrische Leitfähigkeit
- A3. Elektrolytmanagement
- A4. Katalyse von Sauerstoffreaktionen

Um dieses Anforderungsprofil zu erfüllen, kann die GDE in zwei Bereiche unterteilt werden (Abbildung 2.7): Die Trägerstruktur und die reaktive Schicht. Die Trägerstruktur besteht in den meisten Fällen aus Kohlenstoffmaterialien. Hierfür werden zum einen die in der Brennstoffzellentechnik verwendeten Gasdiffusionsschichten (engl. gas diffusion layer, kurz: GDL) eingesetzt. Die GDLs bestehen aus Kohlenstofffasergelege mit teilweise zusätzlichen Kohlenstoffschichten. Zum anderen werden Kohlenstoffmaterialien mit entsprechenden Bindern zu einer formstabilen Schicht gepresst. Diese Trägerstrukturen erfüllen die Anforderungen an die Porosität (A1) und die elektrische Leitfähigkeit (A2). Meist beinhalten diese Trägerstrukturen einen hydrophoben Binder wie z. B. PTFE [59–61] oder PVDF [62], der eine hydrophobe Sperrschicht ausbildet und somit den Austritt von Elektrolyt und den Eintritt von Luftfeuchte aus der Umgebungsluft in die Zelle verringert (A3). Zusätzlich zur hydrophoben Trägerstruktur werden teilweise hydrophobe Membranen an der Luft zugewandten Seite aufgebracht, um den Eintritt von Luftfeuchte weiter zu minimieren.

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, der elektrischen Kontaktierung und der mechanischen Stabilisierung der GDE wird oft ein elektrisch leitfähiges und $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ resistentes Streckmetall (aus z. B. Nickel) in die Trägerstruktur eingebracht.[8,9,18]

Die sog. reaktive Schicht ist mit dem Trägermaterial verbunden und wird zum Teil mit Elektrolyt benetzt. An den Kontaktflächen mit Elektrolyt resultieren Bereiche, an denen gasförmiger Sauerstoff, flüssiger Elektrolyt und die Katalysatoren der reaktiven Schicht zusammentreffen. Es bildet sich die sog. Dreiphasengrenze aus (Abbildung 2.7), an der beim Entladevorgang die Sauerstoffreduktion (engl. oxygen reduction reaction: kurz ORR) stattfindet (A4). Während der ORR muss die Doppelbindung des molekularen Sauerstoffs aufgebrochen werden, wozu eine hohe Aktivierungsenergie nötig ist und eine hohe Überspannung entsteht. Um diese zu reduzieren werden geeignete Katalysatoren der

reaktiven Schicht zugeführt. Eine detaillierte Beschreibung des ORR-Mechanismus und eine Auflistung geeigneter Katalysatoren befinden sich im folgenden Kapitel.

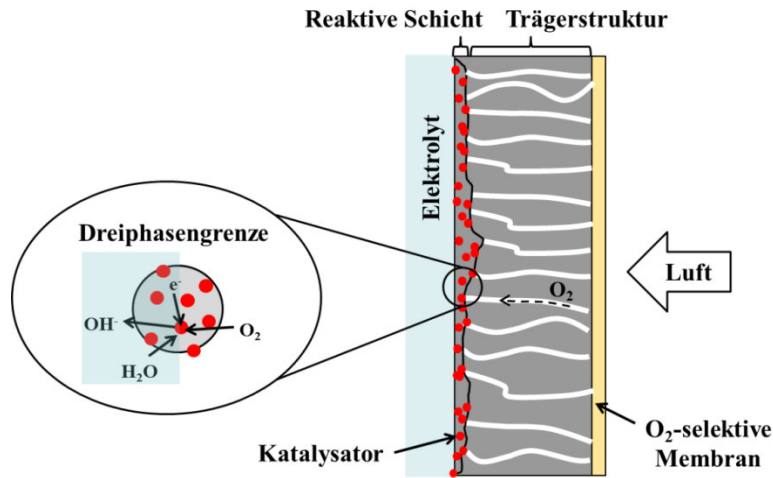


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer GDE mit Darstellung der Dreiphasengrenze.

Der Schlüssel zu einer effizienten GDE ist es, eine hohe Anzahl stabiler Dreiphasengrenzen zu generieren. Dies geschieht zum einen über den Einsatz von Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und zum anderen über eine geeignete Benetzung der reaktiven Schicht mit Elektrolyt. Wird die reaktive Schicht mit Elektrolyt geflutet, so muss sich Sauerstoff im Elektrolyt lösen, um zu den reaktiven Zentren zu diffundieren. Der Diffusionskoeffizient, also die Beweglichkeit eines Sauerstoffmoleküls, kann in flüssigem Elektrolyten durch die Stokes-Einstein Gleichung beschrieben werden [63] und beträgt in 1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ bei 25 °C $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [64]. Der Diffusionskoeffizient im Flüssigen ist um Größenordnungen geringer als im gasförmigen Medium (für Sauerstoff in Stickstoff bei 20 °C: $D = 0,202 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [65]). Daher ist die Diffusion im gasförmigen Medium durch geeignete Luftkanäle in der GDE erstrebenswert. Dies kann durch poröse Materialien und ein hydrophobes Benetzungsverhalten realisiert werden.

Zur Entwicklung eines elektrisch wiederaufladbaren Zn-Luft Batteriesystems sind weitere Herausforderungen zu lösen. Während der Ladereaktion bildet sich Sauerstoff an der GDE (engl. oxygen evolution reaction: kurz OER). Die OER ist analog zur ORR mit hohen Überspannungen behaftet, die durch Verwendung von geeigneten Katalysatoren reduziert werden können. Eine genauere Beschreibung des Reaktionsmechanismus und eine Auswahl geeigneter Katalysatoren sind Inhalte des folgenden Kapitels. Die höheren elektrochemischen Potentiale während der OER an der GDE können zu einer Korrosion von Kohlenstoffmaterialien führen. Kinoshita *et al.* [66] beobachtete eine Kohlenstoffkorrosion während der OER in alkalischem Elektrolyten mit dem Reaktionsprodukt Kohlenstoffmonoxid bereits ab einem Potential von $> 0,45 \text{ vs. Hg/HgO}$ bei 60 °C. Daher sind entweder geeignete Katalysatoren zusammen mit Kohlenstoffmaterialien einzusetzen, die das Potential der GDE während der OER möglichst gering ($< 0,45 \text{ vs. Hg/HgO}$) halten oder alternative GDE Materialien, wie z. B. Ti_4O_7 (Magnelli-Phase) [67,68], TiO_2 , oder

WO₃ [69]. Diese alternativen Materialien besitzen allerdings den Nachteil einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit oder sie haben im Vergleich zu Kohlenstoffmaterialien höhere Materialkosten.

Die OER benötigt im Gegensatz zur ORR nicht zwingend eine Dreiphasengrenze. Da während der Reaktion Sauerstoff gebildet wird, genügt eine Zweiphasengrenze bestehend aus dem Katalysator und flüssigem Elektrolyten. Das Reaktionsprodukt Sauerstoff löst sich entweder im Elektrolyten oder diffundiert durch die GDE aus der Zelle.[8,9]

Aus diesen Anforderungen ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten GDE für elektrisch wiederaufladbare Metall-Luft Batterien herzustellen:

1. Bifunktionelle Katalysatoren (Abbildung 2.8a)

In die reaktive Schicht werden Katalysatormaterialien mit bifunktionellen Eigenschaften eingebracht, d. h. ein Material katalysiert beide Sauerstoffreaktionen (ORR und OER). Beispiele für bifunktionelle Katalysatoren sind z. B. Co₃O₄-Nanopartikel auf Kohlenstoffnanofasern [70].

Oftmals begünstigt ein Katalysatormaterial eine der beiden Sauerstoffreaktionen. Aus diesem Grund werden Ansätze verfolgt, ORR-Katalysatoren mit OER-Katalysatoren chemisch zu verbinden, um einen bifunktionellen Kompositkatalysator zu erzeugen. Beispiele hierfür sind die Kombination von ORR-aktiven α -MnO₂-Nanodrähten zusammen mit OER-aktiven LaNiO₃-Nanopartikeln auf Kohlenstoffnanoröhrchen [71] oder Core-Shell Partikel aus OER-aktiven Metalloxiden mit einer Beschichtung aus ORR-aktivem MnO_x [72,73]. Das Konzept der bifunktionellen Kompositkatalysatoren wird in Kapitel 3.2.2 untersucht.

2. Bifunktionelle GDE (Abbildung 2.8b, c)

Bifunktionelle Katalysatoren beinhalten beide katalytischen Aktivitäten (für ORR und OER) in einem Material. Eine Alternative dazu ist es, einen ORR-Katalysator zusammen mit einem OER-Katalysator in eine reaktive Schicht zu integrieren und dadurch beide katalytischen Spezies in die GDE zu implementieren.[74] Die auf diese Weise hergestellte bifunktionelle GDE wird in dieser Arbeit als Mischelektrode bezeichnet und wird in Kapitel 3.4.1 diskutiert.

Es ist eine Weiterentwicklung der Mischelektroden, die ORR-Katalysatoren von den OER-Katalysatoren räumlich zu trennen, indem zwei reaktive Schichten auf die Trägerstruktur aufgebracht werden. Die untere reaktive Schicht, die direkt auf die Trägerstruktur appliziert wird, beinhaltet die ORR-aktiven Katalysatoren. In die obere reaktive Schicht, die dem Elektrolyt zugewandt ist, sind die OER-aktiven Katalysatoren integriert. Damit dieses Konzept funktionstüchtig ist, muss das Benetzungsverhalten beider reaktiven Schichten gezielt eingestellt werden. Die obere Schicht mit den OER-Katalysatoren muss ein hydrophiles Verhalten aufweisen. Es hat zur Folge, dass diese Schicht komplett mit Elektrolyt benetzt wird und alle Katalysatoren während der OER erreichbar sind. Während der ORR ist diese Schicht nahezu inaktiv, da keine Dreiphasengrenzen ausgebildet werden können. Die untere reaktive Schicht sollte ein hydrophobes Benetzungsverhalten haben.

Durch das hydrophile Benetzungsverhalten der oberen reaktiven Schicht erreicht Elektrolyt die untere reaktive Schicht und es können sich die für die ORR nötigen Dreiphasengrenzen ausbilden.[18,75–77] Dieses Konzept wird in dieser Arbeit als Doppelschichtelektrode bezeichnet und in Kapitel 3.4.2 untersucht.

3. Dreielektrodenaufbau (Abbildung 2.8d)

Im Gegensatz zu den ersten beiden Konzepten, in denen eine einzelne GDE beide Sauerstoffreaktionen (ORR und OER) katalysiert, werden in diesem Konzept zwei Elektroden eingesetzt. Eine beinhaltet ORR-aktive Katalysatoren und die andere OER-aktive Katalysatoren. Die ORR-aktive Elektrode ist meist eine GDE, die ORR-Katalysatoren in der reaktiven Schicht enthält. Die OER-aktive Elektrode befindet sich im Inneren der Zelle und hat lediglich Kontakt mit dem Elektrolyt. Die Elektroden müssen während Entlade- und Ladevorgang separat elektronisch geschaltet werden. Somit ist immer nur eine Elektrode aktiv. Vorteil dieses Konzeptes ist es, dass als OER-aktive Elektrode z. B. Nickel anstelle von Kohlenstoff als Trägermaterial eingesetzt werden kann und keine Gefahr einer Kohlenstoffkorrosion besteht. Nachteilig ist der größere Aufwand, die Elektroden separat während Entlade- und Ladevorgang elektronisch zu steuern. Zudem erhöht sich durch die zusätzliche Elektrode das Gewicht der Zelle, was zu einer Reduktion der gravimetrischen Energiedichte führt.[78] Dieses Konzept wird in dieser Arbeit als Dreielektrodenaufbau bezeichnet und in Kapitel 3.4.3 diskutiert.

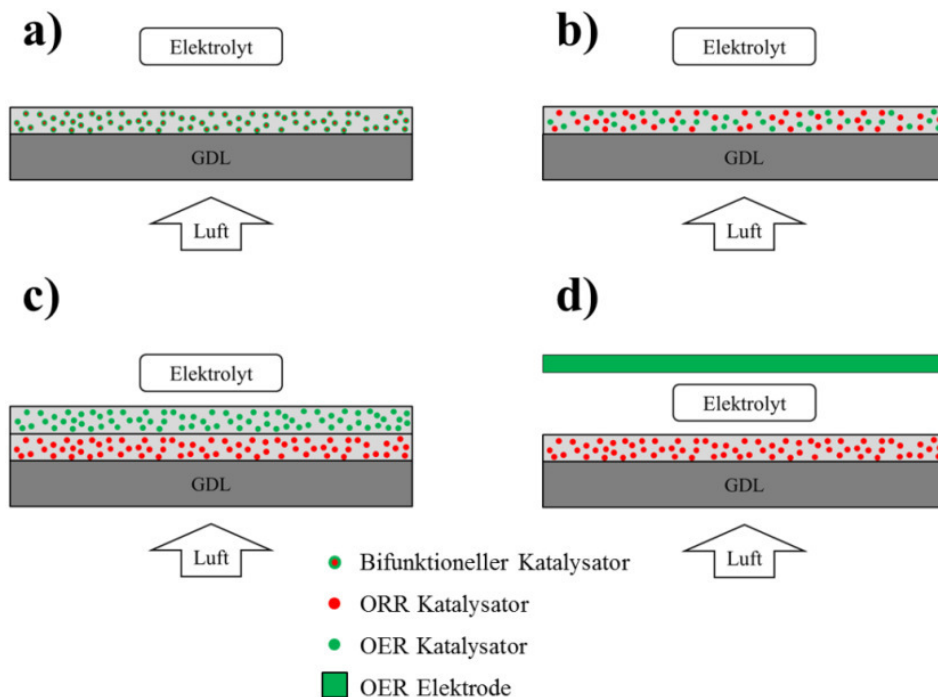


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung verschiedener bifunktioneller GDEs. (a) Bifunktionaler Katalysator in einer reaktiven Schicht, (b) Mischung eines ORR-aktiven Katalysators und eines OER-aktiven Katalysators in eine reaktive Schicht, (c) getrennte, aufeinander applizierte, reaktive Schichten mit jeweils ORR-aktiven bzw. OER-aktiven Katalysatoren und (d) getrennte Elektroden für ORR und OER.

Materialien und Herstellungsverfahren für GDE

Die Materialien und Herstellungsverfahren für GDEs wässriger Metall-Luft Batterien sind denen von alkalischen Brennstoffzellen oder Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) ähnlich.[79] Als Trägerstruktur werden freistehende Membranen verwendet. In der Literatur werden hierfür meist kommerzielle kohlenstoffbasierte Gasdiffusionsschichten verwendet.[80–84] Ein weiterer Ansatz ist es, freistehende Membranen durch Misch-, Knet- und Walzverfahren von Kohlenstoffen, Binder, und Lösemittel herzustellen.[59] Zur Applikation der reaktiven Schicht auf die Trägerstruktur wird eine Dispersion aus Lösemittel, Binder, Katalysatorpartikel und oftmals mit Kohlenstoffmaterialien hergestellt. Diese wird durch verschiedene Prozesse, wie z. B. durch Rakelverfahren [80], Lamination [61], Sprühverfahren [81–84] oder das Siebdruckverfahren auf die jeweilige Trägerstruktur beschichtet.

Alternativ finden sich in der Literatur Herstellungsverfahren, die Trägerschicht und reaktive Schicht in einer Elektrode kombinieren. Hierzu wird eine Paste aus Aktivkohlenstoff, PTFE, Katalysatormaterial und Lösemittel hergestellt und diese in ein Substrat, wie z. B. Nickelschaum, gepresst.[60,61]

2.2.4 Sauerstoffreaktionen und Katalysatoren

In Abbildung 2.9 sind die Zellreaktionen einer Zn-Luft Batterie während der Entladung (rote Markierung) und während der Ladung (blaue Markierung) mit dem Stromverlauf in Abhängigkeit vom Potential schematisch skizziert. Die theoretische Gleichgewichtszellspannung beträgt 1,66 V. Bei der Entladung steht eine deutlich geringere Zellspannung zur Verfügung und während der Ladung wird eine deutlich höhere Zellspannung benötigt. Der Hauptgrund dafür sind die trägen Sauerstoffreaktionen ORR und OER, die mit hohen Überspannungen behaftet sind und geringe Austauschstromdichten besitzen. Im Folgenden werden beide Reaktionen genauer analysiert und geeignete Katalysatoren vorgestellt, die diese Überpotentiale reduzieren.

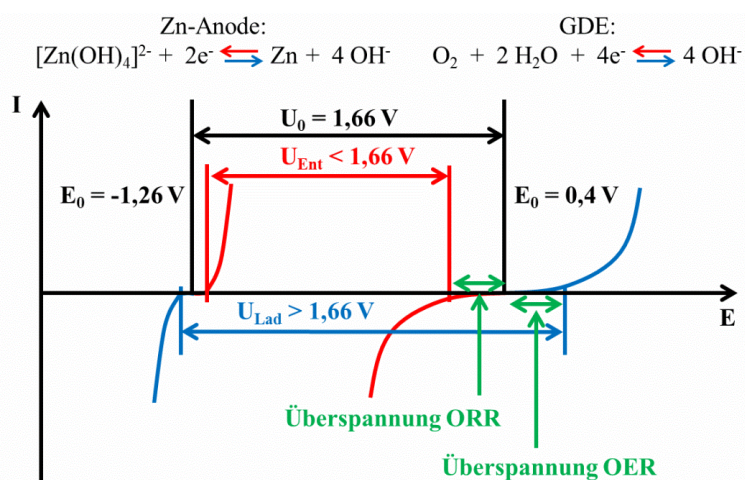


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der auftretenden Überspannungen während Entladung und Ladung einer Zn-Luft Batterie. (In Anlehnung an [15].)

Sauerstoffreduktion (ORR)

Die Sauerstoffreduktion (ORR) ist stark abhängig vom pH-Wert des Elektrolyten. Da in Zn-Luft Batterien meist ein alkalischer Elektrolyt eingesetzt wird, werden nachfolgend die auftretenden Mechanismen für alkalische Medien betrachtet. Es kann im Allgemeinen zwischen zwei Reaktionsmechanismen unterschieden werden.[7,85] Dies sind:

die *direkte* Reduktion:



und die *indirekte* Reduktion:



Während der *direkten* Reduktion werden vier Elektronen in einem Schritt übertragen. Dieser Vorgang wird deshalb auch als 4-Elektronenmechanismus bezeichnet. Die *indirekte* Reduktion bildet in einem ersten Zwischenschritt (vgl. (19)) Peroxid-Ionen (HO_2^-), die in einem nachgelagerten Schritt mit Wasser weiter zu Hydroxid-Ionen reagieren (vgl. (20)) oder in einer Disproportionierungsreaktion zu Sauerstoff und Hydroxid-Ionen zerfallen (vgl. (21)). In beiden Reaktionsschritten werden jeweils zwei Elektronen übertragen. Aus diesem Grund wird die *indirekte* Reduktion auch als 2-Elektronenmechanismus bezeichnet. Der bevorzugte Reaktionsmechanismus ist der 4-Elektronenmechanismus, da die Bildung von reaktiven Peroxid-Ionen verhindert wird.[7,66,85]

Grundvoraussetzung beider Reduktionsreaktionen ist das Aufbrechen der Sauerstoffdoppelbindungen. Dazu müssen Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche geeigneter Materialien bzw. Katalysatoren adsorbieren. Durch eine starke Wechselwirkung kann die Sauerstoffdoppelbindung geöffnet werden und die Reduktion stattfinden. Die Adsorptionsmechanismen unterscheiden sich zwischen *indirekter* und *direkter* Reduktion (Abbildung 2.10).

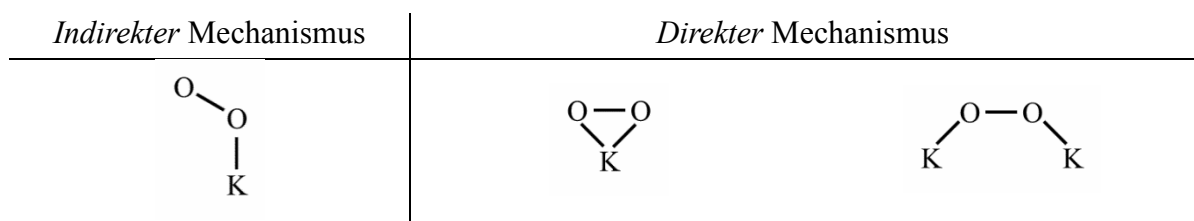


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der auftretenden Adsorptionsmechanismen eines Sauerstoffmoleküls an eine Katalysatoroberfläche (K) während der Sauerstoffreduktion. (In Anlehnung an [7].)

Im Falle der *indirekten* Reduktion adsorbiert ein Sauerstoffatom des Sauerstoffmoleküls an der Oberfläche des Katalysators, sodass die Doppelbindung aufgebrochen wird und Peroxid-Ionen entstehen. Bei der *direkten* Reduktion adsorbieren beide Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls an der Oberfläche des Katalysators zyklisch oder in Brückenform. Dabei werden beide Bindungen geschwächt und es bilden sich durch Reaktion mit Wasser Hydroxid-Ionen. Das Adsorptionsvermögen der Sauerstoffmoleküle an den Katalysatoren ist somit entscheidend für den ORR-Mechanismus, die ORR-Geschwindigkeit und die Effizienz der ORR.[7,69]

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche ORR-aktive Katalysatoren vor allem aus den Materialklassen Edelmetalle und deren Legierungen (z. B. Pt, Legierungen von Pt mit Co oder Fe), Kohlenstoffbasierende Materialien (z. B. N-dotierte CNTs, Graphenoxide), Übergangsmetalloxide (z. B. Manganoxide, Perowskite, Spinelle) und anorganisch-organische Komposite (z. B. Makrozyklische Verbindungen) erforscht.[8,86]

Sauerstoffevolution (OER)

Die Sauerstoffevolution (OER) beschreibt die Bildung von molekularem Sauerstoff aus einem wässrigen Medium. Die OER findet neben der Ladereaktion in Metall-Luft Batterien z. B. auch in der elektrolytischen Spaltung von Wasser Anwendung. [87,88]

Im alkalischen Medium bilden sich in einem ersten Reaktionsschritt aus Hydroxid-Ionen an der Katalysatoroberfläche adsorbierte OH-Radikale (OH_{ad}) (22), die in einem Folgeschritt zu Wasser und adsorbiertem Sauerstoff reagieren (23). In einem letzten Reaktionsschritt entstehen gasförmige Sauerstoffmoleküle (24).[7,10]



Aus diesen Teilreaktionen ergibt sich die Gesamtreaktion (Rückreaktion der ORR):



Analog zur ORR ist auch die OER eine stark gehemmte Reaktion und mit hohen Überspannungen verbunden. Die OER findet meist an oxidierten Oberflächen statt.[69] Sehr effiziente Katalysatormaterialien für die OER sind dabei Edelmetalle wie z. B. Pt, Ir, Ru [89]. Eftekhari gibt in seiner Veröffentlichung [90] einen sehr guten Überblick über OER-aktive Materialien. Er nennt neben den Edelmetallen und Edelmetalloxiden (z. B. RuO_2) weitere Materialklassen, wie Metalloxide (z. B. Co_3O_4), gemischte Metalloxide (z. B. Perowskite, Spinelle) und Metallhydroxide (z. B. $\text{Co}(\text{OH})_2$). Die OER-Katalysatoren werden vor allem nach OER-Aktivität, OER-Stabilität und Kosten bewertet und ausgewählt.

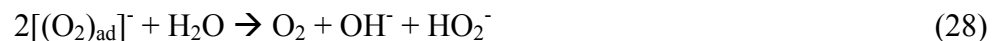
Katalysatormaterialien, die sowohl über eine hohe Aktivität für die ORR als auch für die OER verfügen und somit beide Überspannungen reduzieren, werden als bifunktionelle Katalysatoren bezeichnet. Neben den Edelmetallkatalysatoren sind hier vor allem Metalloxide zu nennen wie z. B. Perowskite und Spinelle basierend auf den Elementen Mn, Fe, Co und Ni.[91]

In der Literatur wurde eine Vielzahl an Katalysatoren und Katalysatorkombinationen für die ORR und OER untersucht. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Materialien Kohlenstoffe, Manganoxide, Perowskite, Spinelle und Schichthydroxide näher betrachtet.

Kohlenstoffmaterialien

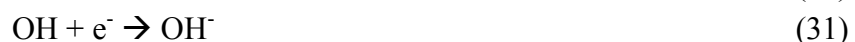
Kohlenstoffmaterialien zeichnen sich durch eine hohe Verfügbarkeit und geringe Materialkosten aus. Aufgrund der großen Vielfalt und Modifizierbarkeit ihrer physikochemischen Eigenschaften können Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren (wie z. B. Graphenoxide [92], Aktivkohlenstoffe [93]) für die ORR und OER eingesetzt werden und sie eignen sich außerdem als Trägermaterial (wie z. B. Ruße [22,80,94], Graphene [94], Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) [94]) für z. B. Edelmetall- oder Metalloxidkatalysatoren sowie als Trägermaterial für GDEs. Die meisten Kohlenstoffmaterialien zeigen im alkalischen Elektrolyten eine hohe ORR-Aktivität. Dabei läuft der indirekte ORR-Mechanismus mit Bildung von Peroxid-Ionen ab (Reaktionsgleichung (19)). Die Folgereduktion zu Hydroxid-Ionen (Reaktionsgleichung (20)) oder die Disproportionierungsreaktion (Reaktionsgleichung (21)) ist bei den meisten Kohlenstoffmaterialien stark gehemmt.[66] Diese Funktion kann durch den Zusatz weiterer Katalysatoren, welche die Disproportionierungsreaktion katalysieren (z. B. Ag oder MnO_2), übernommen werden.[66,94]

Der ablaufende ORR-Mechanismus für Graphit kann anhand folgender Reaktionsgleichungen beschrieben werden:[66,85]



Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die ORR-Aktivität an den Kanten der Basalebene im Graphit deutlich höher ist als an den Basalebene selbst, da an den Kanten die Reaktanden und Zwischenprodukte adsorbiert werden können.[66,95]

Der ORR-Mechanismus von Rußen wird in der Literatur mit folgender Reaktionsgleichungen beschrieben:[66]



Kohlenstoffmaterialien zeigen in der Regel sehr hohe Überspannungen für die OER. Bei diesen Potentialen wird die OER von der sog. Kohlenstoffkorrosion begleitet. Dabei zersetzen sich beispielsweise Ruße bei Potentialen $> 0,45$ V vs. Hg/HgO und erhöhter Temperatur (60 °C) zu Kohlenstoffmonoxid.[66]

Manganoxide

Das Nebengruppenmetall Mangan kann in oxidischen Verbindungen vor allem in vier verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen: In Form von Mn(II)O , $\text{Mn}_2\text{(III)O}_3$, Mn(IV)O_2 und $\text{Mn}_2\text{(VII)O}_7$. Außerdem kann Mangan unterschiedliche Oxidationsstufen in einer oxidischen Verbindung wie z. B. $\text{Mn(II)Mn}_2\text{(III)O}_4$ und $\text{Mn}_2\text{(II)Mn}_3\text{(IV)O}_8$ annehmen. Das bekannteste Manganoxid ist der Braunstein (MnO_2). Er kristallisiert in der Rutil-Struktur (Abbildung 2.11a) und kann in variablen Modifikationen auftreten.[24,96]. In der Modifikation $\alpha\text{-MnO}_2$ (Abbildung 2.11b) sind neben MnO_2 noch Mn^{3+} -Ionen und weitere Metallkationen enthalten. Es bilden sich aus über Ecken verknüpfte Doppelketten aus und tritt in der Natur als Hallandit im Braunstein auf. Das Mineral Ramsdellit weist eine ähnliche Struktur aus MnO_6 -Oktaeder verknüpften Doppelketten auf, jedoch in einer Rutil ähnlichen Anordnung. Das in der Natur vorkommende Mineral $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusit) kristallisiert in der Rutil-Struktur (Abbildung 2.11c). Bei $\gamma\text{-MnO}_2$ handelt es sich um eine Verwachsung von Pyrolusit und Ramsdellit (Abbildung 2.11d).[97]

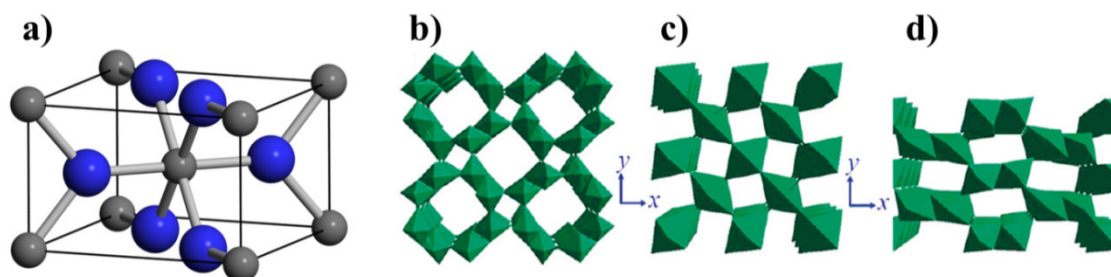


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung (a) einer Rutil Elementarzelle (graue Kugeln: Mn und blaue Kugeln: O) [24] und die Kristallstrukturen von (b) $\alpha\text{-MnO}_2$, (c) $\beta\text{-MnO}_2$ und (d) $\gamma\text{-MnO}_2$. (Verwendung der Abbildung mit Genehmigung von [98] Copyright 2017 American Chemical Society.)

Manganoxide finden aufgrund ihres vielfältigen Oxidationsverhaltens einen breiten Einsatz in elektrochemischen Anwendungen, wie z. B. Alkali-Mangan Zellen, Zinkchlorid Zellen, Zink-Kohle Zellen, Lithium-Mangandioxid Zellen oder in Verbindungen mit Lithium in LIB.[8,99,100] Neben diesen Anwendungsfeldern werden Manganoxide auch als Katalysatoren für Metall-Luft Batterien oder Brennstoffzellen, v. a. für die ORR, eingesetzt.[59,80,82,101–106] Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivität für die ORR mit gleichzeitig geringen Materialkosten, hoher Verfügbarkeit sowie Umweltfreundlichkeit sind Manganoxide für diesen Anwendungszweck prädestiniert.[80]

Mao *et al.* [101] analysierte den ORR-Mechanismus an MnO_x -Katalysatoren im alkalischen Medium. Er konnte zeigen, dass MnO_x -Katalysatoren in einem ersten Reaktionsschritt Peroxid-Ionen (HO_2^-) bilden, analog des ersten Reaktionsschrittes des *indirekten* ORR-Mechanismus (Reaktionsgleichung (19)). In einem zweiten Reaktionsschritt findet die Disproportionierung des Peroxid-Ions zu Sauerstoff und Hydroxid-Ionen nach Reaktionsgleichung (21) statt. Weiter zeigte er, dass MnO_x -Katalysatoren nicht dem *indirekten* ORR-Mechanismus folgen, sondern eine hohe Aktivität für die Disproportionierungsreaktion aufweisen. Somit ergibt sich im Falle von MnO_x -Katalysatoren ein quasi *direkter* ORR-Mechanismus und es werden Elektronen-übertragungszahlen von $n = 4$ über die Levich-Koutecky Beziehung bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.3).

In der Literatur werden zahlreiche Variationen von Manganoxiden für die ORR untersucht, um den Einfluss der Mikrostruktur, wie z. B. Partikelgröße, -form und Kristallinität, auf die ORR-Performance zu erforschen. Dazu zählen z. B. Manganoxidpartikel [82] oder Manganoxid Nanostäbchen [106,107]. Cao *et al.* [59] analysierte die katalytische Aktivität von Mangandioxid Nanopartikeln mit unterschiedlichen Modifikationen und stellte folgende Rangfolge für deren Reaktivität fest: $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$. Valim *et al.* [105] konnte mit $\epsilon\text{-MnO}_2$ eine nochmals höhere ORR-Aktivität als mit $\alpha\text{-MnO}_2$ nachweisen.

Aufgrund der hohen Aktivität für die Disproportionierungsreaktion und der schlechten elektrischen Leitfähigkeit von Manganoxiden gibt es zahlreiche Ansätze, Manganoxide mit Kohlenstoffmaterialien wie z. B. Rußen [60], reduzierten Graphenoxiden [61], stickstoffdotierten CNTs [81] zu kombinieren oder zusätzlich noch mit Metallen wie z. B. Ni oder Mg [108] zu dotieren.

Außerdem konnten Manganoxiden auch katalytische Aktivitäten für die OER nachgewiesen werden.[69,107]

Perowskite

Die Kristallstruktur von Perowskiten kann durch die allgemeine Formel ABO_3 beschrieben werden. A steht für ein großes zweiwertiges Metallkation wie z. B. Ca, La, Nd und B für ein kleines vierfachgeladenes Metallkation wie z. B. Ti, Ni, Co, Mg. Wie am Beispiel des Perowskiten CaTiO_3 in Abbildung 2.12 zu erkennen ist, besetzen die O^{2-} -Ionen 75 % und die Ca^{2+} -Ionen 25 % der Plätze einer kubisch dichten Packung. Die Ca^{2+} -Ionen werden dabei von 12 O^{2-} -Ionen umgeben. Die Ti^{4+} -Ionen besetzen 50 % der Oktaederlücken und werden von 6 O^{2-} -Ionen umgeben.[24,109,110]

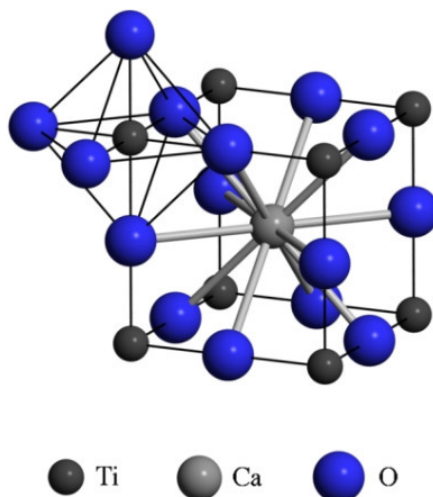


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer Perowskit-Elementarzelle am Beispiel von CaTiO_3 . [24]

Durch eine Disorientierung kann die Zusammensetzung von der allgemeinen Formel ABO_3 abweichen und es können sich Modifikationen mit den allgemeinen Formeln $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ (z. B. $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [111]), $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [112]) oder $\text{AB}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ (z. B. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [113]) ausbilden. Die Perowskite werden meist durch Festkörperreaktionen aus Metallacetaten, -nitraten, -oxalaten oder -carbonaten mit anschließender Temperaturbehandlung bei ca. 600 °C bis 1100 °C hergestellt. [18,114]

Neben dem Einsatz von Perowskiten z. B. in Festoxid-Brennstoffzellen (engl. solid oxide fuel cell, kurz: SOFC) finden sie auch Anwendung als Katalysatoren für die ORR und OER in Metall-Luft Zellen. Hierbei beruht ihre katalytische Aktivität auf der Fähigkeit der Kationen während der ablaufenden Redoxreaktionen verschiedene Valenzstadien anzunehmen. [18]

Die ORR- und OER-Aktivität zahlreicher Perowskite mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Stöchiometrie wurde bereits in der Literatur schon erforscht. Die Wahl der verwendeten Kationen und die Stöchiometrie haben einen sehr großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der ORR und OER. Gerade die Verwendung von Lanthan als A-Komponente ist sowohl für die ORR, als auch für die OER vielversprechend. Aufgrund der niedrigen Materialkosten im Vergleich zu teuren OER-Katalysatoren wie RuO_2 oder IrO_2 sind Perowskite wie z. B. $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [115] eine sehr attraktive Materialklasse für diese Anwendung. [114,116,117]

Der Zusatz von Kohlenstoffmaterialien erhöht die katalytische Effizienz im Vergleich zu reinen Perowskiten. Gründe dafür sind zum einen die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und zum anderen zersetzen die Perowskite, analog der Manganoxide, die durch die Kohlenstoffmaterialien während der ORR gebildeten Peroxid-Ionen. [114,118,119]

Spinelle

Die Kristallstruktur der Spinelle wurde am Beispiel von MgAl_2O_4 aufgeklärt. Spinelle haben die allgemeine Formel AB_2X_4 , wobei A ein zweifach geladenes, B ein dreifachgeladenes Metallkation und X ein zweifach geladenes Anion (meist von Sauerstoff) ist. Die Anionen bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter aus, die Metallkationen (B^{3+} -Spezies) besetzen die Hälfte der Oktaederlücken und die Metallkationen (A^{2+} -Spezies) jede achte Tetraederlücke (Abbildung 2.13).[24,120,24]

Befinden sich die zweifach geladenen Metallkationen (A^{2+} -Spezies) und die Hälfte der dreifach geladenen (B^{3+} -Spezies) Metallkationen in den Oktaederlücken sowie die übrigen dreifachgeladenen (B^{3+} -Spezies) in jeder achten Tetraederlücke, so handelt es sich um einen inversen Spinell.[120]

Gerade Spinelle mit Cobalt an Gitterposition B und Sauerstoff mit der allgemeinen Form $\text{A}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ mit $\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ sind katalytisch aktiv für die ORR und OER. Neben den katalytischen Eigenschaften können Elemente mit hoher Verfügbarkeit, niedrigen Kosten und einer guten Umweltverträglichkeit genutzt werden.[112,121–123]

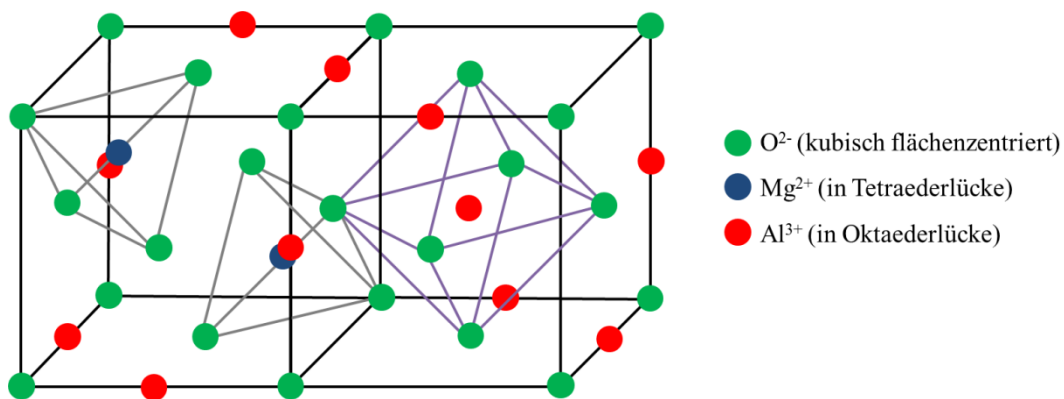


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer Spinellstruktur am Beispiel von MgAl_2O_4 .

Beispielsweise kann die katalytische Aktivität Co_3O_4 Spinell durch die Substitution von Co^{2+} durch Ni^{2+} auf der A-Position zu NiCo_2O_4 erhöht werden.[124,125] Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität ist durch die Kombination von NiCo_2O_4 mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterialien wie z. B. Graphenen [124], reduzierten Graphenoxiden [126] oder CNTs [121] möglich. Zudem wurden bereits verschiedene Modifikationen von NiCo_2O_4 untersucht. So stellte z. B. Prabu *et al.* [83] NiCo_2O_4 durch einen *electrospinning*-Prozess in Form von Nanoröhrchen und Nanodrähten als bifunktionellen Katalysator her. Lv *et al.* [127] fertigte durch einen Template-Prozess *Nanokäfige* auf Basis von NiCo_2O_4 an, die sehr geringe OER-Überspannungen (340 mV bei 10 mA cm^{-2}) aufweisen.

Schichthydroxide (LDH)

Anionische Schichthydroxide (engl. layered double hydroxides, kurz: LDH) bestehen aus positiv geladenen Metallhydroxidschichten zwischen denen sich negativ geladene Spezies einlagern können. Die Struktur der LDHs kann mit der allgemeinen Strukturformel $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ beschrieben werden. Die Metallhydroxidschicht setzt sich somit zusammen aus einer Kombination eines 2-wertigen (M^{2+} , wie z. B. Mg^{2+} , Ni^{2+}) und eines 3-wertigen (M^{3+} , wie z. B. Al^{3+} , Fe^{3+}) Metallkation. Zwischen diese Schichten können sich Anionen (A^{n-} , wie z. B. CO_3^{2-}) und H_2O einlagern.[128] Beim LDH mit der Struktur $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$ handelt es sich um Hydrotalcit. In Abbildung 2.14 ist exemplarisch ein Röntgendiffratogramm mit schematischer Kristallstruktur für Hydrotalcit wiedergegeben. Die Hauptreflexe der (003), (006) und (009) Ebenen beschreiben die Abstände zwischen den Metallhydroxidschichten in C-Richtung. Der Reflex der {110} Ebenen ist ein Maß für die Ordnung innerhalb der Metallhydroxidschicht und der Reflex der {113} Ebenen ist ein Maß für die Qualität der Metallhydroxidschichten zueinander.[129]

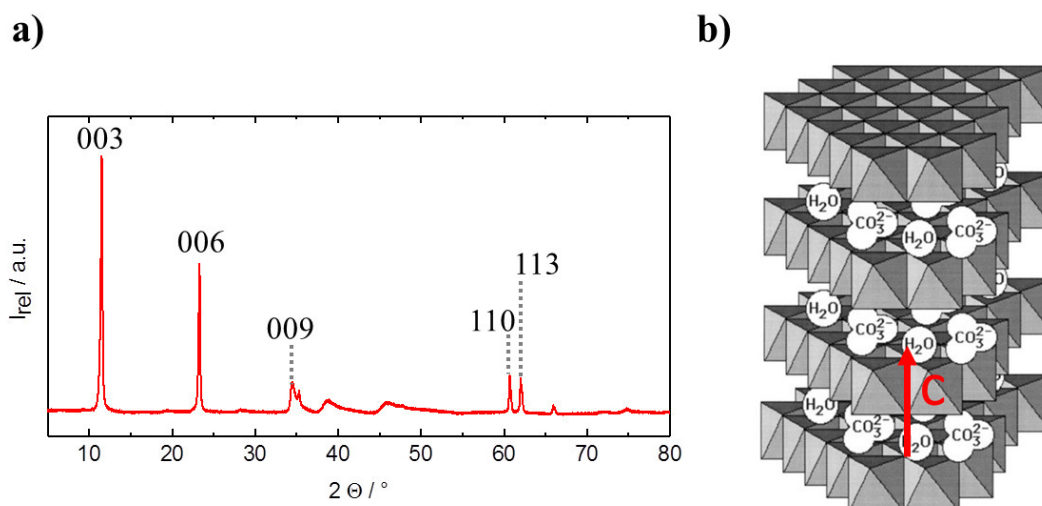


Abbildung 2.14: (a) Röntgendiffratogramm von MgAl-LDH [130] und (b) schematisch dargestellte ideale Kristallstruktur von Hydrotalcit (Verwendung der Abbildung mit Genehmigung von Elsevier [129]).

LDHs haben ein breites Anwendungsspektrum, z. B. als Flammenschutzadditiv [131–133] und als Adsorber für Gase [134–138] und Anionen, wie z. B. selektive Adsorption von Phosphat aus Abwässern [139–145]. Sie werden auch als Trägermaterial für Wirkstoffe genutzt [146–148]. Zusätzlich wird der Einsatz von LDHs in Energiespeichersystemen, wie z. B. in Superkondensatoren, LIB und Metall-Luft Batterien erforscht. Im Falle von Metall-Luft Batterien katalysiert LDH mit den Metallkationen Ni^{2+} und Fe^{3+} die OER und zeichnet sich außerdem als kostengünstiger Katalysator mit hoher chemischer Stabilität aus.[149–151] Die OER-Überspannungen von NiFe-LDHs sind mit ca. 200-250 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und Tafelsteigungen von $20\text{-}25 \text{ mV dec}^{-1}$ sehr gering.

Der Mechanismus der OER an diesen Verbindungen mit der Lokalisierung der aktiven Zentren ist noch ungeklärt.[152] Ein Verhältnis von Nickel zu Eisen von 5:1 führt zu hohen OER-Aktivitäten.[78,149,153]

NiFe-LDH sind schlecht elektrisch leitfähig. Deshalb wird versucht, diese durch die Kombination von NiFe-LDHs mit Kohlenstoffmaterialien wie z. B. oxidierten Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) oder reduzierten Graphenoxiden (rGO) zu verbessern. [78,150,152,153] Nachteilig bei der Anwendung in einer Metall-Luft Zelle ist, dass die NiFe-LDHs lediglich die OER katalysieren und über keinerlei Aktivität für die ORR verfügen. Zur Erhöhung der ORR-Aktivität gibt es Bestrebungen, weitere Elemente in die LDH-Struktur einzubringen, wie z. B. Cobalt, sodass ein NiCoFe-LDH entsteht. Diese und weitere Metallkationenzusammensetzungen mit z. B. Al, Mn, Ga, Cr in LDHs zur Verbesserung der ORR- und der OER-Aktivität werden derzeit erforscht.[150,152] Ein weiterer Ansatz, einen bifunktionellen Katalysator mit NiFe-LDHs herzustellen, ist die Kombination der NiFe-LDHs mit ORR-aktiven Katalysatoren, wie z. B. mit Manganoxiden [128,154] oder mit stickstoffdotierten Graphenoxiden [155].

2.3 Elektrochemische Methoden

2.3.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

Die zyklische Voltammetrie (engl.: cyclic voltammetry, kurz: CV), auch Dreieckspannungsmethode genannt, gehört zu den quasistationären Untersuchungsmethoden der Elektrochemie. Wird ein Elektrodenparameter wie Strom, Potential oder Konzentration eines sich im stationären Zustand befindlichen Systems schlagartig geändert, benötigt dieses Zeit, um erneut einen stationären Zustand zu erreichen. Bei CV-Messungen werden sehr langsame und zeitlich lineare Potentialverläufe vorgegeben. Deshalb werden bei dieser Messmethode quasistationäre Zustände an der zu untersuchenden Elektrode erreicht. In Abbildung 2.15a ist ein schematischer Versuchsaufbau bestehend aus elektrolytgefüllter Messzelle, Potentiostaten, Funktionsgenerator und Auswertecomputer illustriert. In der Messzelle befindet sich ein sog. 3-Elektrodenaufbau. Er besteht aus der zu analysierenden Arbeitselektrode (AE), einer Gegenelektrode (GE) und einer Referenzelektrode (RE) mit bekanntem Potential. Durch den Funktionsgenerator wird ein sich zeitlich änderndes Potential an der AE bezogen auf die RE angelegt. Findet eine elektrochemische Reaktion an der AE statt, so fließt ein Strom zwischen AE und GE, um den Potentialunterschied auszugleichen. Dieser Strom wird durch den Potentiostaten geregelt. Die entstandene Strom-Spannungs-Kurve wird vom Auswertecomputer aufgezeichnet.[7,156]

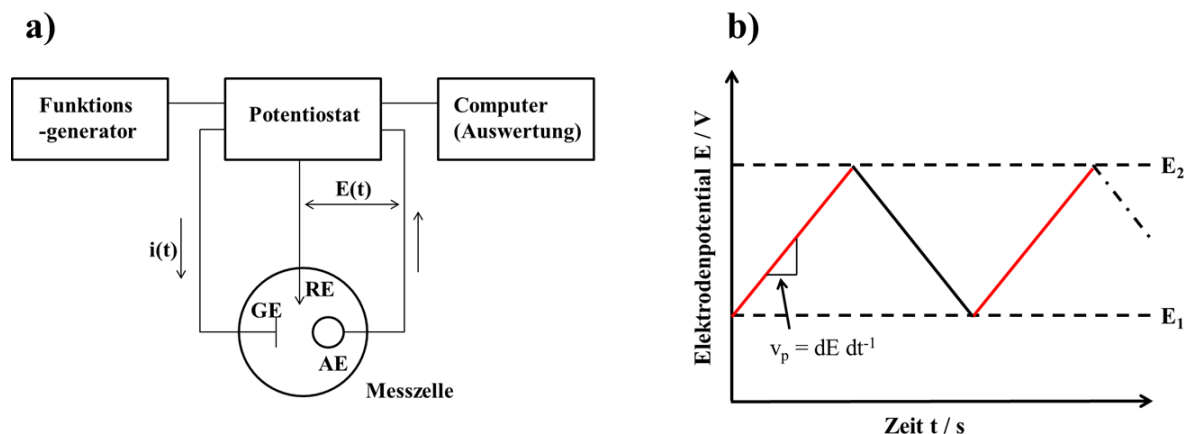


Abbildung 2.15: (a) Schematischer Versuchsaufbau bestehend aus einer Messzelle mit 3-Elektrodenaufbau, Potentiostaten, Funktionsgenerator und Auswertecomputer. (In Anlehnung an [156,157].) (b) Zeitliche Potentialvorgabe zwischen den Umkehrpotentialen E_1 und E_2 zur Messung eines CVs (rote Kurve LSV) und Visualisierung der Potentialvorschubgeschwindigkeit v_p . (In Anlehnung an [7,157].)

Zur Aufnahme eines CVs legt der Funktionsgenerator einen dreieckförmigen Potential-Zeit Verlauf an der AE bezogen auf das Potential der RE an. Der resultierende Strom wird detektiert und es ergibt sich ein für die AE charakteristischer Strom-Potential Verlauf. Dazu wird ein vorgegebener Potentialbereich zyklisch zwischen den Umkehrpotentialen E_1 und E_2 mit einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit $v_p = dE dt^{-1}$ abgefahren (Abbildung 2.15b). Der Potentialbereich wird limitiert durch die Zersetzungspotentiale des verwendeten Elektrolyten. Mit Hilfe von CV-Messungen ist es möglich, die Doppelschichtkapazität zu bestimmen. Zudem können Deckschichtströme, also Adsorptionsvorgänge wie z. B. Sauerstoff-Chemiesorption von Sauerstoff auf Platin oder Redox-Vorgänge detektiert werden. Läuft eine Reduktions- oder Oxidationsreaktion im betrachteten Potentialbereich ab, so fließt ein Strom, der solange exponentiell anwächst bis die elektroaktive Spezies an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt verarmt ist und die Diffusion von elektroaktiver Spezies an die Grenzfläche zu langsam ist. Bildet sich bei größer werdenden Potentialen ein Oxidationspeak und beim Rücklauf, also bei kleiner werdenden Potentialen, ein Reduktionspeak mit gleicher Peakhöhe und annähernd gleichem Potential, handelt es sich um eine reversible Reaktion. Bei geringem Ladungstransfer hingegen sind nur entweder anodische bzw. oxidative oder kathodische bzw. reduktive Ladungsdurchtritte bzw. Strompeaks zu beobachten. Es handelt sich somit um eine irreversible Reaktion.[7,156]

Im Falle von irreversiblen Reaktionen (wie z. B. die ORR oder OER) kann auf die Potentialrückläufe verzichtet werden. Das Potential wird also analog den roten Linien in Abbildung 2.15b linear von Potential E_1 zum Potential E_2 vorgegeben. Der Rücklauf wird ausgesetzt. Diese Methode wird auch als LSV (engl. linear sweep voltammetry) bezeichnet.

2.3.2 Galvanostatische Messung

Eine galvanostatische Messung, also eine Messvorgabe eines konstanten Stromes i bzw. Stromdichte j , zielt darauf ab, stationäre Strom-Potential-Kurven aufzunehmen. Dabei wird durch einen einstellbaren Widerstand R ein konstanter Strom i zwischen AE und GE vorgegeben, der zu einer Veränderung des AE-Potentials E_{AE} führt. Diese Änderung kann über die RE detektiert werden. Das Elektrodenpotential E_{AE} stellt sich in Abhängigkeit der auftretenden stationären Diffusions- oder Reaktionsgrenzschichten zeitlich ein.

Eine galvanostatische Messung kann im Messaufbau aus Abbildung 2.15a durchgeführt werden. Dabei wird zwischen AE und GE ein konstanter Strom angelegt. Die auftretende Potentialdifferenz zwischen AE und RE kann durch die Integration eines im Messkreis vorhandenen Widerstands über das Ohm'sche Gesetz bestimmt werden.[7]

2.3.3 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Die Technik der Rotierenden Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode, kurz: RDE) kann den stationären Untersuchungsmethoden der Elektrochemie zugeordnet werden. In Abbildung 2.16 ist der schematische Messaufbau einer RDE Messapparatur skizziert. Die rotierende Elektrode, in diesem Messaufbau die AE, taucht in den Elektrolyten ein. Die aktive Fläche der RDE ist die plane Fläche am unteren Ende. Sie ist ummantelt von einem isolierenden Material. Entweder ist die aktive Fläche direkt die AE (wie z. B. Platin) oder sie ist ein elektrisch leitfähiges Material (z. B. Glassy Carbon), auf dem das zu untersuchende Material in Form eines dünnen Films aufgebracht werden kann (vgl. Kapitel 6.4.1). Mithilfe eines Motors rotiert die RDE mit einstellbaren konstanten Winkel- bzw. Rotationsgeschwindigkeiten. Dadurch stellt sich ein konstantes Strömungsprofil ein, d. h. Elektrolyt wird konstant an die aktive plane Fläche der RDE gesaugt und radial nach außen beschleunigt. Diese definierten hydrodynamischen Bedingungen erlauben einen kontrollierten Stofftransport der reaktiven Spezies an die aktive Oberfläche der RDE. Dies führt zu einer stationären Konzentrationsverteilung.[7,10,158]

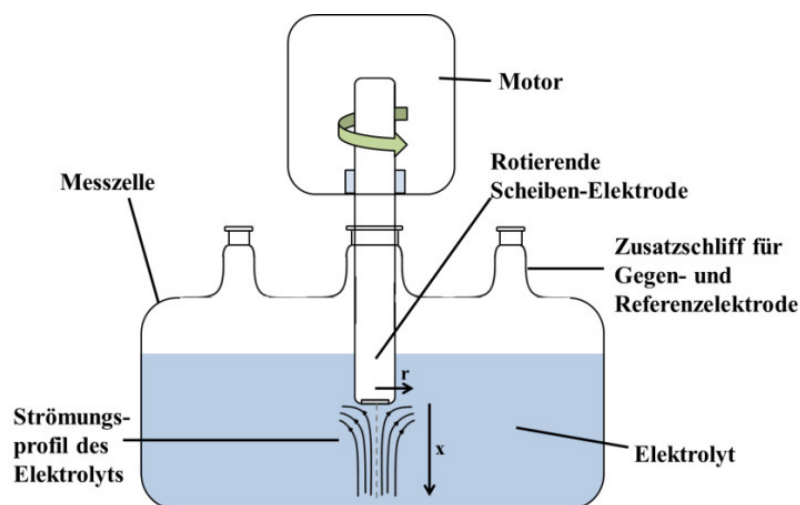


Abbildung 2.16: Schematischer Messaufbau der RDE mit Strömungsprofil im Elektrolyten.[157]

Aufgrund dieser erzwungen Strömung stellt sich eine konstante Diffusionsschicht, die sog. Nernstsche Diffusionsgrenzschicht δ_N , vor der rotierenden Scheibe ein. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:[7]

$$\delta_N = 1,61\omega^{-1/2}v_{kin}^{1/6}D^{1/3} \quad (32)$$

Die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht ist somit abhängig von der Winkelgeschwindigkeit ω der rotierenden Scheibe, der kinematischen Viskosität v_{kin} des Elektrolyten und dem Diffusionskoeffizienten D der reaktiven Spezies im Elektrolyten.

Im diffusionslimitierten Bereich, d. h. bei hohen Überspannungen und der Ausbildung einer zeitlich konstanten Diffusionsschicht, gilt für die Grenzstromdichte j_{lim} unter Einbeziehung des ersten Fickschen Gesetzes:[7]

$$j_{lim} = nFD \frac{c^0}{\delta_N} \quad (33)$$

Einsetzen der Gleichung (32) der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht δ_N in die Gleichung (33) der Grenzstromdichte j_{lim} ergibt die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit im diffusionslimitierenden Bereich in Form der Levich-Gleichung⁸:[7,158]

$$j_{lim} = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v_{kin}^{-1/6}c^0 \quad (34)$$

Zur praktischen Durchführung einer RDE-Messung werden LSV-Kurven (alternativ auch CV-Kurven) bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten im jeweils gleichen Potentialbereich durchgeführt. In Abbildung 2.17a sind exemplarisch LSV-Kurven einer mit Kohlenstoff (Kuraray YP 50F) beschichteten RDE in sauerstoffgesättigter 1 M KOH_(aq) bei sieben unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten zu sehen. Ausgehend von 0,1 V vs. Hg/HgO durchlaufen alle LSV-Kurven den sog. kinetischen Bereich. In diesem Abschnitt findet ein schneller Stofftransport mit hoher Konvektion und dünner Nernstscher Diffusionsgrenzschicht statt. Der Verlauf der Strom-Potential Kurven kann hier näherungsweise durch die Butler-Volmer Gleichung (7) beschrieben werden. Im betrachteten Fall läuft die ORR ab. Nach einem Übergangsbereich schließt der diffusionslimitierte Bereich an. Im diffusionslimitierten Bereich ist die Abhängigkeit der Stromdichte bzw. Grenzstromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit deutlich zu erkennen.[7]

Analog der Beschreibung der Messkurven gliedert sich die gemessene Gesamtstromdichte j_{ges} in einen kinetischen Anteil mit der kinetischen Stromdichte j_k und einen diffusionslimitierten Anteil mit der Grenzstromdichte j_{lim} :[158,159]

⁸ Für eine detaillierte Herleitung der Levich-Gleichung wird auf die Literaturquellen [7,158,159] verwiesen.

$$\frac{1}{j_{ges}} = \frac{1}{j_{lim}} + \frac{1}{j_k} \quad (35)$$

Die Grenzstromdichte j_{lim} kann bei Kenntnis aller Parameter der Levich-Gleichung (34) und durch die sog. Koutecky-Levich-Auftragung bestimmt werden. In dieser Auftragung wird analog der Levich-Gleichung die Grenzstromdichte j_{lim} gegen die Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit bei einem festen Potential im diffusionslimitierenden Bereich aufgetragen (im Beispiel in Abbildung 2.17 bei -0,5 V vs Hg/HgO, visualisiert durch die roten Punkte). Bei trägen Reaktionen werden jeweils die reziproken Werte der Grenzstromdichte bzw. Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit verwendet (vgl. Abbildung 2.17b). Es ergibt sich aus Gleichung (34) und (35) somit folgender Zusammenhang für die Levich-Koutecky Auftragung:

$$\frac{1}{|j_{lim}|} = B \frac{1}{\omega^{1/2}}$$

Mit: $B = \frac{1}{0,62nFD^{2/3}v_{kin}^{-1/6}c^0}$

(36)

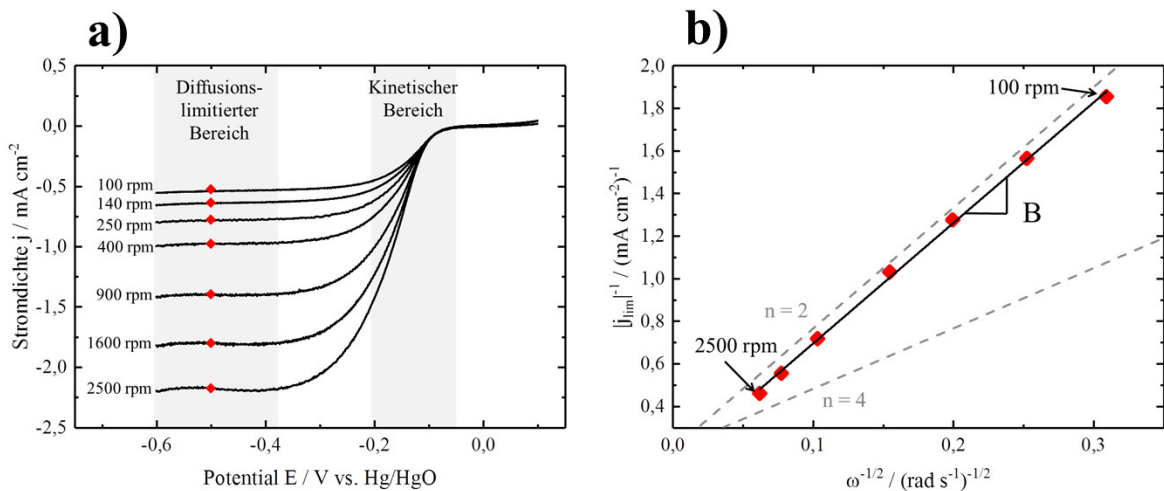


Abbildung 2.17: (a) Exemplarische ORR-Polarisationskurven (LSV) in O₂-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ einer Kohlenstoffprobe (Kuraray YP 50F). (b) Koutecky-Levich-Auftragung der Polarisationkurven aus (a) bei -0,5 V vs. Hg/HgO (rote Punkte) zur Bestimmung der Elektronenübertragungszahl n .

Aus der Steigung B der Regressionsgeraden kann die Grenzstromdichte bestimmt werden und mit Gleichung (35) die Stromdichte im kinetischen Bereich j_k berechnet werden. Des Weiteren kann durch die Bestimmung der Steigung der Regressionsgeraden aus der Koutecky-Levich-Auftragung und Gleichung (36) der Diffusionskoeffizient D der reaktiven Spezies im Elektrolyten, die Konzentration c^0 der reaktiven Spezies oder die Elektronenübertragungszahl n bei Kenntnis der übrigen Parameter berechnet werden. Im

Falle des Beispiels aus Abbildung 2.17, der katalytischen Reduktion von Sauerstoff (ORR), ist die Elektronenübertragungszahl n von Interesse. Durch Kenntnis der Elektronenübertragungszahl kann der ablaufende ORR-Mechanismus des untersuchten Katalysators bestimmt werden. In diesem Beispiel ergibt sich mit dem Diffusionskoeffizient der reaktiven Spezies (hier: O_2) D_{O_2} von $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [64], der Faraday-Konstante F ($96485 \text{ As mol}^{-1}$ [7]), der kinematischen Viskosität des Elektrolyten (hier: $1 \text{ M KOH}_{(aq)}$) ν_{kin} von $0,0095 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [64], der Konzentration der reaktiven Spezies im Elektrolyten (hier: O_2) von $c_{O_2}^0$ ($1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) und der Steigung der Regressionsgeraden B eine Elektronenübertragungszahl von $n = 2$. Im Diagramm in Abbildung 2.17b sind die theoretischen Geraden mit den berechneten Steigungen für $n = 2$ und $n = 4$ eingezeichnet. Auch hier ist zu erkennen, dass die beispielhafte Regressionsgerade parallel zur theoretischen Geraden mit der theoretischen Steigung für $n = 2$ verläuft.

2.3.4 Strom-Spannungs-Kurven

Das Strom-Spannungsverhalten oder Polarisationsverhalten von Zellen bzw. Einzel-elektroden beschreibt die Änderung der Zellspannung bzw. das Potential mit ansteigendem Strom bzw. Stromdichte. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, reduziert sich die Gleichgewichtszellspannung bzw. das Gleichgewichtspotential bei Stromfluss um den Faktor η , die sog. Überspannung. Die Überspannung kann in Form von Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- und Kristallisationsüberspannung auftreten. In Abbildung 2.18 ist die Abweichung der praktischen Zellspannung zu niedrigeren Zellspannungen im Vergleich zur theoretischen Zellspannung über die Stromdichte aufgezeigt. Ursachen dieser Reduktion sind Verluste durch Innenwiderstände in der Zelle (ohmsche Polarisation), gehemmte Elektrodenreaktionen (Aktivierungspolarisation) und Diffusionslimitierungen (Konzentrationspolarisation). Abzüglich aller Verluste ergibt sich für jede Zelle bzw. Elektrode eine praktische Zellspannung bzw. das Elektrodenpotential in Abhängigkeit des Stroms bzw. der Stromdichte.[8,9]

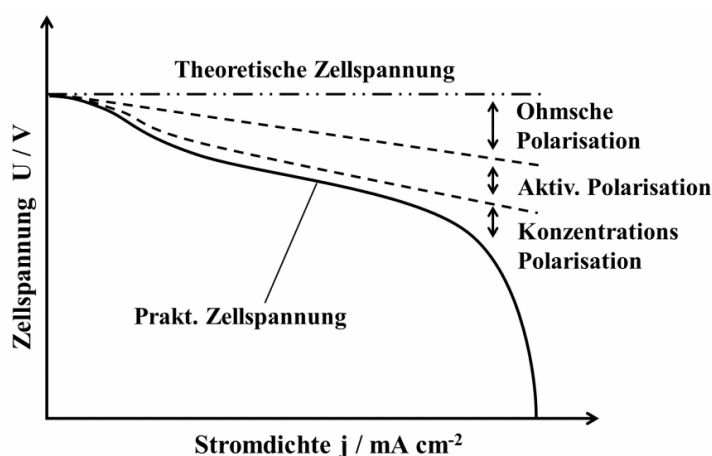


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Zellspannungskurve mit auftretenden Verlustfaktoren. (In Anlehnung an [8,9,157].)

2.3.5 Lade- und Entladeverhalten

Die Ladung Q , die einer galvanischen Zelle entnommen werden kann, lässt sich mit dem Faradayschem Gesetz berechnen: [8]

$$Q = \frac{nFm}{M} \quad (37)$$

Wird die Ladung auf die Masse bezogen, so ergibt sich die spezifische Ladung Q_{spez} (in mAh g^{-1}) und wird oftmals als spezifische Kapazität bezeichnet. Für Zink ergibt sich beispielsweise eine spezifische Ladung von 820 mAh g^{-1} .

Neben einer hohen spezifischen Ladung ist eine möglichst hohe Zellspannung wünschenswert. Die theoretische Zellspannung (Gleichgewichtszellspannung U_0) errechnet sich analog Gleichung (3) aus den Gleichgewichtspotentialen E_0 beider Elektroden. Wird eine Zelle mit einem konstanten Strom entladen, so sinkt die tatsächliche Zellspannung U (auch Klemmspannung genannt) mit fortschreitender Entladedauer. Eine ideale Entladekurve würde analog Abbildung 2.19 bis zur kompletten Ausnutzung der vorhandenen Ladung konstant die theoretische Zellspannung besitzen. In Realität reduziert sich die Zellspannung aufgrund auftretender Überspannungen. Beispielhaft könnte sich die Durchtrittsüberspannung durch eine Reduktion der aktiven Oberfläche erhöhen. D. h. ein Teil der aktiven Spezies wurde bereits z. B. oxidiert und ist deshalb nicht mehr aktiv. Ein weiterer Aspekt sinkender Zellspannung mit zunehmender Entladedauer ist die Erhöhung der Diffusionsüberspannung, da nach anfänglichen Oberflächenreaktionen der Stofftransport aus dem Inneren der Elektrode erschwert ist.[7,8]

Die Form der Entladekennlinie und Menge der entnommenen Ladung ist außerdem abhängig vom Entladestrom. Je höher der Entladestrom, desto größer die Widerstände sowie die Verstärkung der Polarisierungseffekte (vgl. Kapitel 2.3.4). Dies hat zur Folge, dass die Zellspannung und die verfügbare Ladung sinken (vgl. Abbildung 2.19). Die Entladeströme werden oftmals als sog. C-Rate angegeben:[10]

$$\frac{1}{x} C \Rightarrow i = \frac{Q}{x} \quad (38)$$

In dieser Gleichung beschreibt x die Entladedauer in Stunden. Beispielhaft entspricht das für eine Entladung innerhalb von 2 Stunden der vorhandenen Ladung Q von 100 mAh ein Entladestrom von $i = 50 \text{ mA}$ und einer C-Rate von $0,5 C$.

Handelt es sich um ein wiederaufladbares Batteriesystem, gilt die gleiche Diskussion analog für die Ladekurve.

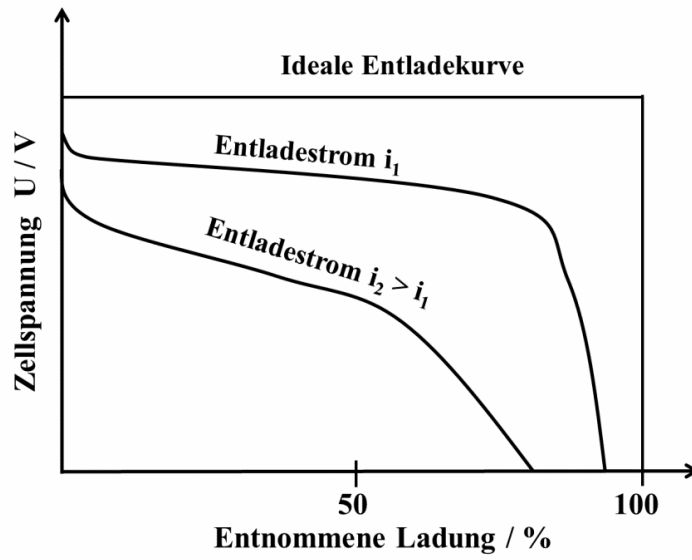


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung einer Entladekurve mit idealem und realem Verhalten. (In Anlehnung an [9].)

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Reine Katalysatoren

Eine Schlüsselkomponente von Metall-Luft Batterien sind die Katalysatoren in der Luft-Kathode (GDE). Deren Aufgabe ist es, die Aktivierungsenergien der Sauerstoffreaktionen und die damit verbundenen Überspannungen in der Zelle während der Entlade- und Ladereaktion zu reduzieren. Als wichtigste Materialklassen für Katalysatoren sind Edelmetalle, Kohlenstoffmaterialien und Übergangsmetalloxide zu nennen.[160] Übergangsmetalloxide weisen deutliche Vorteile gegenüber den kohlenstoffbasierenden Materialien und Edelmetallen auf. Sie degradieren nicht während der Ladereaktion, wie es z. B. bei den kohlenstoffbasierenden Materialien (Kohlenstoffkorrosion) der Fall ist.[66] Zudem haben die Übergangsmetalloxide im Vergleich zu den Edelmetallkatalysatoren den Vorteil, dass die verwendeten Materialien deutlich kostengünstiger sind. Thema dieser Arbeit sind daher vorrangig Katalysatoren aus der Materialklasse der Übergangsmetalloxide. Diese werden synthetisiert, strukturell analysiert und ihre elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreaktionen ORR und OER bestimmt. Untersucht werden γ -MnO₂, der Perowskit La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃, der Spinell NiCo₂O₄ und das Schichthydroxid NiFe-LDH.

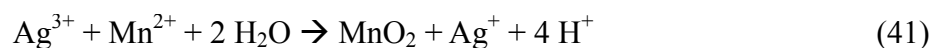
Wichtige Einflussfaktoren auf die Sauerstoffreaktionen ORR und OER sind neben der Kristallstruktur und den eingesetzten Elementen, die spezifische Oberfläche S_{BET} sowie die Partikelgröße und -morphologie. Der Einfluss der spezifischen Oberfläche S_{BET} der Katalysatoren auf die ORR wird anhand von γ -MnO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen untersucht. Der Einfluss verschiedener Elemente mit identischer Kristallstruktur wird anhand zweier Perowskite, die analog synthetisiert werden und sich lediglich in einem Element (Co und Mn) unterscheiden, erforscht. Die Abhängigkeit der Partikelform auf die katalytische Aktivität wird anhand verschieden synthetisierter NiFe-LDHs genauer betrachtet.

Abschließend wird in diesem Kapitel der Fokus auf die Skalierbarkeit der Herstellung von Katalysatoren gelegt. Dazu wird ein Verfahren vorgestellt, das exemplarisch die halbkontinuierliche Herstellung von LDHs demonstriert.

3.1.1 Strukturelle Untersuchungen von $\gamma\text{-MnO}_2$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, NiCo_2O_4 und NiFe-LDH ⁹

$\gamma\text{-MnO}_2$

Die Synthese von $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikeln erfolgt mittels Co-Fällungssynthese aus $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (vgl. Kapitel 6.1.1). Li *et al.* [161] beschreibt die Entstehung von MnO_2 aus MnSO_4 wie folgt:



In Anwesenheit des Katalysators AgNO_3 oxidiert Mn^{2+} in saurem, wässrigem Medium und einem anschließenden Tempersschritt bei 300 °C für 4 h zum gewünschten Produkt Mn(IV)O_2 . Eine thermogravimetrische Analyse (Abbildung 3.1) der synthetisierten Partikel vor Temperaturbehandlung zeigt die Bildung von Mn(IV)O_2 ab einer Temperatur von 200 °C (exothermer DTA-Peak). Im weiteren Temperaturverlauf deutet der endotherme DTA-Peak bei 550 °C auf die Reduktion von Mn(IV)O_2 zu $\text{Mn}_2\text{(III)O}_3$ und bei 950 °C auf die Reduktion zu $\text{Mn}_3\text{(III/II)O}_4$ hin.[96]

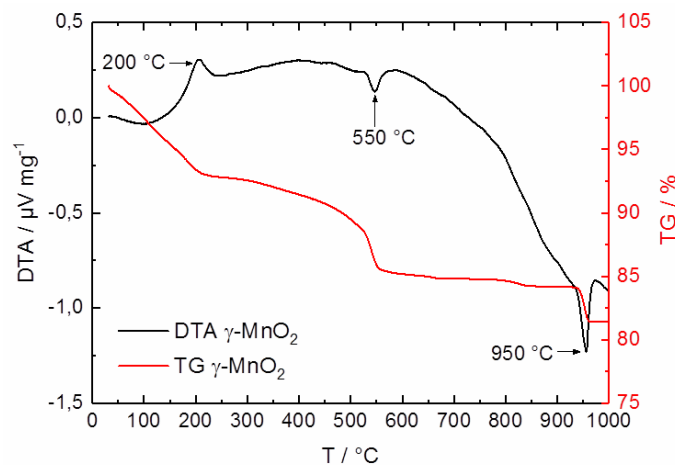


Abbildung 3.1: TG/DTA Messung von MnO_2 nach Herstellung und vor Temperaturbehandlung (synthetische Luft, Heizrate: 10 K min^{-1}).

Die entstandenen $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel haben vor allem eine sphärische Partikelform mit Durchmessern von etwa $4\text{ }\mu\text{m}$, die aus kleinen nanoskaligen $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nadeln aufgebaut

⁹ Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier und MDPI übersetzt und wiederverwendet. Außerdem wurden Teile dieses Kapitels bereits in der Masterarbeit [157] von Henning Weinrich verwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta* 258 (2017) 495–503 und A. Flegler *et al.*, *C*, 2 (2016) 4.

sind (Abbildung 3.2). Das zugehörige Röntgendiffraktogramm weist fünf Hauptreflexe auf, die der Kristallstruktur von γ -MnO₂ zugeordnet werden können. γ -MnO₂ ist eine kristallographische Verwachsung von Ramsdellit und Pyrolusit. Nach Untersuchungen von Gyenge und Drillet [82] können die Reflexe bei 2θ : 37,5° (101), 43,0° (111), 57,0° (211) und 67,5° (310) Pyrolusit (JCPDS: 98-002-0229) und der Reflex bei $2\theta = 22.0^\circ$ (011) Ramsdellit (JCPDS: 98-002-0228) zugeordnet werden. Die Breite der Beugungsreflexe sowie der verrauschte Untergrund des XRD Signals sind Indizien für eine geringe Kristallinität. Diese ist auf den Aufbau der sphärischen γ -MnO₂-Partikeln aus nanoskaligen γ -MnO₂-Kristalliten zurückzuführen. Die dadurch entstandene offenporige Struktur dieses Katalysators äußert sich in einer hohen spezifischen Oberfläche S_{BET} von 104 m² g⁻¹ (vgl. Tabelle 3.1).

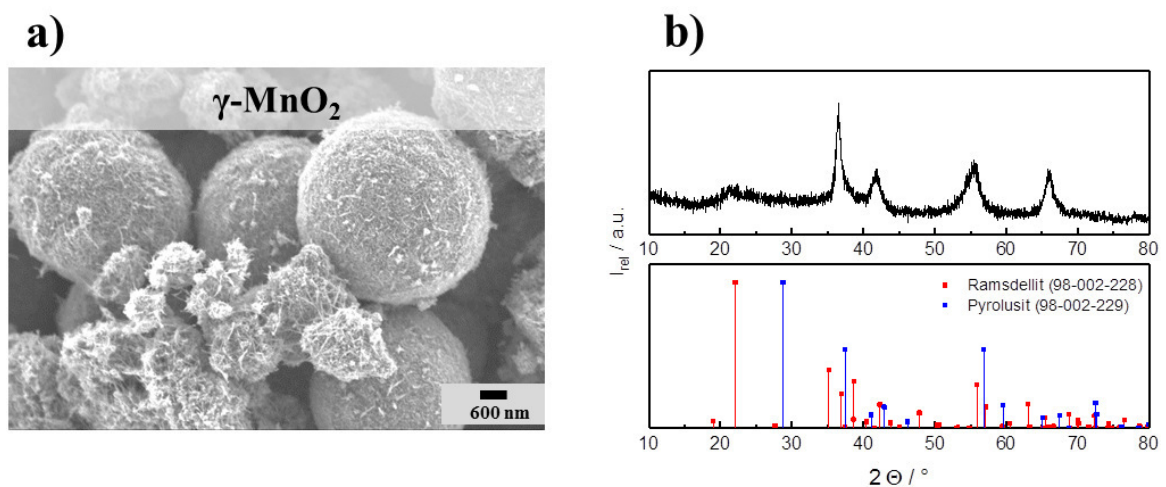


Abbildung 3.2: (a) Repräsentative REM-Aufnahme von sphärischen γ -MnO₂-Partikeln mit (b) zugehörigem Röntgendiffraktogramm.

Durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird AgO (3,1 Gew.-%) in den getemperten γ -MnO₂-Partikeln detektiert. Diese Silberverunreinigung der γ -MnO₂-Partikel ist ein Rückstand des für die Co-Fällungssynthese (vgl. Kapitel 6.1.1) verwendeten Katalysators AgNO₃. Dieser konnte durch den vorgenommenen Waschvorgang nach der Synthese nicht vollständig aus den Partikeln entfernt werden.

Einen weiteren Nachweis für Silber soll eine EDX-Analyse (Abbildung 3.3) der γ -MnO₂-Partikel erbringen. Im EDX-Spektrum ist ein Ag-Signal bei ca. 2,98 keV und 3,15 keV zu erwarten. Dieses Signal ist im EDX Spektrum von Abbildung 3.3b nur zu erahnen. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass sich die Silberspezies vor allem im Kern der Partikel befindet. Der Aspekt, dass Silber in den γ -MnO₂-Partikeln vorhanden ist, muss bei der Analyse der katalytischen Aktivität berücksichtigt werden. Denn Silberspezies sind selbst katalytisch aktiv für die ORR und OER im alkalischen Medium. Außerdem gibt es zahlreiche Ansätze in der Literatur Silber mit anderen Katalysatoren zu kombinieren. Eine Integration von Silber in MnO₂ führt zu einer deutlichen Steigerung der ORR Aktivität. Die MnO₂-Katalysatoren bilden in einem quasi *direkten* ORR-Mechanismus reaktive Peroxid-Ionen, die in einer folgenden Disproportionierungsreaktion zu Sauerstoff und

Hydroxid-Ionen reagieren (vgl. Kapitel 2.2.4). Silber katalysiert sowohl nach dem direkten ORR-Mechanismus als auch die Disproportionierungsreaktion und wirkt als katalytischer Synergist.[162–165]

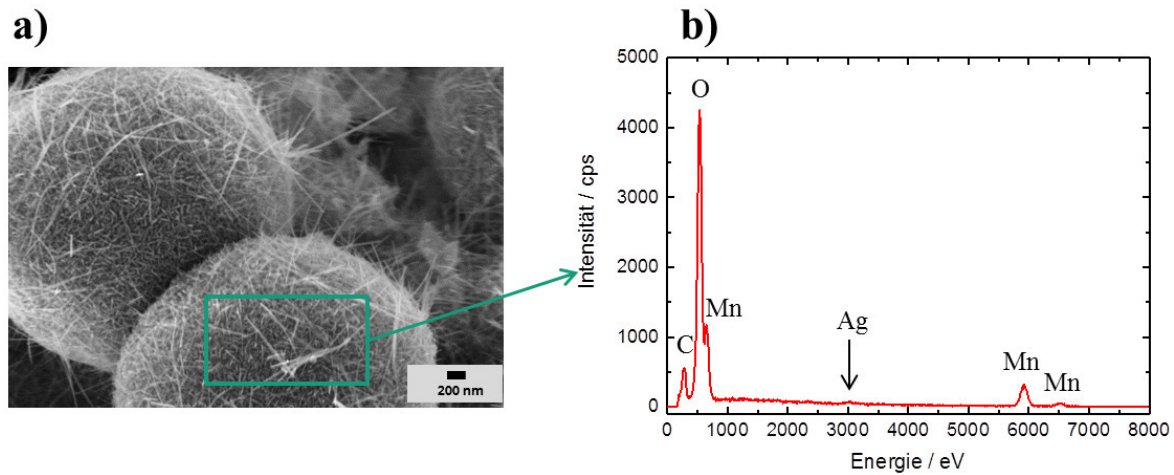


Abbildung 3.3: (a) Repräsentative REM-Aufnahme mit (b) zugehörigem EDX-Spektrum (grüner Bereich in (a)).

$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$

Das mittels Sol-Gel-Synthese hergestellte Produkt $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (vgl. Kapitel 6.1.2) wird vor der Temperaturbehandlung thermogravimetrisch analysiert (Abbildung 3.4). Nach Wang *et al.* [166] ist der große Massenverlust von 67 Gew.-% zwischen 200 °C und 265 °C auf das Abdampfen der wässrigen Bestandteile zurückzuführen. Der exotherme Peak bei 265 °C kann der Zersetzung von Citrat-Komplexen zugeordnet werden (vgl. Wang *et al.* [166]: 277 °C). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur beginnt die Bildung der Perowskit-Kristallstruktur. Ab ca. 700 °C sind keine weiteren Massenverluste nachweisbar.

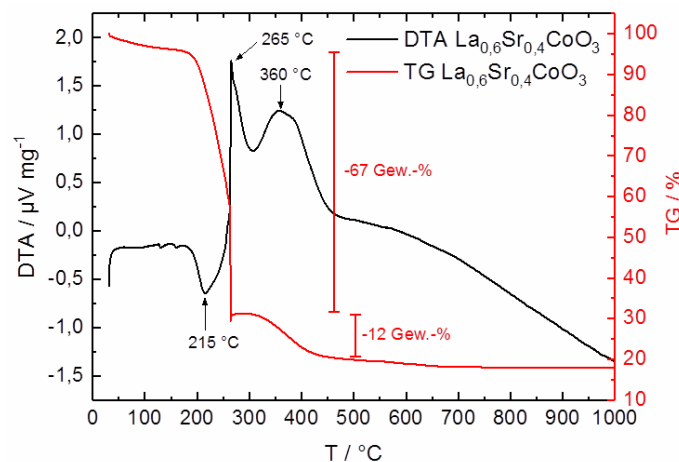


Abbildung 3.4: TG/DTA Messung von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ nach Herstellung (synthetische Luft, Heizrate: 10 K min^{-1}).

Nach zwei Temperschritten des Syntheseprodukts bei 650 °C für 4 h und 900 °C für 5 h entsteht eine nahezu phasenreine, kristalline Struktur (Abbildung 3.5b) mit den sechs Hauptreflexen bei 2θ : 33° (110), 40,7° (111), 47,3° (200), 59° (211), 69,3° (220) und 78,9° (310), die mit der perowskitischen Kristallstruktur von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (JCPDS: 048-0121) übereinstimmen. Diese Stöchiometrie wurde auch von Cheng *et al.* [112] und Wang *et al.* [166] nachgewiesen. Die geringen Nebenphasenreflexe bei 2θ : 31,2° (220), 36,8° (311) und 44,8° (400) stimmen mit den Beugungsreflexen von Co_3O_4 (JCPDS: 043-1003) überein. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung konnte eine Kristallitgröße von ca. 22 nm aus den Halbwertsbreiten der Hauptreflexe (33°, 47,3° und 59°) von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ bestimmt werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei den entstandenen agglomerierten Primärpartikeln, die in einer Größenordnung von 50 nm bis 200 nm liegen (Abbildung 3.5a), um mehrkristalline Bereiche handelt. Die Katalysatorpartikel haben eine geringe spezifische Oberfläche von $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (vgl. Tabelle 3.1). Mit der Annahme, dass die $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ -Partikel eine glatte Oberfläche ohne Mikroporosität sowie eine sphärische Form haben, lässt sich aus der spezifischen Oberfläche S_{BET} und der Dichte ρ ($6,07 \text{ g cm}^{-3}$ (über He-Pyknometrie bestimmt)) der Partikel der Partikeldurchmesser d anhand der Formel $d = \frac{6}{S_{\text{BET}} \rho}$ abschätzen.[167] Aus dieser Abschätzung ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von etwa 55 nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den visuell erkennbaren Partikelgrößen aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 3.5a).

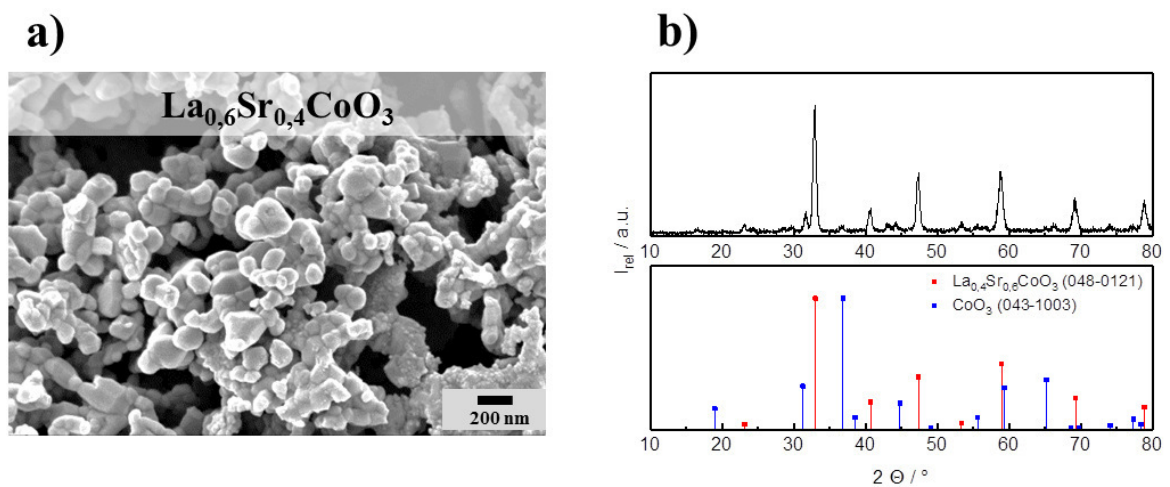


Abbildung 3.5: (a) Repräsentative REM-Aufnahme von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ -Partikeln mit (b) Röntgendiffraktogramm nach Temperaturbehandlungen.

NiCo_2O_4

Die Synthese des Katalysators NiCo_2O_4 wird in Kapitel 6.1.3 beschrieben. In der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 3.6) ist ein großer exothermer DTA Peak bei 380 °C zu erkennen, mit einem hohen Massenverlust von etwa 69 Gew.-%. Dies ist auf das Abdampfen von organischen Bestandteilen zurückzuführen.

3. Ergebnisse und Diskussion

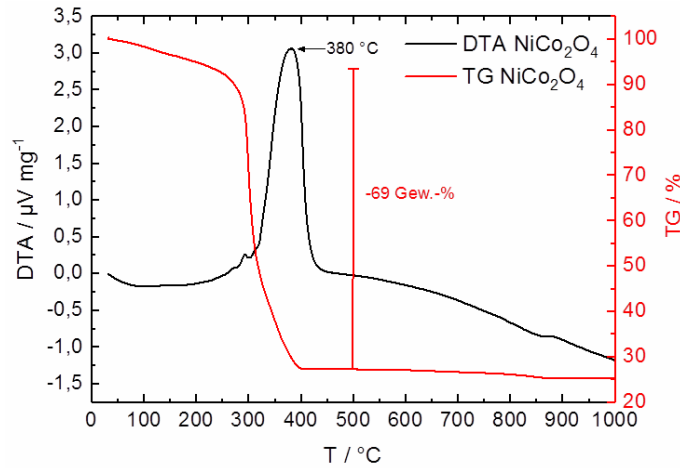


Abbildung 3.6: TG/DTA Messung von NiCo_2O_4 nach Herstellung (synthetische Luft, Heizrate: 10 K min^{-1}).

Nach zwei Temperschritten von 5 h bei 375 °C und 5 h bei 550 °C bildet sich die Spinell-Kristallstruktur. Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 3.7b) können die neun Hauptreflexe von NiCo_2O_4 bei 2θ : $18,9^\circ$ (111), $31,1^\circ$ (220), $36,7^\circ$ (311), $38,4^\circ$ (222), $44,6^\circ$ (400), $55,4^\circ$ (422), $59,1^\circ$ (511), $64,9^\circ$ (440) und $77,0^\circ$ (533) (JCPDS: 98-002-4211) detektiert werden.[168] Die Nebenphasenreflexe bei 2θ : $42,8^\circ$ (210) und $62,2^\circ$ (011) stimmen mit den Beugungsreflexen von NiO (JCPDS:98-016-6115) überein. Anhand einer Rietveld-Analyse konnten die Anteile von NiCo_2O_4 (75 %) und NiO (25 %) im Produkt bestimmt werden. Ein ähnliches Produkt (NiCo_2O_4 mit NiO-Nebenphasen), das katalytisch aktiv ist, wurde von Prabu *et al.* [83] publiziert.

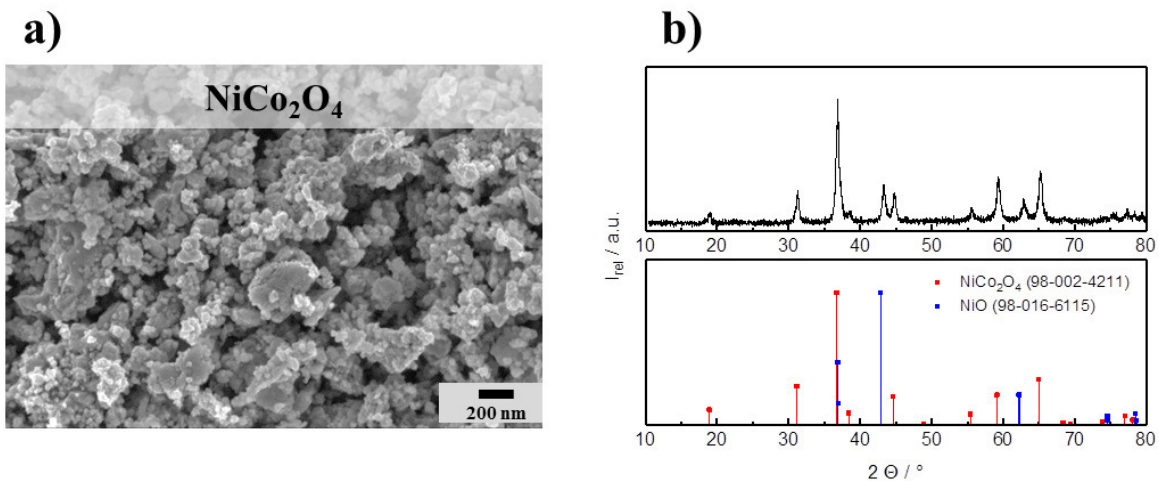


Abbildung 3.7: (a) Repräsentative REM-Aufnahme von NiCo_2O_4 -Partikeln mit (b) Röntgendiffraktogramm nach Temperaturbehandlung.

Die synthetisierten NiCo_2O_4 -Partikel liegen in Form agglomerierter Nanopartikeln mit einer heterogenen Partikelgrößenverteilung vor (vgl. Abbildung 3.7a) und haben eine sehr geringe spezifische Oberfläche von ca. $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

NiFe-LDH

Die NiFe-LDH-Partikel entstehen aus einer Fällungsreaktion (vgl. Kapitel 6.1.5). Die nanoskaligen Partikel (Abbildung 3.8a) besitzen eine spezifische Oberfläche von $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 3.8b sind zwei Hauptreflexe bei 2θ : 11° und 23° zu beobachten, die die rhomboedrische LDH Kristallstruktur mit den Kristallebenen (003) und (006) beschreiben. Die Breite der Beugungsreflexe sowie der verrauschte Untergrund des XRD Signals sind Indizien für eine schlechte kristalline Ordnung der entstandenen NiFe-LDH.[128]

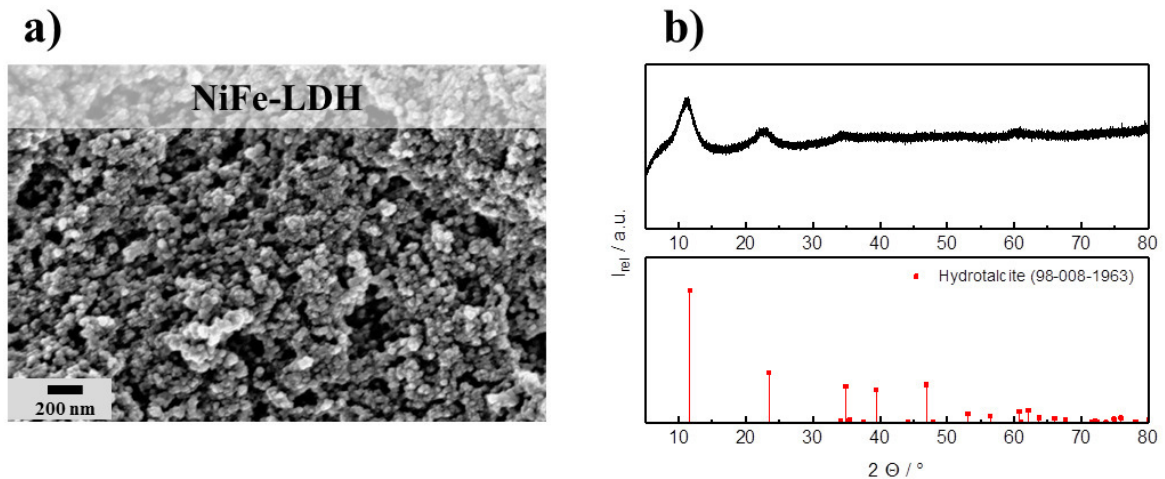


Abbildung 3.8: (a) Repräsentative REM-Aufnahme von NiFe-LDH-Partikeln mit (b) Röntgendiffraktogramm.

In Tabelle 3.1 sind zusammenfassend die wichtigsten strukturellen Eigenschaften der vier synthetisierten Katalysatormaterialien aufgelistet.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Syntheseroute, erhaltene Kristallstruktur und spezifischer BET Oberfläche S_{BET} aller hergestellter Katalysatoren.

Katalysator	Syntheseart	Struktur	Spezifische Oberfläche S_{BET} in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
$\gamma\text{-MnO}_2$	Fällung	$\gamma\text{-MnO}_2$	104
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	Sol-Gel	Perowskit	18
NiCo_2O_4	Komplexbildner	Spinell	3
NiFe-LDH	Fällung	LDH	8

3.1.2 Katalytische Aktivität¹⁰

Die elektrokatalytische Aktivität zur Sauerstoffreduktion (ORR) und Sauerstoffevolution (OER) der synthetisierten Katalysatoren wird anhand von Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode, kurz: RDE) untersucht (vgl. Kapitel 2.3.3). Für jede Messung wird eine dünne Katalysatorschicht auf die Arbeitselektrode (AE) aufgebracht und in einem 3-Elektrodenaufbau analysiert (vgl. Kapitel 6.4.1).

ORR Aktivität

Zur Bestimmung der katalytischen ORR-Aktivität der synthetisierten Katalysatoren wird der Elektrolyt mit Sauerstoffgas gesättigt (siehe Kapitel 2.3.3). Dadurch kann Sauerstoff die Katalysatorschicht, die komplett im Elektrolyt eingetaucht ist, erreichen und an dieser reduziert werden. Um nachzuweisen, dass die ORR tatsächlich stattfindet, werden zyklische Voltammogramme (CV) im Potentialbereich von -0,8 V bis 0,4 V vs. Hg/HgO für die Katalysatoren γ -MnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ ohne Rotation der AE durchgeführt (Abbildung 3.9). Die CVs werden einmal in Sauerstoff gesättigter 1 M KOH_(aq) (durchgezogene Messkurven) und einmal in Argon gesättigter 1 M KOH_(aq) (gestrichelte Messkurven) aufgenommen. In den CVs mit O₂-gesättigter KOH_(aq) sind deutlich ausgeprägte Reduktionspeaks im Potentialbereich von -0,2 V bis -0,25 V vs. Hg/HgO für alle drei Katalysatoren zu erkennen. Bei La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ ist im CV kein Oxidationspeak zu erkennen, was auf eine irreversible Reaktion, wie es die ORR ist, hinweist. Bei der Messung in Ar-gesättigter KOH_(aq) zeigt γ -MnO₂ einen deutlichen geringeren Reduktionspeak. Bei La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ ist kein Reduktionspeak sichtbar. Die Reduktionsreaktion in O₂-gesättigter KOH_(aq) kann eindeutig der ablaufenden ORR zugeordnet werden.[101]

Bei γ -MnO₂ tritt auch in Ar-gesättigter KOH_(aq) ein Reduktionspeak im Bereich zwischen -0,2 V und -0,3 V vs. Hg/HgO auf. In O₂-gesättigter KOH_(aq) wird dieser durch die ORR überlagert. Dieser Reduktionspeak ist auf die Reduktion von MnO₂ zu MnOOH bzw. Mn(OH)₂ zurückzuführen und die entsprechende Oxidation zurück zu MnO₂ bei ca. 0,1 V vs. Hg/HgO in O₂-gesättigter KOH_(aq) bzw. bei ca. 0,2 V vs. Hg/HgO in Ar-gesättigter KOH_(aq). [82]

NiCo₂O₄ zeigt sowohl in O₂- als auch in Ar-gesättigter KOH_(aq) einen beginnenden Oxidationspeak im Bereich von 0,35 V und 0,4 V vs. Hg/HgO. Dieser Peak ist auf die Oxidation von an der Oberfläche des Katalysators gebildeten Ni(OH)₂ zu NiOOH, zurückzuführen. [169]

La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ weist außer der ORR in O₂-gesättigter KOH_(aq) und einer geringen Doppelschichtkapazität keine weitere Aktivität im betrachteten Potentialbereich auf.

¹⁰ Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier und MDPI übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta* 258 (2017) 495–503 und A. Flegler *et al.* *C*, 2 (2016) 4.

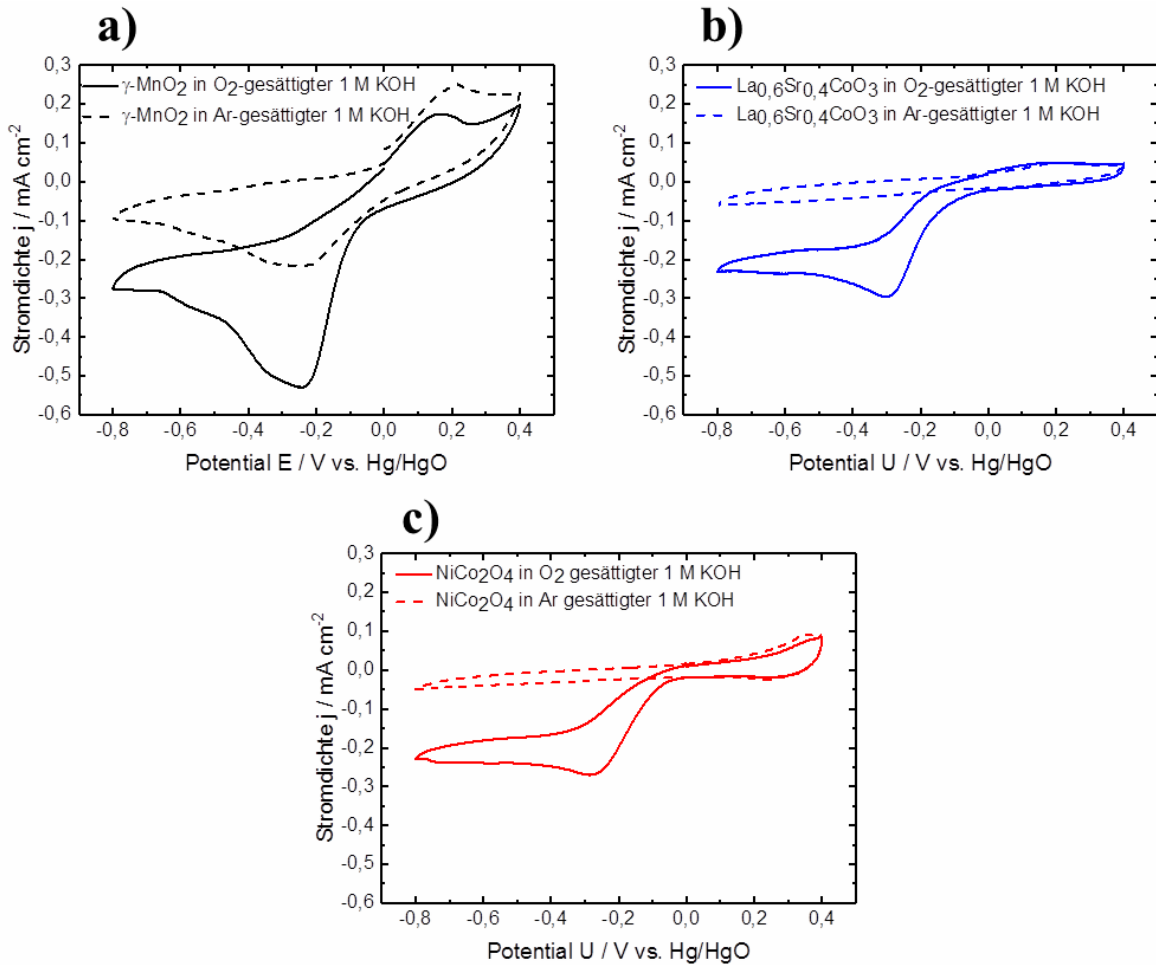


Abbildung 3.9: Zyklische Voltammogramme (CV) von reinem (a) γ -MnO₂, (b) La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und (c) NiCo₂O₄ in O₂- bzw. Ar-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ (jeweils zweiter Zyklus).

Im weiteren Verlauf wird die ORR-Aktivität der Katalysatoren mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) analysiert. Durch die Rotation der Arbeitselektrode wird ein kontrollierter Stofftransport der reaktiven Spezies (hier: in KOH_(aq) gelöster Sauerstoff) an die Katalysatoren gewährleistet. Auf diese Weise kann die ORR-Aktivität der verschiedenen Katalysatoren verglichen werden. In Abbildung 3.10a befinden sich die ORR-Polarisationskurven in O₂-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm im Potentialbereich zwischen 0,1 V und -0,6 V vs. Hg/HgO sowie einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹. Es werden zwei Kriterien für eine hohe elektrokatalytische Aktivität der einzelnen Katalysatoren herangezogen. Dies ist erstens ein hohes ORR-Onsetpotential $E_{Onset\ ORR}$ bei einer Stromdichte von -1 mA cm⁻² [170] und damit eine geringe Überspannung der ORR. Zweitens ist es eine betragsmäßig hohe Grenzstromdichte $|j_{lim}|$ [60] bei einem Potential von -0,5 V vs. Hg/HgO.

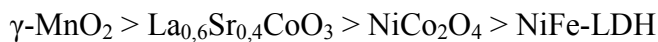
In Abbildung 3.10a ist zu erkennen, dass γ -MnO₂ mit einem ORR-Onsetpotential von $E_{Onset\ ORR} = -238$ mV vs. Hg/HgO und einer Grenzstromdichte von $|j_{lim}| = 1,97$ mA cm⁻² der elektrokatalytisch aktivste ORR-Katalysator der untersuchten Materialien ist. Er wird

3. Ergebnisse und Diskussion

gefolgt vom Perowskiten $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ ($E_{\text{Onset ORR}} = -305 \text{ mV vs. Hg/HgO}$ und $|j_{\text{lim}}| = 1,44 \text{ mA cm}^{-2}$) und dem Spinell NiCo_2O_4 ($E_{\text{Onset ORR}} = -315 \text{ mV vs. Hg/HgO}$ und $|j_{\text{lim}}| = 1,41 \text{ mA cm}^{-2}$). Das Schichthydroxid NiFe-LDH erreicht die Stromdichte von -1 mA cm^{-2} im betrachteten Potentialbereich nicht. Dies verifiziert die Literaturergebnisse, die besagen, dass NiFe-LDH nicht ORR-aktiv ist. Die auftretende geringe ORR-Aktivität ist dem Trägermaterial Glassy Carbon des RDE-Tip zuzuschreiben, welches selbst eine geringe ORR-Aktivität besitzt.

In der Tafelauftragung (Abbildung 3.10b) ist deutlich zu erkennen, dass $\gamma\text{-MnO}_2$ im gesamten Stromdichtenbereich mit einer Tafelsteigung von 148 mV dec^{-1} die geringsten Überspannungen aufweist. Diese visualisiert nochmals, dass $\gamma\text{-MnO}_2$ der aktivste ORR-Katalysator der untersuchten Katalysatoren ist. Unter Berücksichtigung der Kriterien $E_{\text{Onset ORR}}$ und $|j_{\text{lim}}|$ zeigt sich, dass $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ etwas aktiver als NiCo_2O_4 ist. Bei Analyse der Tafelsteigungen lässt sich dieser Aspekt etwas differenzierter betrachten. Aufgrund der geringeren Tafelsteigung von NiCo_2O_4 (148 mV dec^{-1}) im Vergleich zu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (156 mV dec^{-1}) weist NiCo_2O_4 bei Stromdichten größer als $0,009 \text{ mA cm}^{-2}$ geringere Überspannungen auf. Bei geringer werdenden Stromdichten hat der Perowskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ geringere Überspannungen.

Zusammenfassend ist folgende Rangfolge der katalytischen Aktivität für die ORR der untersuchten Katalysatoren festzuhalten (beginnend mit der höchsten katalytischen Aktivität):



Die elektrochemischen Daten aller Katalysatoren sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

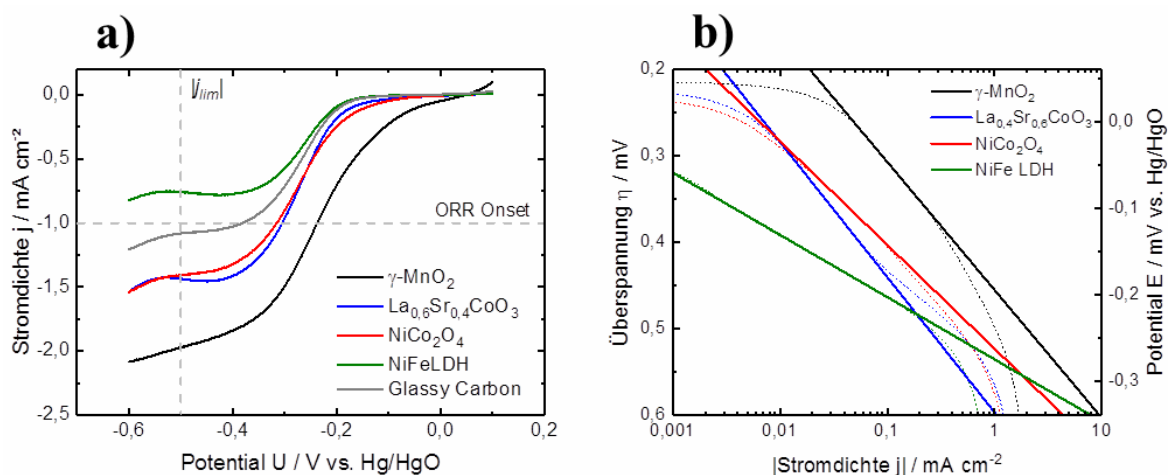


Abbildung 3.10: (a) ORR-Polarisationskurven in O_2 -gesättigter $1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} , sowie (b) Tafelauftragung im kinetischen Bereich für alle untersuchten reinen oxidischen Katalysatoren, sowie des unbeschichteten AE-Materials Glassy Carbon.

Aus den ORR-Polarisationskurven bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten kann die Anzahl der übertragenen Elektronen n und somit der ablaufende ORR-Reaktionsmechanismus bestimmt werden (siehe Kapitel 2.2.4 und 2.3.3). Die Elektronenübertragungszahl n wird dazu aus der Steigung der Regressionsgeraden in der Koutecky-Levich-Auftragung (Abbildung 3.11a) bei $-0,5$ V vs. Hg/HgO und Gleichung (36) bestimmt. In der Koutecky-Levich-Auftragung in Abbildung 3.11a sind außerdem die theoretischen Geraden (gestrichelte Linien) für $n=2$ und $n=4$ eingezeichnet. Ein Vergleich der theoretischen Steigungen mit den Steigungen der Regressionsgeraden der Katalysatoren lässt erkennen, dass γ -MnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ dem direkten 4 e⁻-Mechanismus mit einer Elektronenübertragungszahl von $n = 4$ folgen.

NiFe-LDH weist eine Elektrodenübertragungszahl von $n = 1,8$ auf. Aufgrund der beobachteten ORR-Inaktivität von NiFe-LDH ist davon auszugehen, dass die beobachtete Elektronenübertragungszahl durch das Trägermaterial Glassy Carbon bestimmt wird. Eine Referenzmessung mit reinem Glassy Carbon, d. h. ohne Beschichtung einer Katalysatorschicht, ergibt eine Elektronenübertragungszahl von $n = 2,0$.

Zusätzlich zur Bestimmung der Elektronenübertragungszahlen bei $-0,5$ V vs. Hg/HgO ist in Abbildung 3.11b der Verlauf der Elektronenübertragungszahlen (analog über die Koutecky-Levich-Auftragung bestimmt) über einen Potentialbereich von $-0,55$ V bis $-0,2$ V vs. Hg/HgO zu sehen. Im Falle von La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ zeigen sich im Bereich von $-0,55$ V und $-0,3$ V vs. Hg/HgO nahezu konstante Elektronenübertragungszahlen von $n = 4$. Die Elektronenübertragungszahl von γ -MnO₂ hingegen ist lediglich im Bereich zwischen $-0,55$ V und $-0,4$ V vs. Hg/HgO im Bereich von $n = 4$. Dies ist dadurch zu erklären, dass La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ den diffusionslimitierenden Bereich schon bei ca. $-0,3$ V vs. Hg/HgO und γ -MnO₂ erst ab ca. $-0,4$ V vs. Hg/HgO (vgl. Abbildung 3.10a) erreichen.

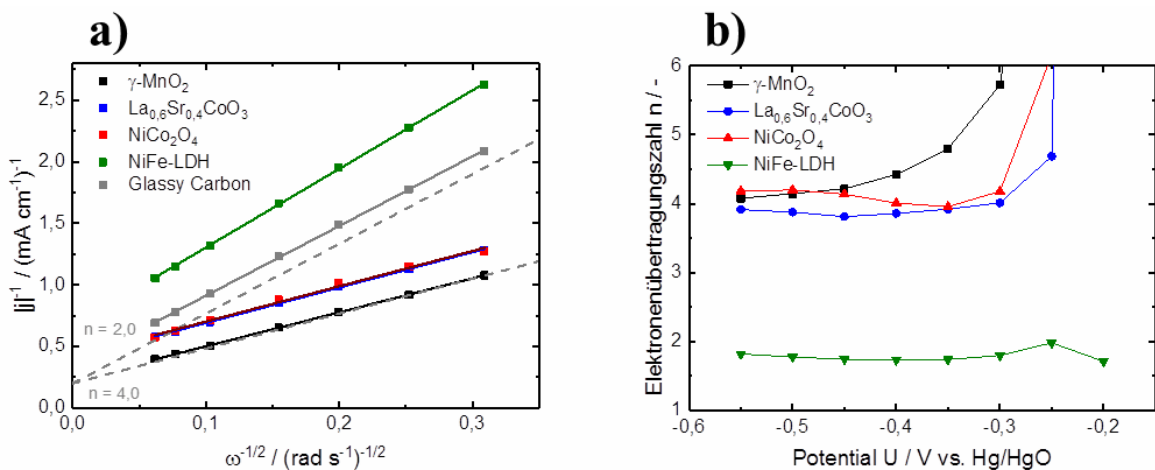


Abbildung 3.11: (a) Koutecky-Levich-Auftragung bei $-0,5$ V vs. Hg/HgO und (b) Verlauf der Elektronenübertragungszahl n zwischen $-0,55$ V und $-0,2$ V vs. Hg/HgO für alle untersuchten Katalysatoren aus Abbildung 3.10.

OER Aktivität

Während der Ladereaktion einer elektrisch wiederaufladbaren Zn-Luft Batterie findet an der GDE die Sauerstoffevolution OER statt. Hier entsteht an den Katalysatoren der GDE molekularer Sauerstoff (vgl. Kapitel 2.2.4). Um die elektrokatalytische Aktivität für die OER der hergestellten Katalysatoren zu untersuchen, werden OER-Polarisationskurven im Potentialbereich von 0,2 V und 1,0 V vs. Hg/HgO in Ar-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm aufgenommen (Abbildung 3.12a). Als Kriterium für eine hohe elektrokatalytische OER-Aktivität ist ein niedriges Onsetpotential $E_{Onset\ OER}$ bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² definiert.[170,171] Je geringer $E_{Onset\ OER}$ ist, desto geringer ist die Überspannung für die OER. Bei Betrachtung der OER-Polarisationskurven in Abbildung 3.12a zeigt sich, dass das Schichthydroxid NiFe-LDH mit Abstand die höchste OER-Aktivität mit einem Onsetpotential von 569 mV vs. Hg/HgO aufweist. Gefolgt wird NiFe-LDH vom Spinell NiCo₂O₄ mit 716 mV vs. Hg/HgO und dem Perowskiten La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ mit 760 mV vs. Hg/HgO. γ -MnO₂ weist, wie erwartet, die geringste OER-Aktivität mit einem Onsetpotential von 882 mV vs. Hg/HgO auf. Die resultierende Rangfolge, beginnend mit der höchsten OER-Aktivität bzw. den geringsten Überpotentialen lautet für die untersuchten Katalysatoren:



Durch eine Tafelauftragung (Abbildung 3.12b) lässt sich die OER-Aktivität der Katalysatoren im Detail analysieren. Eine geringe Tafelsteigung ist ein Kriterium für einen effizienten OER-Katalysator.[172] Die Tafelsteigung von NiFe-LDH (13 mV dec⁻¹) ist am geringsten und gewährleistet hiermit über den gesamten Stromdichtebereich eine geringe Überspannung von kleiner 265 mV.

Neben der extrem hohen OER-Aktivität von NiFe-LDH zeigen NiCo₂O₄ bzw. La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ mit 64 mV dec⁻¹ und 85 mV dec⁻¹ geringe Tafelsteigungen. Ab dem Schnittpunkt der Tafelgeraden (bei ca. 0,35 mA cm⁻²) beider Katalysatoren besitzt NiCo₂O₄ geringere Überspannungen zu steigenden Stromdichten und La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ zu geringer werdenden Stromdichten. Da die OER bei Stromdichten größer 0,35 mA cm⁻² stattfindet, zeigt NiCo₂O₄ eine höhere OER-Aktivität als La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃.

3. Ergebnisse und Diskussion

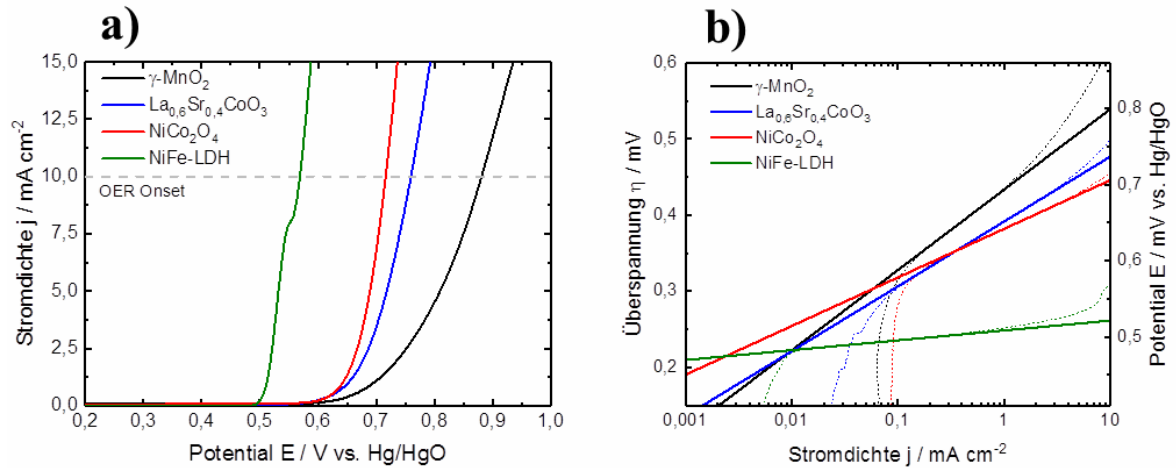


Abbildung 3.12: (a) OER-Polarisationskurven in Ar-gesättigter 1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} und (b) Tafelauftragung im Bereich der OER für alle untersuchten Katalysatoren aus Abbildung 3.10.

Um eine Aussage über die Bifunktionalität der Katalysatoren, d. h. möglichst gute elektrokatalytische Aktivität für sowohl die ORR als auch die OER treffen zu können, wird die Differenz aus OER- und ORR-Onsetpotentialen gebildet (siehe Tabelle 3.2). Hierbei hat NiCo_2O_4 mit einer Potentialdifferenz aus beiden Onsetpotentialen von 1031 mV den geringsten Wert. In Tabelle 3.2 sind nochmals die wichtigsten elektrokatalytischen Parameter der untersuchten Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der elektrokatalytischen Eigenschaften für die ORR und OER aller untersuchten rein oxidischen Katalysatoren mittels RDE.

	$\gamma\text{-MnO}_2$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	NiCo_2O_4	NiFe-LDH
$E_{\text{Onset ORR}}$ in mV vs. Hg/HgO	-283	-305	-315	-
j_{lim} bei -0,5 V vs. Hg/HgO in mA cm^{-2}	-1,97	-1,44	-1,41	-0,76
Elektronenübertragungszahl n	4,1	4,0	4,2	1,8
$E_{\text{Onset OER}}$ in mV vs. Hg/HgO	882	760	716	569
$E_{\text{Onset OER}} - E_{\text{Onset ORR}}$ in mV	1120	1065	1031	-
 ORR-Tafelsteigung in mV dec^{-1}	148	156	120	72
OER-Tafelsteigung in mV dec^{-1}	106	85	64	13

Eine Parameterspinne veranschaulicht die elektrokatalytischen Eigenschaften der in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren (Abbildung 3.13). Als Kriterien werden zur Bewertung der ORR, die Überspannung am Onsetpotential (bei einer Stromdichte von -1 mA cm^{-2}), die Grenzstromdichte (bei $-0,5 \text{ V vs. Hg/HgO}$) sowie die Elektronenübertragungszahl ausgewählt. Zur Bewertung der OER wird die Überspannung beim Onsetpotential (bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2}) gewählt. Je weiter außen in der Parameterspinne sich ein Katalysator befindet, desto positiver wirkt sich dieser Parameter aus. Es ist gut zu erkennen, dass $\gamma\text{-MnO}_2$, im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren, der ORR-aktivste

Katalysator ist und NiFe-LDH in der OER-Aktivität überragt. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ und NiCo_2O_4 hingegen weisen mit moderaten ORR- und OER-Aktivitäten ein eher bifunktionelles Verhalten auf.

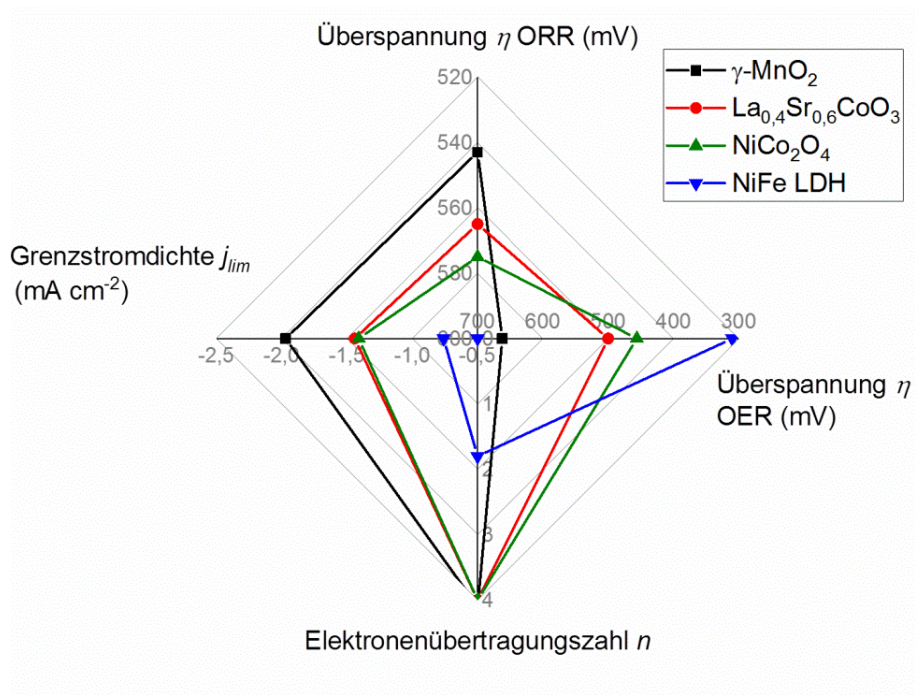


Abbildung 3.13: Parameterspinne der elektrochemischen Parameter aus Tabelle 3.2 (Überspannung für ORR und OER, Elektronenübertragungszahl und Grenzstromdichte) der in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren.

3.1.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche S_{BET} auf die katalytische ORR-Aktivität von $\gamma\text{-MnO}_2$

In Kapitel 3.1.2 wurde herausgearbeitet und diskutiert, dass $\gamma\text{-MnO}_2$ der in dieser Arbeit aktivste ORR-Katalysator ist. Außerdem hat $\gamma\text{-MnO}_2$ die höchste spezifische Oberfläche S_{BET} mit $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (vgl. Kapitel 3.1.1). Um den Einfluss der spezifischen Oberflächen auf die katalytische ORR-Aktivität zu bestimmen, wurden $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche hergestellt. Dazu wurde während der Co-Fällungssynthese die Keimwachstumsdauer variiert. Bei einer Keimwachstumsdauer von 60 h entstehen $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel mit $S_{BET} = 104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Bei einer Keimwachstumsdauer von ca. 2 Wochen erhöht sich die spezifische Oberfläche um etwa 60 % auf $S_{BET} = 166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In Abbildung 3.14a sind die Stickstoffsorptionsisothermen beider Proben visualisiert. Es handelt sich in beiden Fällen um Typ IV Isothermen, die auf das Vorhandensein von Mesoporen hinweisen.[173] Beide Isothermen unterscheiden sich kaum in ihrer Form. Jedoch ist die Isotherme des $\gamma\text{-MnO}_2$ mit der höheren spezifischen Oberfläche zu größeren Porenvolumina (von $215 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $268 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) verschoben. In der Porengrößenverteilung in Abbildung 3.14b ist ersichtlich, dass beiden Proben nahezu die gleichen Porendurchmesser von etwa 8 nm besitzen.

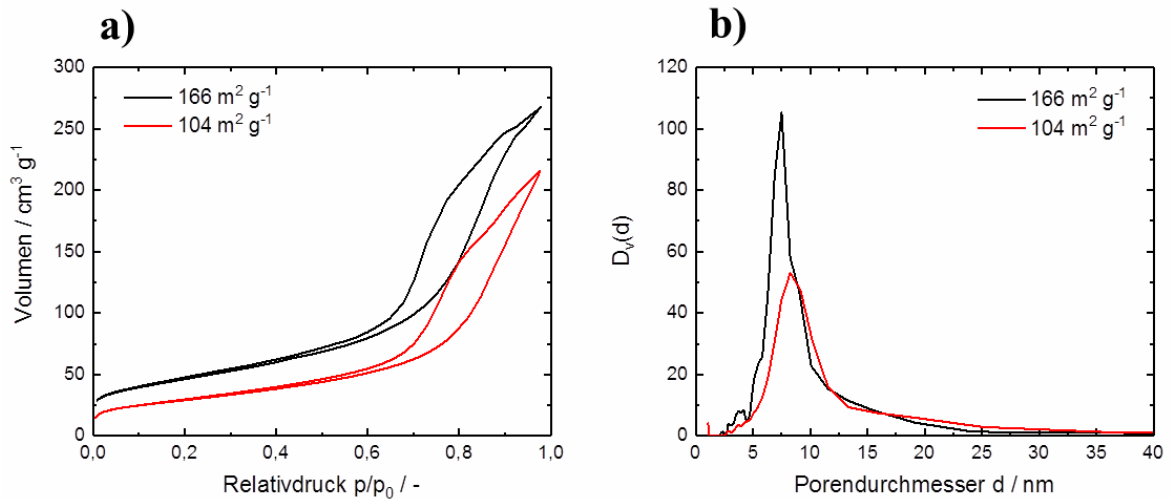


Abbildung 3.14: (a) Stickstoffsorptionsisotherme und (b) Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode von $\gamma\text{-MnO}_2$ mit unterschiedlicher S_{BET} .

Aus beiden Fällungssynthesen entstehen sphärische Partikel mit nahezu identischen Durchmessern von ca. 4 μm , die jeweils aus nadelförmigen Kristalliten aufgebaut sind (Abbildung 3.15). Diese Struktur visualisiert die Mesoporosität beider Proben. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche ist somit auf eine Vergrößerung der Mesoporosität zurückzuführen.

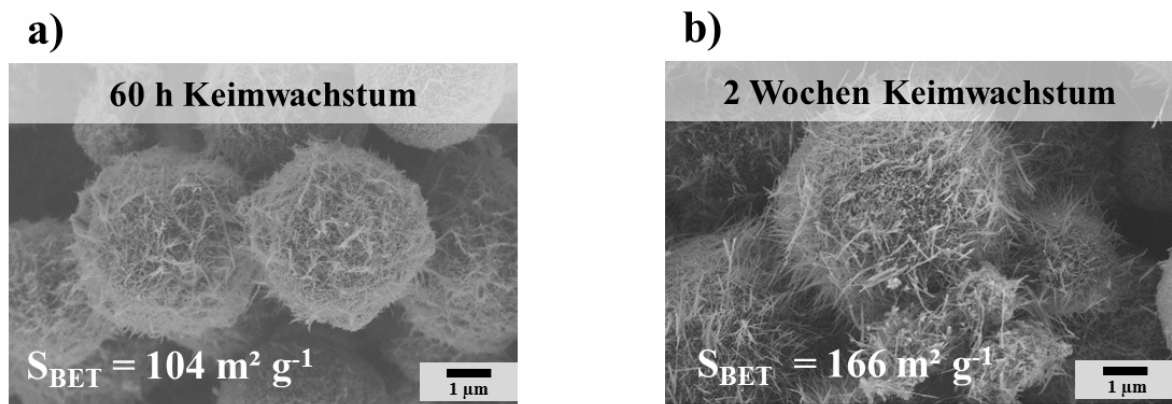


Abbildung 3.15: Repräsentative REM-Aufnahmen von $\gamma\text{-MnO}_2$ mit unterschiedlichen Keimwachstumsdauern von (a) 60 h bzw. (b) zwei Wochen und damit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen S_{BET} .

In Abbildung 3.16a sind ORR-Polarisationskurven beider $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm in O_2 -gesättigter 1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ zu sehen. Der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Katalysator mit der geringeren spezifischen Oberfläche zeigt ein um 2 mV höheres ORR-Onsetpotential und eine um betragsmäßig $0,09 \text{ mA cm}^{-2}$ höhere Grenzstromdichte und ist dadurch nur marginal ORR-aktiver (vgl. Tabelle 3.3). Auch die Elektronenübertragungszahl n , die über den Koutecky-Levich Zusammenhang bestimmt wird (vgl. Abbildung 3.16b) ist mit 4,1 bzw. 4,0 nahezu identisch.

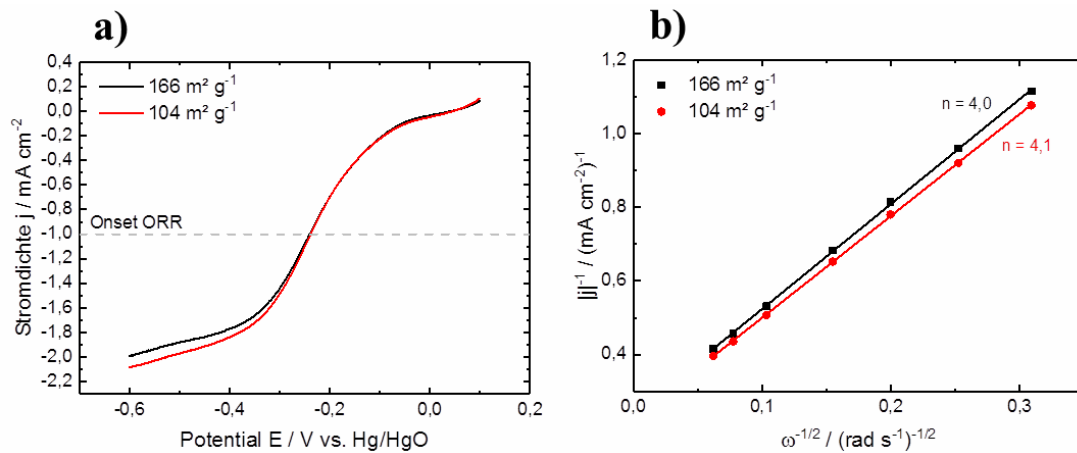


Abbildung 3.16: (a) ORR-Polarisationskurven in O₂-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹, sowie (b) die zugehörige Koutecky-Levich-Auftragung bei -0,5 V vs. Hg/HgO für beide γ-MnO₂ mit unterschiedlichen S_{BET} .

Aus diesen Messungen ist keine direkte Korrelation zwischen der ORR-Aktivität und der spezifischen Oberfläche des Katalysators γ-MnO₂ abzuleiten. Appleby und Marie konnten in ihrer Studie [174] eine Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und der ORR-Aktivität für Kohlenstoffmaterialien feststellen. Sie erkannten einen klaren Trend, dass die ORR-Aktivität mit steigender spezifischer Oberfläche zunimmt. Dies widerspricht den hier gewonnen Erkenntnissen. Natürlich ist die Aussagekraft durch lediglich zwei unterschiedliche Proben stark limitiert. Appleby und Marie erkannten außerdem, dass die ORR-Aktivität bei Aktivkohlenstoffen, die einen hohen Anteil an Mikroporosität haben, nicht proportional mit der spezifischen Oberfläche zunimmt. Ursache hierfür ist, dass in den Mikroporen aufgrund der geringen Volumina keine ORR stattfinden kann. Im Falle der hier untersuchten γ-MnO₂-Katalysatoren konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Porenvolumina (Mesoporen) für die Erhöhung der spezifischen Oberfläche verantwortlich ist. Die Porendurchmesser bleiben jedoch identisch. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch die Vergrößerung der Porenvolumina nicht zugänglich für Sauerstoffmoleküle ist und somit die ORR dort nicht stattfinden kann. Aus diesem Grund lässt sich kein Unterschied in der ORR-Aktivität der beiden γ-MnO₂-Katalysatoren nachweisen. Die spezifische Oberfläche korreliert in diesem betrachteten Fall nicht mit der ORR-Aktivität.

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der elektrokatalytischen Eigenschaften für die ORR und OER beider γ-MnO₂ mit unterschiedlicher S_{BET} .

	γ-MnO ₂ (60 h)	γ-MnO ₂ (2 Wochen)
S_{BET} in m ² g ⁻¹	104	166
$E_{Onset ORR}$ in mV vs. Hg/HgO	-238	-240
j_{lim} bei -0,5 V vs. Hg/HgO in mA cm ⁻²	-1,97	-1,88
Elektronenübertragungszahl n	4,1	4,0

3.1.4 Einfluss der Metallkationen auf die ORR und OER bei Perowskiten

Wie beschrieben, besitzt die spezifische Oberfläche S_{BET} keinen maßgeblichen Einfluss auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität bei den untersuchten Manganoxiden. Die unterschiedlichen Strukturtypen, wie z. B. Spinell oder Perowskit, sowie die darin enthaltenen Elemente, haben eine deutlich größere Auswirkung auf die elektrokatalytischen Eigenschaften. Um den Einfluss unterschiedlicher Elemente mit isotyper Kristallstruktur zu analysieren, wurde analog zum Perowskiten $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$, das Element Cobalt durch das Element Mangan substituiert und analog synthetisiert (vgl. Kapitel 6.1.4). Dabei handelt es sich, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, um das zweifach geladene Metallkation B der allgemeinen Formel $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$. Tanaka *et al.* [109] beschreibt, dass gerade das B-Metallkation die katalytischen Eigenschaften von Perowskiten stark beeinflussen.

Der entstandene Katalysator besitzt eine offenporige Struktur aus agglomerierten Primärpartikeln mit Durchmessern von unter 100 nm (Abbildung 3.17a) und eine spezifische Oberfläche von $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 3.17b weist scharfe Reflexe auf bei 2θ : $22,8^\circ$ (012), $32,5^\circ$ (110), $40,5^\circ$ (006), $46,6^\circ$ (024), $52,7^\circ$ (214), $57,9^\circ$ (214), $68,9^\circ$ (208) und $77,7^\circ$ (128) (JCPDS: 053-0308). Dies kann eindeutig der perowskitischen Kristallstruktur von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zugeordnet werden. Das Verhältnis von La zu Sr in diesem manganhaltigen Perowskiten ändert sich leicht von 0,7 zu 0,3 im Vergleich zum cobalthaltigen Perowskiten von 0,6 zu 0,4.

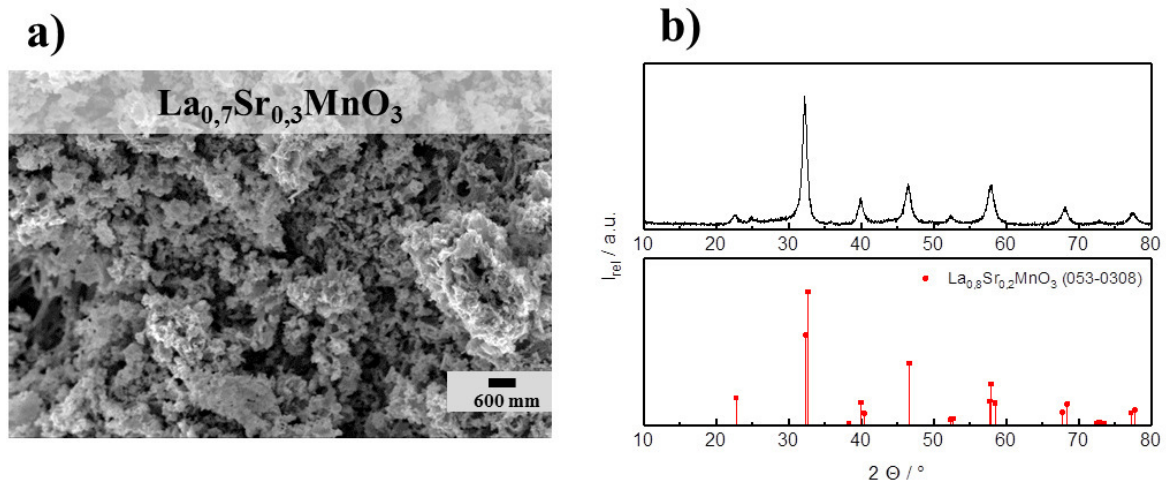


Abbildung 3.17: (a) Repräsentative REM-Aufnahme von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Partikeln mit zugehörigem (b) Röntgendiffraktogramm.

In Abbildung 3.18 sind die elektrokatalytischen Eigenschaften beider Perowskite gegenübergestellt. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zeigt mit einem um 27 mV höheren ORR-Onsetpotential und einer um betragsmäßig $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$ höheren Grenzstromdichte ein aktiveres Verhalten für die ORR im Vergleich zu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (vgl. Tabelle 3.4). Im Koutecky-Levich Plot wird die analoge Steigung und somit eine identische Elektronenübertragungszahl n von 4,0 beobachtet. Beide Perowskite folgen somit dem bevorzugten

3. Ergebnisse und Diskussion

direkten $4e^-$ -Mechanismus. Auch bei Betrachtung der ORR-Tafelsteigungen (Abbildung 3.18c) ist eine höhere ORR-Aktivität von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ im Vergleich zu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ zu erkennen. Beide Perowskite weisen zwei Bereiche auf, in denen ein lineares Tafelverhalten festzuhalten ist. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zeigt bei geringen Überspannungen eine Tafelsteigung von 95 mV dec^{-1} , gefolgt von einer deutlich höheren Tafelsteigung von 188 mV dec^{-1} bei größer werdenden Überspannungen. Im Gegensatz dazu hat $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ bei geringen Überspannungen eine höhere Tafelsteigung von 156 mV dec^{-1} gefolgt von einer geringeren Tafelsteigung von 104 mV dec^{-1} . Bis zu einem Stromdichtenbereich von -1 mA cm^{-2} weist $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ geringere Überspannungen im Vergleich zu $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ auf und ist damit ORR-aktiver. Die hohe ORR-Aktivität von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ kann durch einige Untersuchungen in der Literatur [116,118] bestätigt werden.

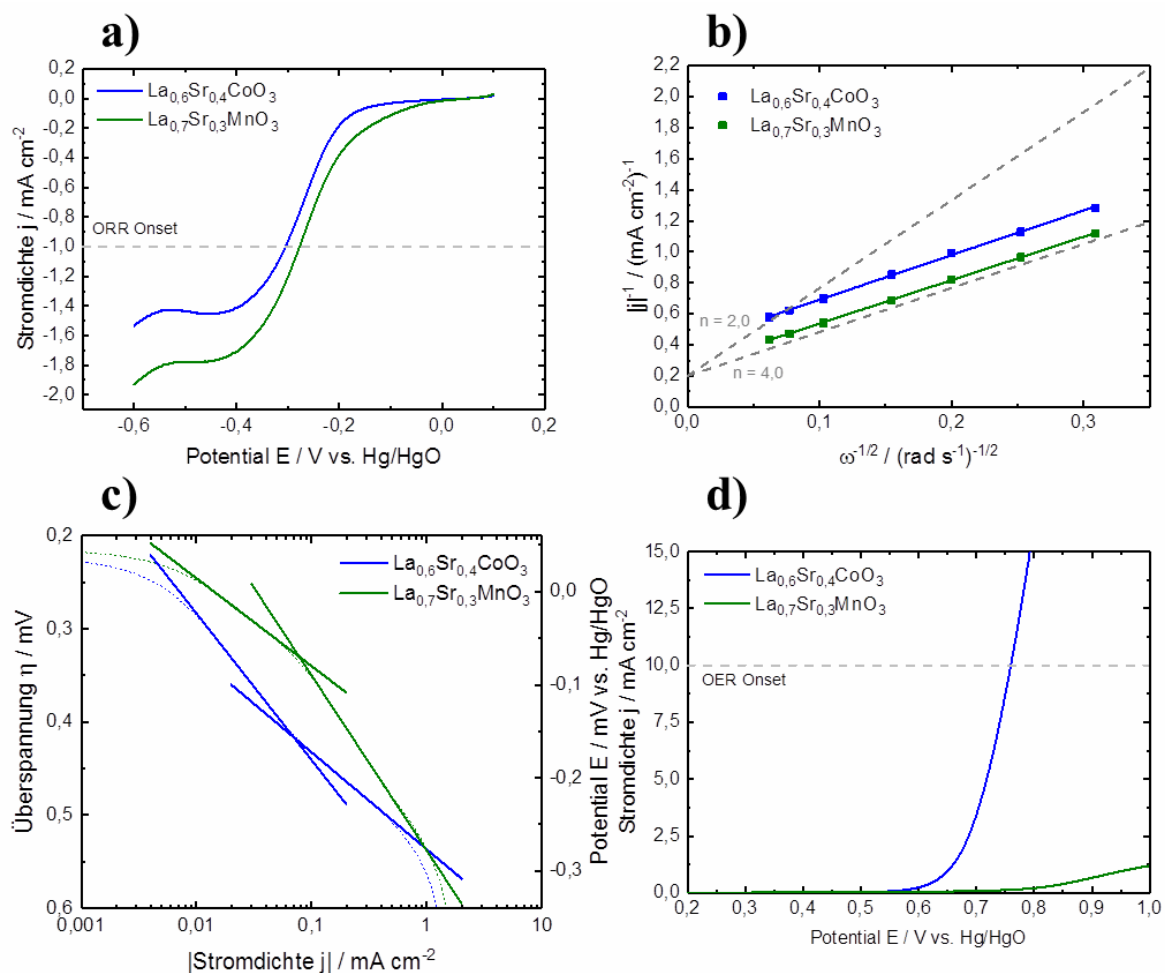


Abbildung 3.18: (a) ORR-Polarisationskurven in O_2 -gesättigter $1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} , (b) die zugehörige Koutecky-Levich-Auftragung bei $-0,5 \text{ V vs. Hg/HgO}$ und (c) Tafelplots im kinetischen Bereich der ORR der Perowskite $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. (d) OER-Polarisationskurven in Ar -gesättigter $1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} der Perowskite $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

In Abbildung 3.18d sind die OER-Polarisationskurven beider Perowskite veranschaulicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ keine elektrokatalytische OER-Aktivität hat, d. h. es handelt sich um einen reinen ORR-Katalysator. Dieses Verhalten wird durch die Arbeiten von Rincon *et al.* [114] bestätigt. Die Substitution des Elements Cobalt durch Mangan führte also zu einer deutlichen Verbesserung der ORR-Eigenschaften, jedoch zu einem Versagen der OER-Aktivität. Die cobaltbasierenden Perowskite hingegen zählen zu den OER-aktivsten Katalysatoren.[116] Dies zeigt, dass die Elemente, die in einem perowskitischen Katalysator vorhanden sind, einen sehr großen Einfluss auf die elektrokatalytischen Eigenschaften besitzen. Somit konnte die Aussage von Tanaka *et al.* [109], dass das B-Metallkation einen wesentlichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Perowskiten hat, bestätigt werden. Wie an diesem Beispiel gezeigt, eröffnen die Substitutionsmöglichkeiten verschiedener Elemente bei Perowskiten ein weites Feld an Variationsmöglichkeiten zur Entwicklung effektiver und bifunktioneller Katalysatoren. Geeignete weitere B-Metallkationen basieren beispielsweise auf den Elementen Cr, Ni, Fe und Mg.[113,175]

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der elektrokatalytischen Eigenschaften für die ORR und OER der Perowskite $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$
$E_{\text{Onset ORR}}$ in mV vs.Hg/HgO	-305	-278
j_{lim} bei -0,5 V vs. Hg/HgO in mA cm^{-2}	-1,44	-1,78
Elektronenübertragungszahl n	4,0	4,0
$E_{\text{Onset OER}}$ in mV vs.Hg/HgO	760	-
$E_{\text{Onset OER}} - E_{\text{Onset ORR}}$ in mV	1065	-
ORR-Tafelsteigung in mV dec^{-1}	156 (bei geringen η) 104 (bei hohen η)	95 (bei geringen η) 188 (bei hohem η)

3.1.5 Einfluss der Carbonat-Einlagerung und Rekristallisation auf die OER bei NiFe-LDHs¹¹

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer Carbonat-Einlagerung zwischen die Metallhydroxidschichten der NiFe-LDH-Struktur sowie die Auswirkung einer nachträglichen Temperaturbehandlung, der sog. Rekristallisation, bei 80 °C für 4 Tage auf die OER-Aktivität von NiFe-LDHs untersucht. Durch diese beiden Einflussgrößen kann die Morphologie und spezifische Oberfläche der NiFe-LDHs variiert werden. In Abbildung 3.19a sind REM-Aufnahmen der sphärischen Nanopartikel ohne die Zugabe von Natriumcarbonat gezeigt (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Zugabe von Natriumcarbonat während

¹¹ Dieses Kapitel wurde bereits publiziert und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Außerdem wurden Teile dieses Kapitels bereits in der Projektarbeit [176] und Masterarbeit [177] von Stephan Müssig verwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta*, 231 (2017) 216-222.

der Fällungssynthese führt zu einer Einlagerung von Carbonat-Ionen zwischen die Metallhydroxidschichten der LDHs. Dies konnte bereits anhand von MgAl-LDH nachgewiesen werden.[129,178,179] Die resultierenden Nanopartikel (Abbildung 3.19b) zeigen keine wesentlichen Veränderungen in Bezug auf Form und Größe der Partikel im Vergleich zu den LDHs ohne Carbonat-Ionen. Zusätzlich werden beide Proben bei 80 °C für 4 Tage rekristallisiert. Die NiFe-LDH ohne Carbonat-Ionen (Abbildung 3.19a) ändern ihre sphärische Form in plättchenförmige Partikel (Abbildung 3.19c). Die NiFe-LDHs mit Carbonat-Ionen (Abbildung 3.19b) zeigen nach der Rekristallisation keine wesentliche Änderung in der Partikelmorphologie (Abbildung 3.19d). Diese Beobachtung steht im Einklang mit eigenen Untersuchungen an der Formänderung von MgAl-LDH Partikeln.[130] Die spezifische Oberfläche S_{BET} vergrößert sich durch die Rekristallisation im Falle von NiFe-LDHs ohne Carbonat-Ionen von $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und mit Carbonat-Ionen von $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

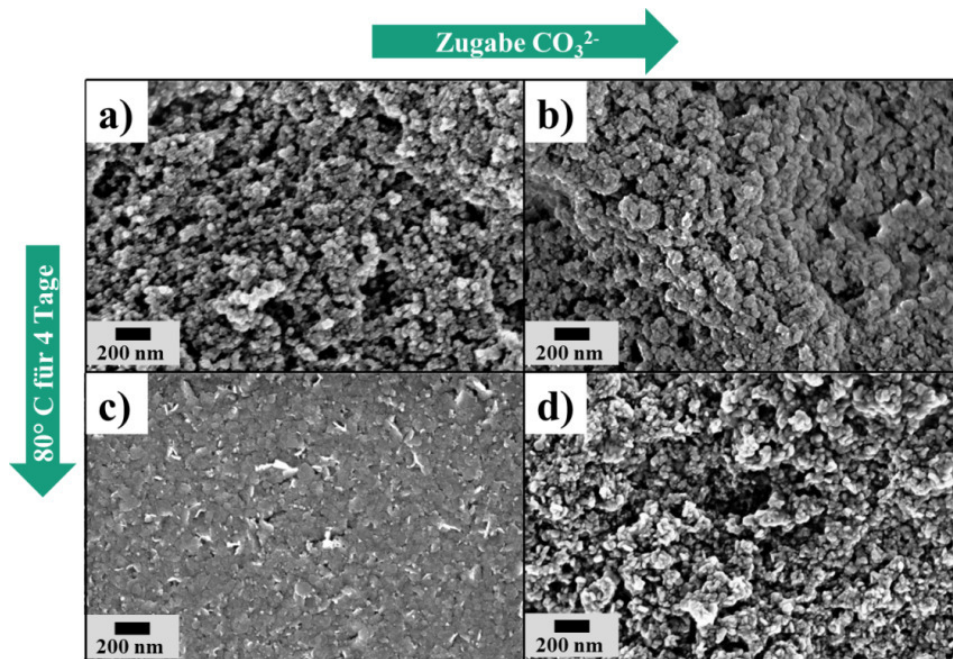


Abbildung 3.19: REM-Aufnahmen von gewaschenen NiFe-LDH Partikeln (a) ohne und (b) mit Einlagerung von Carbonat-Ionen nach der Synthese sowie nach einer Rekristallisation bei 80 °C für 4 Tage (c) ohne und (d) mit Einlagerung von Carbonat-Ionen.

Die Röntgendiffraktogramme aller in Abbildung 3.19 dargestellten NiFe-LDH Partikel zeigen Hauptreflexe bei 2θ : 11° und 23° , die (003) und (006) Kristallebenen der rhomboedrischen LDH-Strukturen zugeordnet werden können.[128] Durch die Einlagerung von Carbonat-Ionen ist keine Strukturänderung im Röntgendiffraktogramm sichtbar. Auch rekristallisierte NiFe-LDHs ohne Carbonat-Ionen weisen keine wesentlichen strukturellen Änderungen auf. Lediglich im Röntgendiffraktogramm der rekristallisierten NiFe-LDHs mit Carbonat-Ionen sind zusätzliche Reflexe bei 2θ : 33° und 61° zu beobachten. Diese Reflexe sind auf die {110} und {113} Kristallebenen der LDHs zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.2.4). Das vorhandene Carbonat-Ion hilft den

Metallkationen in C-Richtung der LDH Kristallebene zu wachsen und die sphärische Partikelform bleibt im Gegensatz zu NiFe-LDHs ohne Carbonat-Ionen erhalten. Im Falle der LDHs ohne Carbonat-Ionen dominiert während der Rekristallisation das Wachstum in lateraler Richtung, was zu einer Änderung der Partikelform (von sphärisch zu plättchenförmig) führt. Aufgrund dessen ist im Röntgendiffraktogramm kein Reflex im Bereich von 61° zu finden.

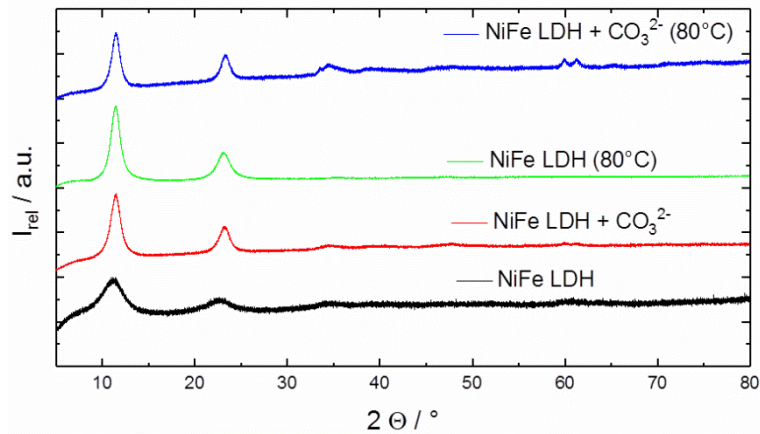


Abbildung 3.20: Röntgendiffraktogramme der in Abbildung 3.19 dargestellten NiFe-LDH Partikel mit und ohne Einlagerung von Carbonat-Ionen, sowie vor und nach Rekristallisation bei 80°C für 4 Tage.

Wie in Kapitel 3.1.2 und in der Literatur [150,152] beschrieben, zeigen reine NiFe-LDHs keine ORR-Aktivität, jedoch eine hohe OER-Aktivität. Aus diesem Grund werden nur die OER-Eigenschaften der in Abbildung 3.19 dargestellten NiFe-LDHs untersucht (Abbildung 3.21).

Die NiFe-LDH Probe ohne eingelagerte Carbonat-Ionen und ohne Temperaturbehandlung zeigt das geringste Onsetpotential von 569 mV vs. Hg/HgO und eine entsprechend geringe Überspannung für die OER von 309 mV sowie eine sehr flache Tafelsteigung mit 13 mV dec^{-1} . Bei Vergleich beider NiFe-LDH-Proben ohne Temperaturbehandlung verschlechtert sich das OER-Onsetpotential bei 10 mA cm^{-2} um 28 mV zu höheren Potentialen bei gleich bleibender Tafelsteigung. Es kann also festgehalten werden, dass die Einlagerung von Carbonat-Ionen offensichtlich einen negativen Effekt auf die OER-Aktivität hervorruft. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass durch die Einlagerung von Carbonat-Ionen zwischen die Schichten weniger freie katalytische Zentren für die Bildung von Sauerstoff vorhanden sind. Im Vergleich zu NiFe-LDHs ohne Carbonat-Ionen befinden sich dort vor allem OH^- -Ionen und Wasser.

Auch die Rekristallisation beider NiFe-LDHs verschlechtert die OER-Onsetpotentiale und erhöht die Tafelsteigungen beider Proben. Im Falle ohne Carbonat-Ionen um 43 mV und 5 mV dec^{-1} und mit Carbonat-Ionen um 145 mV und 21 mV dec^{-1} . Dies ist erstaunlich, da sich durch die Rekristallisation die spezifische Oberfläche in beiden Fällen drastisch vergrößert hat. Dies bestätigt die Erkenntnis der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Katalysatoren aus Kapitel 3.1.3, dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche nicht pauschal zu einer höheren katalytischen Aktivität führt. Aller Vorrausicht nach können die zusätzlich entstandenen

3. Ergebnisse und Diskussion

Oberflächenplätze nicht von Sauerstoffmolekülen erreicht werden, sodass keine weiteren katalytisch aktiven Zentren entstehen. Bei Vergleich der NiFe-LDHs ohne Carbonat-Ionen vor und nach der Rekrystallisation ist neben einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche auch eine Formänderung der Partikel von rund zu plättchenförmig zu erkennen. Durch den Prozess der Rekrystallisation entsteht eine höhere Ordnung der Atome in der LDH-Struktur. Eine eher ungeordnete Struktur, also vor der Rekrystallisation, führt demnach zu einer höheren OER-Aktivität. Diese Erkenntnisse korrelieren mit den Arbeiten von Xu *et al.* [180], der eine Steigerung der OER-Aktivität bei geringen Partikelgrößen und geringer Kristallinität durch geringe Temperaturbehandlung an NiFe-LDHs beobachtete. Im Einklang mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit beobachtete er auch einen negativen Effekt auf die OER bei Einlagerung von Carbonat-Ionen.

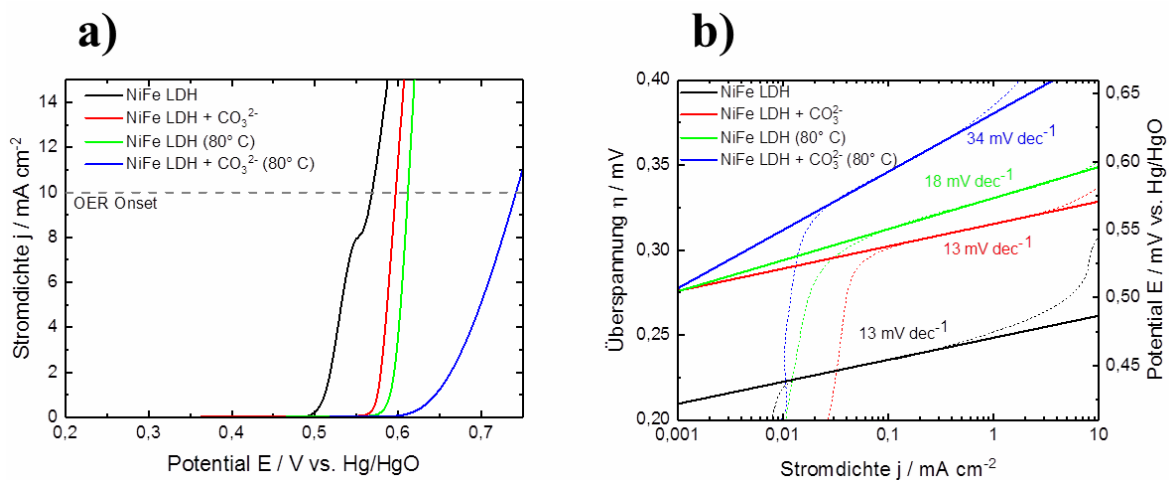


Abbildung 3.21: (a) OER-Polarisationskurven in Ar-gesättigter 1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} und (b) Tafelauftragung für die in Abbildung 3.19 dargestellten NiFe-LDH Partikel mit und ohne Einlagerung von Carbonat-Ionen, sowie vor und nach Rekrystallisation bei 80°C für 4 Tage.

In Tabelle 3.5 sind nochmals, die aus Abbildung 3.21 bestimmten OER-Parameter Onsetpotential $E_{\text{Onset OER}}$, Überpotential η und Tafelsteigung sowie die spezifische Oberfläche S_{BET} , aufgelistet.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften für die OER und der spezifischen Oberflächen der untersuchten NiFe-LDH Materialien.

Material	$E_{\text{Onset OER}}$ bei 10 mA cm^{-2} in mV vs. Hg/HgO	Überpotential η für OER bei 10 mA cm^{-2} in mV	Tafelsteigung für OER in mV dec^{-1}	S_{BET} in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
NiFe-LDH	569	309	13	8
NiFe-LDH + CO_3^{2-}	597	337	13	8
NiFe-LDH (80°C)	612	352	18	83
NiFe-LDH + CO_3^{2-} (80°C)	742	482	34	180

3.1.6 Skalierung der Ansatzgröße von Katalysatoren am Beispiel von LDHs¹²

Problematisch bei der Herstellung von Katalysatoren ist neben hohen Materialkosten, wie z. B. bei Edelmetallkatalysatoren, ein aufwändiger und oftmals, durch verschiedene Temperschritte, energieintensiver Herstellungsprozess. Die untersuchten OER-aktiven NiFe-LDHs haben außerdem ein sehr einfaches und gut skalierbares Herstellungsverfahren. Anhand von MgAl-LDHs, die analog NiFe-LDHs in gleicher Zusammensetzung von Mg:Al bzw. Ni:Fe von 2:1 hergestellt werden, wurde ein halbkontinuierlicher Herstellungsprozess aufgebaut und etabliert. Dieser Prozess wird anhand eines schematischen Fließbildes in Abbildung 3.22 visualisiert. Beide Edukte, in Wasser gelöste $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Ionen (aus Magnesiumchlorid Hexahydrat) und $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ -Ionen (aus Aluminiumchlorid Hexahydrat) (Behälter A) sowie eine Natriumhydroxidlösung (optional mit Natriumcarbonat als Additiv) (Behälter B) werden vorgelegt. Über Peristaltikpumpen werden beide Lösungen zu einem statischen Mischer transportiert. Durch die Geometrie (Abbildung 3.23a) der Mischelemente im statischen Mischer werden beide Lösungen verwirbelt, sodass eine vollständige und schnelle Fällungsreaktion erfolgt. Die weißliche Produktdispersion, die aus dem statischen Mischer austritt, wird in einem zweiten statischen Mischer mit demineralisiertem Wasser vermengt, sodass ein Verdünnungsfaktor von vier entsteht. Die verdünnte Produktdispersion wird in eine halbkontinuierliche Zentrifuge (Abbildung 3.23b und c) gepumpt, in der die LDH Partikel abzentrifugiert werden.

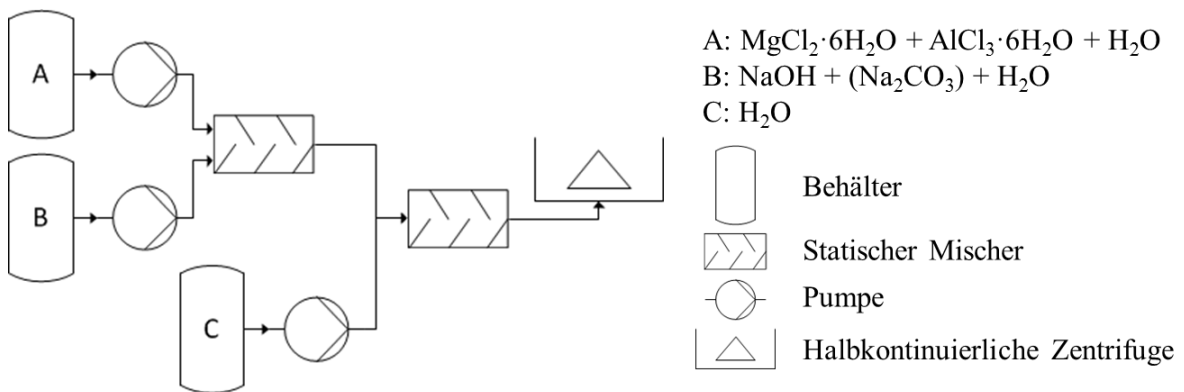


Abbildung 3.22: Schematisches Fließbild des halbkontinuierlichen Herstellungsprozess am Beispiel von MgAl-LDHs.

Die halbkontinuierliche Zentrifuge ist ein Prototyp der Firma CEPA mit Rotationsgeschwindigkeiten bis zu 25.000 rpm. Die LDH-Dispersion wird über eine Düse (Pos. 1) in den rotierenden Zylinder eingespritzt (Pos. 2). Aufgrund der hohen Zentrifugalkräfte wird die Suspension an die Zylinderwand gepresst und bildet eine

¹² Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von Royal Society of Chemistry und Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, RSC Adv. 6 (2016) 57236–57244 und A. Flegler *et al.*, 37-150, ISBN: 978-0-12-813352-4 (2018).

3. Ergebnisse und Diskussion

parabolische Form aus (Pos. 3). Die in der Dispersion enthaltenen LDH-Partikel sedimentieren an der Zylinderwand (Pos.4) und das Lösemittel tritt wieder am oberen Ende des rotierenden Zylinders (Pos. 5) und letztlich aus der Zentrifuge (Pos. 6) aus.

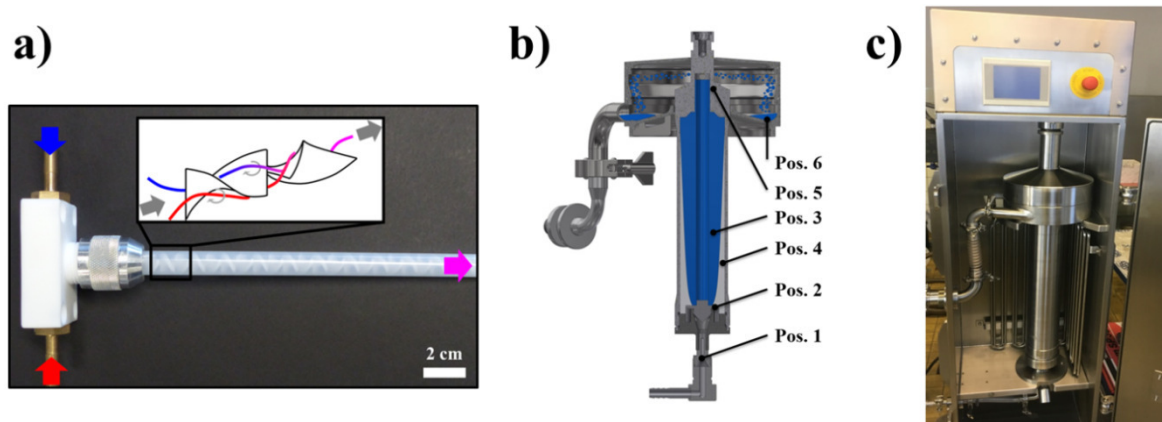


Abbildung 3.23: (a) Foto des verwendeten statischen Mixers mit schematischer Zeichnung der Mischelemente sowie erwartetes Fließverhalten der zu mischenden Fluide. (b) Schematischer Aufbau der verwendeten halbkontinuierlichen Zentrifuge und (c) Foto des Zentrifugenprototyps Z611 der Firma CEPA.

Die abgetrennten LDHs können in Form eines Gels aus der Zentrifuge entnommen werden. In einem Prozessdurchlauf konnten 5,3 kg LDH-Gel aus dem Zentrifugenzyylinder entnommen werden (Abbildung 3.24). Mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-% ergibt dies eine Masse von 1,5 kg in einem Zentrifugierdurchlauf. Die Gesamtprozessdauer, von Fällungsreaktion bis zum entnommenen Produkt, beläuft sich auf ca. 200 min.

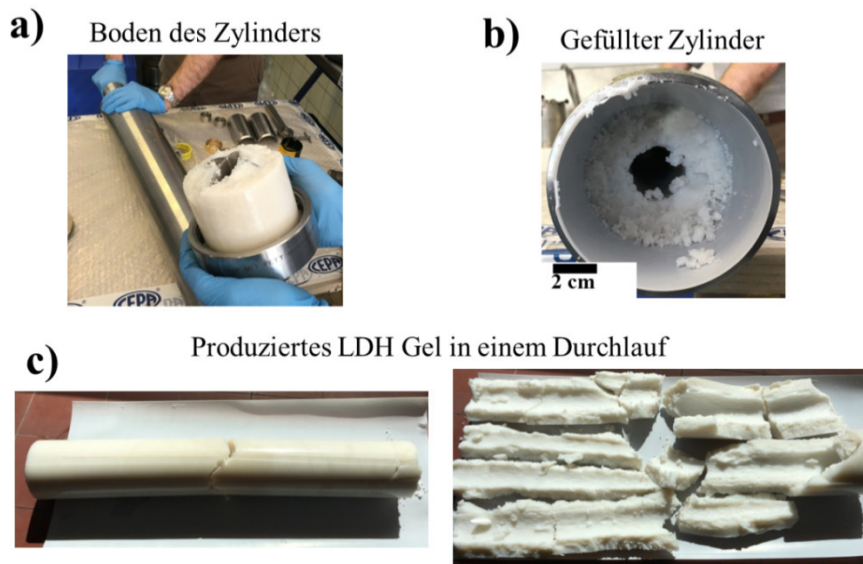


Abbildung 3.24: Photographische Darstellung der durch den in Abbildung 3.22 beschriebenen halbkontinuierlichen Prozess hergestellten LDHs in Gel Form. (a) LDHs im Boden des Zentrifugenzyinders, (b) mit LDHs gefüllter Zentrifugenzyylinder und (c) Produkt nach Entleerung des Zentrifugenzyinders.

Um den in Abbildung 3.22 dargestellten halbkontinuierlichen Herstellungsprozess und das erhaltene Produkt bewerten zu können, wird im Folgenden dieser Prozess mit einem Batch Prozess (analog der Synthese von NiFe-LDHs aus Kapitel 6.1.5) verglichen. Kriterien sind die Reinheit des erhaltenen Produktes, die Partikelmorphologie und die Kristallstruktur. Die Reinheit der hergestellten LDH bezieht sich vor allem auf den verwendeten Waschprozess. Als Merkmale für eine hohe Reinheit werden ein möglichst niedriger pH-Wert und eine geringe elektrische Leitfähigkeit nach dem Waschprozess definiert (Abbildung 3.25). Direkt nach der Fällungsreaktion hat das Produkt einen pH-Wert von über 13 und eine elektrische Leitfähigkeit von 180 mS cm^{-2} . Diese LDH-Dispersion besitzt eine hohe Konzentration von Chlorid-, Natrium- und Hydroxidionen.

Der Waschprozess wird anhand zweier Zentrifugentypen, einer Batch-Zentrifuge (Waschprozess 1 und 2 in Abbildung 3.25) und der oben beschriebenen halbkontinuierlichen Zentrifuge (Waschprozess 3 und 4 in Abbildung 3.25), verglichen. Im Waschprozess 1a wird das Produkt einmal in einer Batch-Zentrifuge abgetrennt und in deionisiertem Wasser redispergiert. Der pH-Wert sinkt dadurch auf knapp unter 13 und die elektrische Leitfähigkeit reduziert sich um etwa 62 %. Wird dieser Waschvorgang insgesamt sechsmal mit der identischen Menge an Wasser (Waschprozess 1b) wiederholt, reduziert sich der pH-Wert auf unter 11,5 und die elektrische Leitfähigkeit drastisch auf 1 mS cm^{-2} . Als Vergleich wird in Waschprozess 2 die gleiche Wassermenge aus Waschprozess 1b verwendet, jedoch nur ein Zentrifugiervorgang durchgeführt. Der pH-Wert sinkt auf 12 und die elektrische Leitfähigkeit auf 9 mS cm^{-2} . Dies zeigt, dass sowohl die verwendete Wassermenge, also der Verdünnungsfaktor, als auch die Anzahl der Zentrifugiervorgänge für die Reinheit des Produktes verantwortlich sind. Im Vergleich zwischen Waschprozess 1b und 2 zeigt sich, dass sechs aufeinanderfolgende Zentrifugiervorgänge zu einem reineren Produkt führen als ein Zentrifugiervorgang mit einem höheren Verdünnungsfaktor.

Wird das Produkt mit der halbkontinuierlichen Zentrifuge abgetrennt und in deionisiertem Wasser redispergiert (Waschprozess 3a) also ohne weitere Verdünnung, stellt sich ein pH-Wert von über 12,5 ein und eine elektrische Leitfähigkeit von 33 mS cm^{-2} . Dieser Waschprozess ist analog zu Waschvorgang 1a. Die Verwendung der halbkontinuierlichen Zentrifuge führt somit zu einem etwas geringeren pH-Wert und zu niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit. Im Waschprozess 3b wird das Produkt mit der vierfachen Menge an deionisiertem Wasser verdünnt und in einem Zentrifugiervorgang abgetrennt. Durch diesen Verdünnungseffekt kann der pH-Wert weiter auf unter 11,5 gesenkt werden und die elektrische Leitfähigkeit um das 18-fache verringert werden. In Waschprozess 4 wird das Produkt, wie im Fließbild in Abbildung 3.22 erkennbar, direkt nach der Fällungsreaktion in einem statischen Mischer mit deionisiertem Wasser verdünnt und in die Zentrifuge eingespritzt. Hierbei wird der analoge Verdünnungsfaktor wie in Waschprozess 3b verwendet. Im Produkt stellt sich nach diesem in-situ Waschprozess ein pH-Wert von etwas höher als 11,5 und eine elektrische Leitfähigkeit von $3,4 \text{ mS cm}^{-2}$ ein. Die Kennwerte für Waschprozess 4 sind somit etwas höher als für 3b und 1b, jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung. Durch den entwickelten Herstellungsprozess (Abbildung

3.22) ist es also gelungen, durch einen in-situ Waschprozess, halbkontinuierlich ein Produkt zu erzeugen. Die Reinheit dieses Produktes liegt, im Vergleich zu mehreren Zentrifugiervorgängen in einer Batchzentrifuge oder einer Verdünnung vor dem Zentrifugiervorgang mit der halbkontinuierlichen Zentrifuge, in der gleichen Größenordnung. Der demonstrierte Herstellungsprozess führt folglich zu einer erheblichen Reduzierung des Herstellungsaufwandes und der Herstellungszeit.

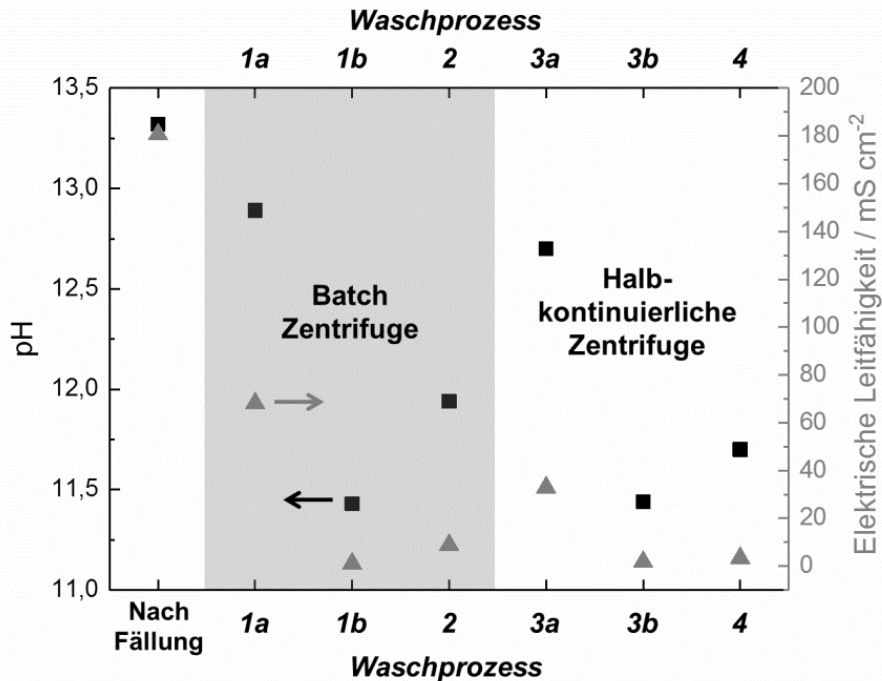


Abbildung 3.25: Abhängigkeit des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit einer MgAl-LDH Dispersion vom verwendeten Waschprozess.

Ein Vergleich der Partikelmorphologie zwischen MgAl-LDHs, die durch einen Batch-Prozess (Abbildung 3.26a) und durch den beschriebenen halbkontinuierlichem Prozess (Abbildung 3.26b) hergestellt wurden, zeigt keinerlei Veränderung bezüglich der Partikelform und Partikelgröße. Eine Partikelgrößenmessung mittels dynamischer Lichtstreuung detektiert für beide Herstellungsvarianten Partikelgrößen im Bereich von 50 nm. Auch ein Vergleich mittels Röntgendiffraktometrie (Abbildung 3.26c) zeigt für beide Proben die charakteristischen Signale und somit keinerlei Unterschiede. Die MgAl-LDHs aus dem halbkontinuierlichen Prozess können zudem leicht wieder in deionisiertem Wasser redispergiert werden (Abbildung 3.26d).

Als Resultat kann festgehalten werden, dass LDHs im demonstrierten halbkontinuierlichen Prozess in großer Menge hergestellt werden können. Sie weisen ein homogenes Eigenschaftsprofil verglichen zu einem Batch-Prozess auf.

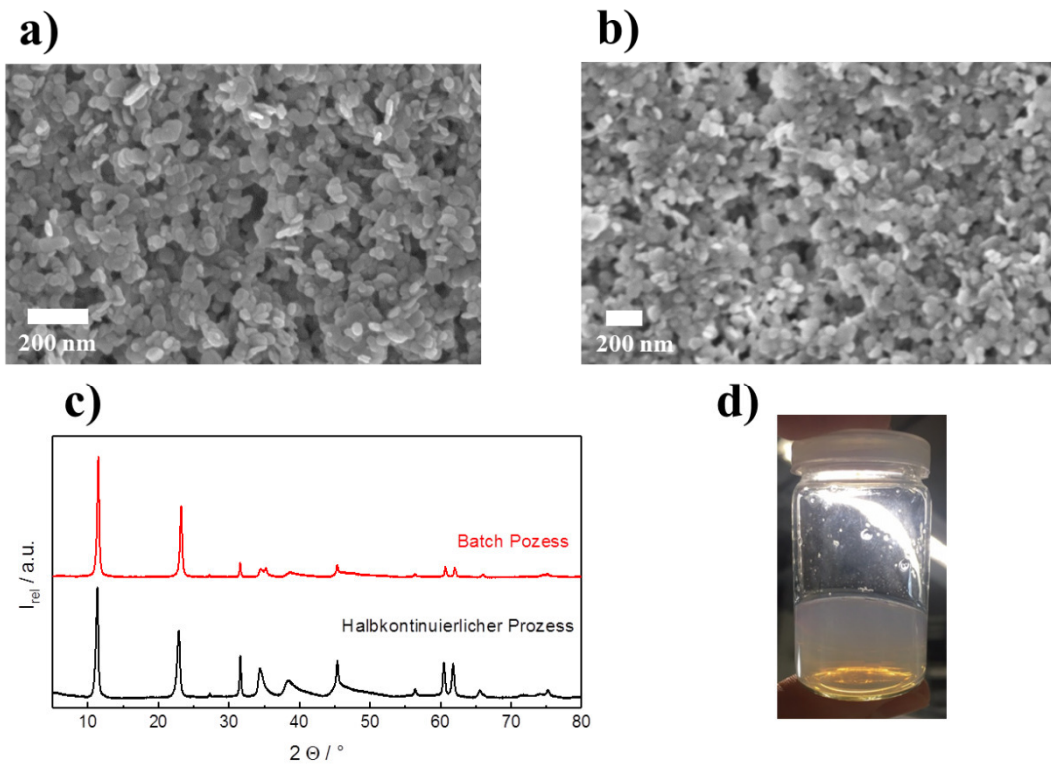
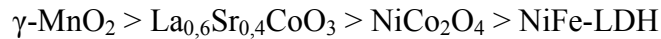


Abbildung 3.26: Repräsentative REM-Aufnahme von MgAl-LDH Partikeln hergestellt durch (a) einen Batch Prozess und (b) durch den in Abbildung 3.22 beschriebenen halbkontinuierlichen Prozess mit (c) jeweiligem Röntgendiffraktogramm. (d) In Wasser redispersierte MgAl-LDH Partikel aus halbkontinuierlichem Prozess.

Analog zu diesem hier beschriebenen halbkontinuierlichen Herstellungsprozess der MgAl-LDHs können auch NiFe-LDHs hergestellt werden. Diese müssen nach der Herstellung nicht mehr gereinigt werden und können direkt nach Abdampfen von Wasser als Katalysatorpartikel eingesetzt werden. Außerdem sind keine weiteren energieaufwändigen Tempereschritte nötig, was die NiFe-LDHs zu einer attraktiven und kostengünstigen Variante für OER-Katalysatoren macht.

3.1.7 Zusammenfassung – Reine Katalysatoren

In diesem Kapitel wurden vier literaturbekannte Katalysatoren aus verschiedenen Stoffklassen erfolgreich synthetisiert, strukturell untersucht und elektrochemisch mittels RDE charakterisiert. Zur Bewertung der untersuchten Materialien wurde der Fokus auf die katalytische Aktivität für die ORR und die OER gelegt. Dabei resultiert folgende Rangfolge (beginnend mit dem aktivsten Katalysator) für die ORR:



und für die OER ein:



$\gamma\text{-MnO}_2$ zeigt die höchste ORR-Aktivität und NiFe-LDH die höchste OER-Aktivität. Beide Katalysatoren präferieren somit jeweils nur eine Sauerstoffreaktion. Hingegen weist NiCo_2O_4 für beide Reaktionen die besten bifunktionellen Eigenschaften auf. Diese Erkenntnisse bestätigen bereits in der Literatur veröffentlichte Arbeiten.[105,153]

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die katalytische Aktivität wurde durch einen Vergleich zweier $\gamma\text{-MnO}_2$ untersucht, die sich um $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (60 %) unterscheiden, mit dem Resultat, dass beide Katalysatoren ein nahezu identisches elektrochemisches Verhalten zeigen. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche konnte auf die Erhöhung der Porenvolumina (Mesoporosität) zurückgeführt werden, die jedoch keinen entscheidenden Einfluss auf die ORR-Aktivität hat. Daher kann festgehalten werden, dass die spezifische Oberfläche nicht mit der katalytisch aktiven Oberfläche gleichzusetzen ist.

Durch die Substitution von Cobalt durch Mangan in der Perowskitstruktur wurde deutlich, dass diese beiden Elemente die katalytischen Eigenschaften des Perowskiten stark beeinflussen. Bei Verwendung von Cobalt dominiert die OER-Aktivität und im Falle von Mangan die ORR-Aktivität. Somit konnten die Ergebnisse von Tanaka *et al.* [109] bestätigt werden.

Eine Zugabe von Natriumcarbonat bei der Synthese von NiFe-LDHs hat eine Einlagerung von Carbonat-Ionen in die Schichtstruktur der LDHs zur Folge, die die OER-Eigenschaften verschlechtern. Die Rekristallisation der NiFe-LDH-Partikel, führt zu einer Formänderung von eher sphärisch zu plättchenförmig und zu einer Verzehnfachung der spezifischen Oberfläche. Daraus resultiert eine geordnetere LDH-Struktur. Diese bewirkt jedoch eine Verschlechterung der OER-Aktivität der NiFe-LDHs.

Abschließend wurde anhand des Modellsystems MgAl-LDH, dessen Synthese analog der Synthese für NiFe-LDH abläuft, ein halbkontinuierlicher Prozess entwickelt. Dieser demonstriert, dass NiFe-LDH Katalysatoren sehr einfach und in relativ großer Menge (1,5 kg) hergestellt werden können.

3.2 Hybride Katalysatoren

Die in Kapitel 3.1 untersuchten Katalysatoren bilden eine gute Basis zur Entwicklung von Luft-Kathoden für Metall-Luft Batterien. Um die katalytische Aktivität der einen Katalysatoren weiter zu optimieren, werden in diesem Kapitel hybride Katalysatorsysteme entwickelt. Hierzu werden die reinen Katalysatoren gezielt in Bezug auf Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit, Bifunktionalität und Vergrößerung der aktiven Oberfläche funktionalisiert. Um dies zu realisieren, werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Diese sind die Beschichtung von Kohlenstoffmaterialien mit Katalysatormaterial und die Kombination von ORR-aktiven und OER-aktiven Katalysatoren.

Die reinen Katalysatoren aus Kapitel 3.1 zeigen eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Während der Sauerstoffreaktionen findet ein Elektronenübergang an den Katalysatoren statt. Die elektrische Leitfähigkeit der Katalysatoren ist folglich ein entscheidender Faktor für effiziente Reaktionen. Außerdem ist Kohlenstoff in Kombination mit Übergangsmetalloxid-Katalysatoren ein effektiver Synergist. Kohlenstoffmaterialien katalysierten die Bildung von Peroxiden, die von Übergangsmetalloxid-Katalysatoren weiter katalysiert werden können (Disporportionierungsreaktion, vgl. Reaktionsgleichung (21)).[66] Aus diesen Gründen werden Katalysatoren mit Kohlenstoffmaterialien kombiniert [60,80,94,107,181,182].

In diesem Kapitel werden drei unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien mit Mn_xO_y auf zwei Arten beschichtet.

In Kapitel 3.1 kristallisierte sich γ - MnO_2 als der ORR-aktivste Katalysator und NiFe-LDH als der OER-aktivste Katalysator heraus. Um beide Katalysatoren miteinander chemisch zu verbinden und einen bifunktionellen Katalysator zu generieren, werden beide Materialien durch zwei Beschichtungsprozesse miteinander kombiniert und charakterisiert.

3.2.1 Manganoxid Beschichtung von Kohlenstoffmaterialien¹³

Synthese und strukturelle Charakterisierung hybrider Manganoxid Katalysatoren

Zur Herstellung von hybriden Manganoxid Katalysatoren werden verschiedene Kohlenstoffe mit Manganoxid beschichtet. Um diese Beschichtung zu erzeugen, werden zwei Syntheseverfahren angewendet (vgl. Abbildung 3.27). Bei der ersten Syntheseverfahren wird der Kohlenstoff mittels Sol-Gel-Imprägnierung mit einer dünnen Manganoxid-Schicht ummantelt (Abbildung 3.27a). Dazu wird der Kohlenstoff in ein manganhaltiges Sol zugegeben, autoklaviert und getempert (vgl. Kapitel 6.2.1). Die Intention dieser Syntheseverfahren ist, den Kohlenstoff als Matrixmaterial zu verwenden und die zum Teil hohen spezifischen Oberflächen der Kohlenstoffe mit katalytisch aktivem Manganoxid zu umgeben, um eine möglichst hohe katalytisch aktive Oberfläche zu erzeugen.

Bei der zweiten Syntheseverfahren handelt es sich um eine Fällungsreaktion in Anwesenheit von Kohlenstoff analog zur Herstellung von reinen γ - MnO_2 -Partikeln (vgl. Kapitel 6.1.1 und 6.2.1). Hierbei wachsen die Manganoxid-Partikel auf der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien direkt auf (Abbildung 3.27b). Ziel dieser Synthese ist es, den elektrisch leitfähigen Kohlenstoff mit katalytisch aktiven Manganoxid-Partikeln zu kombinieren und somit Synergieeffekte während der ORR zu erzeugen.

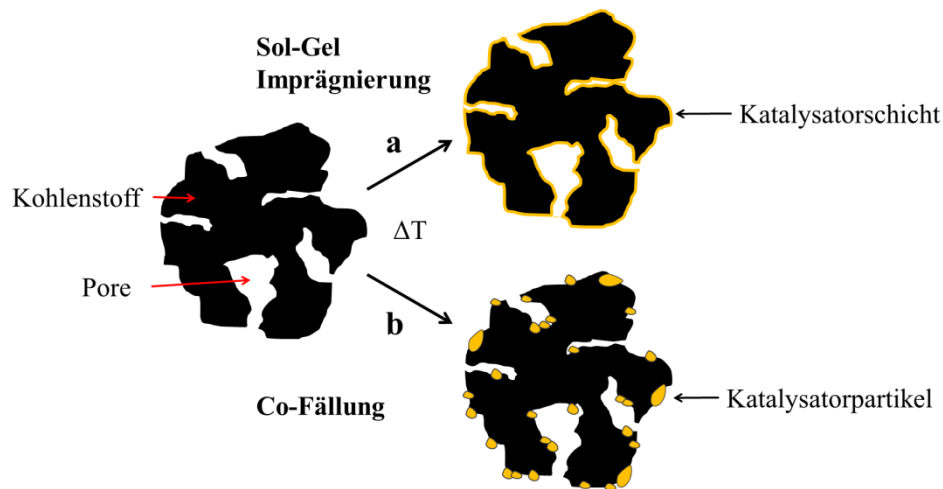


Abbildung 3.27: Schematische Abbildung der beiden Syntheserouten; (a) Sol-Gel-Imprägnierung von Kohlenstoffmaterialien zur Erzeugung einer Katalysatorschicht auf den Kohlenstoffpartikeln; (b) Co-Fällung von Katalysatorpartikeln in Anwesenheit von Kohlenstoffmaterialien.

Als Träger werden Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen gezielt ausgewählt (siehe Tabelle 3.6). Dazu zählen die beiden Ruße Super C 65 und Vulcan XC 72 sowie der Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50F. Der Ruß Super C 65 hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit und wird deshalb unter anderem als Leitadditiv in Lithium-Ionen Batterien [183] eingesetzt. Der ebenfalls sehr gut elektrisch leitfähige Ruß

¹³ Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von MDPI übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, C, 2 (2016) 4.

3. Ergebnisse und Diskussion

Vulcan XC 72 findet elektrochemische Anwendung z. B. als Katalysatorträger für Platin in Brennstoffzellen [184,185] und verfügt im Vergleich zum Super C 65 eine um $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ höhere spezifische Oberfläche. Der Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50F hat eine sehr hohe spezifische Oberfläche von $1485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Deswegen wird er als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren [186] eingesetzt.

Tabelle 3.6: Übersicht der verwendeten Kohlenstoffmaterialien für die hybriden Katalysatoren.

Kohlenstoff	Spezifische Oberfläche S_{BET} in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Kohlenstoffausprägung	Weitere Anwendungen in elektrochemischen Speichern
Super C 65	63	Ruß	Leitadditiv in LIB Elektroden [183]
Vulcan XC 72	230	Ruß	Katalysatorträger in Brennstoffzellen [184,185]
Kuraray YP 50F	1485	Aktivkohlenstoff	Elektrodenmaterial für Superkondensatoren [186,186]

In Abbildung 3.28a sind repräsentative REM-Aufnahmen der drei verwendeten Kohlenstoffe zu erkennen. Die Ruße Super C 65 und Vulcan XC 72 liegen in Form agglomerierter Nanopartikel vor. Sie haben eine im Vergleich zu den mikrometergroßen Aktivkohlenstoffpartikeln des Kuraray YP 50F ($S_{BET} = 1485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) deutlich geringere spezifische Oberflächen mit $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Super C 65) und $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Vulcan XC 72).

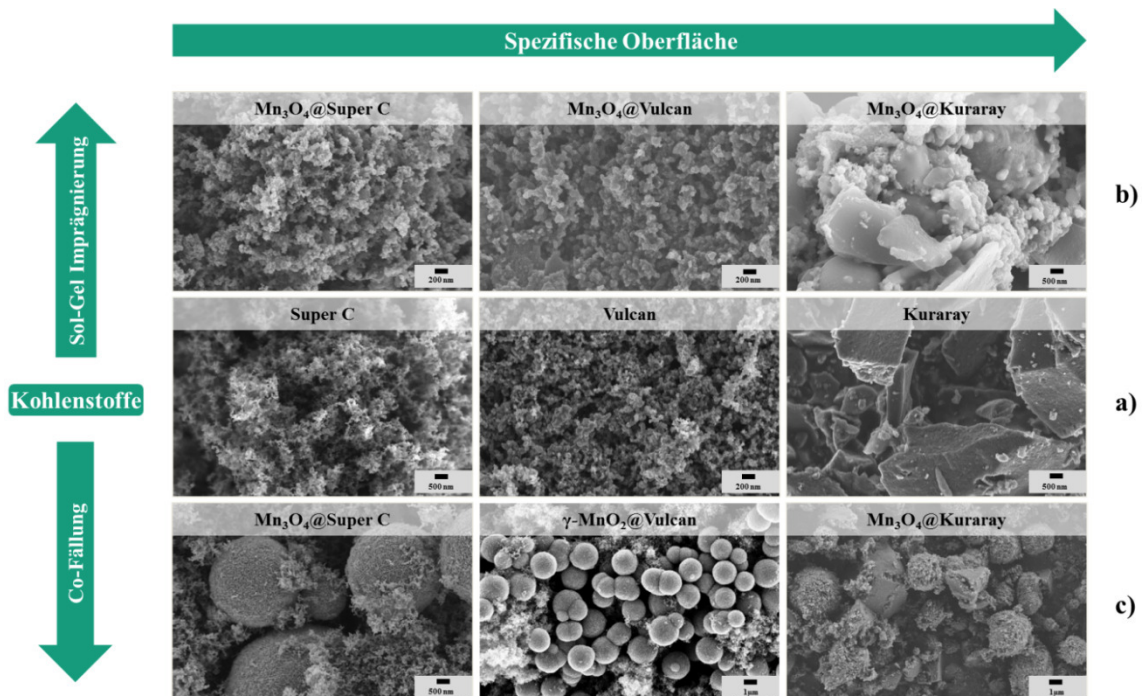


Abbildung 3.28: Repräsentative REM-Aufnahmen (a) der verwendeten Kohlenstoffe sowie der hybriden Katalysatoren, die (b) durch Sol-Gel-Imprägnierung und (c) mittels Co-Fällung hergestellt wurden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Durch die Sol-Gel-Imprägnierung (Abbildung 3.28b) der Kohlenstoffe mit Manganoxid ändert sich deren Partikelform kaum. Die spezifische Oberfläche wird allerdings durch die Ummantelung der Kohlenstoffe deutlich reduziert (vgl. Tabelle 3.7). Vor allem ist dieser Effekt beim Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50F ersichtlich, dessen spezifische Oberfläche, die durch eine hohe Mikroporosität geprägt wird, durch die Sol-Gel-Imprägnierung um 84 % reduziert wird.

Die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 3.29a) dieser Proben zeigen die Kristallstruktur von Mn_3O_4 -Spinell [96] (JCPDS: 024-0734) mit charakteristischen Reflexen bei $18,0^\circ$ (101), $28,5^\circ$ (110), $37,2^\circ$ (101), $40,9^\circ$ (200), $42,6^\circ$ (111), $56,5^\circ$ (211), $59,2^\circ$ (220), $64,7^\circ$ (002), $67,1^\circ$ (310), $72,1^\circ$ (301) und $72,3^\circ$ (112). Mangan liegt in der Verbindung Mn_3O_4 in den Oxidationsstufen +II und +III vor. Die Entstehung der Mn_3O_4 -Kristallstruktur und nicht einer höher oxidierten Manganspezies wie z. B. $Mn(IV)O_2$ ist auf das Reduktionsvermögen der während der Reaktion und Temperaturbehandlung (4 h bei $300^\circ C$) anwesenden Kohlenstoffe zurückzuführen. Nicht außer Betracht zu lassen ist außerdem die Bildung von Mangancarbid aus der Reaktion von Kohlenstoff und Manganoxid bei hohen Temperaturen.[96] In den Röntgendiffraktogrammen aus Abbildung 3.29 konnten keine Indizien für eine Mangancarbidbildung gefunden werden. Daher wird davon ausgegangen, dass das entstandene Produkt frei von Mangancarbiden ist.

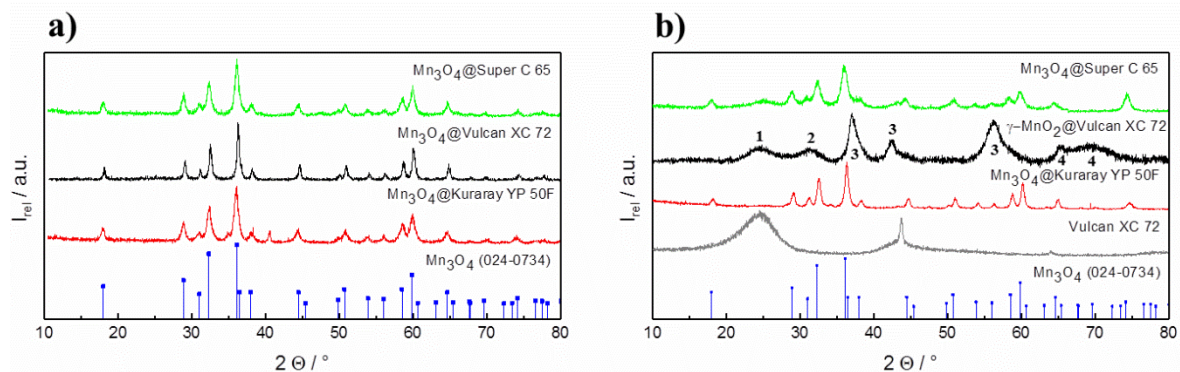


Abbildung 3.29: Röntgendiffraktogramme der hybriden Katalysatoren, die (a) durch Sol-Gel-Imprägnierung und (b) mittels Co-Fällung hergestellt wurden.

Das thermogravimetrische Verhalten wurde exemplarisch anhand der Sol-Gel-Imprägnierung von Vulcan XC 72 analysiert. In Abbildung 3.30a sind die TG- und DTA-Messkurven für ungetemperte (d. h. 5 h bei $200^\circ C$ autoklaviert) und getemperte (d. h. 4 h bei $300^\circ C$ zusätzlich nach Autoklavierung in Umgebungsluft getempert) $Mn_3O_4@Vulcan\ XC\ 72$ (Sol-Gel) Partikel verglichen. Die ungetemperte Probe zeigt in der TG-Kurve im Bereich von ca. $260^\circ C$ bis $650^\circ C$ einen starken Massenverlust von mehr als 70 Gew.-%. In der DTA-Kurve sind zwei exotherme Hauptpeaks bei etwa $310^\circ C$ und etwa $600^\circ C$ zu erkennen. Im Vergleich dazu setzt der Massenverlust der getemperten Probe erst bei höheren Temperaturen (ca. $400^\circ C$) ein, mit einem deutlich geringeren Massenverlust von etwa 24 Gew.-% und einem exothermen DTA-Peak bei $570^\circ C$. Die Ursache dieser

Massenverluste ist die Verbrennung von Kohlenstoff. Der zusätzliche starke Massenverlust der ungetemperten Probe entsteht durch die Zersetzung von organischen Bestandteilen des Manganoxidprecursors. Aus diesen Messungen lassen sich in etwa die Massenanteile an Kohlenstoff und Mn_3O_4 im hybriden Katalysator abschätzen. Der hybride Katalysator $Mn_3O_4@Vulcan\ XC\ 72$ (Sol-Gel) besteht somit aus etwa 24 Gew.-% Vulcan XC 72 und 76 Gew.-% Mn_3O_4 . Diese Abschätzung wurde auch für die anderen beiden Katalysatoren durchgeführt. Die jeweiligen Massenanteile sind in Tabelle 3.7 aufgelistet.

In den Röntgendiffraktogrammen vor und nach Temperung (für 4 h bei 300 °C) in Abbildung 3.30b ist zu erkennen, dass sich die Kristallstruktur von Mn_3O_4 bereits nach der Autoklavierung (schwarze Kurve) ansatzweise ausgebildet hat, jedoch mit einem hohen amorphen Anteil. Nach dem Tempersschritt liegt die Kristallstruktur von Mn_3O_4 phasenrein vor.

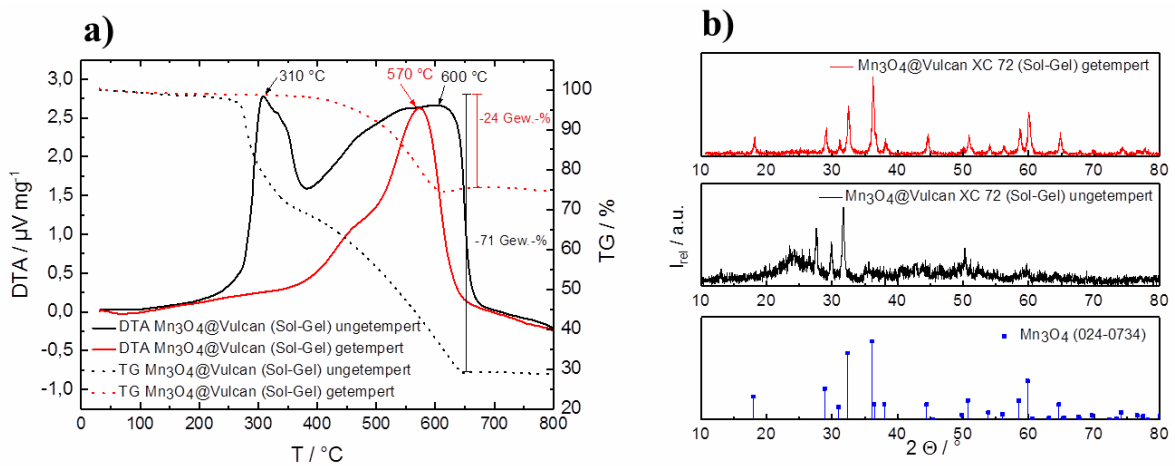


Abbildung 3.30: (a) TG/DTA-Messkurven (synthetische Luft, Heizrate: $10\ K\ min^{-1}$) und (b) Röntgendiffraktogramm von getemperten und ungetemperten $Mn_3O_4@Vulcan\ XC\ 72$ (Sol-Gel).

Abbildung 3.28c zeigt repräsentative REM-Aufnahmen der hybriden Katalysatoren, die durch Co-Fällung von Manganoxid in Anwesenheit von Kohlenstoffen synthetisiert wurden. Es bilden sich bei allen drei verwendeten Kohlenstoffen offene porige Manganoxidkugeln mit einem Durchmesser von ca. $4\ \mu m$ (vgl. Abbildung 3.2), die in den Kohlenstoffmatrizes eingebettet vorliegen. Die spezifische Oberfläche der hybriden Katalysatoren setzt sich etwa aus dem arithmetischen Mittelwert von Kohlenstoff und den reinen sphärischen Manganoxidpartikeln ($S_{BET} = 104\ m^2\ g^{-1}$) aus Kapitel 3.1.1 zusammen. Diese Annahme kann getroffen werden, da beide Materialien nebeneinander vorliegen und somit beide Porennetzwerke zugänglich sind. Dies führt im Falle von Super C 65 zu einer minimalen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um ca. 16 % und bei Vulcan XC 72 bzw. Kuraray YP 50F zu einer Verringerung um ca. 50 % bzw. 41 % der spezifischen Oberflächen, im Vergleich zu den reinen Kohlenstoffmaterialien (vgl. Tabelle 3.7).

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 3.29b zeigen, dass sich bei den hybriden Katalysatoren basierend auf Super C 65 und Kuraray YP 50F, analog zu den mittels Sol-Gel-Imprägnierung hergestellten hybriden Katalysatoren, die Spinellstruktur Mn_3O_4

ausgebildet hat. Bei Verwendung von Vulcan XC 72 entsteht hingegen die Kristallstruktur γ -MnO₂. Dabei handelt es sich beim ersten Reflex (als 1 markiert) bei $2\theta = 24,5^\circ$ um reinen Vulcan XC 72. Der Reflex markiert mit 2 kann MnCO₃ (JCPDS: 98-003-7242) zugeordnet werden. Analog zu reinem γ -MnO₂ können die Reflexe, die mit 3 bezeichnet sind, Pyrolusit (JCPDS: 98-002-0229) zugeordnet werden und die Reflexe gekennzeichnet mit 4 stimmen mit γ -MnO₂ (JCPDS: 98-015-0462) überein. Auch für die Syntheseroute konnte kein Mangancarbid im Röntgendiffraktogramm gefunden werden.

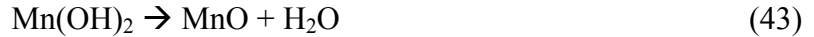
Die analoge Co-Fällungssynthese wird auch zur Herstellung von reinen γ -MnO₂-Partikeln verwendet (vgl. Kapitel 6.1.1), d. h. die Anwesenheit von Vulcan XC 72 nimmt keinen Einfluss auf die Ausbildung der Kristallstruktur γ -MnO₂. Die Beteiligung von Super C 65 und Kuraray YP 50F beeinflusst offensichtlich die Co-Fällungsreaktion und es resultiert die Kristallstruktur Mn₃O₄. Die Morphologie der Manganoxidspezies γ -MnO₂ und Mn₃O₄ bleibt unverändert (vgl. Abbildung 3.28). Um die Ursache dieser Ergebnisse zu erklären, wird im nun Folgenden die Entstehung von MnO₂ aus MnSO₄ näher betrachtet (vgl. Reaktionsgleichungen (39)-(41)). In Anwesenheit des Katalysators AgNO₃ oxidiert Mn²⁺ in saurem wässrigem Medium zum Produkt Mn(IV)O₂. Die TG/DTA-Kurven von reinem, ungetemperten γ -MnO₂ in Abbildung 3.31a zeigen einen exothermen DTA-Peak bei etwa 200 °C, der auf die Bildung der γ -MnO₂-Kristallstruktur zurückzuführen ist. Der endotherme DTA-Peak deutet bei etwa 550 °C auf die Reduktion von Mn(IV)O₂ zu Mn₂(III)O₃ hin.[96] Beim Vergleich der TG/DTA-Kurven zwischen reinem γ -MnO₂ und γ -MnO₂@Vulcan XC 72 (Fällung) (vgl. Abbildung 3.31a) sind die drei charakteristischen DTA-Peaks von reinem γ -MnO₂ auch bei γ -MnO₂@Vulcan XC 72 (Fällung) zu finden. Dies bestätigt die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, die γ -MnO₂ detektiert. Der große Massenverlust von ca. 35 Gew.-% im Bereich von 350 °C und 600 °C ist zusätzlich zur Bildung von Mn₂O₃ bei ca. 550 °C auf die Verbrennung des Kohlenstoffs Vulcan XC 72 zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.31c).

Im Vergleich dazu zeigt Mn₃O₄@Kuraray YP 50F (Fällung) unterschiedliche TG/DTA-Kurvenverläufe (vgl. Abbildung 3.31b). Während des ersten Massenverlustes von ca. 18 Gew.-% in der TG-Kurve zwischen RT und 100 °C wird vor allem H₂O im Massenspektrometer detektiert (vgl. Abbildung 3.31d) mit endothermen DTA-Peak bei 101 °C. Der zweite große Massenverlust von ca. 50 Gew.-% zwischen 200 °C und 500 °C mit hohem exothermen DTA-Peak bei 370 °C resultiert aus der Verbrennung von Kuraray YP 50F.

Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Kohlenstoffe könnte die unterschiedliche spezifische Oberfläche oder der pH-Wert der Kohlenstoffe sein. Da sich jedoch bei Super C 65 und Kuraray YP 50F, also dem verwendeten Kohlenstoff mit der höchsten und der niedrigsten spezifischen Oberfläche Mn₃O₄ bildet, ist die spezifische Oberfläche als Ursache auszuschließen. Kuraray YP 50F und Super C 65 zeigen einen alkalischen pH-Wert von ca. 9 bis 11 im Gegensatz zum neutralen pH-Wert (≈ 7) von Vulcan XC 72. Dies kann dazu führen, dass bei der Fällung von Manganoxid auf den Kohlenstoffen Super C 65 und Kuraray YP 50F lokal am Kohlenstoff ein im alkalischen Medium auftretender

3. Ergebnisse und Diskussion

Mechanismus abläuft. Dhaouadi *et al.* [187] beschreibt den Mechanismus zur Bildung von Mn_3O_4 im alkalischen Medium (ohne Anwesenheit von Kohlenstoff) wie folgt:



In einem ersten Schritt entsteht $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das in einem zweiten Schritt zu MnO unter H_2O Abgabe zerfällt. Dieser zweite Reaktionsschritt kann dem Massenverlust zwischen RT und 100°C im TG zugeordnet werden (vgl. Abbildung 3.31b und d). Im dritten Reaktionsschritt schließt sich die Oxidation von $\text{Mn}(\text{II})\text{O}$ zu $\text{Mn}_3(\text{III/II})\text{O}_4$ an.

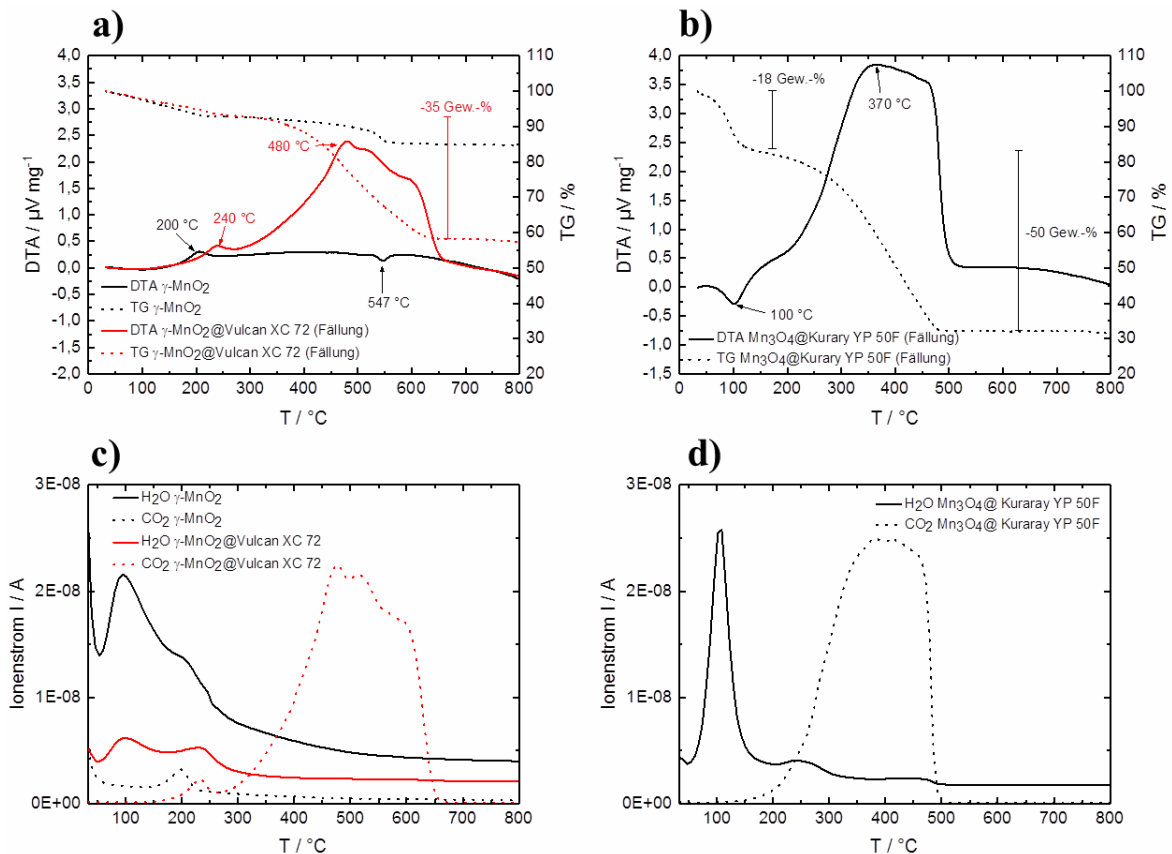


Abbildung 3.31: TG/DTA-Messkurven (synthetische Luft, Heizrate: 10 K min^{-1}) von (a) $\gamma\text{-MnO}_2$ und $\gamma\text{-MnO}_2$ @Vulcan XC 72 (Fällung) sowie (b) Mn_3O_4 @Kuraray YP 50F (Fällung) mit zugehörigen MS-Daten (H_2O und CO_2) für (c) $\gamma\text{-MnO}_2$ und $\gamma\text{-MnO}_2$ @Vulcan XC 72 (Fällung) und (d) Mn_3O_4 @Kuraray YP 50F (Fällung).

In Abbildung 3.32 werden die TG/DTA-Kurven von getempertem und ungetempertem $\gamma\text{-MnO}_2$ @Vulcan XC 72 (Fällung) verglichen. Es entstehen die nahezu identischen Kurvenverläufe. Aus den Massenverlusten, die vor allem aus der Zersetzung von Vulcan XC 72 resultieren, kann ein Kohlenstoffgehalt im hybriden Katalysator $\gamma\text{-$

$\text{MnO}_2@$ Vulcan XC 72 (Fällung) von ca. 35 Gew.-% bestimmt werden. Diese Abschätzung wurde auch für die anderen beiden Katalysatoren durchgeführt (Tabelle 3.7).

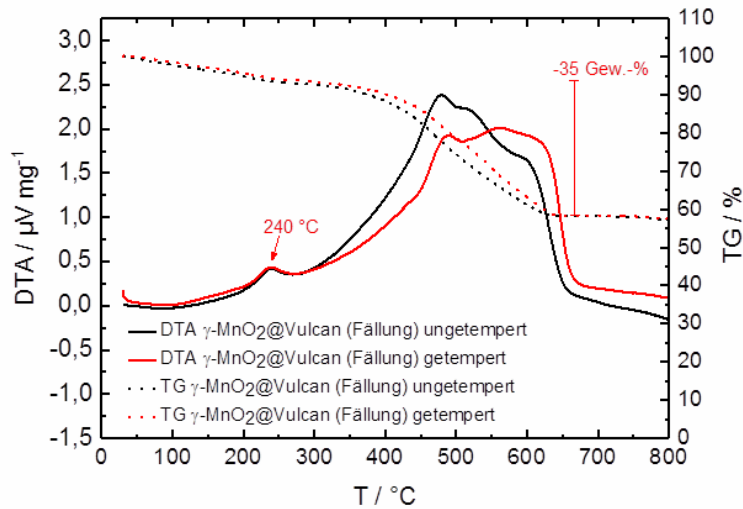


Abbildung 3.32: (a) TG/DTA-Messkurven (synthetische Luft, Heizrate: 10 K min^{-1}) von getemperten und ungetemperten $\gamma\text{-MnO}_2@$ Vulcan XC 72 (Fällung) Produkt.

Bei der Co-Fällungssynthese zur Herstellung von $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikeln werden durch Röntgenfluoreszenzanalyse Spuren von Silber detektiert (siehe Kapitel 3.1.1). Da die identische Co-Fällungssynthese auch zur Herstellung der hybriden Katalysatoren verwendet wird (siehe Syntheseroute Abbildung 3.27b), werden Röntgenfluoreszenzanalysen exemplarisch für die hybriden Katalysatoren basierend auf Vulcan XC 72 durchgeführt. Der hybride Katalysator, der mittels Co-Fällung synthetisiert ist ($\gamma\text{-MnO}_2@$ Vulcan XC 72 (Fällung)), enthält ca. 3,7 Gew.-% Silber (AgO). In der analogen Sol-Gel-Variante ($\text{Mn}_3\text{O}_4@$ Vulcan XC 72 (Sol-Gel)) ist kein Silber enthalten. Dies ist in die Bewertung der ORR-Aktivität der Katalysatoren einzubeziehen, da Silber ORR-aktiv ist (vgl. Kapitel 3.1.1).

Bei allen hergestellten hybriden Katalysatoren, mit der Ausnahme von $\gamma\text{-MnO}_2@$ Vulcan XC 72 (Fällung), entsteht die Manganoxidspezies Mn_3O_4 . Lediglich im Falle der Fällungssynthese und in Anwesenheit von Vulcan XC 72 bildet sich die Manganoxidspezies $\gamma\text{-MnO}_2$. Um im Hinblick auf die folgenden elektrochemischen Untersuchungen die hybriden Katalysatoren mit den reinen Materialien zu vergleichen, wurde kommerzielles Mn_3O_4 (Sigma Aldrich) bezogen. In Abbildung 3.33 befindet sich eine repräsentative REM-Aufnahme und ein Röntgendiffraktogramm dieser Mn_3O_4 -Partikel. Die Partikel besitzen einen Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die selbst synthetisiert $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel (Durchmesser von ca. $4 \mu\text{m}$). Das Röntgendiffraktogramm weist die erwartete Mn_3O_4 -Struktur auf.

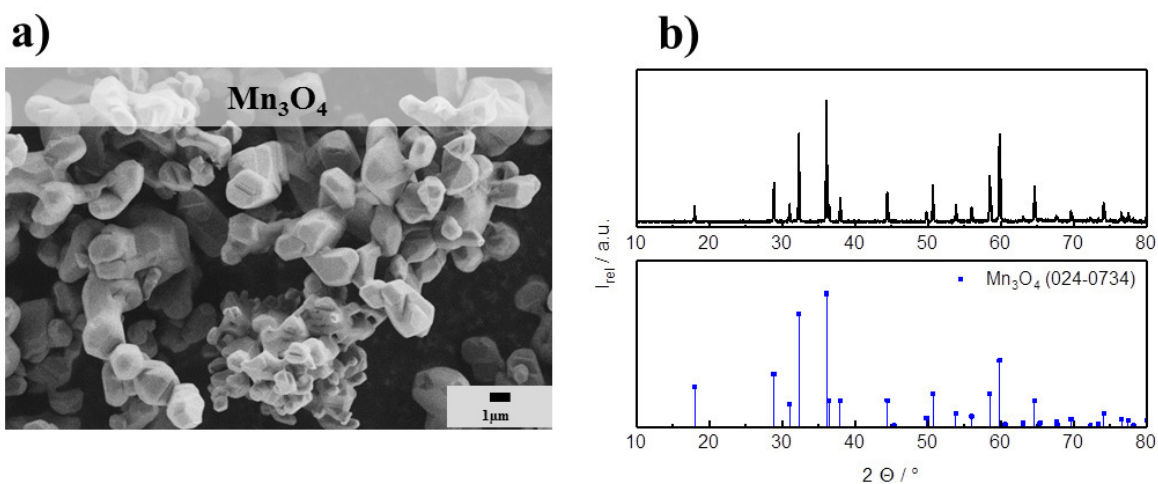


Abbildung 3.33: (a) Repräsentative REM-Aufnahme und (b) Röntgendiffraktogramm von kommerziellem Mn_3O_4 .

Tabelle 3.7: Kohlenstoffgehalt und spezifische Oberfläche S_{BET} aller hybriden Katalysatoren und Reinstoffe.

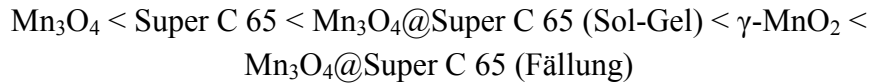
Material	Syntheseroute	Kohlenstoffgehalt ¹⁴ im hybriden Katalysator in Gew.-%	Spezifische Oberfläche S_{BET} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\gamma\text{-MnO}_2$	Co-Fällung	0	104
Mn_3O_4	Kommerziell	0	1
$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{Super C 65}$	Sol-Gel-Imprägnierung	32	52
$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{Super C 65}$	Co-Fällung	35	73
Super C 65	Kommerziell	100	63
$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{Vulcan XC 72}$	Sol-Gel-Imprägnierung	24	50
$\gamma\text{-MnO}_2@\text{Vulcan XC 72}$	Co-Fällung	35	116
Vulcan XC 72	Kommerziell	100	230
$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{Kuraray YP 50F}$	Sol-Gel-Imprägnierung	18	239
$\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{Kuraray YP 50F}$	Co-Fällung	28	869
Kuraray YP 50F	Kommerziell	100	1485

Elektrokatalytische Aktivität der hybriden Katalysatoren

Die elektrokatalytische Aktivität der hybriden Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion (ORR) wird analog Kapitel 3.1.2 mittels RDE analysiert. In Abbildung 3.34a-c sind die ORR-Polarisationskurven aller in Tabelle 3.8 aufgeführten Materialien bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm in sauerstoffgesättigter 1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ zusammengestellt. Abbildung 3.34a zeigt den Vergleich zwischen den reinen Materialien Super C 65, $\gamma\text{-MnO}_2$, Mn_3O_4 und den beiden hybriden Katalysatoren auf Basis von

¹⁴ Aus TG/DTA-Messungen der 4 h bei 300 °C getemperten hybriden Katalysatoren bestimmt.

Super C 65 ($\text{Mn}_3\text{O}_4@$ Super C (Sol-Gel) und $\text{Mn}_3\text{O}_4@$ Super C (Fällung)). Aus den Kriterien des Onsetpotentials bei -1 mA cm^{-2} und der Grenzstromdichte bei $-0,5 \text{ V vs Hg/HgO}$ ergibt sich eine Rangfolge in dieser Messreihe beginnend mit dem elektrokatalytisch inaktivsten Material von:



Die Sol-Gel-Imprägnierung von Super C 65 bewirkt die angestrebte Steigerung der ORR-Aktivität im Vergleich zu den Reinstoffen Super C 65 bzw. reinem Mn_3O_4 . Dies äußert sich durch eine Reduktion des Onsetpotentials von 111 mV und eine Erhöhung der Grenzstromdichte um $0,59 \text{ mA cm}^{-2}$ im Vergleich zu reinem Super C 65 bzw. um $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ im Vergleich zu reinem Mn_3O_4 . Der hybride Katalysator, der mittels Co-Fällung hergestellt wurde, steigert dieses Verhalten nochmals und ist mit einem Onsetpotential von $-203 \text{ mV vs Hg/HgO}$ und einer Grenzstromdichte von $-2,38 \text{ mA cm}^{-2}$ sogar ORR-aktiver als reines $\gamma\text{-MnO}_2$.

Die gleichen Zusammenhänge sind sowohl für die Varianten mit Vulcan XC 72 als auch mit Kuraray YP 50F zu beobachten (vgl. Abbildung 3.34a-c). In allen drei Fällen haben jeweils die mittels Co-Fällung hergestellten hybriden Katalysatoren die beste ORR-Aktivität. Die durch Sol-Gel-Imprägnierung synthetisierten hybriden Katalysatoren zeigen im Vergleich dazu trotz höherer Massenanteile an Manganoxid geringere ORR-Aktivitäten. Ein Grund dafür könnte sein, dass durch die Ummantelung der Kohlenstoffe mit Manganoxid eine geringere Anzahl an katalytisch aktiven Zentren erreichbar ist. Dadurch stehen weniger Dreiphasengrenzen während der ORR zur Verfügung im Vergleich zu den offenporigeren hybriden Katalysatoren via Co-Fällung. Ein weiterer Grund für die höhere katalytische Aktivität der mittels Co-Fällung hergestellten Katalysatoren ist zweifelsohne die synthesebedingte Anwesenheit von Silber in diesen Katalysatoren (vgl. Kapitel 3.1.1). In Kapitel 3.1.3 wurde anhand von $\gamma\text{-MnO}_2$ der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die ORR-Aktivität untersucht. Das Resultat war, dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche nicht zu einer Erhöhung der ORR-Aktivität führt. Ein Vergleich der hybriden Katalysatoren aus Abbildung 3.34a-c bestätigt diese Erkenntnis. Beispielhaft besitzt der mittels Co-Fällung hergestellte hybride Katalysator, bei Verwendung von Kuraray YP 50F, eine etwa 12 Mal höhere spezifische Oberfläche als das Super C 65 Pendant. Er hat jedoch das identische Onsetpotential und eine um 11 % geringere Grenzstromdichte.

Ein Vergleich der ORR-Aktivität der reinen Kohlenstoffe zeigt den Trend, dass die ORR-Aktivität mit zunehmender spezifischer Oberfläche steigt. Dies bestätigt die Studie von Appleby und Marie [174].

In Abbildung 3.34d-e sind Koutecky-Levich-Auftragungen aller in diesem Kapitel untersuchten Materialien visualisiert. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann analog Kapitel 2.3.3 die Anzahl der übertragenen Elektronen n ermittelt und somit der Reaktionsmechanismus bestimmt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

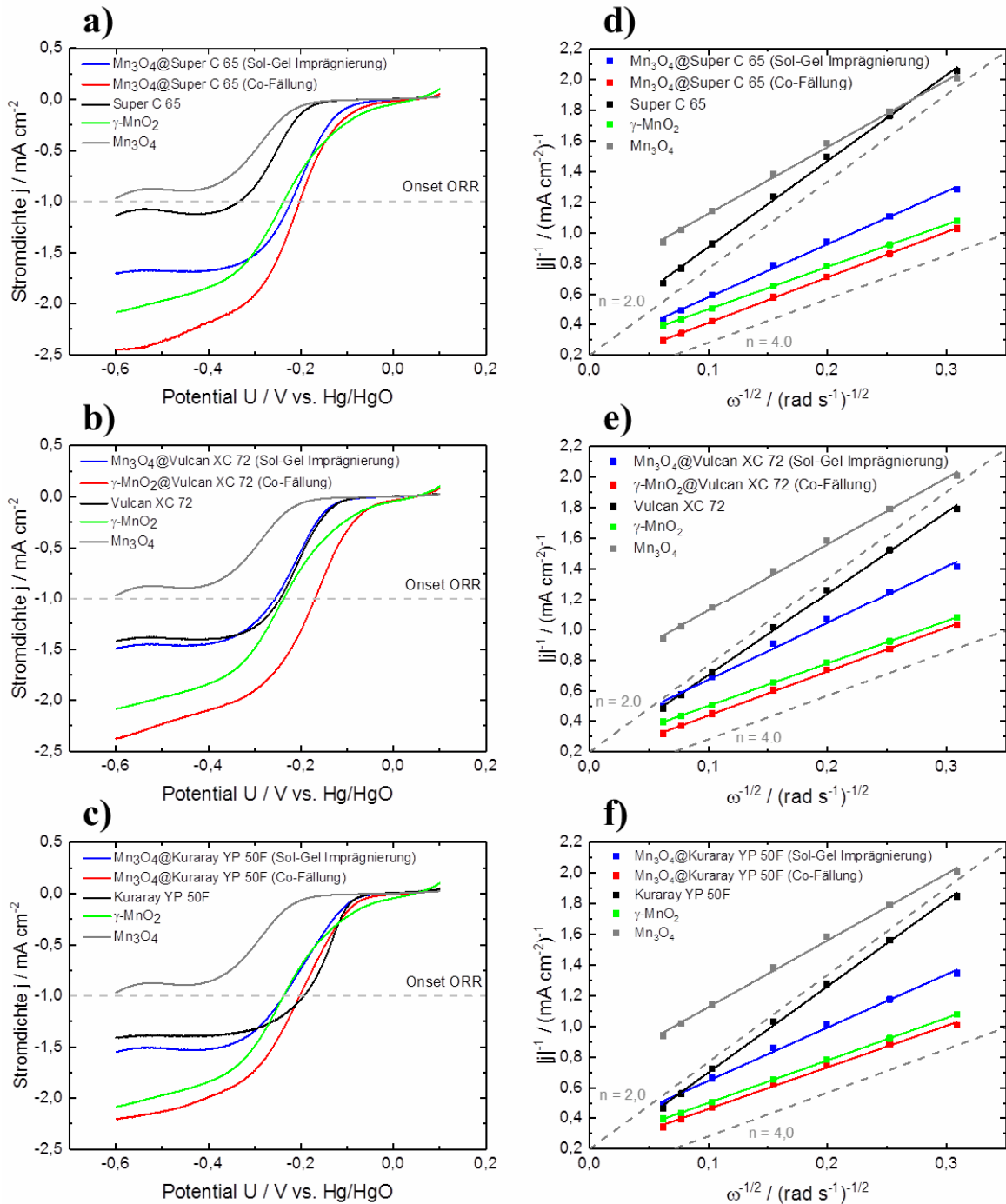


Abbildung 3.34: ORR-Polarisationskurven von reinen $\gamma\text{-MnO}_2$, Mn_3O_4 , Kohlenstoffen und hybriden Katalysatoren basierend auf (a) Super C 65, (b) Vulcan XC 72 und (c) Kuraray YP 50F in O₂ gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹. Zugehörige Koutecky-Levich-Auftragung für (d) Super C 65, (e) Vulcan XC 72 und (f) Kuraray YP 50F bei -0,5 V vs. Hg/HgO.

Die reinen Kohlenstoffe besitzen, wie erwartet, eine Elektronenübertragungszahl von $n \approx 2$ und folgen somit dem indirekten ORR-Reaktionsmechanismus [66,104,107,188]. Reines $\gamma\text{-MnO}_2$ sowie die mittels Co-Fällung hergestellten hybriden Katalysatoren weisen den direkten ORR-Reaktionsmechanismus mit Elektronenübertragungszahlen von $n \approx 4$ auf.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die via Sol-Gel-Imprägnierung hergestellten hybriden Katalysatoren zeigen Elektronenübertragungszahlen zwischen $n = 2$ und $n = 4$, also zwischen dem direkten und indirekten ORR-Reaktionsmechanismus von $n \approx 3$. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass direkte und indirekte Reduktion parallel stattfinden und sich aus dieser Überlagerung ein ORR-Reaktionsmechanismus zwischen direktem und indirektem ergibt. Dies steht in gutem Zusammenhang mit den Ergebnissen von Li *et al.* [182].

Die Ergebnisse der hybriden Katalysatoren bestätigen, dass die Kombination aus Kohlenstoff und Katalysator eine deutliche Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion bewirkt.[60,80,94] Zusammenfassend zeigt der hybride Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2\text{@Vulcan XC 72}$ (Fällung) mit einem Onsetpotential von -170 mV vs. Hg/HgO und einer Grenzstromdichte von $-2,23 \text{ mA cm}^{-2}$ sowie einer Elektronenübertragungszahl von $n = 4$ die höchste elektrokatalytische ORR-Aktivität. Ein Vergleich der ermittelten Parameter mit den Arbeiten von Li *et al.* [80] zeigt, dass die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Li *et al.* analysierte eine 1:1-Mischung aus Vulcan XC 72 und $\alpha\text{-MnO}_2$ in sauerstoffgesättigter 0,1 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$. Er ermittelte eine betragsmäßig etwas höhere Grenzstromdichte von $-2,73 \text{ mA cm}^{-2}$. Die etwas höhere Grenzstromdichte ist zum einen auf die niedrigere Laugenkonzentration von 0,1 M zurückzuführen. Mit steigender Laugenkonzentration erniedrigt sich die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Elektrolyte.[189,190] Zum anderen verwendet Li *et al.* [80] $\alpha\text{-MnO}_2$, was katalytisch aktiver als $\gamma\text{-MnO}_2$ ist.[59]

In Tabelle 3.8 sind zusammenfassend die wichtigsten elektrokatalytischen Eigenschaften aller untersuchten Katalysatormaterialien aufgelistet.

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der elektrokatalytischen Eigenschaften Onsetpotential, Grenzstromdichte und Elektronenübertragungszahl aller untersuchten Katalysatormaterialien.

Material	$E_{\text{onset ORR}}$ bei -1 mA cm^{-2} in mV vs.Hg/HgO	j_{lim} bei $-0,5 \text{ V vs.}$ Hg/HgO in mA cm^{-2}	Elektronen- übertragungszahl n
$\gamma\text{-MnO}_2$	-238	-1,97	4,1
Mn_3O_4	-	-0,88	2,6
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@Super C 65 (Sol-Gel)}$	-222	-1,68	3,3
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@Super C 65 (Fällung)}$	-203	-2,38	3,8
Super C 65	-333	-1,09	2,0
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@Vulcan XC 72 (Sol-Gel)}$	-256	-1,46	3,0
$\gamma\text{-MnO}_2\text{@Vulcan XC 72 (Fällung)}$	-170	-2,23	4,0
Vulcan XC 72	-245	-1,39	2,1
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@Kuraray YP 50F (Sol-Gel)}$	-238	-1,51	3,3
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@Kuraray YP 50F (Fällung)}$	-203	-2,13	4,2
Kuraray YP 50F	-194	-1,38	2,0

3.2.2 Bifunktionaler Katalysator NiFe-LDH@ γ -MnO₂¹⁵

Die Untersuchungen an reinen Katalysatoren in Kapitel 3.1 ergaben, dass für die ORR γ -MnO₂ der aktivste Katalysator ist, während für die OER NiFe-LDHs die größte elektrochemische Aktivität zeigen. Wünschenswert wäre es, beide Katalysatoren in einer geeigneten Weise zu verbinden, um einen bifunktionalen Katalysator zu erzeugen, der gute ORR- und OER-Aktivitäten in einem Partikel vereint. In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Beschichtungsvarianten untersucht, um mikrometerskalige γ -MnO₂-Partikel mit nanoskaligen NiFe-LDHs zu beschichten. Dies kann einerseits durch eine Ultraschallbeschichtung [142] und andererseits durch Aufwachsen der NiFe-LDHs auf γ -MnO₂ während der Fällungsreaktion (im weiteren als Ultraschallbeschichtung und Fällungsbeschichtung bezeichnet) geschehen. Für die Ultraschallbeschichtung werden γ -MnO₂ und NiFe-LDH in demineralisiertem Wasser dispergiert und der pH-Wert so eingestellt, dass die Partikel eine gegensätzliche Oberflächenladung haben. In Abbildung 3.36 ist die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert beider Partikel sichtbar. γ -MnO₂ hat einen isoelektrischen Punkt (IEP) bei einem pH-Wert von etwa 4. Unterhalb des IEP ist das Zetapotential von γ -MnO₂ positiv und oberhalb negativ. Die NiFe-LDHs haben einen IEP im Basischen bei einem pH-Wert von ca. 10. Oberhalb des IEP zeigt sich ein negatives und unterhalb ein positives Zetapotential. Um eine möglichst große gegensätzliche Oberflächenladung und somit eine hohe elektrostatische Anziehung zwischen beiden Partikeln zu erzielen, wird der pH-Wert für die Ultraschallbeschichtung zwischen 7 und 8 eingestellt (vgl. Kapitel 6.2.2).

Für die Fällungsbeschichtung werden γ -MnO₂-Partikel während der Fällungsreaktion der NiFe-LDHs hinzugegeben und somit *in-situ* mit NiFe-LDH beschichtet (vgl. Kapitel 6.2.2).

Die auf diese beiden Varianten hergestellten Kern-Schale-Partikel werden mittels REM und EDX-Spektren analysiert. Die mittels Ultraschallbeschichtung erzeugten NiFe-LDH@ γ -MnO₂ (Abbildung 3.35a) haben die charakteristische, sphärische Partikelform der γ -MnO₂-Partikel (vgl. Abbildung 3.2a). Eine EDX-Analyse über die Fläche dieser Probe weist deutliche Reflexe für Mangan und Nickel, homogen verteilt über alle Partikel (Abbildung 3.35b und c), nach. Auf allen γ -MnO₂-Partikeln sind NiFe-LDHs vorhanden. Die Ultraschallbeschichtungsmethode war also erfolgreich. Charakteristische Eisenreflexe sind nicht detektierbar, da sie sich mit den dominierenden Manganreflexen überlagern.

Im Falle der Fällungsbeschichtung lässt sich ein ähnliches Bild feststellen. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 3.35d ist wieder die charakteristische, sphärische Partikelform analog der reinen γ -MnO₂-Partikel zu erkennen. Auch die EDX-Analysen in Abbildung 3.35e und f zeigen eine homogene Verteilung der NiFe-LDHs auf allen γ -MnO₂-Partikeln.

¹⁵ Dieses Kapitel wurde bereits publiziert und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Außerdem wurden Teile dieses Kapitels bereits in der Projektarbeit [176] und Masterarbeit [177] von Stephan Müssig verwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta*, 231 (2017) 216-222.

Die Fällungsbeschichtung ist somit auch eine geeignete Methode, um NiFe-LDH@ γ -MnO₂ Kern-Schale-Partikel herzustellen.

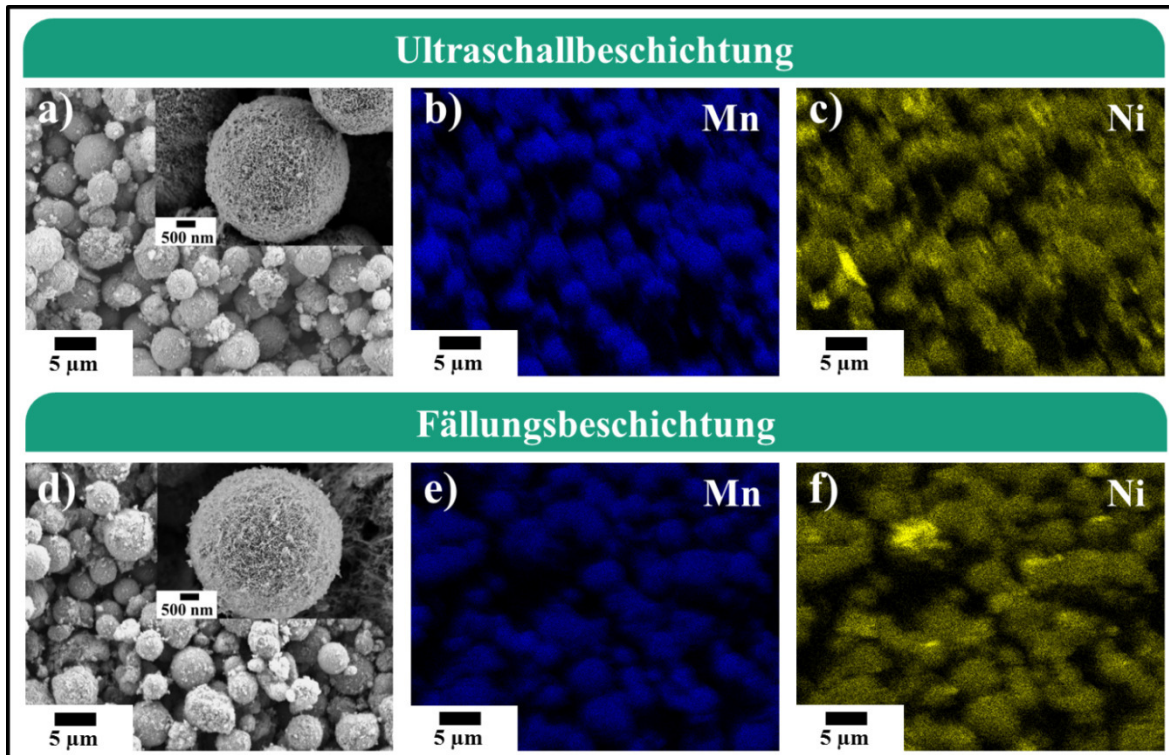


Abbildung 3.35: REM-Aufnahmen von NiFe-LDH@ γ -MnO₂ Kern-Schale-Partikel hergestellt durch (a) Ultraschallbeschichtung (Inset: Vergrößerung eines Partikels) mit zugehörigen EDX-Analysen sensitiv für (b) Mangan und (c) Nickel. Analog dazu die hergestellten Kern-Schale-Partikel mittels (d) Fällungsbeschichtung (Inset: Vergrößerung eines Partikels) mit zugehörigen EDX-Analysen sensitiv für (f) Mangan und (f) Nickel.

Bei beiden Beschichtungsmethoden werden die Edukte in der jeweiligen Menge eingesetzt, sodass ein Massenverhältnis von γ -MnO₂ zu NiFe-LDH von 90:10 resultiert (vgl. Kapitel 6.2.2). Um die Belegungsdichte der Beschichtung von NiFe-LDH auf γ -MnO₂-Partikeln zu charakterisieren, werden von beiden Kern-Schale-Partikeln die Zetapotentiale gemessen und mit den reinen Substanzen verglichen (Abbildung 3.36). Die IEPs beider Beschichtungen liegen zwischen denen der reinen Substanzen. Im Falle der Ultraschallbeschichtung bei einem pH-Wert von 6,2 und im Falle der Fällungsbeschichtung bei einem pH-Wert von 7,8. Dies ist ein Indiz dafür, dass nicht die komplette Oberfläche der γ -MnO₂-Partikel mit NiFe-LDHs beschichtet wurde.[191] Bei einer vollständigen Beschichtung ist anzunehmen, dass ein IEP von nahezu reinem NiFe-LDH resultiert. D. h. je näher der IEP der Kern-Schale-Partikel am IEP von reinem NiFe-LDH ist, desto dichter ist die NiFe-LDH Belegung auf der γ -MnO₂-Partikeloberfläche. Aus dieser Annahme lässt sich schlussfolgern, dass auf den Kern-Schale-Partikeln, die mittels Ultraschallbeschichtung hergestellt wurden, weniger NiFe-LDH an der Oberfläche haftet als an denen, die mittels Fällungsbeschichtung präpariert wurden.

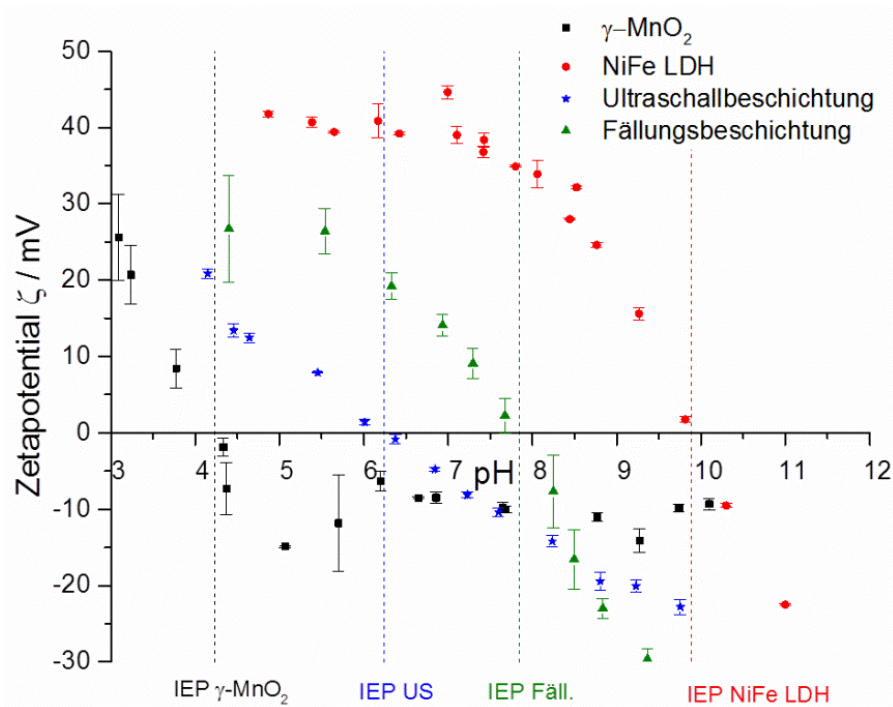


Abbildung 3.36: Zetapotential von reinem γ -MnO₂, reinem NiFe-LDH und der beiden Kompositpartikel aus der Fällungs- und Ultraschallbeschichtung von γ -MnO₂ mit NiFe-LDH in Abhängigkeit des pH-Werts.

Die Elementzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel wird mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Beide Partikel haben eine identische Massenzusammensetzung von 92 Gew.-% MnO₂ sowie 6 Gew.-% Nickel zusammen mit Eisen. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Zetapotentialmessungen lässt dies folgende Erklärung zu: Durch den Energieeintrag während der Ultraschallbeschichtung ist die Hypothese, dass die nanoskaligen NiFe-LDH-Partikel tiefer in die mesoporöse Struktur der γ -MnO₂-Partikel gepresst werden, denkbar. Im Gegensatz dazu wachsen die NiFe-LDH-Partikel bei der Fällung direkt auf der Oberfläche der γ -MnO₂-Partikel auf. Somit zeigt sich auch bei gleicher Massenzusammensetzung beider Kern-Schale-Partikel eine unterschiedliche Oberflächenladung.

Die Auswirkung dieser Erkenntnisse auf die katalytische Aktivität wird im weiteren Verlauf untersucht. In Abbildung 3.37a sind die ORR-Polarisationskurven der Kern-Schale-Partikel im Vergleich mit reinem γ -MnO₂, reinem NiFe-LDH und kommerziellem Pt@C (Benchmark) zu sehen. Die Kern-Schale-Partikel, die mittels Fällungsbeschichtung hergestellt wurden, zeigen ein sehr niedriges ORR-Onsetpotential von -527 mV vs. Hg/HgO und sind genau wie reine NiFe-LDHs nicht aktiv für die ORR. Im Gegensatz dazu zeigen die Kern-Schale-Partikel, die mittels Ultraschallbeschichtung hergestellt wurden eine ORR-Aktivität mit einem Onsetpotential von -356 mV vs. Hg/HgO.

Die katalytische Aktivität für die OER (Abbildung 3.37b) zeigt ein kontroverses Bild. Neben dem niedrigen OER-Onsetpotential von reinem NiFe-LDH weisen die Kern-Schale-Partikel, die mittels Fällungsbeschichtung hergestellt wurden, ein ebenfalls niedriges Onsetpotential von 624 mV vs. Hg/HgO auf. Dieses ist um 55 mV höher als bei reinen

NiFe-LDHs, jedoch um 45 mV geringer als der Benchmark Pt@C. Die Kern-Schale-Partikel, die durch Ultraschallbeschichtung entstanden sind, zeigen im betrachteten Bereich analog reinem γ -MnO₂ keine OER-Aktivität.

In Abbildung 3.37 sind zum Vergleich ORR- und OER-Polarisationskurven einer Mischung beider Katalysatorspezies (90 Gew.-% γ -MnO₂ und 10 Gew.-% NiFe-LDH) dargestellt. Damit soll überprüft werden, wie sich eine Koexistenz beider Katalysatorspezies in der Gegenüberstellung mit den Kern-Schale-Partikeln verhält. Für diese Mischung zeigt sich eine geringe ORR-Aktivität, mit einem ORR-Onsetpotential von -554 mV vs. Hg/HgO. Dies liegt im Bereich der mittels Fällungsreaktion hergestellten Kern-Schale-Partikel. Auch die OER-Aktivität ist sehr gering (Onsetpotential nicht im betrachteten Bereich). Die Koexistenz beider Partikel hat also keinen Vorteil gegenüber den Kern-Schale-Partikeln. Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen beschreibt Dresp *et al.* [192] sowohl gute ORR- als auch gute OER-Eigenschaften bei Koexistenz des ORR-Katalysators Fe-N-C und des OER-Katalysators NiFe-LDH. Er setzt eine 1:1 Mischung der Katalysatoren ein, also eine deutlich höhere Konzentration an OER-Katalysatoren. Mit den verwendeten Beschichtungsmethoden, Ultraschallbeschichtung und Fällungsbeschichtung, ist ein 1:1 Verhältnis zwischen γ -MnO₂ und NiFe-LDHs nicht zu realisieren. Aus diesem Grund sind die Arbeiten von Dresp *et al.* nicht direkt vergleichbar mit dem hier gezeigten System. Nachteilig an einem System mit zwei Katalysatorspezies ist auch in der späteren Anwendung eine gleichmäßige Verteilung beider Katalysatorspezies in der GDE. Aus diesem Grund ist ein Kompositpartikel mit bifunktionellen Eigenschaften erstrebenswert.

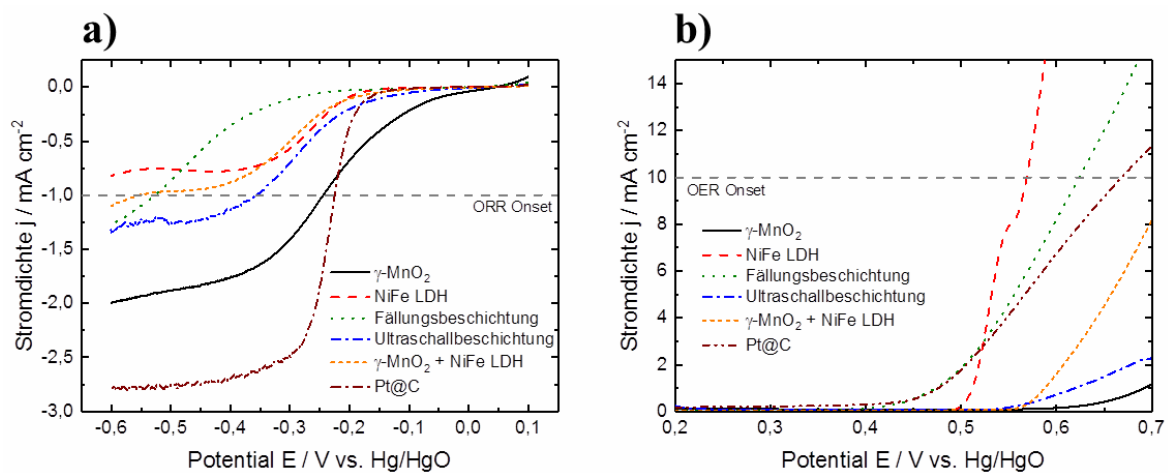


Abbildung 3.37: (a) ORR-Polarisationskurven in O₂-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹, (b) OER-Polarisationskurven in Ar-gesättigter 1 M KOH_(aq) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ von reinem γ -MnO₂, reinen NiFe-LDH, während der Fällungsreaktion von NiFe-LDH beschichteten γ -MnO₂ und mittels Ultraschall beschichteten γ -MnO₂ mit NiFe-LDH.

Die RDE-Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus den Zetapotentialmessungen. Die mittels Ultraschallbeschichtung hergestellten Partikel haben einen IEP nahe dem von γ -MnO₂ und sind in ihrem katalytischen Verhalten von γ -MnO₂ geprägt. Analog dazu

haben die Partikel, die mittels Fällungsbeschichtung gefertigt wurden einen IEP nahe der reinen NiFe-LDH-Partikel und auch ein katalytisches Verhalten ähnlich der NiFe-LDHs. Das Zetapotential und damit die Belegungsdichte der Beschichtung an der Oberfläche der γ -MnO₂-Partikel korreliert mit den katalytischen Verhalten. Ein idealer bifunktioneller Katalysator mit geringen Überspannungen sowohl für die ORR als auch für die OER konnte zwar nicht geschaffen werden, die Korrelation zwischen dem IEP und den katalytischen Eigenschaften wurde jedoch noch nicht publiziert. Außerdem ergeben sich aus diesem Forschungsansatz Anknüpfungspunkte für weitere Forschungen an derartigen Kern-Schale Katalysatorsystemen. Ansatzpunkte wären auf der einen Seite, dass sowohl das NiFe-LDH als auch γ -MnO₂ auf einen gemeinsamen Träger, wie z. B. auf Kohlenstoffmaterialien, beschichtet werden und somit beide Partikel gut zugänglich für beide Sauerstoffreaktionen sind. Auf der anderen Seite könnten beide Partikel mittels Sprühtrocknung zu einem Kompositpartikel verbunden werden. Beispielhaft können Syntheserouten aus den Arbeiten von S. Wintzheimer *et al.* [193] adaptiert werden. Hilfreich ist in beiden Fällen auch eine Reduktion der Partikelgröße der γ -MnO₂-Partikel.

3.2.3 Zusammenfassung – Hybride Katalysatoren

In diesem Kapitel wurden die Katalysatoren aus Kapitel 3.1 gezielt funktionalisiert und hybride Katalysatoren hergestellt, um deren katalytische Eigenschaften zu verbessern. Es wurde eine umfassende Untersuchung von drei verschiedenen Kohlenstoffen und zwei Beschichtungsmethoden, Co-Fällung und Sol-Gel-Imprägnierung mit Mn_xO_y , durchgeführt. Die entstandenen hybriden Katalysatoren haben je nach verwendeten Kohlenstoffen und Syntheseroute unterschiedlich hohe spezifische Oberflächen. Die Co-Fällung führt zu höheren spezifischen Oberflächen. In allen Fällen, mit Ausnahme der Co-Fällung auf Vulcan XC 72, bildet sich Mn_3O_4 mit Spinellstruktur. Die Bildung von γ - MnO_2 ist darauf zurückzuführen, dass Vulcan XC 72 in Lösung pH-neutral ist. Durch RDE-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die ORR-Aktivität bei allen hybriden Katalysatoren, die mittels Co-Fällung hergestellt werden, gesteigert wird. Dies basiert auf der offenporigen Struktur, der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der Co-Katalyse von Silber. Die hybriden Katalysatoren, die mittels Sol-Gel-Imprägnierung gefertigt werden, zeigen deutlich schlechtere ORR-Aktivitäten. Die beste ORR-Aktivität kann bei γ - MnO_2 @Vulcan XC 72 (Co-Fällung) mit einem Onsetpotential von -203 mV vs Hg/HgO und einer Grenzstromdichte von $-2,38 \text{ mA cm}^{-2}$ nachgewiesen werden. Ein Einfluss der spezifischen Oberfläche der hybriden Katalysatoren auf die ORR-Aktivität konnte nicht belegt werden. Die reinen Kohlenstoffe zeigen jedoch eine Erhöhung der ORR-Aktivität mit steigender spezifischer Oberfläche, was die Studie von von Appleby und Marie [174] bestätigt.

Der Versuch, mit zwei Beschichtungsverfahren einen bifunktionellen Katalysator aus dem ORR-aktiven Katalysator γ - MnO_2 und dem OER-aktiven Katalysator NiFe-LDH herzustellen, zeigt sehr interessante und vielversprechende Ansatzpunkte. Das erste Verfahren, bei dem die Partikel mittels Ultraschall und gegensätzlicher Oberflächenladung verbunden werden sollen, resultiert in einem Katalysator, dessen katalytische Eigenschaften durch γ - MnO_2 dominiert werden. Im zweiten Verfahren wurde γ - MnO_2 mit NiFe-LDH während der Fällungsreaktion von NiFe-LDH *in-situ* beschichtet. Diese Beschichtungsvariante resultierte in einem hybriden Katalysator, dessen katalytische Eigenschaften von den NiFe-LDHs geprägt werden. Mittels pH-Titration konnte der Nachweis für den Beschichtungsgrad von NiFe-LDHs an der Oberfläche von γ - MnO_2 erbracht werden. Weitere Arbeiten an der Optimierung des Verhältnisses aus NiFe-LDH und γ - MnO_2 kann zu einem katalytisch aktiven bifunktionellen Katalysator führen.

3.3 Gasdiffusionselektroden (GDE)

In den ersten beiden Kapiteln wurden reine Katalysatoren und hybride Katalysatoren hergestellt und charakterisiert. Um die Katalysatoren in wiederaufladbaren Zn-Luft Batterien zu testen, werden diese in Gasdiffusionselektroden (GDEs) implementiert und deren Aktivität in Zn-Luft-Vollzellen untersucht. Mit der Herstellung und Charakterisierung der GDEs bildet sich ein geschlossener Entwicklungszyklus in dieser Arbeit – von der Katalysatorsynthese über die Katalysator Charakterisierung hin zur GDE-Herstellung und deren Charakterisierung (vgl. Abbildung 3.38).

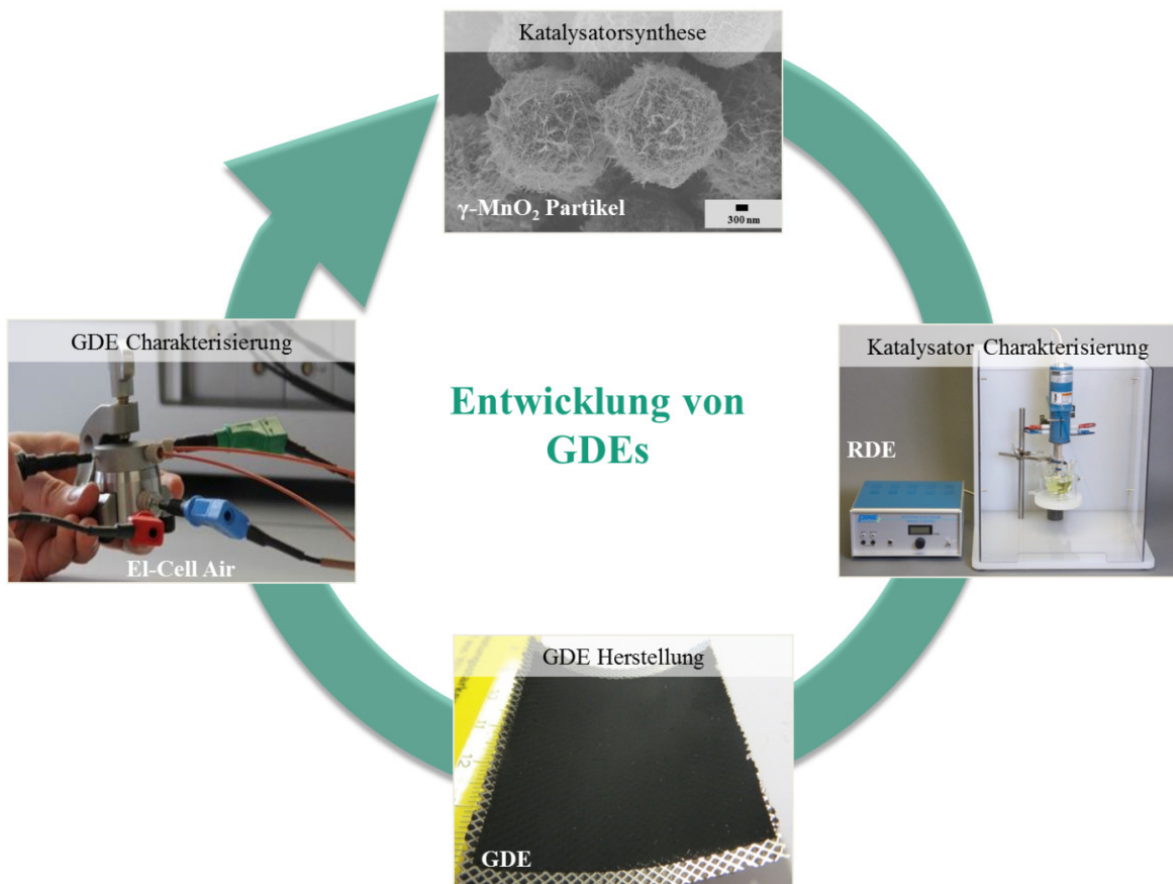


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung der einzelnen Entwicklungsschritte von der Katalysatorsynthese über deren elektrokatalytische Charakterisierung mittels RDE bis hin zur GDE-Herstellung mit abschließenden elektrochemischen Untersuchungen der GDEs in Zn-Luft-Vollzellen.

In diesem Kapitel wird zum einen ein Herstellungsprozess für GDEs vorgestellt und zum anderen wird der Einfluss der Komponenten in der sogenannten reaktiven Schicht, der Einfluss des zugeführten Gases und die Abhängigkeit verschiedener Zinkanoden auf die elektrochemischen Eigenschaften der GDE untersucht.

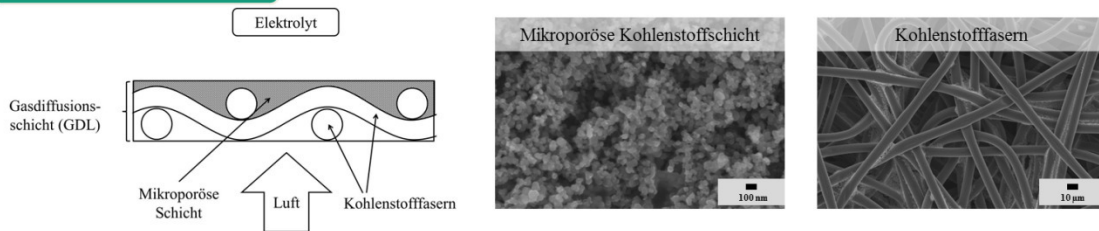
3.3.1 Aufbau und Herstellungsprozess¹⁶

Für die Herstellung von GDEs wurde ein reproduzierbarer Herstellungsprozess entwickelt (Abbildung 3.39). Als Ausgangskomponente wird eine kommerzielle Gasdiffusionsschicht (GDL, Freudenberg H2315 C) verwendet (Abbildung 3.39a). Sie besteht aus einem Kohlenstofffaservlies, das mit einer mikroporösen Kohlenstoffschicht versehen ist. Die mikroporöse Schicht wird elektrolytseitig eingebaut. In beiden Schichten der GDL wird ein fluorhaltiger Binder verwendet, was sich in einem superhydrophoben Verhalten mit Kontaktwinkel von größer 130° mit 1 M und 6 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ äußert. Dieses superhydrophobe Verhalten ist zum einen notwendig, um Feuchtigkeit aus der Umgebung am Eindringen zu hindern und zum anderen, um das Austreten des Elektrolyten zu verhindern. Auf die mikroporöse Kohlenstoffschicht wird durch ein Heißpressverfahren ein Nickel-Streckmetall aufgebracht (Abbildung 3.39b). Das Nickel-Streckmetall dient als Stromableiter, verbessert die elektrische Leitfähigkeit der GDE und stabilisiert diese zusätzlich mechanisch. Die Kombination aus GDL und Nickel-Streckmetall bildet das Substrat der GDE, auf das eine reaktive Schicht mittels Siebdruckverfahren appliziert wird (Abbildung 3.39c). Durch das Siebdruckverfahren entstehen reproduzierbare, homogene und formtreue reaktive Schichten. Ein weiterer Vorteil des Siebdruckverfahrens ist die Möglichkeit der Skalierung der Flächengröße sowie eine gezielte Mehrlagenbeschichtung. Die für den Siebdruck nötige Paste besteht aus einer Kohlenstoffmischung, Katalysatoren, Binder und Lösemittel. Ausgehend von einer Standardrezeptur, die in einer Masterarbeit [157] entwickelt wurde, bestehend aus dem Leitruß Super C 65, dem Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50 F, dem Binder Polytetrafluorethylen (PTFE), dem Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ und dem Lösemittel Terpeneol (vgl. Kapitel 6.3.2) werden die einzelnen Komponenten dieser reaktiven Schicht im Folgenden näher untersucht. In Abbildung 3.39c ist eine REM-Aufnahme der GDE-Oberfläche, die mit der Standardrezeptur hergestellt wurde, gezeigt. Die Komponenten Super C 65, Kuraray YP 50 F und $\gamma\text{-MnO}_2$ sind durch Vergleich der REM-Aufnahmen der reinen Materialien (vgl. Abbildung 3.2 und Abbildung 3.28) erkennbar.

¹⁶ Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von MDPI übersetzt und wiederverwendet. Außerdem wurden Teile dieses Kapitels bereits in der Masterarbeit [157] von Henning Weinrich verwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, C, 2 (2016) 4.

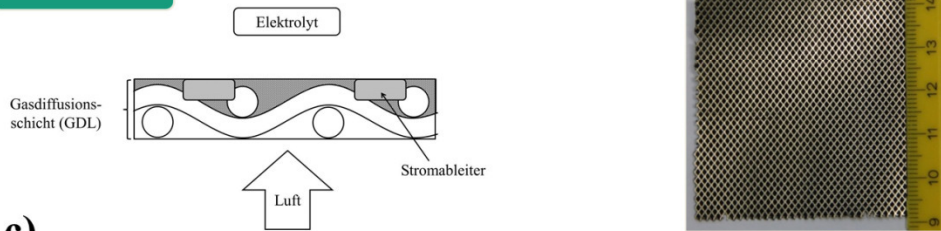
a)

Kommerzielle GDL



b)

Substrat



c)

GDE



Abbildung 3.39: Herstellungsprozess einer Gasdiffusionselektrode (GDE), ausgehend von (a) einer kommerziellen Gasdiffusionsschicht (GDL), (b) Aufbringen eines Nickel-Streckmetalls (Stromableiter) und (c) Applizieren der reaktiven Schicht via Siebdruck.

In Abbildung 3.40 sind REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen eines Querschnitts einer GDE (Standardkomposition) zu sehen. In der geringsten Vergrößerung sind die drei Grundkomponenten der GDE sichtbar (Abbildung 3.40a). Zum einen ist dies die GDL, die aus einem Kohlenstofffaservlies und einer mikroporösen Kohlenstoffschicht besteht. Die geschnittenen runden/ovalen Fasern in der Größenordnung von einigen Mikrometern sind gut zu erkennen. Zum anderen ist durch den Materialkontrast das eingepresste Nickel-Streckmetall (heller Bereich in Abbildung 3.40a) erkennbar. Die reaktive Schicht hat eine Schichtdicke von ca. 20 μm (Abbildung 3.40b und c). Aufgrund des höheren Materialkontrastes ist der Katalysator γ -MnO₂ (helle Bereiche) deutlich von der Kohlenstoffmatrix zu unterscheiden (vgl. Abbildung 3.40a). Die großen Partikel des Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50F können aufgrund der Geometrie und Größe vom Leitruß Super C 65 differenziert werden.

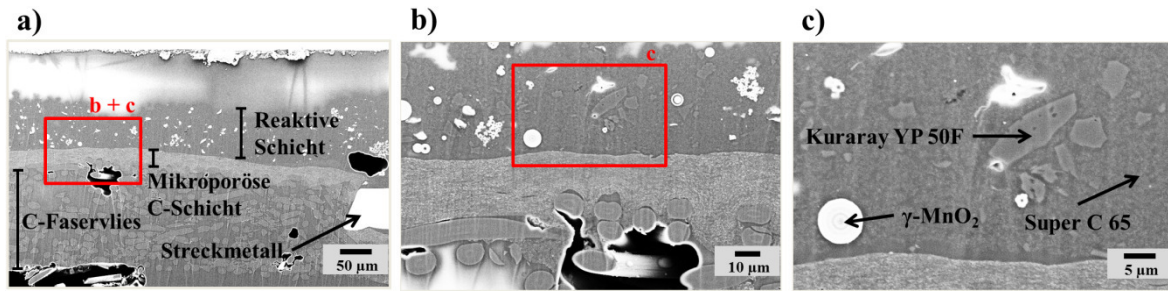


Abbildung 3.40: REM-Aufnahmen eines CSP-Schnitts einer GDE mit Standardkomposition in verschiedenen Vergrößerungen. (a) Visualisierung der verschiedenen Schichten (C-Faservlies, mikroporöse C-Schicht, Streckmetall und reaktive Schicht) der GDE, (b) Vergrößerung der mikroporösen C-Schicht und reaktiven Schicht sowie (c) Fokus auf die reaktive Schicht mit der Visualisierung deren Bestandteile Kuraray YP 50F, Super C 65 und $\gamma\text{-MnO}_2$. [157]

3.3.2 Design der reaktiven Schicht

Die katalytische Aktivität ist stark abhängig vom Aufbau der reaktiven Schicht der GDE. Sie ist ein komplexes Konstrukt aus unterschiedlichen Komponenten und muss eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen (vgl. Kapitel 2.2.3). Die Hauptanforderung der reaktiven Schicht ist es, die Katalysatoren so zu implementieren, dass sie die Sauerstoffreduktion (ORR) und -evolution (OER) katalysieren können. Dazu müssen während der ORR (Entladereaktion) stabile Dreiphasengrenzen ausgebildet werden, sodass am Feststoff-Katalysator der flüssige Elektrolyt und der gasförmige Sauerstoff miteinander in Kontakt treten können, um Sauerstoff zu reduzieren (Abbildung 3.41). Während der OER (Ladereaktion) entsteht Sauerstoff an den Katalysatoren, der durch das poröse Netzwerk aus der Zelle transportiert wird. Dazu ist nur eine Zweiphasengrenze zwischen festem Katalysator und flüssigem Elektrolyt notwendig.

Weitere Anforderungen an die reaktive Schicht sind die Gewährleistung einer elektrischen Leitfähigkeit sowie eine mechanische und chemische Stabilität bei Kontakt mit dem verwendeten Elektrolyten.

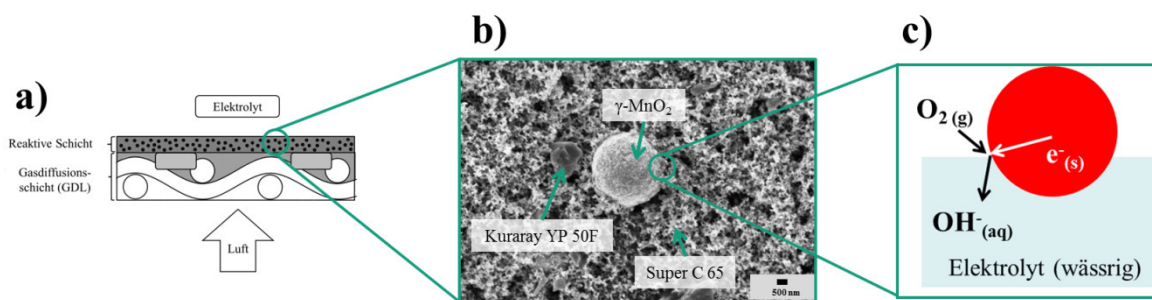


Abbildung 3.41: (a) Schematische Darstellung einer GDE mit (b) Fokus auf die reaktive Schicht in Form einer REM-Aufnahme, sowie (c) eine schematische Darstellung der Dreiphasengrenze während der ORR am Katalysatorpartikel.

Binder¹⁷

Zur Herstellung von GDE werden konventionell fluorhaltige Binder wie Polytetrafluorethylen (PTFE) [59–61] oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) [62] zusammen mit organischen Lösemittel oder Alkoholen (vgl. Kapitel 2.2.3) verwendet. Durch die Art und Menge an Lösemittel und Binder können die rheologischen Eigenschaften der Paste je nach Beschichtungsverfahren eingestellt werden. Die Aufgabe des Binders ist zum einen eine Adhäsion der reaktiven Schicht auf dem Substrat zu gewährleisten und zum anderen bestimmt der Binder die Benetzungseigenschaften der reaktiven Schicht mit dem Elektrolyt. Die Benetzungseigenschaften wiederum beeinflussen im Wesentlichen die Ausbildung von Dreiphasengrenzen und sind somit ein essentieller Parameter für eine hohe katalytische Aktivität der GDE.

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit wurde der Binder PTFE mit dem Lösemittel Terpeneol eingesetzt und die ersten GDE mit dieser Standardzusammensetzung hergestellt und charakterisiert. Da diese reaktive Schicht mit PTFE und Terpeneol nur mäßige auf dem Substrat haftet, wurden neue Bindersysteme in der reaktiven Schicht eingesetzt. Dies sind der wässrige Binder Carboxymethylcellulose (CMC) und eine Kombination aus CMC und Styrolbutadienkauschuk (SBR). Diese Binderkombination aus CMC und SBR findet bereits bei der Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien ihren Einsatz.[194,195]

Die Benetzungseigenschaften der GDE mit unterschiedlichen Bindern in der reaktiven Schicht werden anhand von Kontaktwinkelmessungen analysiert (Abbildung 3.42). Bei Verwendung von PTFE resultiert, wie erwartet, ein superhydrophobes Verhalten der reaktiven Schicht (Abbildung 3.42a und b). Es bildet sich ein Kontaktwinkel zwischen reaktiver Schicht und Elektrolyt von etwa 131° aus. Dies führt lediglich zu einer Benetzung der obersten Grenzschicht der reaktiven Schicht, an der sich während der ORR Dreiphasengrenzen ausbilden können. Diese Benetzungsausprägung begünstigt die Diffusion von Sauerstoff in der Gasphase zu den Katalysatoren bzw. zu den entstandenen Dreiphasengrenzen während der ORR. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch das superhydrophobe Verhalten der reaktiven Schicht, nur die Katalysatoren erreichbar sind, die mit Elektrolyt benetzt werden.

Bei Verwendung des hydrophilen Binders CMC wird die reaktive Schicht komplett mit Elektrolyt benetzt (Abbildung 3.42a und d) und ein sehr geringer Kontaktwinkel zwischen reaktiver Schicht und Elektrolyten von ca. 7° gemessen. Der für die ORR benötigte Sauerstoff muss von außerhalb der Zelle durch die GDL an die reaktiven Zentren diffundieren. In diesem Fall löst sich der Sauerstoff im Elektrolyten, um die Katalysatoren zu erreichen. Die Diffusion in der flüssigen Phase ist im Gegensatz zur Diffusion in der Gasphase kinetisch gehemmt und sehr träge. Aus diesem Grund ist für einen hydrophilen Binder eine geringe ORR-Aktivität zu erwarten.

¹⁷ Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta* 258 (2017) 495–503.

3. Ergebnisse und Diskussion

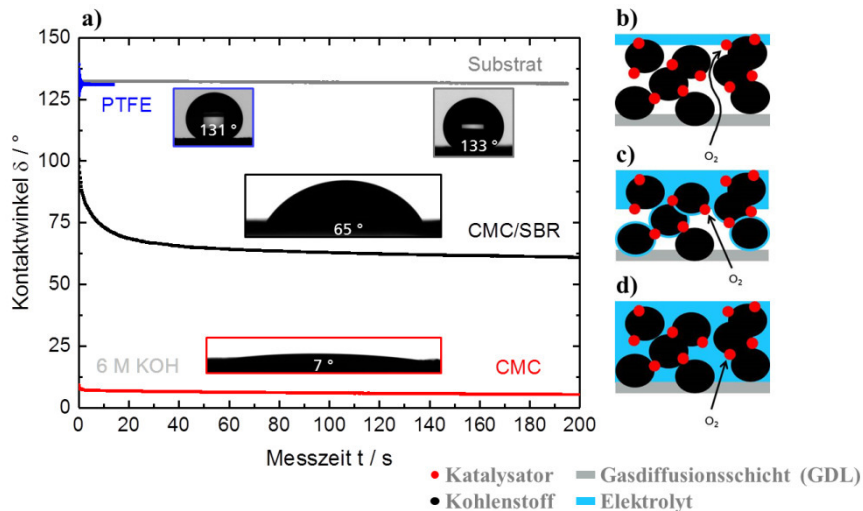


Abbildung 3.42: (a) Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels zwischen reaktiver Schicht und Elektrolyt (6 M KOH_(aq)) für GDEs mit verschiedenen Bindern in der reaktiven Schicht. Schematische Darstellungen des Benetzungsverhaltens bei Verwendung von (b) PTFE, (c) CMC/SBR und (d) CMC als Binder in der reaktiven Schicht.

Der Einsatz einer Mischung aus CMC (50 Gew.-%) und SBR (50 Gew.-%) führt zu einem partiellen Benetzungsverhalten zwischen superhydrophob und hydrophil (Abbildung 3.42a und c). Dies äußert sich mit einem Kontaktwinkel zwischen der reaktiven Schicht und Elektrolyten von ca. 65°. Das bedeutet, dass auch die Katalysatoren im Inneren der reaktiven Schicht Kontakt zum Elektrolyten haben, aber dennoch freies Gasvolumen zur Diffusion von Sauerstoffmolekülen vorhanden ist. Durch dieses Benetzungsverhalten können die Dreiphasengrenzflächen erhöht werden und so die elektrochemische Leistung während der ORR positiv beeinflussen.

Um die Beobachtungen der durch die verschiedenen Bindersysteme auftretenden Benetzungseigenschaften der GDEs mit dem resultierenden elektrochemischen Verhalten zu korrelieren, werden die GDEs in Zn-Luft-Vollzellen untersucht.

In Abbildung 3.43a sind Entlade- und Lade-Polarisationskurven der GDEs mit den unterschiedlichen Bindersystemen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die GDE mit CMC/SBR während der Entlade-Polarisation über den gesamten Stromdichtenbereich die höchste Zellspannung besitzt, gefolgt von der GDE mit CMC und der GDE mit PTFE. Während der Lade-Polarisation zeigen die GDEs mit CMC und CMC/SBR einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Bei der GDE mit PTFE sind im Vergleich dazu deutlich höhere Überpotentiale sichtbar. Diese GDE erreicht den Zellspannungsgrenzwerte von 2,4 V bereits bei einer Stromdichte von 61 mA cm⁻². Die GDE mit CMC bei 96 mA cm⁻² und die GDE mit CMC/SBR bei 97 mA cm⁻². Das Polarisationsverhalten der GDEs zeigt, dass die Verwendung von PTFE gerade im Ladeverhalten zu geringerer Aktivität verglichen mit den GDEs mit CMC und CMC/SBR führt. Die Ursache dafür ist, dass während der OER nur eine Zweiphasengrenze (Katalysator und Elektrolyt) notwendig ist und nicht wie bei der ORR eine Dreiphasengrenze. Bei einem superhydrophoben Benetzungsverhalten haben nur die Katalysatoren an der äußersten Grenzfläche der reaktiven Schicht Kontakt mit

Elektrolyt und sind somit aktiv. Bei einer partiellen oder kompletten Benetzung der reaktiven Schicht, sind zusätzlich die Katalysatoren während der OER aktiv, die komplett mit Elektrolyt umgeben sind. Dies führt zu einer höheren Anzahl an aktiven Katalysatoren und somit zu einer Erhöhung der OER-Aktivität.

Neben dem Polarisationsverhalten wurde auch das primäre Entladeverhalten der GDEs mit unterschiedlichen Bindern (Abbildung 3.43b) untersucht. Es ist ersichtlich, dass die GDE mit CMC/SBR während der gesamten Entladedauer im Vergleich zu den GDEs mit CMC und PTFE mit 1,11 V (bei 100 mA cm^{-2}) die höchste Zellspannung und mit 385 mAh g^{-1} die größte spezifische Ladung besitzt. Die GDE mit PTFE erreicht eine spezifische Ladung von 349 mAh g^{-1} und die GDE mit CMC von 189 mAh g^{-1} . Die Entladekurven entsprechen dem erwarteten Verhalten. Die GDE mit CMC als Binder, also eine vollständig mit Elektrolyt geflutete reaktive Schicht, erreicht die geringste spezifische Entladung. Dies ist auf die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch den flüssigen Elektrolyten zurückzuführen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Benetzungseigenschaften der GDEs einen sehr großen Einfluss auf deren elektrochemischen Eigenschaften haben. Die Kombination aus CMC und SBR erweist sich dabei als eine sehr vielversprechende Alternative zu PTFE und wurde noch nicht für die Anwendung in GDEs publiziert.

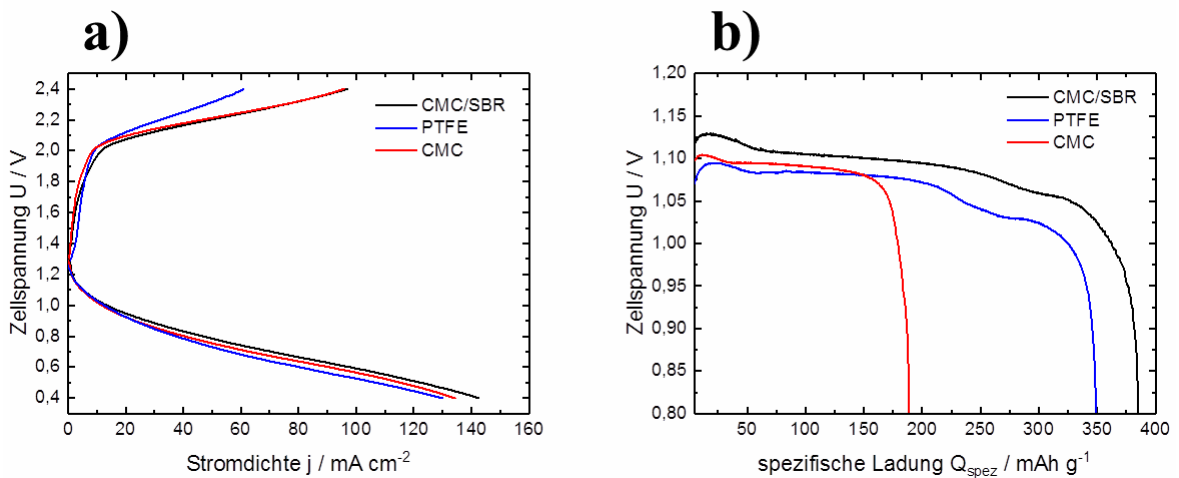


Abbildung 3.43: (a) Entlade und Lade-Polarisationskurven sowie (b) primäre Entladekurven in Zn-Luft-Vollzellen mit einer konstanten Stromdichte von 10 mA cm^{-2} von GDEs mit unterschiedlichen Bindern in der reaktiven Schicht und NiCo_2O_4 als Katalysator.

Ein Grund für das effizientere elektrochemische Verhalten des Bindersystems CMC/SBR im Vergleich zu PTFE ist zum einen das Benetzungsverhalten. Durch eine partielle Benetzung kann eine größere Anzahl an katalytisch aktiven Zentren erreicht werden als bei Anwendung eines superhydrophoben PTFE-Binders. Zum anderen wird die mechanische Haftung durch CMC/SBR im Vergleich zu PTFE verbessert.

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften der Binderkombination CMC und SBR werden die in den folgenden Kapiteln untersuchten GDEs ausschließlich mit dieser Binderkombination hergestellt.

Kohlenstoffzusätze

Ein weiterer Bestandteil der reaktiven Schicht sind Kohlenstoffmaterialien. Einerseits wird der Leitruß Super C 65 eingesetzt. Dieser hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit und wird z. B. als Leitadditiv in Lithium-Ionen Batterien eingesetzt [183]. Die Aufgabe des Leitrußes in der reaktiven Schicht der GDE ist es, ein perkolierendes elektrisch leitfähiges Netzwerk auszubilden, um den Elektronentransfer zwischen den Katalysatoren und dem Stromableiter zu gewährleisten.[196] Andererseits kommen Kohlenstoffe mit einer hohen spezifischen Oberfläche (hier der Aktivkohlenstoff Kuraray YP 50F) zum Einsatz. Diese Kohlenstoffe finden ihre elektrochemische Anwendung oftmals in Elektroden für Superkondensatoren [186]. Im Falle von Superkondensatoren wird die Ladung in der elektrochemischen Doppelschicht gespeichert. Eom *et al.* zeigt in seiner Veröffentlichung [196], dass die Zugabe von Aktivkohlenstoffen in reaktiven Schichten sowohl die Bildung von Luftkanälen und somit die Entstehung von Dreiphasengrenzen beeinflussen als auch zusätzlich katalytisch aktiv während der Entladung sind (vgl. Kapitel 2.2.4 und 3.2.1). Außerdem korreliert Eom *et al.* eine Steigerung der elektrochemischen Performance mit einer hohen Anzahl an Meso- und Makroporen in den Aktivkohlenstoffen. Die Zugabe von Kohlenstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche verbessert somit das Entlade-Polarisationsverhalten der GDE.

Der Effekt der Zugabe des Aktivkohlenstoffs Kuraray YP 50F ($S_{BET} = 1485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wird geprüft, indem in einer GDE der Massenanteil von Kuraray YP 50F durch den Ruß Vulcan XC 72 ($S_{BET} = 230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ersetzt wird. Die Stickstoffsorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen in Abbildung 3.44 zeigen die Unterschiede der Kohlenstoffe deutlich auf. Die hohe spezifische Oberfläche von Kuraray YP 50F ist vor allem auf den hohen Anteil der Mikroporosität zurückzuführen. Die beiden Ruße Vulcan XC 72 und Super C 65 haben ein deutlich geringeres Porenvolumen ohne bevorzugte Porengrößen. Bei Vulcan XC 72 ist ein geringer Anteil an Mikro- und Mesoporen erkennbar. Die spezifische Oberfläche von Super C 65 beruht vor allem auf einem undefinierten Porenvolumen der Nanopartikelagglomerate.

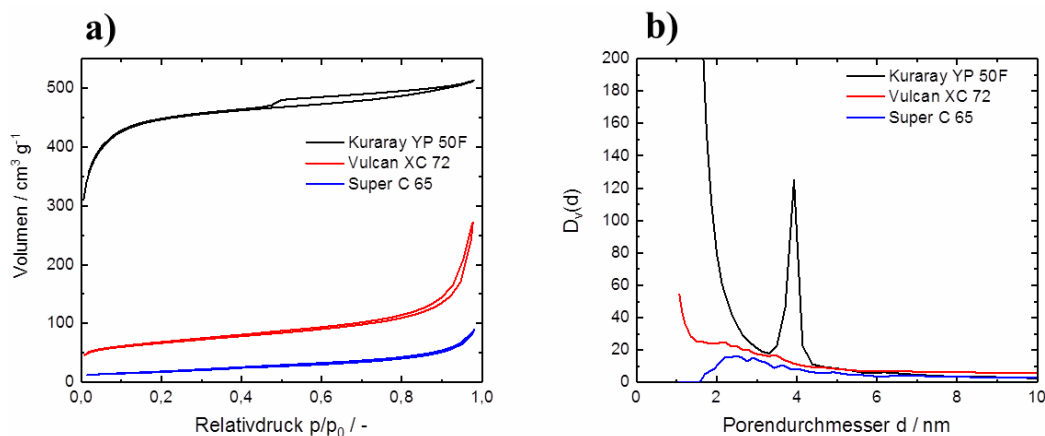


Abbildung 3.44: (a) Stickstoffsorptionsisotherme und (b) Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode der Kohlenstoffe Super C 65, Vulcan XC 72 und Kuraray YP 50F.

In Abbildung 3.45 ist das Entlade-Polarisationsverhalten der GDEs mit Kuraray YP 50F und Vulcan XC 72 in Zn-Luft-Vollzellen dargestellt. Schon bei sehr geringen Stromdichten ergibt sich die Tendenz, dass die GDEs mit Kuraray YP 50F bei höheren Zellspannungen liegen als GDEs mit Vulcan XC 72. Somit konnten die Erkenntnisse von Eom *et al.* [196] bestätigt werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Kohlenstoffmischung Super C 65 und Kuraray YP 50F in allen untersuchten GDEs beibehalten.

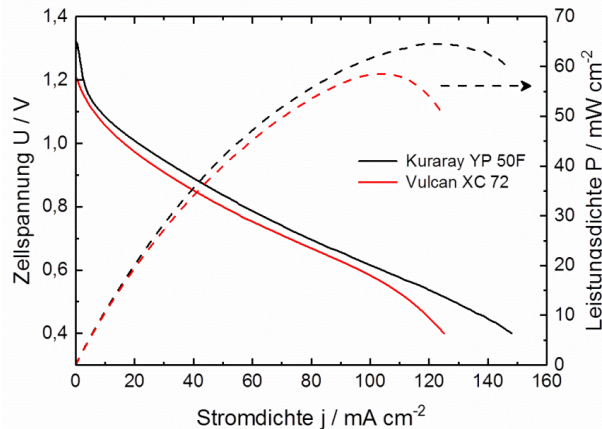


Abbildung 3.45: Entlade-Polarisationskurven in Zn-Luft-Vollzellen von GDEs mit jeweils 20 Gew.-% an Kuraray YP 50F und Vulcan XC 72 in der reaktiven Schicht.

Katalysatoren

Der Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren (γ -MnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄) auf die Entlade- und Ladepolarisation sowie auf das Entladeverhalten wird im Folgenden betrachtet (Abbildung 3.46). Im Zusammenspiel mit Bindern und Kohlenstoffzusätzen ist es die Aufgabe der Katalysatoren, die hohen Überspannungen während des Lade- und Entladevorgangs zu reduzieren. Die katalytische Aktivität der reinen Katalysatoren wurde bereits in Kapitel 3.1.2 behandelt und wird in diesem Kapitel in der Anwendung in GDEs geprüft.

In Abbildung 3.46a ist die Entlade- und Ladepolarisation von GDEs mit unterschiedlichen Katalysatoren und sonst identischer Zusammensetzung zu sehen. Während der Entladepolarisation zeigt die GDE mit γ -MnO₂ und NiCo₂O₄ ein nahezu identisches Verhalten mit einer Zellspannung von 0,62 V bzw. 0,64 V bei 100 mA cm⁻². Die GDE mit La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ als Katalysator zeigt eine schlechtere Entladepolarisation mit höheren Überpotentialen und geringeren Zellspannungen (0,54 V bei 100 mA cm⁻²). Die primären Entladekurven aus Abbildung 3.46b bestätigen dieses Verhalten, wobei die GDE mit NiCo₂O₄ mit 385 mAh g⁻¹ die höchste spezifische Ladung aufweist, gefolgt von γ -MnO₂ mit 344 mAh g⁻¹ und La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ mit 339 mAh g⁻¹. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den RDE Ergebnissen aus Abbildung 3.11a lässt sich keine direkte Korrelation ableiten. Zu erwarten war, dass die GDE mit γ -MnO₂ im Vergleich zu beiden anderen GDEs deutlich höhere Zellspannungen aufweist. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die Entladekurven liegen in einem ähnlichen Größenbereich. Eine Erklärung dafür ist die

3. Ergebnisse und Diskussion

katalytische ORR-Aktivität der in der GDE vorhandenen Kohlenstoffe und die im Vergleich dazu geringe Menge an Katalysatormaterial. Das bedeutet, dass die Katalysatoren die Überspannungen zwar deutlich reduzieren, jedoch bei kohlenstoffbasierten GDEs einen geringeren Einfluss haben.

Bei Betrachtung der Lade-Polarisationskurven aus Abbildung 3.46a wird ein schneller Anstieg der Zellspannung der GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ mit steigender Stromdichte deutlich. Im Vergleich dazu besitzt die GDE mit NiCo_2O_4 mit 2,18 V bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} die geringste Zellspannung. Die GDE mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ als Katalysator weist eine minimal höhere Zellspannung (2,22 V bei 50 mA cm^{-2}) auf. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Ergebnissen der RDE-Untersuchungen an reinen Katalysatormaterialien aus Abbildung 3.12a mit einer identischen Rangfolge der katalytischen OER-Aktivitäten.

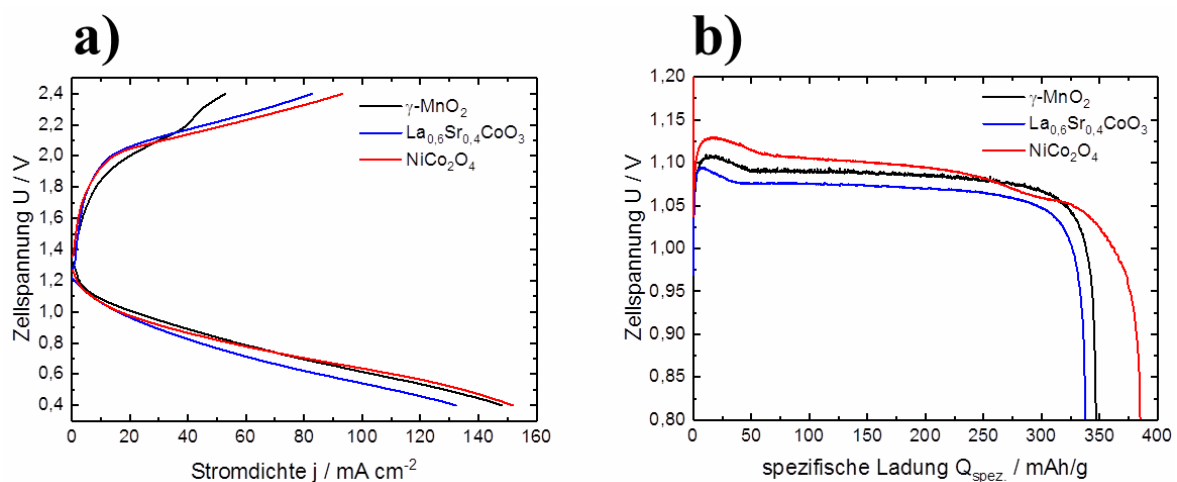


Abbildung 3.46: (a) Entlade- und Lade-Polarisationskurven sowie (b) primäre Entladekurven in Zn-Luft-Vollzellen mit einer konstanten Stromdichte von 10 mA cm^{-2} von GDEs mit unterschiedlichen Katalysatoren und CMC/SBR als Binder.

In Tabelle 3.9 sind die elektrochemischen Kenngrößen der GDEs mit unterschiedlichen Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung verschiedener elektrochemischer Kenngrößen aus Abbildung 3.46 für GDEs mit den Katalysatoren $\gamma\text{-MnO}_2$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ und NiCo_2O_4 in Zn-Luft-Vollzellen.

Katalysator	Entladepolarisation Zellspannung bei 100 mA cm^{-2} in V	Ladepolarisation Zellspannung bei 50 mA cm^{-2} in V	Entladung Zellspannung bei 150 mA g^{-1} in V	Spezifische Ladung in mAh g^{-1}	Entlade- effizienz in %
$\gamma\text{-MnO}_2$	0,62	2,37	1,09	344	42
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	0,54	2,22	1,07	339	41
NiCo_2O_4	0,64	2,18	1,10	385	47

3. Ergebnisse und Diskussion

Bisher wurde ausschließlich eine konstante Katalysatorbeladung von 20 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffbestandteile der reaktiven Schicht verwendet. Um den Einfluss der Katalysatorbeladung genauer zu betrachten, wird die Beladung auf 5 Gew.-% reduziert und auf 40 Gew.-% erhöht. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 3.47b-d sind die Oberflächen der GDEs mit unterschiedlichem NiCo_2O_4 Gehalt visualisiert. Durch den Materialkontrast (helle Bereiche NiCo_2O_4) ist die unterschiedliche Beladung der GDEs zu erkennen. Wie zu erwarten ist, zeigt die GDE mit der geringsten Katalysatorbeladung (5 Gew.-%) in den Entlade-Polarisationskurven die geringste Zellspannung. Die GDEs mit 20 Gew.-% bzw. 40 Gew.-% besitzen eine nahezu identische Zellspannung über den gesamten Stromdichtenbereich. Die Katalysatorbeladung sollte so hoch wie nötig sein, um eine möglichst hohe katalytische Aktivität zu erzielen, jedoch so niedrig wie möglich gewählt werden, da die Katalysatormaterialien den größten Anteil an den Materialkosten der gesamten GDE darstellen. Daher wird in dieser Arbeit eine Katalysatorbeladung von 20 Gew.-% fixiert und in den folgenden Kapiteln weiter verwendet.

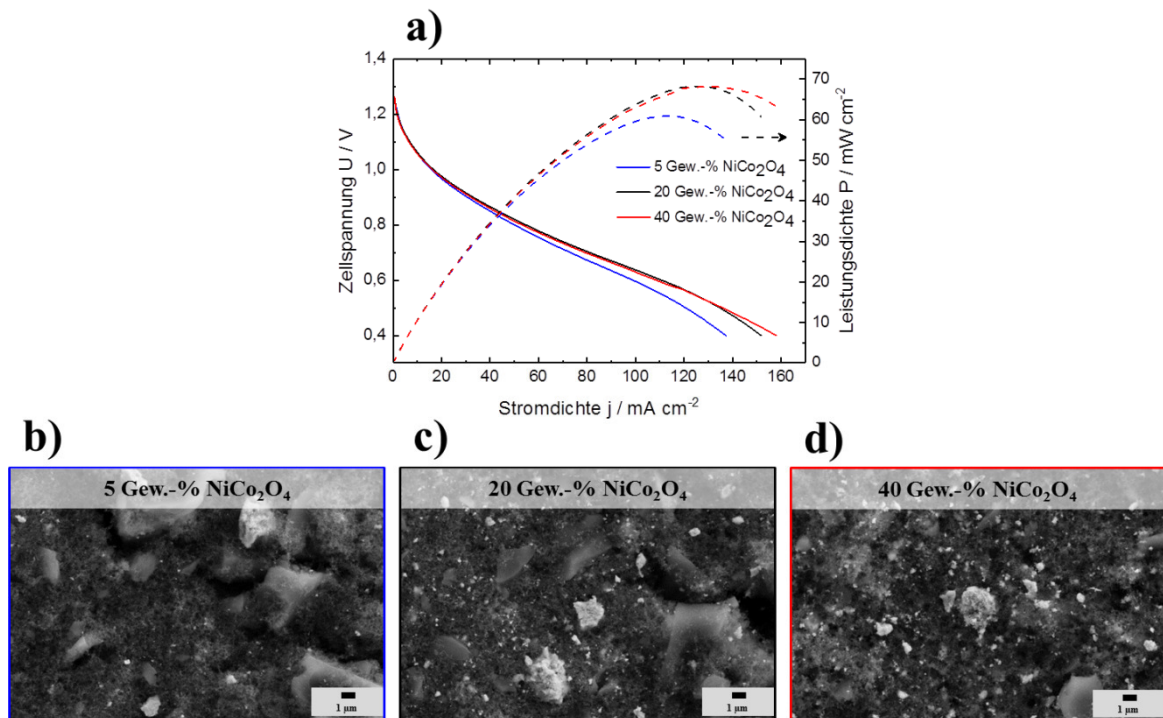


Abbildung 3.47: (a) Entlade-Polarisationskurven in Zn-Luft-Vollzellen von GDEs mit Katalysatorbeladungen von 5, 20 und 40 Gew.-% mit jeweiliger REM-Aufnahme (b-d) der Oberfläche der reaktiven Schicht.

3.3.3 Zn-Luft vs. Zn-O₂

Alle Zn-Luft-Vollzellenmessungen wurden in Testzellen (ECC-Air), die mit Gasen gespeist werden können, durchgeführt. Die Zugangskanülen dieser Testzellen besitzen einen Durchmesser von ca. 1 mm. Da durch diesen Luftzugang während einer Messung nicht genug Luftsauerstoff in der Zelle transportiert werden kann, wird unbehandelte Umgebungsluft mit Hilfe einer Peristaltikpumpe und einem Massenstrom von etwa 100 ml min⁻¹ zugeführt.

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Sauerstoffgehalts und des Drucks in der Messzelle auf das Entladeverhalten der GDE (hier mit 20 Gew.-% NiCo₂O₄ als Katalysator) untersucht. Um die Testzelle mit reinem Sauerstoff zu speisen und den Sauerstoffmassenstrom sowie den Zelldruck definiert einstellen zu können wurde der in Abbildung 3.48 dargestellte Messaufbau konzipiert. Ein Gasmassenstrom (hier: reiner Sauerstoff) kann durch einen Massendurchflussregler im Bereich von 0,16 - 30 ml min⁻¹ reguliert werden. Ein nachgeschalteter Druckregler erlaubt es, in der Testzelle einen Überdruck zwischen 0 und 2 bar einzustellen. Beide Einstellungen können konstant betrieben oder entweder Durchfluss oder Zelldruck variiert werden, welches eine entsprechende Änderung des jeweilig anderen Parameters zur Folge hat.

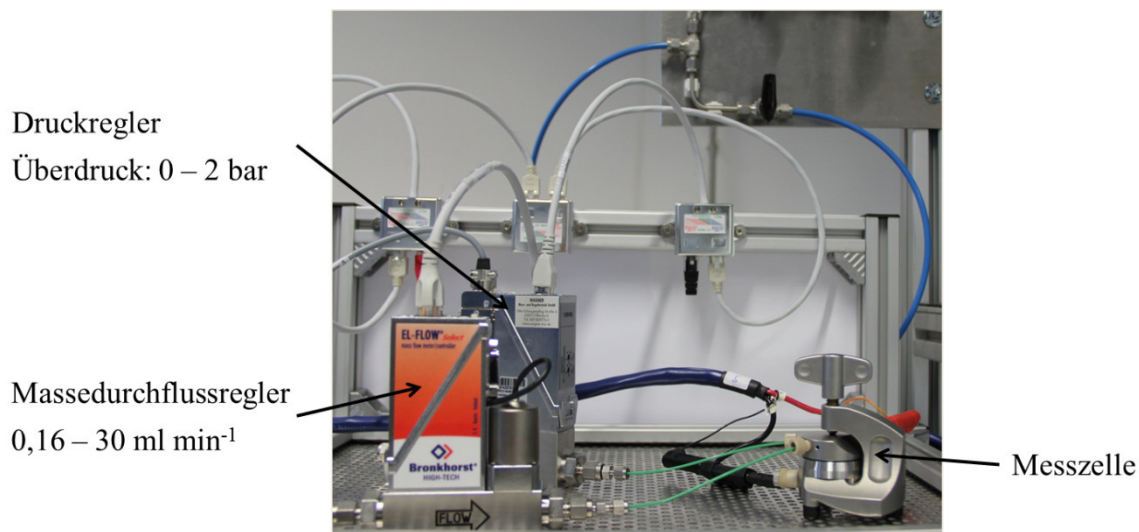


Abbildung 3.48: Messaufbau zur gezielten Einstellung des Sauerstoffgasmassenstroms und Zelldrucks für Messungen an Zn-Luft-Vollzellen unter definierten Bedingungen.

In Abbildung 3.49 sind primäre Entladekurven von identischen GDEs in Zn-Luft-Vollzellen abgebildet, die einmal mit Umgebungsluft (ca. 100 ml min⁻¹) und einmal mit reinem Sauerstoff (15 ml min⁻¹) gespeist werden. Es ist, wie erwartet, sehr deutlich zu erkennen, dass die Zelle, der reiner Sauerstoff zugeführt wurde deutlich aktiver ist. Dies äußert sich durch eine Erhöhung des Zellspannungsplateaus bei 200 mAh g⁻¹ um 33 mV und durch eine Erhöhung der spezifischen Ladung um 132 mAh g⁻¹. Dieser Effekt ist an dem deutlich geringeren Gehalt (ca. 21 %) des Reaktanden Sauerstoff in der Umgebungsluft festzumachen.

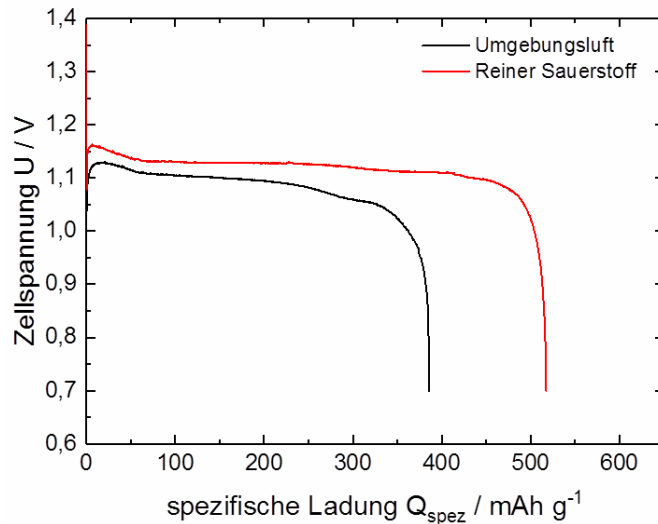


Abbildung 3.49: Primäre Entladekurven in Zn-Luft-Vollzellen mit einer konstanten Stromdichte von 10 mA cm^{-2} von identischen GDEs mit NiCo_2O_4 als Katalysator bei Speisung mit Umgebungsluft und reinem Sauerstoff.

Anschließend wird die Abhängigkeit des Entladeverhaltens einer Zn-Luft-Vollzelle vom Zelldruck und Sauerstoffmassenstrom analysiert (Abbildung 3.50a). Hierfür wird ein Zellüberdruck von $0,25 \text{ bar}$ und Sauerstoffmassenstrom von $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ angelegt. Nach ca. 30 min pendelt sich eine konstante Entladespannung von ca. $1,125 \text{ V}$ ein. Nach 120 min wird der Zellüberdruck bzw. Sauerstoffmassenstrom auf $0,5 \text{ bar}$ bzw. $7,5 \text{ ml min}^{-1}$ für 60 min erhöht. Diese Erhöhung führt zu einem sprunghaften Anstieg der Entladezellspannung. Weitere Erhöhungen von Zellüberdruck und Sauerstoffmassenstrom für jeweils 60 min führen zu weiteren sprunghaften Anstiegen der Entladezellspannung. Bei einem Zellüberdruck von $2,0 \text{ bar}$ und Sauerstoffmassenstrom von 30 ml min^{-1} stellt sich eine Zellspannung von $1,153 \text{ V}$ ein. Nach Abschalten des Sauerstoffmassenstroms und Zellüberdrucks bricht die Entladezellspannung schlagartig auf ca. $1,11 \text{ V}$ ein. Der in der Zelle vorhandene Sauerstoff wird nun während der weiteren Entladung verbraucht und erreicht nach ca. 106 min eine Entladezellspannung von $0,9 \text{ V}$. Die Änderung der Zellspannung mit steigendem Zelldruck ist in Abbildung 3.50b sichtbar. In dieser halblogarithmischen Auftragung zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Zellspannung und Zellüberdruck. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt $0,028$. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichts-zellspannung (vgl. Kapitel 2.1) wird durch Gleichung (5) beschrieben und hat mit der Steigung $\vartheta_{\text{O}_2} \frac{0,059}{n}$ ebenfalls ein lineares Verhalten in halblogarithmischer Auftragung. Übertragen auf die Sauerstoffreduktionsreaktion (vgl. Gleichung (11)) ergibt sich eine Steigung bei $n = 4$ von $0,01475$. Dieses Verhalten weicht deutlich vom beobachteten Verhalten ab. Ein Grund dafür ist, dass die Hauptbestandteile der GDE Kohlenstoffe sind, die katalytisch aktiv für die ORR sind und vor allem dem indirekten ORR-Mechanismus folgen (vgl. Gleichung (19)). Diese Annahme eines zwei Elektronenübergangs führt zu einer theoretischen Steigung bei $n = 2$ von $0,0295$. Dieses Verhalten kommt dem gemessenen Verhalten sehr

nahe und lässt die Vermutung zu, dass der Entlademechanismus vor allem durch die Kohlenstoffbestandteile der GDE bestimmt wird.

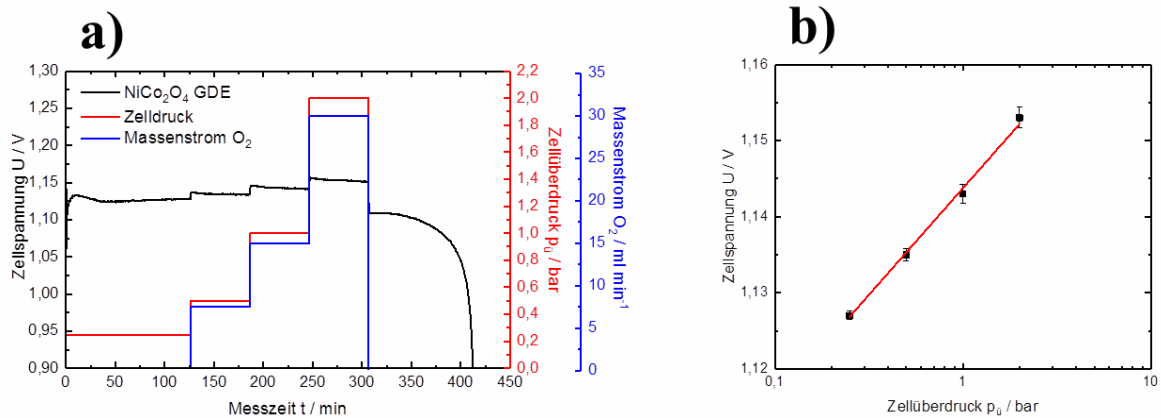


Abbildung 3.50: (a) Variation des Sauerstoffmassenstroms und Zelldrucks während einer primären Entladung in Zn-Luft-Vollzellen mit einer konstanten Stromdichte von 10 mA cm^{-2} einer GDE mit NiCo_2O_4 als Katalysator. (b) Visualisierung der sich ergebenden Änderung der Zellspannung mit zunehmendem Zelldruck.

Diese Experimente zeigen, dass gerade der Zelldruck einen großen Einfluss auf die Entladezellspannung besitzt. Durch diese druckabhängigen Messungen können Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen gewonnen werden. Da die Verwendung von reinem Sauerstoff und das Anlegen eines Zelldrucks in einer späteren Anwendung nicht favorisiert sind, werden auch die folgenden Experimente anwendungsnah bei unbehandelter Umgebungsluft durchgeführt.

3.3.4 Einfluss verschiedener Zinkanoden

Einen entscheidenden Einfluss auf das Lade- und Entladeverhalten einer Zn-Luft-Vollzelle hat die verwendete Zinkanode. Da die GDE Fokus dieser Arbeit ist, werden lediglich zwei unterschiedliche Zinkanoden untersucht. Bei *Standardzink* (Abbildung 3.51a) handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Zinkgranulat der Firma Grillo, das in kommerziellen primären Zn-Luft Batterien eingesetzt wird. Dieses ist mit Blei, Bismut und Indium dotiert, um die Überspannung der ungewünschten Wasserstoffbildung zu erhöhen. In dem von der Bayerischen Forschungsförderung geförderten öffentlichen Projekt *ZiBa* wurde dieses *Standardzink* von einem Projektpartner zu *Zinkflakes* (Abbildung 3.51b) vermahlen. Die Änderung der Partikelform bei gleichem Material führt zu einer erheblichen Verbesserung des elektrochemischen Lade- und Entladeverhalten. In Abbildung 3.51c sind primäre Entladekurven mit identischem Aufbau und unterschiedlichen Zinkanoden dargestellt. Es ist eine deutliche Erhöhung des Zellspannungsplateaus bei 200 mAh g^{-1} von $1,095 \text{ V}$ auf $1,156 \text{ V}$ und der erreichbaren spezifischen Ladung von 385 mAh g^{-1} auf 499 mAh g^{-1} zu beobachten. Neben einem verbesserten Entladeverhalten ist auch ein verbessertes Ladeverhalten festzustellen. Die in Abbildung 3.51d gezeigten Kurzzeitzyklisierungen zeigen eine höhere Zellspannung während der Entladung und eine niedrigere Zellspannung

während der Ladung bei Verwendung der *Zinkflakes* als Anode. Dieses verbesserte Lade- und Entladeverhalten ist auf die Erhöhung der aktiven Oberfläche durch die Formänderung der Zinkpartikel zurückzuführen.[57]

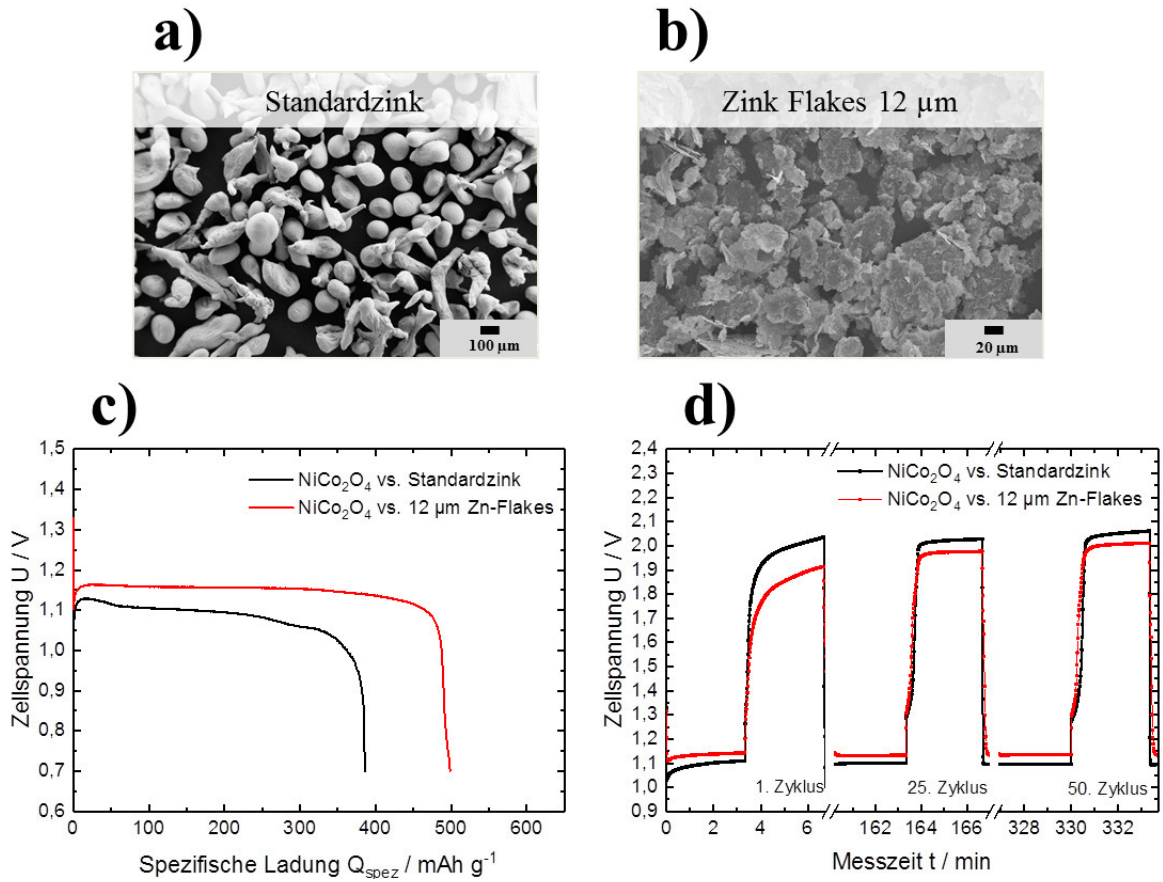


Abbildung 3.51: (a) Verwendetes Zinkgranulat (Firma Grillo) bezeichnet als *Standardzink* und (b) durch Nachbehandlung modifiziertes Standardzink, bezeichnet als *Zinkflakes*. (c) Entladekurven und (d) Kurzzeitzyklisierung beider Zinkspezies in Zn-Luft-Vollzellen (verwendete GDE mit NiCo_2O_4 als Katalysator).

3.3.5 Zusammenfassung – Gasdiffusionselektrode (GDE)

In diesem Kapitel wurde der entwickelte Herstellprozess für GDEs vorgestellt, der es ermöglicht, durch das Siebdruckverfahren reproduzierbare, formvariable und skalierbare GDEs herzustellen. Als maßgeblich für eine Performancesteigerung hat sich das Design der reaktiven Schicht herausgestellt. Die Integration von Kohlenstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche führt neben der Wahl des Katalysatormaterials zu einer Verbesserung des Entlade-Polarisationsverhaltens. Einen sehr entscheidenden Einfluss auf die elektrochemische Performance stellt das Benetzungsverhalten der GDE dar. Hier konnte durch die Verwendung von CMC und SBR eine partielle Benetzung erzeugt werden, die zu deutlich verbessertem Entladeverhalten im Vergleich zu PTFE führt. Dieses Bindersystem ist eine neue, umweltfreundliche und vielversprechende Alternative für fluorhaltige Binder wie PTFE und PVDF.

In Abbildung 3.52 werden anhand von primären Entladekurven die entscheidenden Kriterien, die das Entladeverhalten der GDE und der gesamten Zn-Luft-Vollzelle beeinflussen, visualisiert und sie demonstrieren die GDE-Entwicklungsstufen aus diesem Kapitel. Ausgehend von der primären Entladungskurve einer Zn-Luft-Vollzelle, deren GDE PTFE als Binder und NiCo_2O_4 als Katalysator enthält, kann sowohl die Zellspannung, als auch die erreichbare spezifische Ladung durch Austausch des superhydrophoben Binders PTFE mit CMC/SBR erhöht werden. Wird der Zn-Luft-Vollzelle anstelle von Umgebungsluft reiner Sauerstoff zugeführt, verbessert sich das Entladeverhalten zusätzlich. Der Austausch von Zinkgranulat mit Zinkflakes führt letztlich zu einer sehr deutlichen Erhöhung der Zellspannung mit einem sehr flachen Plateauverlauf. Das Plateau der Zellspannung (bei 125 mAh g^{-1}) kann vom Ausgangszustand zu den optimierten Bedingungen von $1,08 \text{ V}$ auf $1,19 \text{ V}$ und die spezifische Ladung von 350 mAh g^{-1} auf 485 mAh g^{-1} gesteigert werden.

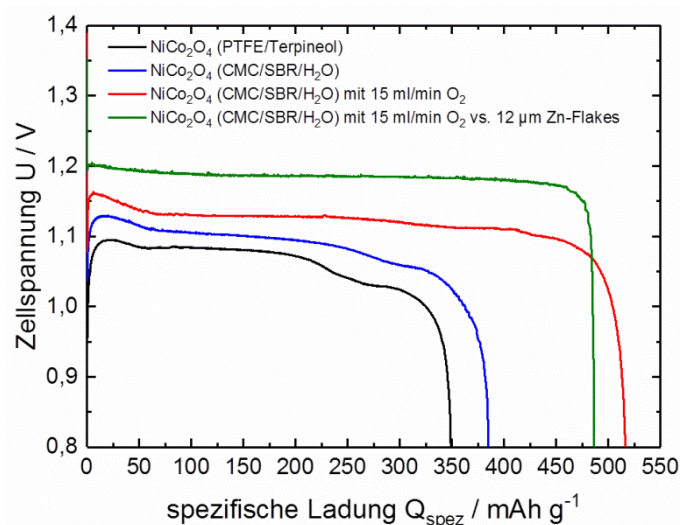


Abbildung 3.52: Entscheidende Einflussparameter und Entwicklungsschritte der GDE und gesamten Zn-Luft-Vollzelle.

3.4 Sekundäre Zn-Luft Energiespeicher

Es konnten Katalysatoren hergestellt werden, die katalytisch aktiv für die ORR und OER sind (vgl. Kapitel 3.1 und 3.2). Eingebracht in die GDE (vgl. Kapitel 3.3) zeigen diese gute Entladeeigenschaften. Problematischer als das Entladeverhalten ist jedoch das Ladeverhalten. Zum einen tritt eine Kohlenstoffkorrosion bei zu hohen Ladeüberspannungen auf [66] und zum anderen ist die Reversibilität der Zinkanode gering. Letzteres ist nicht Bestandteil dieser Arbeit. Basierend auf den Vorentwicklungen werden nun Konzepte beschrieben, wie sekundäre Zn-Luft Energiespeicher konzipiert werden können. Das in der Literatur präferierte Konzept ist die Verwendung von bifunktionellen Katalysatoren in der GDE, die sowohl die ORR als auch die OER katalysieren. Diese beinhalten meist kostspielige Materialien. Aus diesem Grund wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt, sondern die in Abbildung 3.53 dargestellten Konzepte evaluiert. Im ersten Konzept, in dieser Arbeit als Mischelektrode bezeichnet, werden ORR-aktive Katalysatoren mit OER-aktiven Katalysatoren gemischt und in die reaktive Schicht integriert. Die zweite Alternative ist der Aufbau einer GDE mit zwei reaktiven Schichten, in dieser Arbeit als Doppelschichtelektrode bezeichnet, die unterschiedliche Katalysatoren enthalten und aufeinander gedruckt werden. Außerdem wird durch den Einsatz unterschiedlicher Bindersysteme ein Benetzungsgradient eingestellt, der zur Optimierung der katalytischen Aktivität führen soll. Das dritte Konzept, in dieser Arbeit als Dreielektrodenaufbau bezeichnet, entkoppelt die ORR und OER durch die Aufteilung der GDE in zwei separate Elektroden, wobei eine Elektrode für die ORR und die andere für die OER optimiert ist.

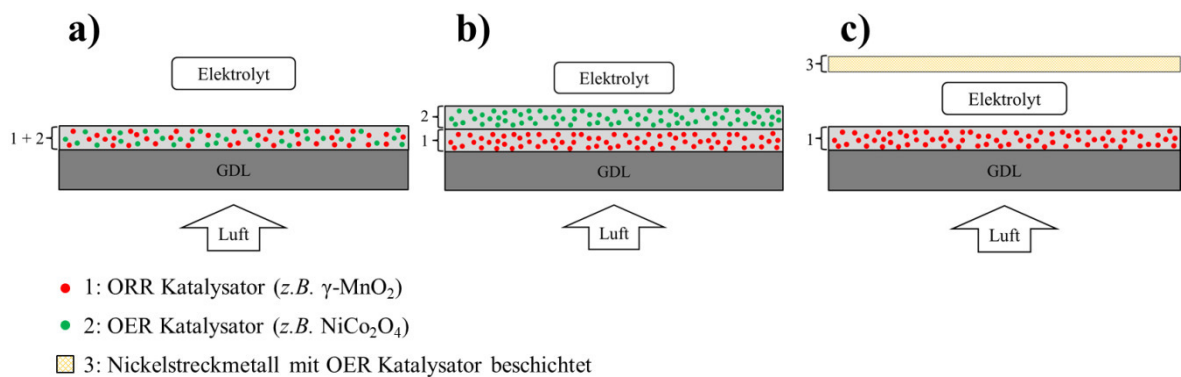


Abbildung 3.53: Drei verschiedene GDE Konzepte zur Entwicklung eines sekundären Zn-Luft Energiespeichers. (a) Mischung aus einem ORR- und OER-Katalysator in der reaktiven Schicht (Mischelektrode); (b) OER-aktive Schicht auf ORR-aktive Schicht gedruckt (Doppelschichtelektrode); (c) Einbringen von zwei getrennten Elektroden für die ORR und OER (Dreielektrodenaufbau).

3.4.1 Mischelektrode¹⁸

Ein sehr einfacher und naheliegender Ansatz eine bifunktionelle GDE zu entwickeln, ist ORR-aktive Katalysatoren mit OER-aktiven Katalysatoren zu mischen und somit in einer reaktiven Schicht zu kombinieren („Mischelektrode“). Die Umsetzung erfolgt, indem anstelle von 20 Gew.-% einer Katalysator-spezies, 10 Gew.-% ORR-Katalysatoren (hier: γ - MnO_2) und 10 Gew.-% OER-Katalysatoren (hier: NiCo_2O_4) eingesetzt werden. In Abbildung 3.54a ist die Skizze der Mischelektrode und eine REM-Aufnahme eines Schnitts durch die hergestellte Mischelektrode zu sehen (Abbildung 3.54b), die die Zusammensetzung der reaktiven Schicht zeigt. In der ca. 17 μm dicken reaktiven Schicht sind drei runde, helle Partikel mit Durchmessern von 2 - 3 μm zu erkennen, die γ - MnO_2 zugeordnet werden können. Die übrigen hellen Partikel sind eine Mischung aus γ - MnO_2 und NiCo_2O_4 und heben sich als helle Bereiche, aufgrund des Materialkontrasts, aus der Kohlenstoffmatrix ab. Die in Abbildung 3.54c dargestellte flächige EDX-Analyse visualisiert die Verteilung beider Katalysatoren (rote Bereiche: γ - MnO_2 , grüne Bereiche: NiCo_2O_4 und blaue Bereiche: Kohlenstoff) an der Oberfläche der GDE.

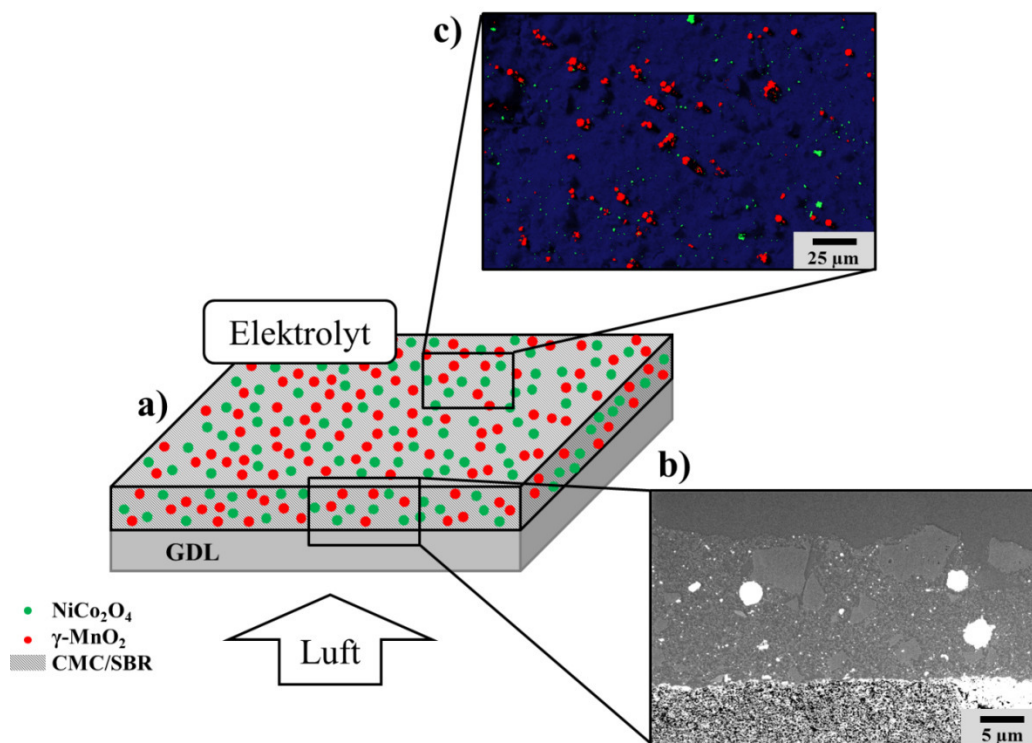


Abbildung 3.54: (a) Schematische Abbildung einer GDE, die eine massenteilige Mischung aus ORR- (z. B. γ - MnO_2) und OER-Katalysatoren (z. B. NiCo_2O_4) in der reaktiven Schicht enthält (Mischelektrode). (b) Querschnitt durch eine Mischelektrode. (c) Flächige EDX-Analyse zur Visualisierung der Katalysatorverteilung auf der Oberfläche der Mischelektrode (γ - MnO_2 : rote Bereiche, NiCo_2O_4 : grüne Bereiche und Kohlenstoff: blaue Bereiche).

¹⁸ Dieses Kapitel wurde bereits publiziert und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta* 258 (2017) 495–503.

Bevor die hergestellte Mischelektrode elektrochemisch charakterisiert wird, wird eine massenteilige Mischung aus ORR- und OER-Katalysator zu Beginn mittels RDE untersucht und mit den reinen Materialien verglichen (Abbildung 3.55). $\gamma\text{-MnO}_2$ hat ein ORR-Onsetpotential von $-238\text{ mV vs. Hg/HgO}$ und NiCo_2O_4 ein OER-Onsetpotential von 716 mV vs. Hg/HgO . Würden beide Katalysatoren diese Eigenschaften auch in der massenteiligen Mischung beibehalten, ergebe sich eine Potentialdifferenz zwischen ORR und OER von 954 mV . Die Mischung dieser beiden Katalysatoren zeigt jedoch ein NiCo_2O_4 ähnliches Verhalten mit einem im Vergleich zu reinem NiCo_2O_4 um 24 mV minimal verbesserten ORR-Onsetpotential, jedoch einem um 25 mV minimal verschlechterten OER-Onsetpotential. Die Differenz aus beiden Onsetpotentialen beträgt für die Mischung 1035 mV . Somit konnte der erwünschte positive Effekt durch die RDE-Messungen nicht nachgewiesen werden.

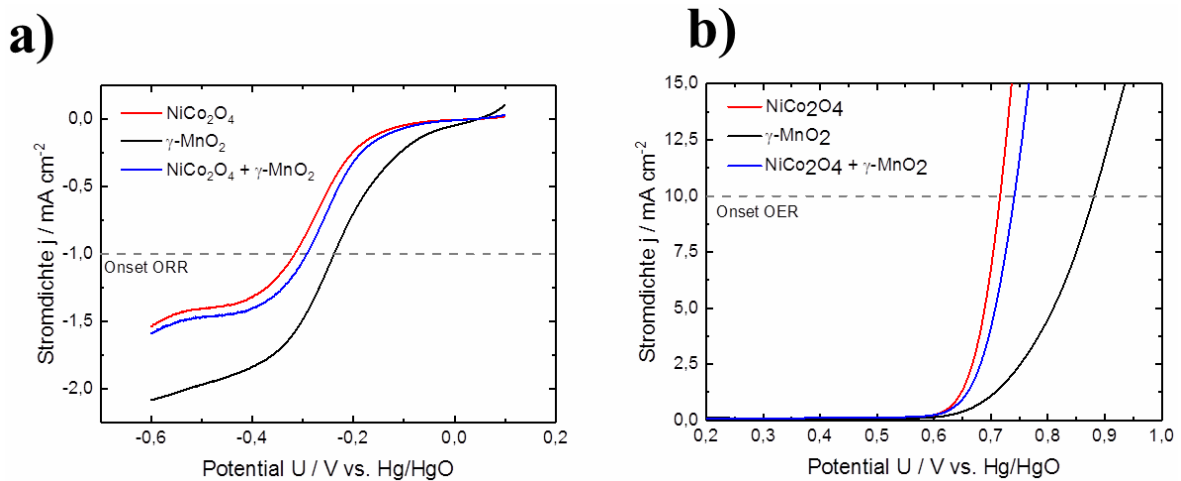


Abbildung 3.55: (a) ORR-Polarisationskurven in O_2 -gesättigter $1\text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} und (b) OER-Polarisationskurven in Ar -gesättigter $1\text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 rpm und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} von $\gamma\text{-MnO}_2$ und NiCo_2O_4 sowie einer massenteiligen Mischung aus beiden Katalysatoren

Das Lade- und Entladeverhalten der hergestellten Mischelektrode wird in Zn-Luft-Vollzellen untersucht. Im Vergleich zur Mischelektrode wurden GDEs betrachtet, die jeweils die gleiche Beladung nur einer Katalysatorspezies $\gamma\text{-MnO}_2$ bzw. NiCo_2O_4 beinhalten. In Abbildung 3.56a sind die Entlade- und Ladezellspannungen einer Kurzzeitzyklisierung über 50 Zyklen dargestellt. Alle drei GDEs zeigen konstante Entladezellspannungen bei $1,16\text{ V}$ über 50 Zyklen und die Mischelektrode auch eine konstante Ladezellspannung bei $2,0\text{ V}$ über 50 Zyklen. Die GDE, die nur den OER-Katalysator NiCo_2O_4 beinhaltet, weist in den ersten 15 Zyklen die geringste Ladeüberspannung auf. Allerdings ist danach eine konstante Erhöhung der Ladezellspannung zu beobachten. Die GDE, die nur den ORR-Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ enthält, zeigt in den ersten 40 Zyklen eine konstante Ladezellspannung und beginnt ab Zyklus 40 stark zu degradieren und erreicht nach 50 Zyklus eine Ladezellspannung von $2,11\text{ V}$.

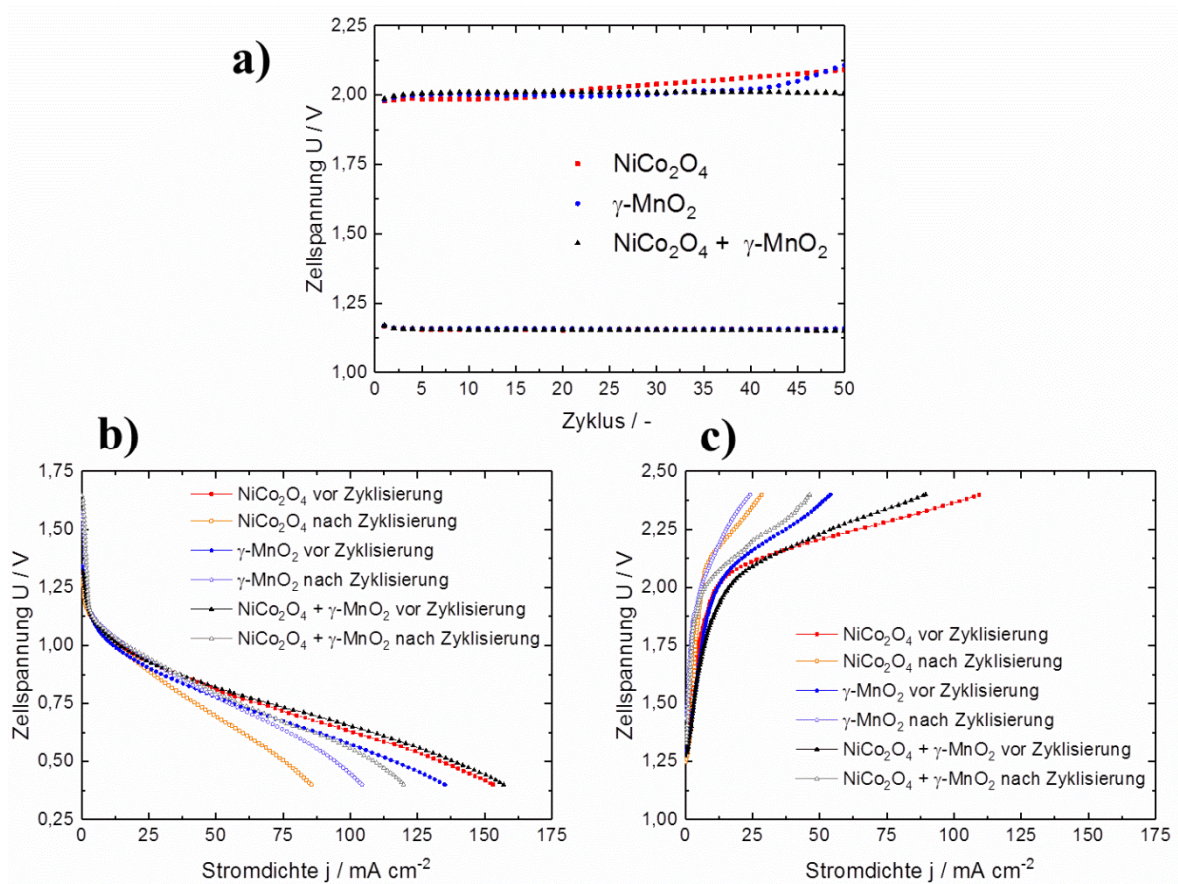


Abbildung 3.56: (a) Kurzzeitzyklisierung (200 s konstante Entladung und 200 s konstante Ladung) bei $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ in Zn-Luft-Vollzellen. (b) Entlade-Polarisationskurven und (c) Lade-Polarisationskurven vor und nach Kurzzeitzyklisierung für GDEs mit NiCo_2O_4 , mit $\gamma\text{-MnO}_2$ und einer massenteiligen Mischung aus NiCo_2O_4 und $\gamma\text{-MnO}_2$.

In Abbildung 3.56b sind Entlade-Polarisationskurven vor und nach der Zyklisierung zu erkennen. Die Mischelektrode zeigt vor der Zyklisierung die höchsten Entladezellspannungen über den gesamten Stromdichtebereich im Vergleich zu den GDEs, die jeweils nur eine Katalysatorspezies enthalten. Die GDE, die nur NiCo_2O_4 als Katalysator enthält, weist etwas niedrigere Entladezellspannungen auf. Erstaunlicherweise besitzt die GDE, die nur ORR-Katalysatoren in Form von $\gamma\text{-MnO}_2$ beinhaltet, die geringsten Entladezellspannungen. Dies wurde bereits in Kapitel 3.3.2 (Abbildung 3.46) festgestellt. Dies liegt an der unterschiedlichen Partikelgröße beider Katalysatoren. Die $\gamma\text{-MnO}_2$ -Partikel sind etwa um eine Größenordnung größer als die NiCo_2O_4 -Partikel. Bei identischem Massenanteil an Katalysatoren liegt in der GDE eine größere Anzahl an NiCo_2O_4 -Partikel vor. Dies führt dazu, dass mehr Dreiphasengrenzen gebildet werden können und somit auch die katalytische Aktivität der kleineren Katalysatorspezies begünstigt wird.

Ein Vergleich der Stromdichten bei einer Entladezellspannung von $0,4 \text{ V}$ vor und nach der Zyklisierung ergibt eine Reduktion der Stromdichte bei der GDE mit NiCo_2O_4 Katalysatoren um 67 mA cm^{-2} (44 %), bei der GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ um 31 mA cm^{-2} (23 %) und der Mischelektrode um 37 mA cm^{-2} (24 %). Dies zeigt, dass die GDE mit NiCo_2O_4 die

größte Degradation während der Zyklisierung erfahren hat. Die Stromdichte der GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ wird während der Zyklisierung prozentual weniger reduziert als die Mischelektrode, liegt jedoch vor und nach der Zyklisierung bei niedrigeren absoluten Stromdichten.

Wie erwartet, zeigt die GDE mit NiCo_2O_4 die geringste Ladezellspannung bei hohen Stromdichten ($> 35 \text{ mA cm}^{-2}$) und die GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ die höchsten Ladezellspannungen (vgl. Abbildung 3.56c). Die Mischelektrode weist bis 35 mA cm^{-2} geringere Ladezellspannungen und danach etwas höhere Ladezellspannungen als die NiCo_2O_4 GDE auf. Nach der Zyklisierung ist eine deutliche Degradation aller GDEs zu verzeichnen. Die GDE mit NiCo_2O_4 erfährt eine Reduktion der erreichten Stromdichte bei einer Ladezellspannung von 2,4 V von 81 mA cm^{-2} (74 %), die GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ von 30 mA cm^{-2} (56 %) und die Mischelektrode von 43 mA cm^{-2} (48 %). Hierbei weist die GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ bereits vor der Zyklisierung das deutlich schlechteste Lade-Polarisationsverhalten auf.

Die Degradation der GDEs nach der Zyklisierung kann aufgrund der hohen Überspannungen auf die, während der Ladereaktion, stattfindende Kohlenstoffkorrosion, zurückgeführt werden.[66] Die Mischelektrode verhält sich vor der Zyklisierung, wie bereits auch schon bei den RDE Messungen in Abbildung 3.55 beobachtet, NiCo_2O_4 -ähnlich mit einem etwas verbessertem Entlade- und einem etwas schlechteren Lade-Polarisationsverhalten. Während der Zyklisierung weist die Mischelektrode eine stabile Entlade- und Ladezellspannung auf.

3.4.2 Doppelschichtelektrode¹⁹

Im zweiten Konzept zur Herstellung einer bifunktionellen GDE werden, analog zur Mischelektrode, ein ORR-aktiver Katalysator und ein OER-aktiver Katalysator verwendet. Sie werden jedoch in zwei getrennten reaktiven Schichten aufeinander aufgebracht (Abbildung 3.57a). Dieser GDE Aufbau wird deshalb als „Doppelschichtelektrode“ bezeichnet. Die untere Schicht, die über ein Siebdruckverfahren auf das Substrat gedruckt wird, enthält den ORR-aktiven Katalysator (hier: γ -MnO₂) und das Bindersystem CMC/SBR. Diese Schicht wird im weiteren Verlauf als ORR-Schicht bezeichnet. Auf die ORR-Schicht wird eine zweite reaktive Schicht gedruckt, die die OER-aktive Katalysatorspezies (hier: NiCo₂O₄) enthält und den Binder CMC. Diese Schicht wird im Folgenden als OER-Schicht bezeichnet. Durch den Einsatz unterschiedlicher Binder entsteht innerhalb der GDE ein Benetzungsgradient (vgl. Abbildung 3.42), sodass die hydrophile OER-Schicht komplett mit Elektrolyt geflutet wird. Die ORR-Schicht wird aufgrund des verwendeten Bindersystems CMC/SBR (Kontaktwinkel von 65°) partiell benetzt. Das Substrat beinhaltet einen fluorhaltigen Binder mit einem superhydrophoben Verhalten. Dieser Benetzungsgradient zwischen den verschiedenen Schichten soll im Konzept der Doppelschichtelektrode funktionell genutzt werden.

Während des Entladevorgangs diffundiert Sauerstoff von außerhalb der Zelle durch die GDE an die ORR-Schicht. Hier bilden sich durch die partielle Benetzung (analog Kapitel 3.3.2) Dreiphasengrenzen aus, die für die Entladereaktion notwendig sind. Die anschließende elektrolytseitige, hydrophile OER-Schicht ist komplett mit Elektrolyt geflutet. Diese könnte zwar die ORR begünstigen, da aber zum Erreichen der reaktiven Zentren der gasförmige Sauerstoff zuerst durch den flüssigen Elektrolyten diffundieren muss und die Diffusion kinetisch gehemmt ist, nimmt nur ein geringer Anteil der OER-Schicht an der ORR teil.

Während der Ladereaktion der Zelle entsteht durch die OER Sauerstoff an der GDE. Daher muss keine Dreiphasengrenze vorhanden sein, sondern lediglich eine Zweiphasengrenze zwischen Katalysator und Elektrolyt. Diese Reaktion wird vor allem an der gefluteten OER-Schicht stattfinden. Aus diesem Grund werden hier die OER-aktiven Katalysatorpartikel integriert.

Durch die zwei reaktiven Schichten mit unterschiedlichen Katalysatoren und Bindern sollen die Sauerstoffreaktionen während Entladung und Ladung innerhalb einer Elektrode entkoppelt werden.

Die Umsetzung dieser Doppelschichtelektrode ist in Abbildung 3.57b dargestellt. Die REM-Aufnahme visualisiert im Querschnitt beide Schichten des Doppelschichtaufbaus mit Schichtdicken von jeweils ca. 20 μ m. Zur Visualisierung der Katalysatorpartikel ist in Abbildung 3.57c eine flächige EDX-Analyse dieses Querschnitts abgebildet. Die roten Bereiche sind elementspezifisch für Mangan, die blauen Bereiche für Cobalt und die

¹⁹ Dieses Kapitel wurde bereits publiziert und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier übersetzt und wiederverwendet. Originalartikel: A. Flegler *et al.*, *Electrochimica Acta* 258 (2017) 495–503.

grünen Bereiche für Nickel. Es ist klar zu erkennen, dass in der unteren Schicht ausschließlich $\gamma\text{-MnO}_2$ und in der oberen Schicht ausschließlich NiCo_2O_4 vorhanden ist.

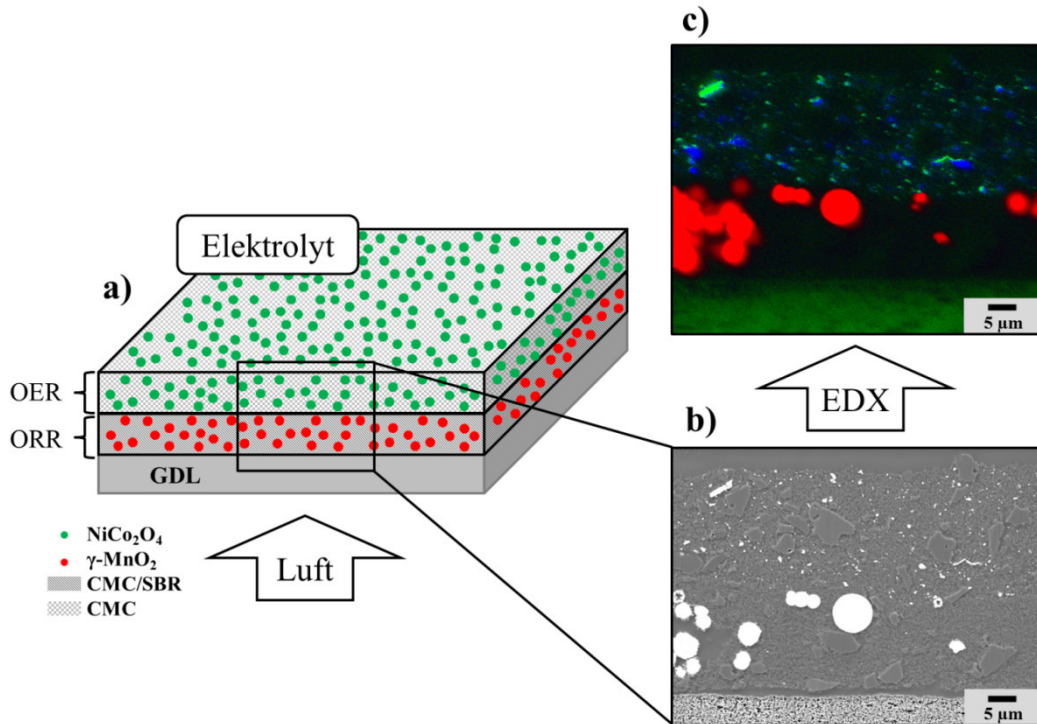


Abbildung 3.57: (a) Schematisches Konzept des anvisierten Doppelschichtaufbaus. Die ORR-Schicht enthält den ORR-Katalysator (z. B. $\gamma\text{-MnO}_2$) und das Bindersystem CMC/SBR. Die OER-Schicht enthält den OER-Katalysator (z. B. NiCo_2O_4) und den Binder CMC. (b) CSP Schnitt durch diese GDE mit (c) korrespondierendem EDX-Mapping des Querschnittes (rot: $\gamma\text{-MnO}_2$, blau/grün: NiCo_2O_4).

Um die Einflüsse von Katalysatoren und vom Benetzungsverhalten auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, werden Referenz-GDEs mit identischer Katalysatorbeladung hergestellt (siehe Abbildung 3.58). Die Doppelschichtelektrode, bezeichnet als GDE B, enthält den ORR-Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ und das Bindersystem CMC/SBR in der ORR-Schicht sowie den OER-Katalysator NiCo_2O_4 und das Bindersystem CMC/SBR in der OER-Schicht. Ausgehend von GDE B beinhaltet GDE A nur CMC anstelle von CMC/SBR in der OER-Schicht bei sonst identischem Aufbau. Dies hat zur Folge, dass sich bei GDE B kein Benetzungsgradient zwischen OER-Schicht und ORR-Schicht ausbildet und dadurch auch die OER-Schicht während der ORR-aktiv ist. Ein Vergleich von GDE A und GDE B gibt Rückschlüsse über den Einfluss des Benetzungsverhalten der GDEs.

GDE C beinhaltet im Vergleich zu GDE B in der ORR-Schicht den OER-Katalysator NiCo_2O_4 anstelle von $\gamma\text{-MnO}_2$ bei sonst identischem Aufbau. Dies hat zur Folge, dass nur noch der für die OER eingesetzte Katalysator für die ORR zur Verfügung steht. Ein Vergleich beider GDEs zeigt den Einfluss des eingesetzten ORR-Katalysators $\gamma\text{-MnO}_2$.

3. Ergebnisse und Diskussion

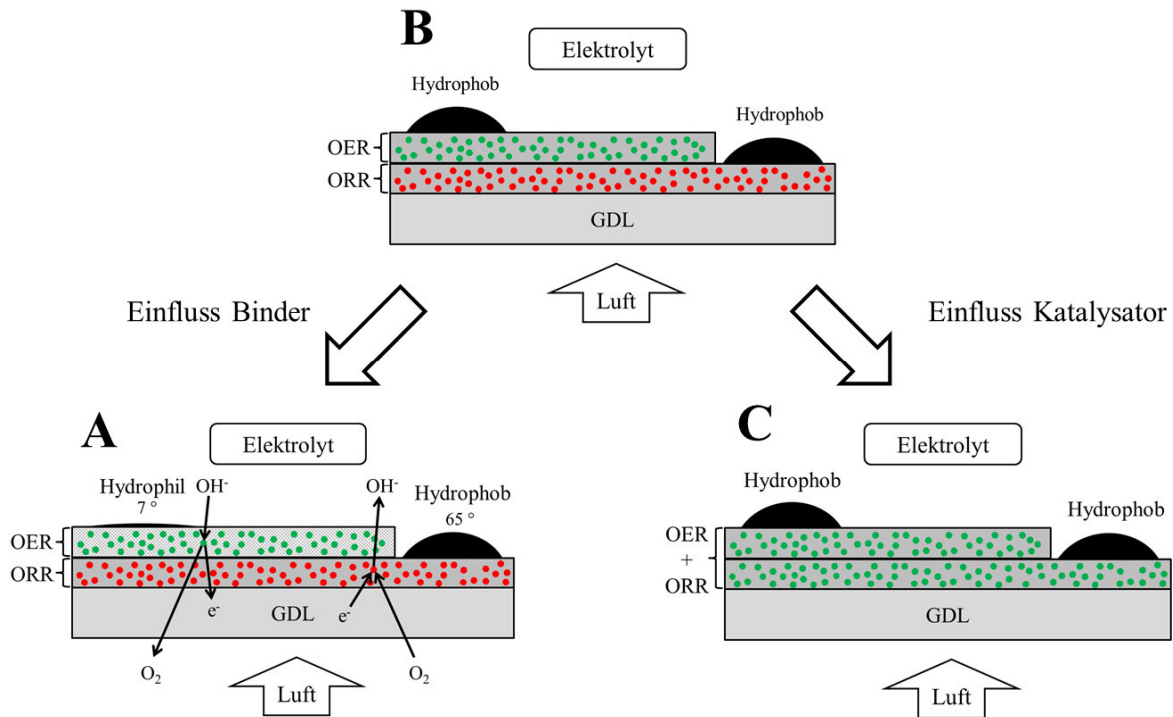


Abbildung 3.58: Schematische Darstellung der (A) entwickelten Doppelschichtelektrode mit unterschiedlichen Katalysatoren für ORR und OER, sowie unterschiedliche Benetzbarkeit. (B) Schematische Darstellung einer Doppelschichtelektrode analog (A) jedoch mit der Verwendung von CMC/SBR in der reaktiven OER-Schicht anstelle von nur CMC. (C) Schematische Darstellung einer Doppelschichtelektrode analog (B) jedoch mit $NiCo_2O_4$ in der ORR-Schicht anstelle von $\gamma-MnO_2$.

Das Benetzungsverhalten von GDE A und GDE B mit Elektrolyt ($6\text{ M KOH}_{(aq)}$) wird in Abbildung 3.59 deutlich. GDE A mit einer hydrophilen OER-Schicht zeigt einen sehr niedrigen Kontaktwinkel. GDE B enthält CMC und SBR in beiden Schichten und bildet Kontaktwinkel von ca. 65° .

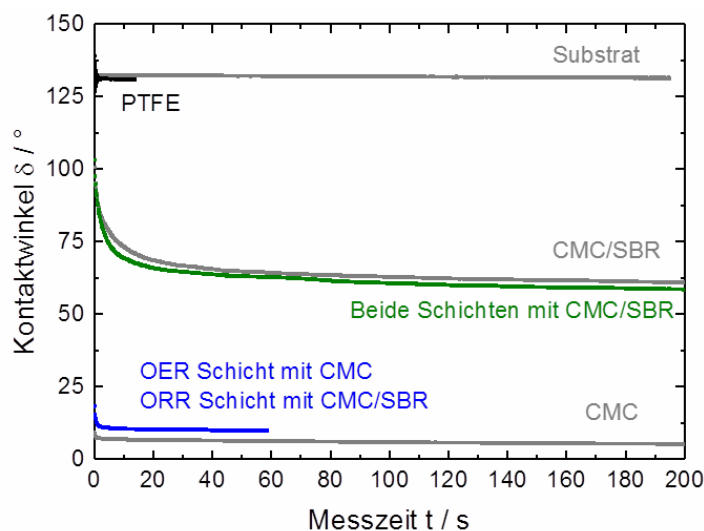


Abbildung 3.59: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels zwischen reaktiver Schicht einer GDE und $6\text{ M KOH}_{(aq)}$ bei Verwendung verschiedener Binder in der reaktiven Schicht.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Lade- und Entladeverhalten der hergestellten Doppelschichtelektroden wird in Zn-Luft-Vollzellen untersucht. In Abbildung 3.60a sind die aufgenommenen Entlade- und Ladezellspannungen einer Kurzzeitzyklisierung gezeigt, sowie die Entlade-Polarisationskurven (Abbildung 3.60b) und Lade-Polarisationskurven (Abbildung 3.60c) vor und nach der Kurzzeitzyklisierung. Bei Vergleich von GDE B und GDE C (unterschiedliche Katalysatoren in ORR-Schicht), kann folgendes festgestellt werden: GDE B ($\gamma\text{-MnO}_2$ in ORR-Schicht) weist eine konstante Entladezellspannung von 1,16 V und eine leichte Erhöhung der Ladezellspannung über 50 Zyklen auf. GDE C (NiCo_2O_4 in ORR-Schicht) degradiert nach einer konstanten Entladezellspannung (bei ca. 1,15 V) ab Zyklus 40. Auch bei Betrachtung der Ladezellspannungen ist eine starke Erhöhung und somit Degradation von GDE C festzustellen. Das Degradationsverhalten von GDE C ist außerdem deutlich in den Entlade- und Lade-Polarisationskurven vor und nach Zyklisierung in Abbildung 3.60b und c zu erkennen.

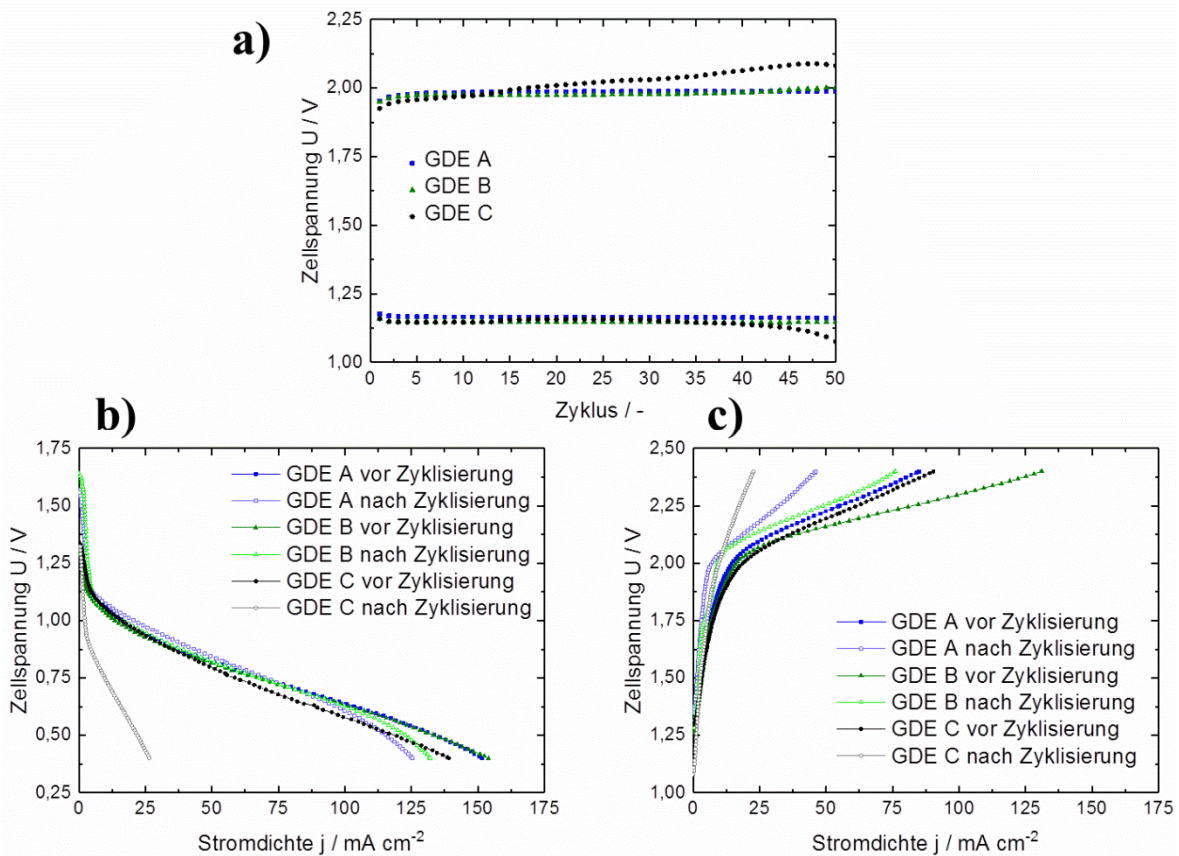


Abbildung 3.60: (a) Kurzzeitzyklisierung (200 s konstante Entladung und 200 s konstante Ladung) bei $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ in Zn-Luft-Vollzellen. (b) Entlade-Polarisationskurven und (c) Lade-Polarisationskurven vor und nach Kurzzeitzyklisierung für GDEs mit den verschiedenen Aufbauten aus Abbildung 3.58.

Der Effekt des Benetzungsgradientes kann durch Vergleich von GDE A und GDE B analysiert werden. GDE A, die Doppelschichtelektrode mit Benetzungsgradient, weist eine etwas höhere konstante Entladezellspannung auf. Während der Ladung nimmt GDE B bis

Zyklus 44 geringere Ladezellspannungswerte an. Im Vergleich der Polarisationskurven vor der Kurzzeitzyklisierung besitzen beide GDEs ein nahezu identisches Entlade-Polarisationsverhalten und GDE B ein besseres Lade-Polarisationsverhalten. Außerdem degradiert GDE B weniger. Die Stromdichte von GDE A bzw. GDE B wird bei 0,4 V um 26 mA cm^{-2} bzw. 22 mA cm^{-2} und bei 2,4 V um 39 mA cm^{-2} bzw. 55 mA cm^{-2} reduziert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine GDE, die eine für die ORR und eine für die OER optimierte reaktive Schicht besitzt (GDE A und GDE B) deutlich geringere Überspannungen und höhere Zyklenstabilitäten aufweist im Vergleich zur Verwendung von nur einer Katalysatorspezies (GDE C). Ein positiver Effekt des eingestellten Benetzungsgradienten konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Durch weitere Optimierung, z. B. den Einsatz der für die OER-aktiveren NiFe-LDHs könnte die Doppelschichtelektrode noch weiter verbessert werden. Dieses Konzept der Doppelschichtelektrode mit der Trennung der Sauerstoffreaktionen durch einen Benetzungsgradient wird in der Literatur als ein Konzept zur Herstellung einer bifunktionellen GDE beschrieben [75–77]. Allerdings wurden keine Bindermaterialien zur Umsetzung dieses Konzeptes genannt. Das in diesem Kapitel beschriebene Konzept mit Benetzungsgradient, der durch die Materialien CMC und CMC/SBR erzeugt wurde, ist somit als neuartig anzusehen. Der in diesem Kapitel hergestellte Bindergradient mittels CMC/SBR und CMC stellt ein neuartiges Konzept für diese Anwendung dar.

3.4.3 Dreielektrodenaufbau

Das dritte, in dieser Arbeit untersuchte Konzept für elektrisch wiederaufladbare Zn-Luft Energiespeicher, unterscheidet sich von den beiden vorherigen durch die Verwendung von drei anstelle von zwei Elektroden in der Zn-Luft-Zelle. In den beiden bisher aufgeführten Konzepten finden Entlade- und Ladereaktionen immer an derselben GDE statt. In diesem Konzept sollen die Sauerstoffreaktionen entkoppelt auf zwei unterschiedlichen und für jede Reaktion speziell entwickelten Elektroden stattfinden. Aus diesem Grund wird dieses Konzept als Dreielektrodenaufbau bezeichnet. Der Dreielektrodenaufbau ist in Abbildung 3.61a skizziert und besteht aus einer ORR-AE, einer OER-AE und einer Zn-Anode. Die ORR-AE ist während der Entladung aktiv. Hierfür wird eine in dieser Arbeit entwickelt GDE verwendet. Während der Ladereaktion ist nur die OER-AE aktiv.

Um diesen Dreielektrodenzellaufbau zu realisieren, wurde eine eigene Testzelle entwickelt (vgl. Kapitel 6.4.4), da sich ein Dreielektrodenaufbau nicht in der gewöhnlich verwendeten Testzelle (ECC-Air) realisieren lässt (Abbildung 3.61b). Am Boden der Zelle befindet sich eine GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$ als Katalysator (ORR-AE), die komplett mit Elektrolyt bedeckt ist und von unten mit Umgebungsluft angeströmt wird. Die OER-AE wird von oben in den Elektrolyt getaucht und besteht hier aus Nickel-Streckmetall. Um den Zellaufbau zu komplettieren, wird ein Zinkblech als Anode verwendet und eine Hg/HgO Referenzelektrode.

Das Ziel dieses Konzeptes ist es, einerseits die während der Ladereaktion auftretende Kohlenstoffkorrosion durch die Verwendung einer kohlenstofffreien OER-AE zu

verhindern und andererseits die Überspannungen während Entlade- und Ladevorgang durch die Verwendung von optimierten Elektroden für jede Reaktion deutlich zu reduzieren.

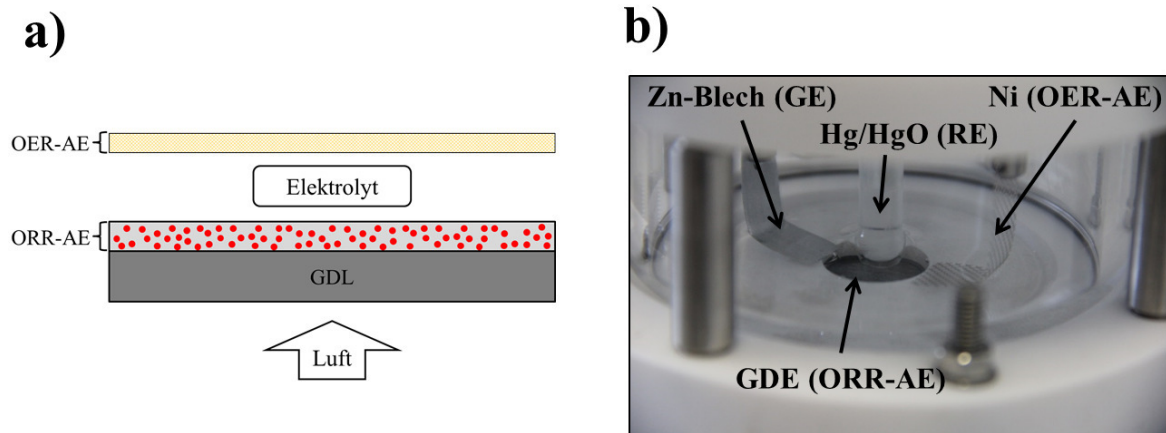


Abbildung 3.61: (a) Schematische Abbildung der zwei Arbeitselektroden des Dreielektrodenaufbaus bestehend aus einer GDE, die die ORR-AE darstellt und der OER-AE. (b) Foto der messtechnischen Umsetzung in eigens entwickelter Messzelle (vgl. Kapitel 6.4.4) mit entkoppelter ORR-AE und OER-AE, einem Zinkblech als GE und einer Hg/HgO als RE in 6 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ als Elektrolyt.

Zur Evaluierung dieses Dreielektrodenaufbaus werden zwei OER-AE untersucht. Aufgrund der katalytischen OER-Aktivität von Nickel [87] wird sowohl ein reines Nickel-Streckmetall (Abbildung 3.62a) als auch ein Nickel-Streckmetall, das zusätzlich mit dem Katalysator $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ beschichtet wurde (Abbildung 3.62b und c), als OER-AE untersucht. Die Katalysatorbeschichtung des Nickel-Streckmetalls wird über eine Tauchbeschichtung (vgl. Kapitel 6.2.3) mit anschließender Temperaturbehandlung bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ realisiert. Wie in Abbildung 3.62b zu erkennen ist, lagert sich der Katalysator auf den Innenseiten der Streckmetallmaschen ab.

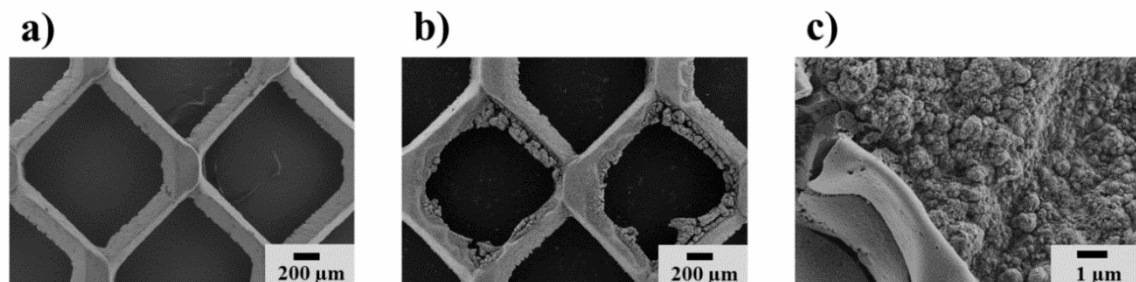


Abbildung 3.62: REM-Aufnahme von (a) unbeschichtetem Nickel-Streckmetall, (b) und (c) mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ beschichtetem Nickel-Streckmetall.

Das Röntgendiffraktogramm des mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ beschichteten Nickel-Streckmetalls (Abbildung 3.63) weist die drei charakteristischen Nickel Peaks bei 2θ : $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ und $76,5^\circ$ auf. Die Perowskit-Kristallstruktur von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ kann bei 2θ : $33,0^\circ$, $47,4^\circ$ und $59,0^\circ$ beobachtet werden. Die übrigen drei Peaks bei 2θ : $37,1^\circ$, $43,1^\circ$ und $62,3^\circ$ können

den Reflexen von NiO zugeordnet werden. NiO entsteht bei der Temperaturbehandlung des mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ Sol beschichteten Nickel-Streckmetalls an den Stellen, an denen keine Beschichtung vorliegt.

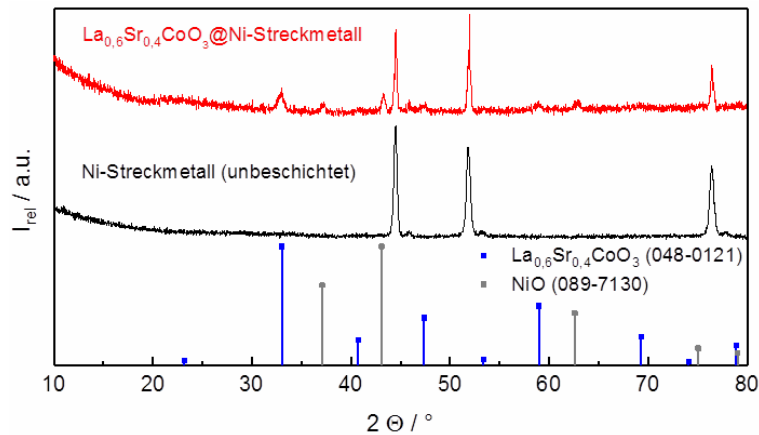


Abbildung 3.63: Röntgendiffraktogramm von reinem Nickel-Streckmetall und von mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ beschichtetem Nickel-Streckmetall.

Beide OER-AE werden vor der Anwendung im Dreielektrodenaufbau in einer Halbzelle untersucht (Abbildung 3.64a). Die OER-AE fungiert in diesem Halbzellenaufbau als Arbeitselektrode (AE), ein Zinkblech als Gegenelektrode (GE) und 6 M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ als Elektrolyt. Zusätzlich wird eine Hg/HgO Referenzelektrode (RE) in den Messaufbau mit integriert. Zwischen AE und GE werden konstante Ströme (1 mA, 10 mA, 25 mA und 50 mA) für jeweils 30 min angelegt und die Spannung zwischen AE und RE zeitabhängig detektiert. In diesen galvanostatischen Messungen ist zu beobachten, dass mit ansteigendem Strom auch die Spannung zwischen AE und RE, also die Überspannung der OER, ansteigt. Hervorgerufen durch die OER entsteht durch das Anlegen eines konstanten Stroms an der AE Sauerstoff. An der GE muss dementsprechend eine Reduktionsreaktion stattfinden. Im Falle einer Zn-Luft Batterie wäre dies die Reduktion von während der ORR entstandenen Zinkspezies (gelöste Zn^{2+} -Ionen, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder ZnO) zu elementarem Zink. Da in diesem Messaufbau nur die OER untersucht wird, wird im Elektrolyten 0,2 M Zinkacetat gelöst.[78] Die gelösten Zn^{2+} -Ionen können an der GE zu Zn reduziert werden und somit die Überspannungen reduzieren. In Abbildung 3.64b ist ein Zinkblech mit aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Zink nach der Messung dargestellt

Im Vergleich der beiden OER-AE besitzt das unbeschichtete Nickel-Streckmetall nur bei Anlegen des geringsten Stroms von 1 mA ein geringeres Potential (0,44 V vs. Hg/HgO) im Vergleich zum beschichteten Nickel-Streckmetall (0,51 V vs. Hg/HgO). Mit ansteigenden Stromwerten bilden sich deutlich höhere Überpotentiale beim unbeschichteten Ni-Streckmetall aus als beim beschichteten Ni-Streckmetall.

Dies zeigt, dass die Beschichtung des Ni-Streckmetalls mit OER-aktivem $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ einen positiven Effekt auf das OER-Verhalten hat und die Überspannungen reduziert.

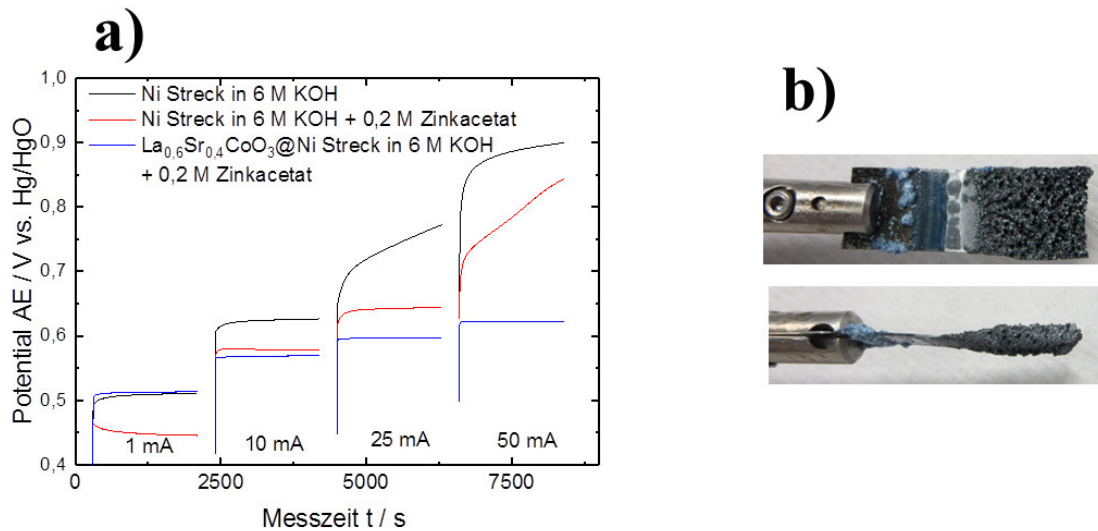


Abbildung 3.64: (a) Galvanostatische Messungen bei 1, 10, 25 und 50 mA für jeweils 30 min verschiedener OER-AE zur Evaluierung ihrer Eignung zur OER. Messungen in 6 M KOH_(aq) oder 6 M KOH_(aq) mit 0,2 M Zinkacetat als Elektrolyt, mit einem Zinkblech als Gegenelektroden und mit Hg/HgO als Referenzelektrode. (b) Foto eines Zinkblechs nach einer Messung.

In Abbildung 3.65 ist exemplarisch ein Entlade- und Ladezyklus einer Zyklisierungsmessung im Dreielektrodenaufbau dargestellt. Die Zn-Luft-Vollzelle wird für 30 min entladen, wobei nur die ORR-AE aktiv ist, und für 30 min geladen, wobei nur die OER-AE aktiv ist. Zwischen Entlade- und Ladevorgang ist jeweils eine fünf minütige Pause. In Abbildung 3.65a ist das an der AE anliegende Potential gegen die Referenzelektrode (Hg/HgO) in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen. Während des Entladevorgangs stellt sich ein konstantes Potential von ca. -0,34 V vs. Hg/HgO ein und die ORR-AE, also die GDE mit MnO₂ Katalysatoren, ist aktiv. Im Ladevorgang ist die OER-AE aktiv (hier: reines Nickel-Streckmetall) und es stellt sich ein konstantes Potential von ca. 0,68 V vs. Hg/HgO ein. An der Gegenelektrode (hier Zinkblech, Abbildung 3.65b) wird während der Entladung Zink oxidiert bei einem konstanten Potential von ca. -1,43 V vs. Hg/HgO. Während der Ladung findet eine Reduktionsreaktion mit der Bildung von elementarem Zink bei einem konstanten Potential von ca. -1,98 V vs. Hg/HgO statt. Aus der Differenz beider Potentiale ergibt sich die Zellspannung (Abbildung 3.65c). Während der Entladung besitzt die Zn-Luft-Vollzelle eine konstante Zellspannung von 1,09 V und während der Ladung von 2,66 V. Die theoretische Gleichgewichtszellspannung für eine Zn-Luft-Zelle liegt bei 1,67 V. Somit reduziert sich die Zellspannung bei dieser Materialkombination beim Entladen um 0,58 V und erhöht sich beim Laden um 0,99 V. Es treten in dieser Konfiguration sehr hohe Überspannungen sowohl für die Entladereaktion und gerade bei der Ladereaktion auf.

3. Ergebnisse und Diskussion

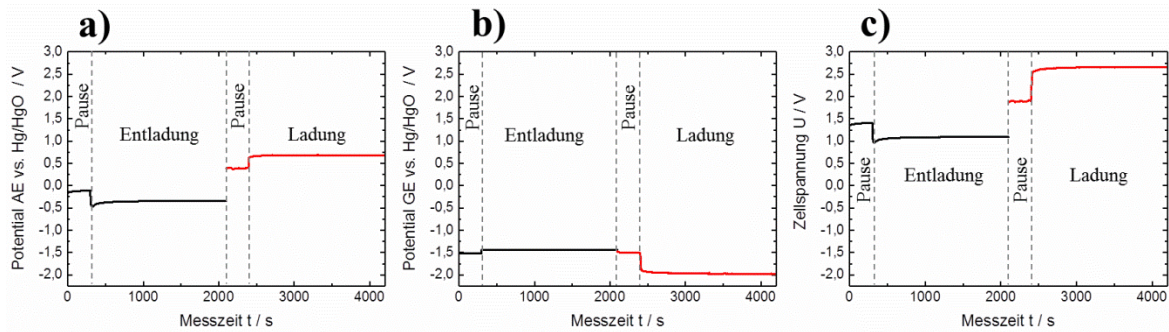


Abbildung 3.65: Zyklisierungsmessung für einen Entlade- und Ladezyklus (30 min Entladezeit und 30 min Ladezeit bei jeweils 10 mA cm^{-2} , erster Zyklus) für den in Abbildung 3.61b dargestellten Dreielektrodenaufbau. In (a) ist das Potential der ORR-AE bzw. OER-AE vs. Hg/HgO, in (b) das Potential der GE vs. Hg/HgO und in (c) die resultierende Zellspannung dargestellt.

In Abbildung 3.66 ist das Entlade- und Ladeverhalten exemplarisch für den ersten, zehnten und zwanzigsten Zyklus aus den Zyklisierungsmessungen zu sehen. Dabei wird der Potentialverlauf der AE (a-c), der GE (d-f) und der resultierenden Zellspannung (g-i) für diese Zyklen über die Messzeit dargestellt. Untersucht wurden drei verschiedene Konfigurationen des Dreielektrodenaufbaus. Ausgehend von der Grundzusammensetzung (rote Kurven in Abbildung 3.66): ORR-AE: GDE mit MnO_2 Katalysator, OER-AE: Nickelstreckmetall, GE: Zinkblech, RE: Hg/HgO und Elektrolyt: $6 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ wird dem Elektrolyt $0,2 \text{ M}$ Zinkacetat hinzugefügt (blaue Kurven in Abbildung 3.66). Die Zugabe von Zinkacetat führt zu einer Erhöhung der Überpotentiale während der Entladung an der ORR-AE (vgl. Abbildung 3.66a-c). Während der Ladung an der OER-AE wird das Überpotential im ersten Zyklus leicht erhöht, im zehnten und zwanzigsten Zyklus stellen sich durch die Zugabe von Zinkacetat etwas geringere konstante Potentiale ein. Einen größeren Effekt zeigt die Zugabe von Zinkacetat auf die Überspannung der GE (vgl. Abbildung 3.66d-f). Die Erhöhung der Zink-Ionen Konzentration im Elektrolyten führt zu einer deutlichen Reduktion der Überpotentiale während der Entladung und Ladung über die komplette Zyklisierung. In der resultierenden Zellspannung ist der Effekt der erhöhten Zink-Ionen Konzentration im Elektrolyten sichtbar, der vor allem die Überpotentiale während der Ladereaktion reduziert. Durch die Zugabe von Zinkacetat stellt sich im ersten Zyklus während der Ladung eine um ca. $0,30 \text{ V}$ reduzierte Ladezellspannung ein. Die Entladezellspannung hingegen bleibt nahezu konstant.

In einer dritten Konfiguration wird ausgehend von der Grundzusammensetzung dem Elektrolyten Zinkacetat als Additiv hinzugegeben und die OER-AE durch das mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ beschichtete Nickel-Streckmetall anstelle von reinem Nickel-Streckmetall eingesetzt (grüne Kurven). Die übrigen Bestandteile bleiben unverändert. Bei Betrachtung der Potentiale der AE und GE im Vergleich zur Konfiguration mit reinem Nickel-Streckmetall und Zinkacetat Additiv (Abbildung 3.66a-c und d-f) ist, wie erwartet, kein wesentlicher Unterschied im Entladeverhalten zu erkennen. Im Ladeverhalten zeigt sich eine deutliche Reduktion der Überpotentiale im ersten Zyklus um $0,2 \text{ V}$, im zehnten um $0,1 \text{ V}$ und im zwanzigsten um $0,3 \text{ V}$. Dies entspricht einer Steigerung der

3. Ergebnisse und Diskussion

Energiedichteeffizienz aus Ladung und Entladung im ersten Zyklus um 5 % (von 45 % auf 50 %), im zehnten Zyklus um 2 % (von 48 % auf 50 %) und im zwanzigsten Zyklus um 6 % (von 43 % auf 49 %) Die resultierenden Zellspannungen (Abbildung 3.66g-i) weisen einen nahezu identischen Verlauf der Endladekurven bei ca. 1,05 V und deutlich reduzierte Ladezellspannungen bei ca. 2,14 V auf. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die katalytische Aktivität des Nickel-Streckmetalls für die OER durch die Beschichtung mit dem Katalysatormaterial $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ deutlich gesteigert und eine effektive OER-AE entwickelt werden konnte.

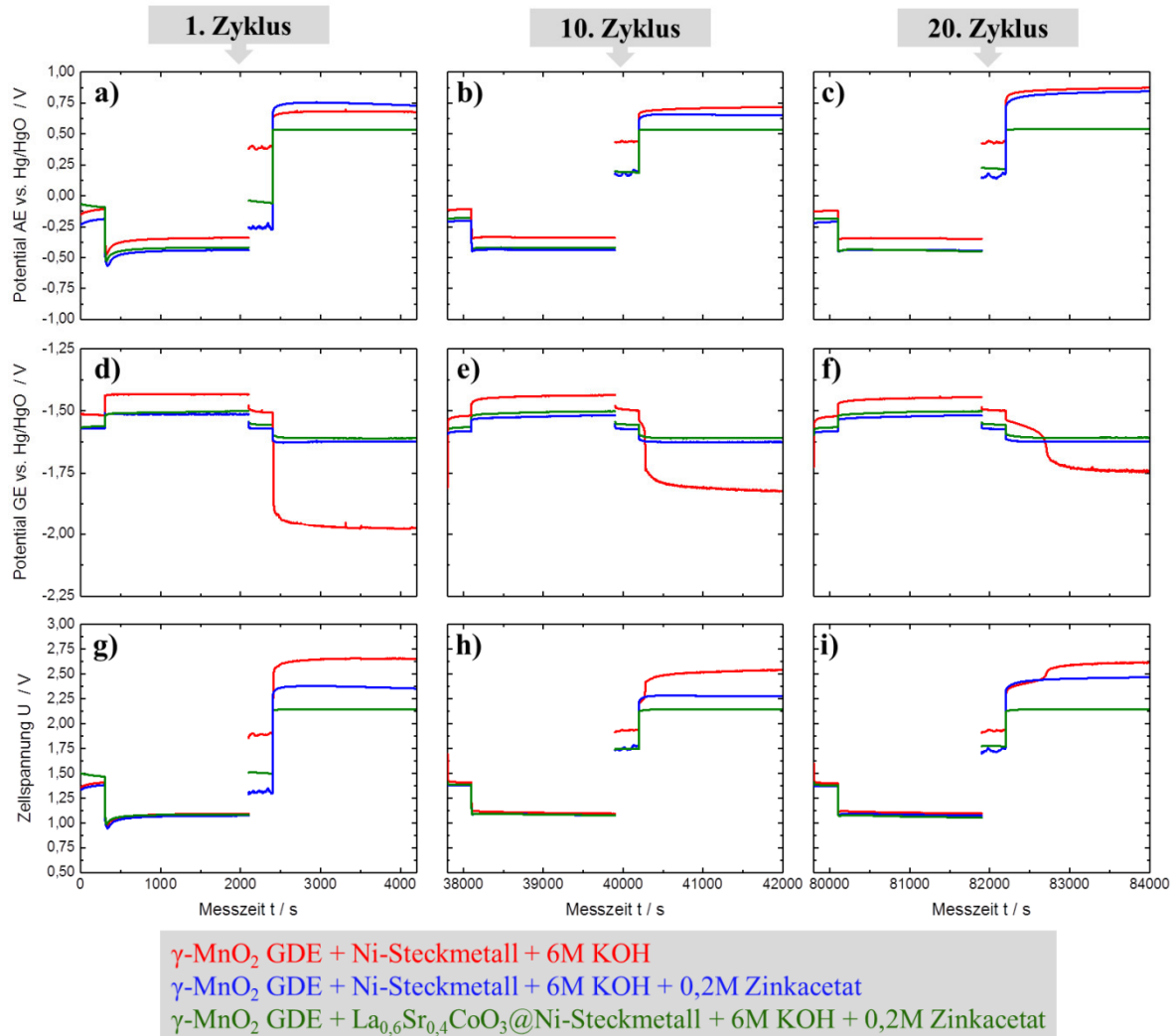


Abbildung 3.66: Zyklisierungsmessungen (30 min Entladezeit und 30 min Ladezeit bei jeweils 10 mA cm^{-2}) in einem Dreielektrodenaufbau für verschiedene OER-Elektroden und Elektrolyte. (a-c) Verhalten der Arbeitselektroden, (d-f) der Gegenelektrode und (g-i) der Zellspannung exemplarisch für ersten, zehnten und zwanzigsten Zyklus.

Das Konzept des Dreielektrodenaufbaus wurde auch von Li *et al.* [78] verfolgt. Er verwendete als ORR-AE ein mit dem Katalysator CoO/N-CNT beladenes Kohlenstoffpapier und als OER-AE einen mit NiFe-LDH beschichteten Nickelschaum. Mit seinem Zellaufbau konnte er konstante Entladezellspannungen von ca. 1,2 V und konstante

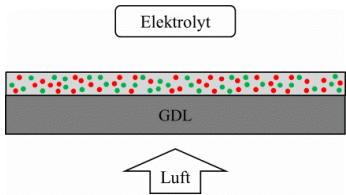
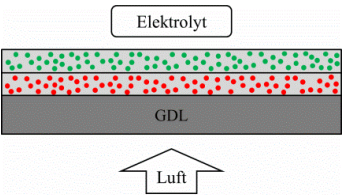
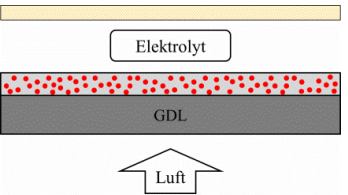
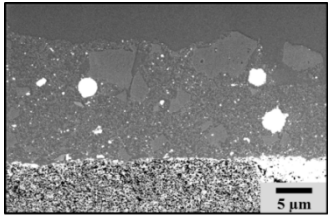
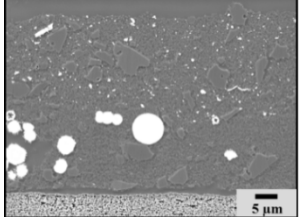
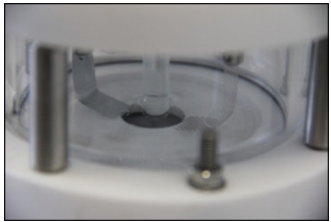
3. Ergebnisse und Diskussion

Ladezellspannungen von ca. 2,05 V bei einer Entlade- und Ladestromdichte von 50 mA cm⁻² über mehr als 40 Stunden nachweisen. Diese Werte konnten in dem in dieser Arbeit verwendeten Dreielektrodenaufbau zwar nicht erreicht werden, wären aber sicherlich durch eine weitere Optimierung und Einsatz von aktiveren Katalysatoren, wie z. B. NiFe-LDH in der OER-AE, erreichbar.

3.4.4 Zusammenfassung – Sekundäre Zn-Luft Energiespeicher

Vorausgehend wurden drei Konzepte mit dem Ziel evaluiert, einen sekundären Zn-Luft Energiespeicher zu entwickeln. Die Gegenüberstellung der untersuchten Konzepte mit deren Umsetzung und ihren elektrochemischen Eigenschaften schließt diesen Vergleich mit einem Fazit ab.

Tabelle 3.10: Übersicht der drei untersuchten Konzepte Mischelektrode, Doppelschichtelektrode und Dreielektrodenaufbau mit Konzept, Umsetzung, elektrochemischen Eigenschaften und einem Fazit.

	Mischelektrode	Doppelschichtelektrode	Dreielektrodenaufbau
Konzept	<p>Bifunktionelle GDE</p> 	<p>Bifunktionelle GDE</p> 	<p>Getrennte ORR und OER</p> 
Umsetzung	 <p>Mischen von ORR- ($\gamma\text{-MnO}_2$) und OER-Katalysator (NiCo_2O_4) in eine reaktive Schicht</p>	 <p>Entkoppeln der ORR und OER durch Benetzungsgradient mit CMC und SBR in zwei reaktiven Schichten</p>	 <p>Entkoppeln der ORR (GDE mit $\gamma\text{-MnO}_2$) und OER ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3\text{@Ni}$) durch zwei getrennte AE</p>
Elektrochemische Eigenschaften	<p>Zellspannungen nach 50 Zyklen (ORR/OER):</p> <p>$\gamma\text{-MnO}_2$: 1,16 V / 2,11 V</p> <p>NiCo_2O_4: 1,16 V / 2,09 V</p> <p>Misch.: 1,15 V / 2,01 V</p>	<p>Zellspannungen nach 50 Zyklen (ORR/OER):</p> <p>GDE A: 1,16 V / 1,99 V</p> <p>GDE B: 1,15 V / 2,00 V</p> <p>GDE C: 1,08 V / 2,08 V</p>	<p>Zellspannung nach 10 Zyklen (ORR/OER):</p> <p>Ni-Streck: 1,08 V / 2,29 V</p> <p>$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3\text{@Ni}$-Streck: 1,08 V / 2,15 V</p>
Fazit	<p>Mischelektrode stabilisiert die Ladezellspannung während Zyklisierung</p>	<p>Doppelschichtelektrode mit getrennter ORR- und OER-Schicht (GDE A und GDE B) zeigt deutliche Verbesserung; kein wesentlicher Effekt des Benetzungsgradienten erkennbar.</p>	<p>Entkopplung der AE in ORR-AE und OER-AE ist das langzeitstabilste System in dieser Arbeit. Die Beschichtung von Nickel-Streckmetall mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ führt zu effizienter OER-AE.</p>

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden vier Katalysatoren aus unterschiedlichen Materialklassen (Manganoxid γ -MnO₂, Perowskit La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃, Spinell NiCo₂O₄, Schichthydroxid NiFe-LDH) zur Katalyse der Sauerstoffreduktion (ORR) und -evolution (OER) synthetisiert und charakterisiert. Die katalytische Aktivität für die ORR und OER wurde mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) bestimmt. Hierbei weist γ -MnO₂ mit einem Onsetpotential von -238 mV vs. Hg/HgO die höchste ORR-Aktivität und NiFe-LDH mit einem Onsetpotential von 569 mV vs. Hg/HgO die höchste OER-Aktivität auf. La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ zeigen moderate Aktivitäten für beide Reaktion und stellen damit die aktivsten bifunktionellen Katalysatoren dar.

Mögliche Korrelationen zwischen der katalytischen Aktivität und der Struktur der Katalysatoren können durch gezielte Änderung von Struktureigenschaften gezogen werden. Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die katalytische Aktivität wurde durch einen Vergleich zweier γ -MnO₂ untersucht, deren spezifische Oberfläche sich um 62 m² g⁻¹ (60 %) unterscheiden, mit dem Resultat, dass beide Katalysatoren ein nahezu identisches elektrochemisches Verhalten zeigen. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche konnte auf die Erhöhung der Porenvolumina (Mesoporosität) zurückgeführt werden, die jedoch keinen entscheidenden Einfluss auf die ORR-Aktivität hat.

Bei Substitution von Cobalt durch Mangan in der perowskitischen Kristallstruktur ist ein starker Einfluss des B-Metallkations der perowskitischen Kristallstruktur A_{1-x}A'_xBO₃ auf die katalytische Aktivität nachweisbar. So wird die katalytische ORR-Aktivität durch Mangan begünstigt, während Cobalt einen positiven Einfluss auf die OER-Aktivität hat.

Eine Zugabe von Natriumcarbonat während der Synthese von NiFe-LDHs hat eine Einlagerung von Carbonat-Anionen in die Schichtstruktur der LDHs zur Folge, die die OER-Eigenschaften verschlechtern. Eine Rekristallisation (Temperaturbehandlung bei 80 °C) der NiFe-LDH-Partikel, führt zu einer Formänderung von eher sphärisch zu plättchenförmig und zu einer Verzehnfachung der spezifischen Oberfläche. Daraus resultiert eine geordnetere LDH-Struktur. Diese bewirkt jedoch eine Verschlechterung der OER-Aktivität der NiFe-LDHs.

Weiterhin wurde ein halbkontinuierlicher Herstellungsprozess entwickelt, der eine kostengünstige und skalierbare Herstellung von LDHs ermöglicht. In diesem Prozess können in einem Prozessdurchgang 1,5 kg LDH-Partikel hergestellt werden.

Auf Basis dieser Katalysatorsynthesen wurden hybride Katalysatoren zur gezielten Verbesserung der katalytischen Eigenschaften synthetisiert. Umfassende Untersuchungen wurden anhand des hybriden Systems Kohlenstoff in Kombination mit Manganoxiden durchgeführt. Ziele dieser hybriden Katalysatoren sind die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, die Vergrößerung der katalytisch aktiven Oberfläche und die zusätzliche Wirkung von Kohlenstoff als katalytischer Synergist während der ORR. Hierfür wurden drei Kohlenstoffe ausgewählt, die sich vor allem in ihrer spezifischen Oberfläche

unterscheiden. Diese wurden jeweils auf zwei Arten (Sol-Imprägnierung und Co-Fällung) mit Manganoxid kombiniert. Mittels Co-Fällung hergestellte hybride Katalysatoren zeigen deutlich höhere katalytische ORR-Aktivitäten im Vergleich zu den per Sol-Imprägnierung erzeugten Pendanten. Es konnte gezeigt werden, dass dies zum einen an der offeneren Struktur der mittels Fällungsbeschichtung hergestellten Katalysatoren liegt und zum anderen an der Anwesenheit von synthesebedingtem und katalytisch aktivem Silber.

Bis auf eine Ausnahme, bildet sich nach einem Temperschnitt von 350 °C ein hybrider Katalysator mit der Spinellstruktur Mn_3O_4 . Nur bei der Verwendung des Kohlenstoffs Vulcan XC 72 entsteht bei analogen Synthesebedingungen während der Co-Fällungssynthese die Manganoxidphase $\gamma\text{-MnO}_2$. Die Ursache hierfür kann im neutralen pH-Wert dieses Kohlenstoffes gefunden werden. Dieser Katalysator besitzt zudem die höchste ORR-Aktivität aller untersuchten Katalysatoren. Im Vergleich zum kommerziellen Edelmetallkatalysator Pt@C ist das ORR-Onsetpotential um 55 mV reduziert, gegenüber reinem $\gamma\text{-MnO}_2$ sogar um 68 mV.

Der Versuch, einen bifunktionellen Katalysator bestehend aus dem ORR-aktivsten Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ und dem OER-aktivsten Katalysator NiFe-LDH herzustellen, zeigte nicht das gewünschte Ergebnis. $\gamma\text{-MnO}_2$ kann durch die Beschichtungsmethoden Co-Fällung und Ultraschallbeschichtung mit NiFe-LDH nachweislich beschichtet werden. Mittels pH-Titration kann eine Korrelation des isoelektrischen Punktes mit dem Beschichtungsgrad festgestellt werden. Als Resultat zeigt sich, dass die katalytischen Eigenschaften der Kern-Schale-Partikel, die mittels Ultraschallbeschichtung hergestellt wurden, von $\gamma\text{-MnO}_2$ dominiert werden. Die mittels Co-Fällung hergestellten Kern-Schale-Partikel zeigen sehr gute OER-Aktivitäten und werden also durch die NiFe-LDH bestimmt. Ein Herstellungsprozess für reproduzierbare, formvariable und skalierbare GDEs wurde entwickelt, indem ein Nickelstreckmetall auf eine kommerzielle Gasdiffusionsschicht (GDL) heiß aufgedrückt wurde. Auf dieses Substrat wird mittels Siebdruck eine reaktive Schicht, die die entwickelten Katalysatoren enthält, appliziert. Als wesentlicher Einflussparameter auf das Entladeverhalten der GDEs in Zn-Luft-Zellen hat sich die Wahl des verwendeten Binders in der reaktiven Schicht herausgestellt. Durch die Verwendung des Bindersystems Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC) kann eine partielle Benetzung mit einem Kontaktwinkel zwischen Elektrolyten ($6\text{ KOH}_{(aq)}$) und der reaktiven Schicht von 65° erreicht werden. Dieses Benetzungsverhalten führt im Vergleich zur hydrophoben Benetzung mit dem Binder PTFE (Kontaktwinkel: 131°) und einer hydrophilen Benetzung mit CMC (Kontaktwinkel: 7°) zu den geringsten Überspannungen während der Entladung in Zn-Luft-Vollzellen. Das aus der Lithium-Ionen Technologie bekannte Bindersystem CMC/SBR ist somit eine nachweisbar bessere und zudem umweltfreundliche Alternative zu konventionell verwendeten fluorhaltigen Bindern wie PTFE oder PVDF in GDEs für Metall-Luft-Batterien.

Eine Leistungssteigerung des Zn-Luft Gesamtsystems kann durch die Verwendung von reinem Sauerstoff und eine Druckbeaufschlagung der Zelle mit 2 bar erzielt werden. Auch die Erhöhung der Oberfläche der verwendeten Zinkpartikel führt zu einer deutlichen

Steigerung der Entladezellspannung und Reversibilität der Zinkanode.

Abschließend sind in dieser Arbeit drei Konzepte basierend auf den vorher entwickelten Komponenten für sekundäre Zn-Luft Energiespeicher evaluiert worden. Im ersten Konzept werden ORR-aktive Katalysatoren mit OER-aktiven Katalysatoren gemischt (Mischelektrode). Diese führt im Vergleich zu den GDEs mit nur einer Katalysatorspezies zu einer Stabilisierung der Ladezellspannung.

Im zweiten Konzept werden zwei reaktive Schichten via Siebdruck aufeinander appliziert. Die luftzugewandte reaktive Schicht besteht aus dem ORR-Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ und dem Binder CMC/SBR. Somit entsteht eine partielle Benetzung. Die elektrolytzugewandte reaktive Schicht beinhaltet den hydrophilen Binder CMC und den OER-aktiven Katalysator NiCo_2O_4 . Dadurch entsteht ein Benetzungsgradient, der die Sauerstoffreaktionen ORR und OER räumlich trennt. Diese Doppelschichtelektrode konnte erfolgreich hergestellt werden und führt zu einer deutlichen Leistungssteigerung. Der Benetzungsgradient innerhalb der reaktiven Schicht zeigt allerdings keinen wesentlichen Effekt.

Im dritten betrachteten Konzept werden die Sauerstoffreaktionen über zwei Elektroden räumlich getrennt. Dazu ist eine zusätzliche Elektrode in einer eigens entwickelten Messzelle implementiert worden. Während der Entladung ist eine GDE mit dem ORR-aktiven Katalysator $\gamma\text{-MnO}_2$ aktiv. Als OER-Elektrode fungiert ein Nickelstreckmetall mit einer Katalysatorbeschichtung mit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ mit dem Resultat einer deutlichen Reduktion der Ladeüberspannungen. Dieses Konzept zeigt die höchste Langzeitstabilität, ist jedoch durch die Verwendung eines anderen Zellaufbaus und anderer Zinkanode nicht direkt mit den vorherigen Systemen vergleichbar.

Ausblick

Für viele der in dieser Arbeit erforschten Aspekte lohnt sich eine Vertiefung in zukünftigen Arbeiten. Die vielversprechendsten Ansätze werden im Folgenden kurz dargelegt.

Der Katalysator NiFe-LDH ist ein besonders attraktiver Kandidat für zukünftige Metall-Luft Batterien und Elektrolyseanwendungen. Vor allem durch die hohe OER-Aktivität sowie dem einfachen und skalierbaren Herstellungsprozess ohne kostenintensive Temperaturschritte ist die Anwendung von NiFe-LDHs in industriellem Maßstab sehr interessant. Denkbar wäre einerseits die Forschung eines bifunktionellen Katalysators aus NiFe-LDH und $\gamma\text{-MnO}_2$ zu intensivieren oder andererseits ORR-aktive Metallkationen direkt in der LDH Struktur zu integrieren. Hier wäre z. B. die Einbindung von Mangan zu einem MnNiFe-LDH ein lohnenswerter Ansatz. Auch die Kombination von NiFe-LDH mit ORR-aktiven, reduzierten Graphenoxiden könnte zu einem bifunktionellen Katalysator führen. Alternativ könnten auch NiFe-LDH-Partikel mit reduzierten Graphenoxiden oder $\gamma\text{-MnO}_2$ mittels Sprühtrocknung zu einem Kompositpartikel verbunden werden. Beispielfhaft können Syntheserouten aus den Arbeiten von S. Wintzheimer *et al.* [193] adaptiert werden.

Die Entwicklung von sekundären Zn-Luft Energiespeichern steht noch vor einigen Herausforderungen. Hierbei könnte der Ansatz des Doppelschichtaufbaus mit Benetzungsgradient weiterentwickelt werden. Die Verwendung eines alternativen Trägermaterials für die OER-aktive Schicht sowie die Verwendung von NiFe-LDH könnte hierbei vielversprechende Ansatzpunkte liefern. Alternative Trägermaterialien könnten Ti_4O_7 , TiC oder auch Nickelpartikel, die während der Ladereaktion nicht degradieren, sein. Das System des Dreielektrodenaufbaus könnte gerade im Bereich stationärer Energiespeicher, seine Anwendung finden, da der Platzbedarf für die zusätzliche Elektrode und zusätzliche Schaltungselektronik im stationären Fall weniger relevant ist.

Eine tiefere Erforschung verdienen auch Themen wie die Reversibilität der Zinkanode und alternative Elektrolytsysteme, die in dieser Arbeit nicht adressiert wurden.

Als Resultat kann festgehalten werden, dass ein sekundärer Zn-Luft Energiespeicher mittelfristig das einzige Metall-Luft System ist, das perspektivisch umgesetzt werden kann. Gerade im Hinblick auf stationäre Energiespeicher, bei denen Gewicht und Abmessungen eine untergeordnete Rolle spielen, ist ein sekundärer Zn-Luft Energiespeicher zukünftig eine vielversprechende Alternative. Da Zink zu den versorgungskritischen Ressourcen zählt, sollten bei der Realisierung und Erforschung von Zn-Luft Energiespeicher immer die Recyclebarkeit mitbedacht werden.

5. Summary and Outlook

Summary

One of the main contributions of the here presented thesis consists in the synthesis and characterization of catalysts from four different material classes (manganese oxide γ -MnO₂, perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃, spinel NiCo₂O₄, layered double hydroxide (LDH) NiFe-LDH) for catalyzing the oxygen reduction reaction (ORR) and the oxygen evolution reaction (OER). The catalytic activity for the ORR and OER has been measured by the technique of rotating disc electrode (RDE). Here, γ -MnO₂ shows the highest ORR-activity with an onset potential of -238 mV vs. Hg/HgO. NiFe-LDH exhibits the highest OER-activity with an onset potential of 569 mV vs. Hg/HgO. La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ and NiCo₂O₄ show moderate activities for both reactions, making them the most active bifunctional catalysts. Insights between the catalytic activity and the structure of the catalysts could be given by targeted modification of structural properties. The influence of the specific surface area on the catalytic activity has been investigated by comparing two γ -MnO₂, which differ by 62 m² g⁻¹ (60 %) in specific surface area, with the result that both catalysts show a nearly identical electrochemical behavior. The increase in the specific surface area could be attributed to the increase in the pore volumes (meso-porosity), which has no decisive influence on the ORR activity.

By substituting cobalt by manganese in the perovskite crystal structure, a strong influence of the B metal cation of the perovskite crystal structure A_{1-x}A'_xBO₃ on the catalytic activity is detected. Thus, the catalytic ORR-activity is favored by manganese, while cobalt has a positive influence on the OER-activity.

The addition of carbonate anions, which are incorporated into the layered structure during the synthesis of NiFe-LDH achieved a more ordered crystal structure. However, this leads to a reduction of the OER-activity of NiFe-LDHs.

Furthermore, a semi-continuous manufacturing process demonstrated a cost-effective production of LDHs. Here, 1.48 kg of nearly salt-free LDH particles could be produced in one production run.

Based on these catalyst syntheses, hybrid catalysts have been prepared for the improvement of the catalytic properties. Comprehensive investigations have been carried out using the hybrid system carbon in combination with manganese oxides. The aim of this concept is to increase the electrical conductivity of the manganese oxides and the catalytically active surface area. In addition carbon should act as a catalytic synergist during the ORR. Three carbons, which differ mainly in their specific surface area, have been coated with manganese oxide in two ways (sol impregnation and co-precipitation). Co-precipitated hybrid catalysts show significantly higher catalytic ORR-activities compared to the sol impregnation generated counterparts. On the one hand, this behavior can be explained by the more porous structure of the co-precipitated hybrid catalysts and, on the other hand, due to the presence of silver in these catalysts. The detected traces of silver come from the synthesis conditions and could be responsible for the enhanced

catalytic activity. With one exception, after a heating step of 350 °C, a hybrid catalyst with the spinel structure Mn_3O_4 has been formed. Only by the use of the carbon Vulcan XC 72 the manganese oxide phase γ - MnO_2 has been formed in analogous synthesis conditions during the co-precipitation synthesis. Most likely, this can be attributed to the neutral pH of this carbon material. This catalyst is also the most active catalyst for ORR. Compared to the noble metal catalyst Pt@C, the ORR onset potential is reduced by 55 mV and even by 68 mV compared to pure γ - MnO_2 .

The attempt to prepare a bifunctional catalyst consisting of the ORR-active catalyst γ - MnO_2 and the OER-active catalyst NiFe-LDH remained unsuccessful despite promising starting points. γ - MnO_2 is successfully coated by co-precipitation and ultrasonic coating with NiFe-LDH. By means of pH titration a correlation of the isoelectric point with the degree of coating can be determined. As a result, it has been found that the catalytic properties of the core-shell particles prepared by ultrasonic coating are dominated by γ - MnO_2 . The co-precipitated core-shell particles show very good OER-activity, dominated by NiFe-LDH, but no ORR-activity.

A manufacturing process for reproducible, shape variable and scalable GDEs has been developed by hot-pressing a nickel expanded metal onto a commercial gas diffusion layer (GDL). By screen printing, a reactive layer containing the developed catalysts has been applied to this substrate. As an important influence parameter on the discharge behavior of the GDEs in Zn-air cells, the choice of the binder used in the reactive layer emerge. By using the binder system styrene-butadiene rubber (SBR) and sodium carboxy methyl cellulose (CMC), a partial wetting with a contact angle between electrolyte (6 $KOH_{(aq)}$) and the reactive layer of 65 °C can be set. This wetting behavior results in the lowest overvoltages during discharge in Zn-air full cells compared to the hydrophobic wetting with the binder PTFE (contact angle: 131°) and a hydrophilic wetting with CMC (contact angle: 7°). The binder system CMC/SBR, which is known from lithium-ion technology, represents a better and also environmentally friendly alternative to conventionally used fluorine containing binders such as PTFE or PVDF in GDEs for metal-air batteries.

An increased performance of the Zn-air system can be achieved by using pure oxygen and pressurizing the cell at 2 bar. The increase in the surface area of the used zinc particles also leads to a significant increase in the discharge cell voltage and reversibility of the zinc anode.

Finally, three concepts based on the previously developed components for secondary Zn-air energy storage systems have been evaluated in this work. In the first concept, ORR-active catalysts have been mixed with OER-active catalysts. As a consequence, one obtains enhanced cycle stability during charging compared to the GDEs with only one catalyst species.

In the second concept, two reactive layers have been applied on top of each other via screen printing. The air facing reactive layer consists of the ORR-catalyst γ - MnO_2 and the binder CMC/SBR. This results in a partial wetting. The electrolyte facing reactive layer includes the hydrophilic binder CMC and the OER-active catalyst $NiCo_2O_4$. In this way a wetting gradient has been built, which is intended to separate ORR and OER. This double

layer electrode has been successfully produced and resulted in a significant increase in performance. The wetting gradient, however, shows no significant effect .

In the third concept, the oxygen reactions have been separated by two different electrodes. For this purpose, an additional electrode has been implemented in a specially developed test setup and test cell. During discharge, a GDE is active with the ORR-active catalyst γ -MnO₂. As an OER-electrode, a nickel expanded metal with a catalyst coating of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ shows a marked reduction in charge overvoltages. This concept shows the highest long-term stability, but is due to the use of a different cell structure and other zinc anode not directly comparable with the previous concepts.

Outlook

For many of the aspects investigated in this thesis, it is worthwhile to continue the work. The most promising approaches are briefly presented below.

The catalyst NiFe-LDH is a particularly attractive candidate for future metal-air batteries and electrolysis applications, especially due to the high OER-activity as well as the simple and scalable production process without cost effective temperature steps. On the one hand, it would be feasible to intensify the research of a bifunctional catalyst of NiFe-LDH and γ -MnO₂, on the other hand, to integrate ORR-active metal cations directly into the LDH structure. For example, the inclusion of manganese to a MnNiFe-LDH would be a worthwhile approach. Also the combination of NiFe-LDH with ORR-active reduced graphene oxides could lead to a bifunctional catalyst. Alternatively, NiFe-LDH particles with reduced graphene oxides or γ -MnO₂ could also be spray-dried to form composite particles. For example, synthetic routes from the work of S. Wintzheimer *et al.* [193] can be adapted.

The development of secondary Zn-air batteries is still facing some challenges. In this case, the approach of the double layer structure with wetting gradient could be further developed. The use of an alternative carrier material for the OER-active layer and the use of NiFe-LDH could offer promising starting points. Alternative carrier materials could be Ti₄O₇, TiC or even nickel particles that do not degrade during the charging reaction.

The three-electrode concept could find its application especially in the field of stationary energy storage where the required space for the additional electrode and the additional circuit electronics are less relevant.

A deeper investigation also deserves topics such as the reversibility of the zinc anode and alternative electrolyte systems that were not addressed in this thesis.

As a result, it can be stated that a secondary Zn-air battery is the only metal-air system that can be implemented in the near future. Especially with regard to stationary energy storage systems, in which weight and dimensions play a subordinate role, a secondary Zn-air battery is a promising alternative in the future. Since zinc is a critical raw material, recycling strategies for Zn-air batteries should be taken into account when researching Zn-air batteries.

6. Experimenteller Teil

6.1 Synthese reiner Katalysatoren

6.1.1 γ -MnO₂

γ -MnO₂ wurde durch eine Fällungsreaktion in Anlehnung an Xi *et al.*, Li *et al.* und Zhou *et al.* [100,161,197,198] synthetisiert. Dazu wurden 0,2 mol MnSO₄·H₂O und 0,2 mol (NH₄)₂S₂O₈ in 3 l demineralisiertem Wasser gelöst. Unter Rühren wurden 100 ml 0,06 mol l⁻¹ AgNO₃ als Katalysator für die Oxidation von Mn²⁺ zu MnO₂ hinzugegeben und ca. 4-5 h weiter gerührt. Nach einer Keimwachstumsdauer von ca. 60 h (bzw. 2 Wochen) wurde das Fällungsprodukt γ -MnO₂ bei Raumtemperatur (RT) druckfiltriert, zuerst mehrmals mit demineralisiertem Wasser und im Anschluss mehrmals mit Ethanol gewaschen. Die gewaschenen Partikel wurden ca. 12 h vorgetrocknet, anschließend für ca. 24 h bei 25 °C unter Vakuum getrocknet und abschließend 4 h bei 300 °C in Umgebungsluft getempert.

6.1.2 La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃

Die Synthese des Perowskiten La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ basiert auf den Veröffentlichungen von Wang *et al.* [166,199]. Es wurden 9,1 mmol La(NO₃)₃·6H₂O, 6 mmol Sr(NO₃)₂ und 15,1 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O in 306 ml demineralisiertem Wasser gelöst (pinke Lösung). Nach Zugabe von 45,3 mmol Citronensäure unter Rühren wurde die Lösung mit 210 ml NH_{3(aq)} (50 Vol.-%) auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt und für ca. 2 h bei 70 °C gerührt. Das entstandene Produkt wurde zuerst ca. 12 h bei 120 °C im Umluftofen getrocknet, darauf 5 h bei 650 °C und abschließend 5 h bei 900 °C in Umgebungsluft getempert.

6.1.3 NiCo₂O₄

Zur Synthese des Spinells NiCo₂O₄ wurden in einem ersten Schritt 0,3 mol C₄H₆CoO₄·4H₂O in 1,14 mol Ethoxyessigsäure (C₄H₈O₃) ca. 0,5 h refluxiert und am Rotationsverdampfer bei 160 °C bis auf 20 mbar eingengt. In einem zweiten Schritt wurden 0,15 mol C₄H₆NiO₄·4H₂O in 60 g Propionsäure bei 110 °C gelöst, zum eingengten Cobaltharz hinzugegeben und dieses bei 140 °C gelöst. Nach ca. 1 h refluxieren wurde die Lösung bei 160 °C bis auf 30 mbar am Rotationsverdampfer eingengt. Die harzartige Masse wurde 5 h bei 375 °C und 5 h bei 550 °C in Umgebungsluft kristallisiert und das entstandene grobkörnige Produkt in einer Kugelmühle zerkleinert.

6.1.4 $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Die Synthese des Perowskiten $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ basiert analog der Synthese von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ auf den Synthesen von Wang *et al.* [166,199]. 10,6 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,5 mmol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und 15,1 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 30,6 ml demineralisiertem Wasser gelöst (farblose Lösung). Nach Zugabe von 45,3 mmol Citronensäure unter Rühren wurde die Lösung mit 21 ml $\text{NH}_3(\text{aq})$ (50 Vol.-%) auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt (orange, braune Lösung) und für ca. 2 h bei 70 °C gerührt. Das entstandene Produkt wurde zuerst ca. 12 h bei 150 °C im Umluftofen getrocknet und 5 h bei 650 °C in Umgebungsluft getempert.

6.1.5 NiFe-LDH

Für die Synthese von NiFe-LDH wurde 0,43 g (1,8 mmol) Nickel(II)chlorid Hexahydrat und 0,24 g (0,9 mmol) Eisen(III)chlorid Hexahydrat in 10 ml demineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Daraus resultiert ein molares Verhältnis von Nickel zu Eisen von 2:1. Parallel dazu wurde eine zweite Lösung hergestellt, in der 0,24 g (6 mmol) Natriumhydroxid und optional 0,19 g (1,8 mmol) Natriumcarbonat in 40 ml demineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst wurde. Die Salzlösung, die die Nickel- und Eisen-Ionen enthielten, wurde der Lauge, die kontinuierlich mit einem Magnetrührfisch bei 700 rpm gerührt wurde, über einen Zeitraum von 2 min hinzugegeben. Sofort fielen die Fällungsprodukte aus und die Dispersion färbte sich gelblich braun. Nach Abschluss der Fällungsreaktion wurde die entstandene Dispersion für weitere 3 min gerührt. Um die entstandenen NiFe-LDH-Partikel zu waschen, wurde die Dispersion bei 5000 rpm für 15 min zentrifugiert. Der klare Überstand wurde abdekantiert und die gelblich braunen NiFe-LDH-Partikel in 25 ml demineralisiertem Wasser redispergiert und erneut zentrifugiert. Dieser Waschvorgang wurde viermal wiederholt mit dem Resultat einer nahezu salzfreien NiFe-LDH-Dispersion.

Für die Rekristallisationsversuche wurden NiFe-LDH-Dispersionen analog dieser Prozedur sowohl mit als auch ohne Natriumcarbonat hergestellt und für ca. 114 h bei 80 °C rekristallisiert.

6.2 Synthese hybrider Katalysatoren

6.2.1 $\text{Mn}_x\text{O}_y@\text{C}$

Für die Synthese von $\text{Mn}_x\text{O}_y@\text{C}$ Hybridkatalysatoren wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt (vgl. Abbildung 3.27). Dabei handelt es sich zum einen um eine Imprägnierung der Kohlenstoffmaterialien mit einem Manganoxidsol zur Erzeugung einer dünnen Manganoxidschicht um die Kohlenstoffmaterialien. Zum anderen wurde eine Co-Fällung von Manganoxid in Anwesenheit der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt.

Sol-Gel-Imprägnierung

Zur Herstellung des benötigten Manganoxidsols wurden 4 g (40 mmol) Acetylaceton mit 130 g (1,44 mol) 2-Methoxy-1-propanol gemischt und auf 30 °C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden langsam 75 g Mangannitratlösung (45-50 %) zugetropft. Nach zwei Tagen Ruhezeit wurde das Sol mit 25 g (25 mmol) Acetylaceton und 811 g (9 mol) 2-Methoxy-1-propanol auf eine Manganoxidkonzentration von 1,5 Gew.-% verdünnt und mit dem Copolymer Synperonic F108 (4,8 g) stabilisiert.

Für die Beschichtung verschiedener Kohlenstoffmaterialien (Kuraray YP 50F, Super C 65 und Vulcan XC 72) wurden 3 g (250 mmol) Kohlenstoff mit jeweils 190,6 g (32,4 mmol MnO₂) Manganoxidsol gemischt und ca. 5 min bei RT gerührt. Damit resultiert ein molares Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Mangandioxid von 88,5 zu 11,5. Die Dispersionen wurden für 5 h bei 200 °C autoklaviert, druckfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Nach einer Vortrocknung bei 120 °C unter Vakuum wurden die Hybridkatalysatoren 4 h bei 300 °C in Umgebungsluft getempert.

Co-Fällung

Zur Synthese von Manganoxidpartikel (γ -MnO₂ bzw. Mn₃O₄) in Anwesenheit von verschiedenen Kohlenstoffmaterialien (Kuraray YP 50F, Super C 65 und Vulcan XC 72) wurde einem Zehntel des Manganoxidsols, das zur Herstellung von Manganoxidpartikeln verwendet wurde (vgl. 6.1.1), vor der 60 stündigen Keimwachstumsdauer 0,7 g Kohlenstoff hinzugemischt und analog zur Sol-Gel-Imprägnierung filtriert, getrocknet und getempert.

6.2.2 NiFe-LDH@ γ -MnO₂

Die in Kapitel 6.1.1 hergestellten γ -MnO₂-Partikel wurden auf zwei Arten mit NiFe-LDH-Partikeln beschichtet.

A: Ultraschallgestützte Beschichtung

100 mg γ -MnO₂-Partikel wurden in eine NiFe-LDH Dispersion, die 10 mg NiFe-LDH-Partikel enthielt, dispergiert. Nachdem der pH-Wert der Dispersion mit 1 M KOH_(aq) auf einen pH-Wert von 8-9 eingestellt wurde, wurde in die Dispersion Ultraschall eingekoppelt. Es wurden immer wechselweise 2 s Ultraschallpulse mit einer Leistung von ca. 80 W in die Dispersion eingetragen gefolgt von 3 s Pause. Die Gesamtdauer des Ultraschalleintrages belief sich auf 5 min.

B: *In-situ* Beschichtung während der Fällungsreaktion

Die *in-situ* Beschichtung von γ -MnO₂-Partikel mit NiFe-LDH während der Fällungsreaktion von NiFe-LDH läuft analog der Synthese von reinen NiFe-LDH-Partikel

ab (vgl. Kapitel 6.1.5). Es wurden 500 mg γ -MnO₂-Partikel in die Salzlösung, bestehend aus Nickel(II)chlorid und Eisen(III)chlorid, dispergiert und die Fällungssynthese analog Kapitel 6.1.5 durchgeführt.

Die hybriden Katalysatoren aus Beschichtungsverfahren A und B wurden identisch gewaschen. Dazu wurden sie im Gegensatz zu den reinen NiFe-LDH nicht zentrifugiert, sondern druckfiltriert. Mit einem Druck von 1 bar wurden die Partikel mit Hilfe eines Membranfilters (Porengröße 0,8 μ m) abfiltriert. Die Partikel wurden dreimal mit 20 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend für 18 h bei 120°C getrocknet.

6.2.3 La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃@Ni-Streckmetall

In einem ersten Schritt wurde ein Vorstufenpulver hergestellt. Dazu wurden 151 mmol Cobaltacetat Tetrahydrat (C₄H₆CoO₄·4H₂O) in Ethoxyessigsäure für eine Stunde refluxiert und am Rotationsverdampfer bei 160 °C bis auf 20 mbar eingeengt. Währenddessen wurden 91 mmol La(OAc)₃·nH₂O und 60 mmol Sr(OAc)₂·nH₂O in 60 g (810 mmol) Propionsäure für ca. 2 h bei 110 °C gelöst. Die Lösung wurde dem harzartigen Cobalเต็ดукт zugegeben und am Rotationsverdampfer bei 140 °C für 1 h vermischt. Nach einer Stunde Refluxieren wurde die Mischung am Rotationsverdampfer bei 160 °C bis auf 30 mbar zu einem Harz eingeengt.

In einem zweiten Schritt wurden 25,36 g des Vorstufenpulvers in 174,4 g Propionsäure bei 120 °C gelöst, für 1 h refluxiert und anschließend druckfiltriert. Dieses Sol diente als Beschichtungslösung des ersten Beschichtungsvorgangs.

Parallel dazu wurden 12,68 g des hergestellten Vorstufenpulvers in 37,32 g Propionsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4,25 g La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ Nanopartikel aus Kapitel 6.1.2 zugegeben. Die Nanopartikel wurden durch Ultraschallbehandlung in die Lösung dispergiert. Die entstandene stabile Dispersion diente als Beschichtungslösung des zweiten Beschichtungsvorgangs.

Die Nickel-Streckmetalle der Größe 50 x 25 mm² wurden durch einen zweistufigen Tauchbeschichtungsprozess beschichtet (Eintauchgeschwindigkeit: 500 mm min⁻¹, Haltezeit in Beschichtungslösung: 60 s, Ziehgeschwindigkeit: 60 mm min⁻¹, Ruhezeit: 2 min und Trocknung: 5 min bei 160 °C). Die beschichteten und vorgetrockneten Streckmetalle wurden bei 650 °C für 4 h getempert. Die Masse der Beschichtung wurde gravimetrisch auf ca. 17 mg pro Nickel-Streckmetall Substrat bestimmt.

6.3 Herstellungsprozess der Gasdiffusionselektroden

Der schematische Aufbau der GDE und deren Herstellungsprozess ist in Abbildung 3.39 dargestellt. Der Herstellungsprozess und die Zusammensetzung der reaktiven Schicht wurde bereits im Rahmen einer Masterarbeit [157] untersucht und dient als Ausgangspunkt für diese Arbeit.

6.3.1 Substratherstellung

Als Basiskomponente für das Substrat wurde eine kommerzielle Gasdiffusionsschicht (GDL) (H2315 C2) der Firma Freudenberg verwendet. Auf die mikroporöse Kohlenstoffschicht der GDL wurde ein Nickel-Streckmetall als Stromableiter mit Hilfe eines Handkalanders aufgespritzt. Dazu wurde die GDL zuvor kurzzeitig auf ca. 160 °C erhitzt. Das Laminat aus GDL und Nickel-Streckmetall bildete das Substrat mit den Abmessungen von ca. 55 x 55 mm².

6.3.2 Pastenherstellung und –zusammensetzung

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Pastenkonzepte verfolgt, die sich in der Art des Lösemittels und Binders unterschieden:

PTFE basierendes Konzept

Zur Herstellung einer homogenen Paste wurden 45 Gew.-% Super C 65, 20 Gew.-% Kuraray YP 50 F, 15 Gew.-% Polytetrafluorethylen (PTFE) Partikel und 20 Gew.-% Katalysatormaterial in einen Speedmixerbecher eingewogen und für 1 min bei 2000 rpm trocken vermengt. Die fünffache Menge an Terpeneol bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffbestandteile wurde zur Feststoffmischung hinzugegeben und zweimal für jeweils 1 min bei 2000 rpm zu einer homogenen siebdruckbaren Paste im Speedmixer gemischt.

Wasser basierende Konzepte

Es wurden 7,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose (CMC) in der vierfachen Menge (bezogen auf die Gesamtmasse aller weiteren Komponenten) demineralisiertem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde 7,5 Gew.-% Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) zugegeben und ca. 15 min gerührt. Dieses Binder-Lösemittel-Gemisch wurde zu einer zuvor hergestellten Trockenmischung bestehend aus 45 Gew.-% Super C 65, 20 Gew.-% Kuraray YP 50F und 20 Gew.-% Katalysatormaterial (1 min bei 2000 rpm im Speedmixer trocken gemischt) zugegeben. Diese Mischung wurde zweimal für 1 min bei 2000 rpm im Speedmixer zu einer homogenen siebdruckbaren Paste vermengt.

Analog zu dieser Paste wurde eine Paste zur Erzeugung einer hydrophilen reaktiven Schicht hergestellt. Dazu wurde auf SBR verzichtet und stattdessen 15 Gew.-% CMC als Binder der Paste zugegeben.

6.3.3 Siebdruckverfahren

Die hergestellten Pasten wurden über ein Siebdruckverfahren auf die vorbereiteten Substrate appliziert. Dabei wurde auf die Seite der GDL beschichtet, auf der das Nickel-Streckmetall auflaminiert wurde. Beim Siebdruckvorgang wurde zuerst die hergestellte Paste auf das Sieb vor dem Druckkrakel aufgetragen. Das Substrat wurde unter der offenen

Siebfläche positioniert. Der Siebdruckprozess lief in drei aufeinanderfolgenden Phasen ab (Abbildung 6.1):

1. Füllphase: Durch eine Schrägstellung des Druckrakels presst dieses die vor dem Druckraker angesammelte Paste in die Siebmaschen und befüllt diese.
2. Kontaktphase: Das Druckraker presst während der Bewegung in Beschichtungsrichtung das elastische Sieb, das sich um den sog. Absprung über dem Substrat befindet, auf das Substrat und stellt somit einen Linienkontakt zwischen Sieb und Substrat her. Die Paste wird somit auf das Substrat gedrückt.
3. Auslösephase: Das Druckraker setzt seine konstante Beschichtungsgeschwindigkeit fort, sodass sich das Sieb wieder entspannen kann und sich die Paste (bei guter Adhäsion der Paste auf dem Substrat) aus den Siebmaschen lösen kann.[200]

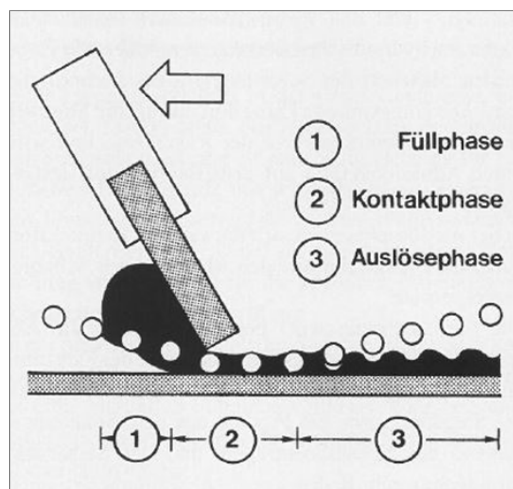


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Siebdruckvorgangs unterteilt in Füllphase, Kontaktphase und Auslösephase.[200]

Die hierfür verwendeten Siebdruckkomponenten und Siebdruckparameter sind in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die auf diese Weise aufgebraute reaktive Schicht bildet mit dem Substrat die Gasdiffusionselektrode (GDE). Nach dem Beschichtungsprozess wurden die GDEs für 1 h bei 100 °C im Umluftofen getrocknet. Zur Herstellung von Doppelschichtelektroden bzw. GDE mit zwei reaktiven Schichten wurde nach der Trocknung der ersten reaktiven Schicht eine zweite reaktive Schicht appliziert und wiederum für 1 h bei 100 °C im Umluftofen getrocknet.

Tabelle 6.1: Verwendete Siebdruckkomponenten mit Spezifikationen.

Komponenten	Spezifikationen
Sieb	Polyestergewebe 32-100 (cm/DIN); Druckfläche: 50 x 50 mm ²
Druckraker	Silikon 60-65 Shore A
Flutraker	Edelstahl

Tabelle 6.2: Vorgenommene Einstellungen während des Siebdruckprozesses.

Parameter	Vorgenommene Einstellung
Rakelgeschwindigkeit (Druckprozess)	100 mm s ⁻¹
Rakelgeschwindigkeit (Flutprozess)	150 mm s ⁻¹
Rakeldruck	1,5 bar
Absprung	1 mm

6.4 Durchgeführte elektrochemische Experimente

6.4.1 RDE Messungen

Präparation RDE-Tip

Es wurden 20 mg Katalysatormaterial zusammen mit 7,96 ml demineralisiertem Wasser, 2,0 ml 1-Propanol und 40 µl Nafion-Lösung gemischt. Damit ergibt sich ein Feststoffanteil von 2 g l⁻¹. Zur Homogenisierung wurde die Dispersion 5 min mit einem Ultraschalldispenser behandelt. Vor jeder neuen Filmpräparation aus dem gleichen Ansatz wurde die Dispersion nochmals 1 min mit Ultraschall homogenisiert. Ein Probenansatz wurde nur in einem Zeitraum von maximal 12 h verwendet, um mögliche Alterungseinflüsse auszuschließen. Zur Schichtherstellung wurden 10 µl dieser Dispersion entnommen und auf einen RDE-Tip (Ø = 5 mm, Glassy Carbon), der zuvor mit einer Aluminiumoxidpolitur (MasterPrep, Körnung: 0,05 µm) poliert wurde, pipettiert. Nach Trocknung bei 35 °C für 15 min in einem Umluftofen bildete sich ein homogener Katalysatorfilm auf der Glassy Carbon Oberfläche des RDE-Tips. Vor jeder elektrochemischen Messung wurde ein neuer Katalysatorfilm appliziert.

Messaufbau

Alle elektrochemischen RDE-Messungen wurden in einem Dreielektrodenaufbau am Potentiostaten Autolab M101 der Firma Metrohm durchgeführt. Dabei bildete der RDE-Tip die Arbeitselektrode (AE), ein Glassy Carbon Stift die Gegenelektrode (GE) und eine Hg/HgO-Elektrode die Referenzelektrode (RE). Als Elektrolyt wurde 50 ml 1 M KOH_(aq) verwendet, die zuvor 15 min mit Sauerstoff oder Argon gesättigt wurde (vgl. Abbildung 6.2).

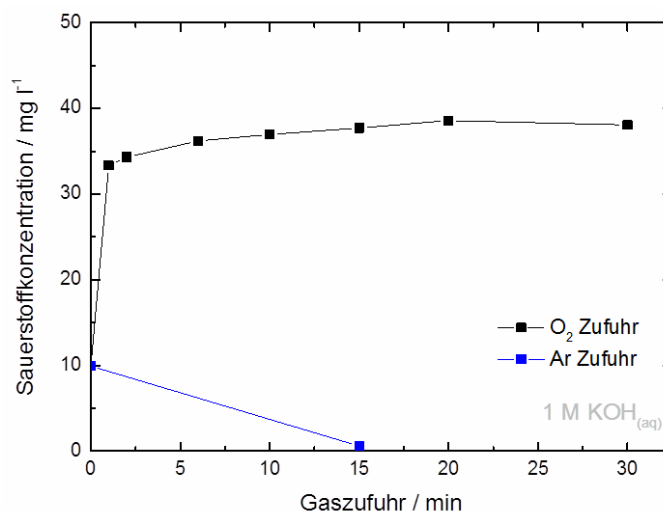


Abbildung 6.2: Messung der Sauerstoffkonzentration in 1 M KOH_(aq) bei konstanter Zufuhr von reinem Sauerstoff- und Argongas.[157]

Untersuchung der katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion (ORR)

Zyklische Voltamogramme (CVs) wurden sowohl in Argon als auch in Sauerstoff-gesättigter 1 M KOH_(aq) in einem Potentialbereich von -0,8 V bis +0,4 V vs. Hg/HgO mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ durchgeführt.

Lineare Sweep Voltamogramme (LSVs) wurden in Sauerstoff gesättigter 1 M KOH_(aq) im Potentialbereich von 0,1 V bis -0,6 V vs. Hg/HgO mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ durchgeführt. Um etwaige irreversible Prozesse im ersten Zyklus der LSV Messung ausschließen zu können wurde vor jedem LSV ein CV im Bereich von -0,8 V bis +0,4 V vs. Hg/HgO aufgenommen. Es wurden sieben LSV-Zyklen mit steigenden Rotationsraten des RDE-Tips (100 rpm, 150 rpm, 240 rpm, 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm, 2500 rpm) ausgeführt. Während der kompletten Messung wurde der Elektrolyt mit Sauerstoff (100 l h⁻¹) überschichtet, um eine konstante Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten zu gewährleisten. Dies ist nötig, da sonst der Elektrolyt durch die Rotation mit Umgebungsluft verunreinigt wird und die Sauerstoffkonzentration sinkt. In Abbildung 6.3 wurde die relative Sauerstoffkonzentration in der 1 M KOH_(aq) während einer RDE-Messung mit und ohne Sauerstoffüberschichtung dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die relative Sauerstoffkonzentration mit Sauerstoffüberschichtung über die gesamte Messung nahezu konstant bleibt. Ohne Sauerstoffübersättigung sinkt die Sauerstoffkonzentration merklich, vor allem bei hohen Rotationsraten.

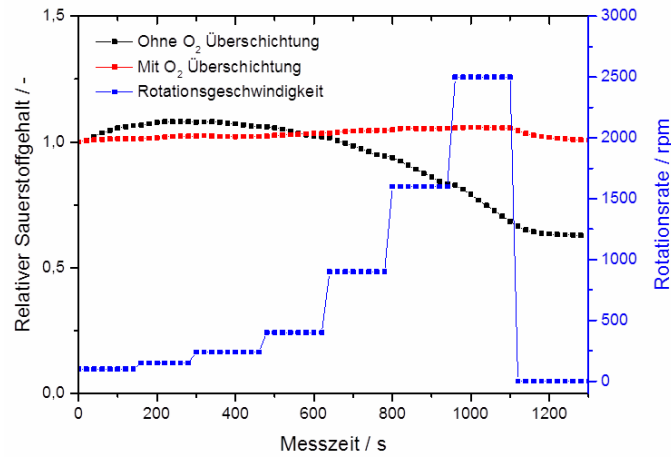


Abbildung 6.3: Verlauf des relativen Sauerstoffgehaltes mit und ohne O₂ Überschichtung in 1 M KOH_(aq) während einer RDE-Messung mit unterschiedlichen Rotationsraten.[157]

Untersuchung der katalytischen Aktivität für die Sauerstoffevolution (OER)

Die LSV-Polarisationskurven wurden in Argon-gesättigter 1 M KOH_(aq) in einem Potentialbereich von 0,1 V bis 1,0 V vs. Hg/HgO, einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ und einer konstanten Rotationsrate von 900 rpm aufgenommen.

6.4.2 OER-Messungen in Nasszellen

Die Charakterisierung von reinen OER-Elektroden erfolgte in dem in Abbildung 6.4 dargestellten Nasszellaufbau. Dieser Dreielektrodenaufbau bestand aus der zu untersuchenden AE (Format 0,5 x 2,0 cm²), einem Zinkblech als GE und einer Hg/HgO als RE. Als Elektrolyt wurden 10 ml 6 M KOH_(aq) hinzugegeben.

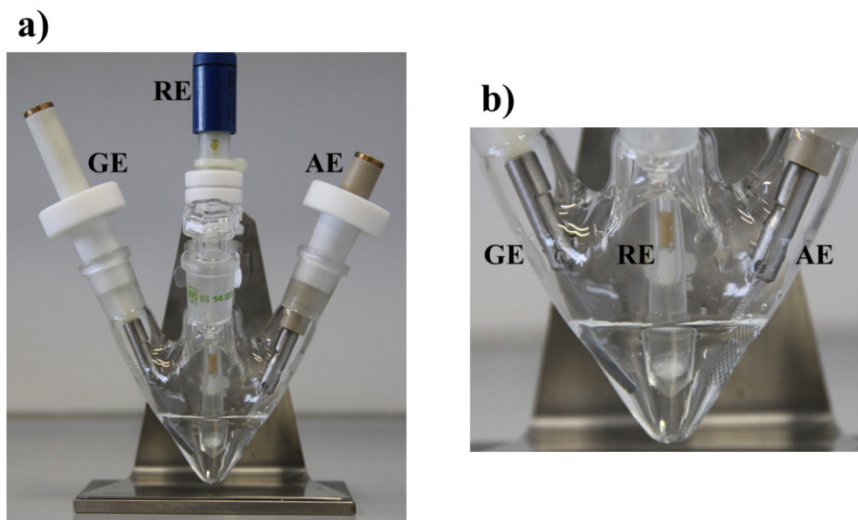


Abbildung 6.4: OER-Messung in Nasszelle bestehend aus einer AE (hier: Ni-Streckmetall), GE (Zn-Blech) und RE (hier: Hg/HgO) in 6 M KOH_(aq) als Elektrolyt.

Zur Bestimmung der Überspannungen verschiedener Materialien für die OER wurde folgende Messprozedur angewendet. Nach einer Minute Leerlaufspannung (engl. open-circuit voltage, kurz: OCV) wurden fünf CVs im Potentialbereich von 0 – 0,7 V vs. Hg/HgO mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} durchgeführt. Darauf folgten wechselweise ein OCV-Schritt von 5 min und eine galvanostatische Messung für 30 min. Insgesamt wurden vier galvanostatische Schritte mit Stromstärken von 1, 10, 25 und 50 mA am Potentiostaten Solartron Cell Test System 1400 ausgeführt.

6.4.3 Zn-Luft Vollzell-Messungen

Messaufbau

Alle Messungen im Vollzellenaufbau wurden im Zweielektrodenaufbau, also ohne RE, in einer kommerziell erhältlichen Testzelle (ECC Air der Firma El-Cell) durchgeführt. Die GDE fungierte als AE und Zinkpartikel als GE. Während der Messungen wurde der Zelle Umgebungsluft mit Hilfe einer Peristaltikpumpe (etwa 100 ml min^{-1}) zugeführt. In einem weiteren Messaufbau (vgl. Abbildung 3.48) wurde die Zelle mit reinem Sauerstoff gespeist. Dabei konnten sowohl die Sauerstoffvolumenströme im Bereich von $0,16\text{-}30 \text{ ml min}^{-1}$ als auch der Druck in der Testzelle im Bereich von 0-2 bar reguliert werden. Alle Messungen fanden am Batterietester Maccor Series 4000 statt.

Präparation der Messzelle

Die Menge (entsprechend Tabelle 6.3) der gewählten Zinkspezies wurde in die El-Cell-Air eingebracht und mit einem Kunststoffspatel auf dem Boden der Zelle homogen verteilt. Die Zinkspezies wurde durch Zutropfen der jeweiligen Menge an $6 \text{ M KOH}_{(aq)}$ benetzt (Schritt 1). Anschließend wurde ein Glasfaserseparator mit einer Pinzette eingelegt. Dieser wurde anschließend mit einer definierten Menge an $6 \text{ M KOH}_{(aq)}$ befeuchtet (Schritt 2). Abschließend wurde die GDE mit der reaktiven Schicht, dem Separator zugewandt, in die Zelle eingelegt und die übrigen Komponenten der El-Cell Air Testzelle zusammengefügt.

Tabelle 6.3: Eigenschaften und Einwaagen der Komponenten zur Präparation von Zn-Luft-Vollzellen mit unterschiedlichen Zinkspezies und die daraus resultierende spezifische Ladung.

Zinkspezies	Dichte in g ml^{-1}	Menge	Menge $6 \text{ M KOH}_{(aq)}$	Menge $6 \text{ M KOH}_{(aq)}$	Spezifische Ladung in mAh
		Zink in g	Schritt 1 in g	Schritt 2 in g	
Zinkpartikel	3,17	0,609	0,25	0,3	500
Zinkflakes	1,4	0,16	0,4	0,2	132

Strom-Spannungs-Kurven

Um reproduzierbare kontinuierliche Polarisationskurven zu erhalten, wurde die Testzelle in einem ersten Schritt für 2 h mit C/20 konstant entladen, sodass sich die Zellspannung im konstanten Bereich der Entladekurve befindet. Nach einer Ruhezeit von 15 min wurde der Entladestrom kontinuierlich mit einer Rate von 1 mA s^{-1} solange erhöht, bis die Zellspannung auf einen Wert von kleiner 0,4 V gefallen war. Nach einer einstündigen Ruhezeit wurde anschließend eine Ladepolarisation durchgeführt. Hierbei wurde der Ladestrom kontinuierlich um eine Rate von 1 mA s^{-1} solange erhöht, bis die Zellspannung einen Wert von 2,4 V überschritten hatte.

Konstante Entladung

Konstante Entladekurven wurden bei einem Entladestrom von C/20 aufgenommen. Dies bedeutet bei Verwendung von Zinkpartikel mit einer theoretischen Ladung von 500 mAh (vgl. Tabelle 6.3) und einer aktiven Fläche von $2,5 \text{ cm}^2$, dass die Zelle mit einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} entladen wurde. Die Zelle wurde solange entladen, bis die Zellspannung einen Wert von 0,7 V unterschritten hatte.

Kurzzeitzyklisierung

Die Messprozedur der Kurzzeitzyklisierung beruht auf den Messungen von Li *et al.* [78]. Die Zelle wurde für 200 s mit C/20 entladen und direkt im Anschluss für 200 s mit C/20 wieder geladen. Dies entspricht bei Verwendung von Zinkpartikeln (vgl. Tabelle 6.3) einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} . Diese Entlade- und Ladesequenzen wurden solange getätigt, bis entweder die Zellspannung während der Entladung einen Wert von 0,7 V unterschritt oder die Zellspannung während der Ladung einen Wert von 2,4 V überschritt.

6.4.4 Dreielektrodenaufbau

Zur Realisierung des Dreielektrodenaufbaus wurde eine dafür geeignete Testmesszelle entwickelt, konstruiert und ein Prototyp gebaut, da der Dreielektrodenaufbau weder in der Nasszelle (vgl. Abbildung 6.4) noch in der für die Vollzellenmessungen verwendete Testzelle (ECC-Air) umgesetzt werden kann. Außerdem konnte keine kommerzielle Testzelle für diesen Aufbau gefunden werden.

Testzelle

In Abbildung 6.5a ist ein Querschnitt der Zellekonstruktion und in Abbildung 6.5b der fertig hergestellte Prototyp zu sehen. Alle Komponenten, die Kontakt mit dem basischen Elektrolyten haben, wurden aus laugenbeständigen Materialien wie PTFE und Edelstahl (1.4404 (V4A)) gefertigt.

Am Deckel der Testzelle sind drei Bohrungen (1) mit eingelegten Dichtungsringen

vorhanden. Im mittleren Loch kann die RE in die Zelle eingebracht werden und direkt oberhalb der eingespannten GDE (grünes Bauteil mit 2 markiert) positioniert werden. Daneben wird die GE eingebracht. Durch die dritte Bohrung wird die Testzelle mit Elektrolyt befüllt. Der Elektrolyt sammelt sich oberhalb der GDE, sodass die reaktive Schicht der GDE sowie die RE und GE Kontakt mit dem Elektrolyten hat (3). Die GDE kann von unten mit Gas (z. B. Umgebungsluft oder reiner Sauerstoff) angeströmt werden. Dafür sind zwei Bohrungen mit Schlauchanschlüssen nach außen (4) vorgesehen. Damit der Gasstrom direkt zur GDE gelangen kann, ist ein austauschbarer Strömungswiderstand eingebaut (5). Die elektrische Kontaktierung der GDE ist in der Konstruktionszeichnung (siehe Abbildung 6.5c) im Detail dargestellt. Die GDE (2) wird auf einer Trägerplatte (6) aus Edelstahl mit vier Schrauben befestigt. Dabei wird die GDE mit dem Schraubenkopf auf die Platte gedrückt. Unterhalb der GDE wird eine Lochplatte (7) zur Stabilisierung der GDE eingelegt. Somit kann die GDE vom verwendeten Gas von unten angeströmt werden. Die Trägerplatte kann über einen Stecker, der über ein Kabel mit einer Buchse (8) verbunden ist, von der Messzellenaußenseite kontaktiert werden. Die GDE besitzt eine kreisrunde aktive Fläche mit einem Durchmesser von 18 mm. Exakt diese Fläche wird unterhalb der GDE mit Gas angeströmt und oberhalb vom Elektrolyten benetzt. Die GDE bzw. die Trägerplatte (6) wird durch eine Tellerfeder (9) gegen einen Dichtungsring gepresst, so dass kein Elektrolyt in den Gaskanal fließen kann. In Abbildung 6.5d sind alle Einzelbestandteile der gebauten Testzelle zusammengefasst.

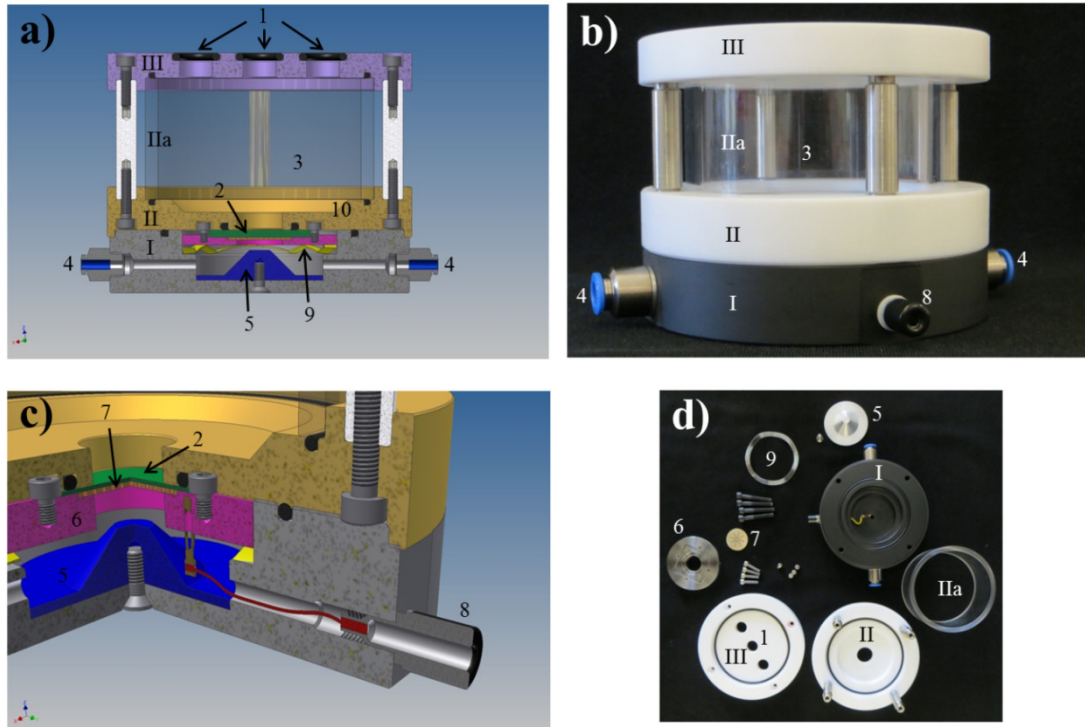


Abbildung 6.5: Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, konstruierte und als Prototyp gebaute Testmesszelle. (a) Querschnitt durch die Messzelle (Konstruktionszeichnung), (b) Foto des hergestellten Prototypen, (c) Ausschnitt des Kontaktierungskonzeptes der GDE (Konstruktionszeichnung) und (d) Foto aller Einzelkomponenten der Testmesszelle.

Präparation der Testzelle für den Dreielektrodenaufbau²⁰

Als AE wurde eine GDE (2) verwendet. Diese wurde auf ein Format von 3,5 x 3,5 cm² zugeschnitten und mit vier Schrauben auf der Trägerplatte (6) fixiert. Die Trägerplatte wurde über einen Stecker kontaktiert und auf die Feder (9) des Bodens (I) der Testzelle gelegt. Das Mittelstück (II) der Testzelle wurde mit vier Schrauben an den Boden fixiert und somit die GDE an den Dichtungsring gepresst. Darauf wurde ein transparenter Hohlzylinder (IIa) aus Plexiglas auf den Dichtungsring des Mittelstücks gestellt und durch Anschrauben des Deckels (III) fixiert. Die Testzelle ist durch diesen letzten Assemblierungsschritt messbereit und elektolytdicht aufgebaut. Für eine Messung wurden ca. 40 ml Elektrolyt in die Testzelle eingefüllt. In diesem Dreielektrodenaufbau ist die GDE lediglich als AE während der Entladung bzw. ORR-aktiv. Sie wird daher als ORR-AE bezeichnet. Als AE während der Ladung bzw. OER wurde eine zusätzliche Elektrode durch die im Deckel vorhandene Öffnung (1) eingebracht. Diese ist nur während der OER-aktiv und wird als OER-AE bezeichnet. Als OER-AE wurden verschiedene Elektroden mit einer aktiven Fläche bzw. in den Elektrolyten eingetauchten Fläche von ca. 1 x 1 cm² verwendet. Als GE wurde durch eine weitere Öffnung im Deckel der Testzelle ein Zinkblech mit einer aktiven Fläche von ca. 1 x 1 cm² eingebracht. Die GE ist sowohl während der Entladung als auch während der Ladung aktiv. Als RE wurde eine Hg/HgO-Elektrode in die mittlere Öffnung des Deckels direkt über die ORR-AE eingebaut.

Zyklisierung

An diesem oben beschriebenen Zellaufbau wurden Zyklisierungsmessungen am Potentiostaten VMP-300 der Firma Biologic vorgenommen. Dabei wurde mit 25 mA für 30 min entladen und geladen. Zwischen jedem Entlade- bzw. Ladeschritt wurde eine Messpause von 5 min in die Messprozedur eingebaut. Während der Entladereaktion war die GDE also die ORR-AE aktiv und während der Ladereaktion die OER-AE.

6.5 Analysemethoden

Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

REM Oberflächenaufnahmen und EDX Elementaranalysen wurden an zwei unterschiedlichen Geräten (Supra 25 und Ultra 55) der Firma Zeiss vorgenommen, wobei vor allem die Supra 25 mit dem EDX Detektor Ametek EDAX SiLi-detector Verwendung fanden. Um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen wurden unterschiedliche Beschleunigungsspannungen als auch Probenabstände bei den Untersuchungen mit dem REM gewählt. Zur Analyse der Oberflächentopographie wurde der SE2-Detektor (SE:

²⁰ Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Abbildung 6.5.

Sekundärelektronen) gewählt. Um besonders hohe Bildauflösungen zu realisieren wurde ein InLens-Detektor verwendet. Mit beiden REMs wurden auch EDX Elementaranalysen an speziellen Bereichen der Proben durchgeführt.

Am REM Ultra 55 mit dem EDX Detektor Ametek EDAX SiLi-detector wurden die analytischen Untersuchungen zur Lokalisierung von Mn- oder Ni-haltigen Katalysatoren in den reaktiven Schichten oder zum Nachweis der NiFe-LDH Beschichtung auf γ -MnO₂ durch flächige EDX-Messungen realisiert. An repräsentativen Ausschnitten der Proben wurden zahlreiche EDX-Spektren aufgenommen. Damit konnten elementenspezifische Bereiche in den Proben lokalisiert und über die Intensität elementenspezifisch ausgewählter Farben die Elementverteilung im ausgewählten, vergrößerten Ausschnitt visualisiert werden.

Röntgendiffraktion (XRD)

Zur Ermittlung der Kristallstruktur von Katalysatorpartikel wurden XRD-Messungen an zwei verschiedenen Röntgendiffraktometer getätigt. Zum einen wurde das Pulver-Diffraktometer Philips PW 1730/10 mit einer Cu-K_α Strahlquelle, mit einem Messbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis 80° und einer Scangeschwindigkeit von $0,02 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt. Zum anderen wurden röntgendiffraktometrische Messungen an den LDH-Partikeln im Messbereich von $2\theta = 5^\circ$ bis 80° mit einer Abschnittsweite von $0,00164 \cdot 2\theta$ und einer Verweilzeit von 60 s am Diffraktometer der Firma PANanalytical Typ 943006003002 Empyrean Series vorgenommen.

Die Intensitäten der in dieser Arbeit präsentierten Röntgendiffraktogramme wurden auf den jeweiligen Hauptreflex normiert.

Die Kristallitgröße τ der La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ Partikel wurde anhand der Scherrer Gleichung [201] ($\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$ mit dem Formfaktor K (hier: 0,9), der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ (hier: 0,154 nm, der Differenz der Halbwertsbreite der La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ Hauptreflexe und des Standards LaB₆ β (hier: $0,415^\circ$, $0,404^\circ$ und $0,412^\circ$) und des Beugungswinkels θ (hier: 33° , $47,3^\circ$ und 59°)) mit Hilfe der SoftwareHighScore Plus bestimmt. Ebenso wurde anhand der Rietveld-Methode [201] die Anteile von NiCo₂O₄ und NiO im entstandenen Produkt mit Hilfe der SoftwareHighScore Plus bestimmt.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die quantitativen Bestimmung der elementenspezifischen Massenanteile Fe und Ni in der Beschichtung von NiFe-LDH auf γ -MnO₂ als auch von Ag in γ -MnO₂ wurden mit Hilfe der RFA analysiert. Dazu wurde das wellenlängendispersive Spektrometer AXIOS DY 1495 der Fa. PANanalytical genutzt.

Stickstoffsorption (BET)

Die spezifische Oberfläche S_{BET} der Katalysatorpartikel und Kohlenstoffmaterialien wurde anhand Stickstoff Adsorptions-/Desorptionsisothermen Messungen (nach DIN ISO 9277:2014-01) an einem Gerät der Firma Quantachrome (Autosorb-3B) bestimmt und nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode [202] ausgewertet. Die Porengrößenverteilung wurde nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [203] analysiert und das gesamte Porenvolumen nach dem Modell von Gurvich [204] abgeschätzt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Bestimmung des Zetapotentials

Die Partikelgröße der MgAl-LDH-Partikel wurde mittels DLS am Zeta Sizer Nano der Firma Malvern Instruments bestimmt. An diesem Gerät wurden pH Titrationskurven mit 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl aufgenommen, um das Zetapotential von reinen NiFe-LDHs, γ -MnO₂ und Core-Shell Partikel aus beiden Materialien zu ermitteln.

Thermogravimetrische Analyse (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Katalysatoren γ -MnO₂, La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ und NiCo₂O₄ sowie die hybriden Katalysatoren Mn_xO_y@C wurden mittels TG und DTA am STA 449 C der Firma Netzsch untersucht. Die Messungen wurden unter synthetischer Luft mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ im Temperaturbereich von RT bis 800 °C bzw. 1000 °C durchgeführt. Anhand dieser Messungen konnte der Kohlenstoffgehalt in den hybriden Mn_xO_y@C Katalysatoren bestimmt werden. Optional dazu konnten die entsprechenden Verbrennungsgase in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit einem Massenspektrometer (MS) qualitativ chemisch analysiert werden.

Kontaktwinkelmessung / Tropfenkonturanalyse

Die Kontaktwinkel und somit das Benetzungsverhalten zwischen Elektrolyten (6 M KOH_(aq)) und der reaktiven Schicht der GDEs wurde durch eine optische Tropfenkonturanalyse gemessen. Dazu ist der drop shape analyzer DSA 100 der Firma Krüss verwendet worden.

6.6 Verwendete Materialien

Tabelle 6.4: Auflistung aller verwendeten Materialien in dieser Arbeit.

Material	Summenformel	Molare Masse in g mol ⁻¹	Hersteller / Lieferant	Spezifikation
Acetylaceton	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Fluka Chemie	Reinheit: ≥ 99,5 %
Aluminiumchlorid Hexahydrat	AlCl ₃ ·6H ₂ O	203,33	abcr GmbH	Reinheit: 98 %
Ammoniumperoxodisulfat	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,2	Sigma Aldrich	Reinheit: ≥ 98 %
Argon	Ar	39,95	Linde	Reinheit: 99,999 % (5.0)
Carboxymethylcellulose (CMC)	C ₂₈ H ₃₀ Na ₈ O ₂₇	ca. 250.000	Sigma Aldrich	Substitutionsgrad: 0,9 Carboxymethylgruppen
Citronensäure Monohydrat	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	210,14	AppliChem	Reinheit: 99,5 %
Cobaltacetat Tetrahydrat	C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O	249,8	Alfa Aesar	Reinheit: 98 %
Cobaltnitrat Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,03	Alfa Aesar	Reinheit: 97,7 %
Eisenchlorid Hexahydrat	FeCl ₃ ·6H ₂ O	162,20	Sigma Aldrich	99,999 %ige Reinheit
Elektrodenpolitur	Al ₂ O ₃		Bühler	MasterPrep [®] 0,05 μm
Ensaco 350 P	C	12	Imerys (Timcal)	S _{BET} = 787 m ² /g
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	Jäkle-Chemie	Reinheit: > 99,8 %
Ethoxyessigsäure	C ₄ H ₈ O ₃	104,1	Sigma Aldrich	Reinheit: 98 %
Ethylenglycol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Sigma Aldrich	Reinheit: 99,8 %
Gasdiffusionsschicht (GDL)			Freudenberg FCCT SE & Co. KG	H2315 C2
Glasfaserseparator			El-Cell	ECC-01-0012-C/L Dicke: 1,55 mm Ø: 18 mm
Glassycarbonstift als GE			Pine Instruments	Ø: 2 mm
Kaliumhydroxid	KOH	56,11	Pellets: Sigma Aldrich	Reinheit: ≥ 85 % 1 M und 6 M selbst hergestellt
Kuraray YP 50F	C	12	Kuraray Chemical Co., LTD	S _{BET} = 1485 m ² /g LOT: K20327-03- (24)
Lanthanacetat Hydrat	La(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ ·nH ₂ O	316,05	Chempur	Reinheit: 99,9 %
Lanthannitrat Hexahydrat	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	433,01	Alfa Aesar	Reinheit: 99,9 %
Magnesiumchlorid Hexahydrat	MgCl ₂ ·6H ₂ O	241,43	abcr GmbH	Reinheit: 99,9 %

6. Experimenteller Teil

Mangannitrat Hexahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	178,95	Sigma Aldrich	Reinheit: $\geq 97\%$
Mangannitratlösung	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	178,95	Sigma Aldrich	45-50 % in verd. HNO_3
Mangan(II/III)oxid	Mn_3O_4	228,81	Sigma Aldrich	Reinheit: 97 %
Mangansulfat Monohydrat	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,02	Sigma Aldrich	Reinheit: $\geq 99\%$
2-Methoxy-1-propanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	Merck	Reinheit: $\geq 99\%$
Nafion Lösung			Sigma Aldrich	5 Gew.-% (ca. 20 % H_2O)
Natriumhydroxid	NaOH	40,00	VWR	Pellets
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	105,99	abcr GmbH	Reinheit: 99,5 %
Nickelacetat Tetrahydrat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	248,84	Sigma Aldrich	Reinheit: $\geq 97\%$
Nickelchlorid Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,69	Sigma Aldrich	Reinheit: 99,999 %
Nickel-Streckmetall	Ni	58,69	Varta Microbattery	
Platin auf Kohlenstoff	$\text{Pt}@C$		Sigma Aldrich	20 Gew.-% Pt auf Vulcan XC 72
1-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	Alfa Aesar	Reinheit: 99,5 %
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	Sigma Aldrich	Reinheit: 99,5 %
Polytetrafluorethylen (PTFE) Partikel	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	100,02	Sigma Aldrich	Partikelgröße $\leq 12 \mu\text{m}$
Salpetersäure	HNO_3	63,01	Merck selbst hergestellt	6 mol/l
Sauerstoff	O_2	32	Linde	Reinheit: 99,999 % (5.0)
Silbernitrat	AgNO_3	169,87	Alfa Aesar	Reinheit: $\geq 99,9\%$
Super C 65	C	12	Imerys (Timcal)	$S_{\text{BET}} = 63 \text{ m}^2/\text{g}$
Synperonic® F108	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_x$	ca. 14000	Fluka Chemie	$\text{H}_2\text{O} < 0,5\%$
Strontiumacetat Hydrat	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	214,72	Chempur	Reinheit: 99 %
Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	Alfa Aesar	Reinheit: 98 %
Stryrol-Butadien-Kautschuk			Tagray	Dispersion SSBRI100: 85 % H_2O 15 % SBR
Terpineol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154,25	Fluka Chemie	65 % α -Terpineol 10 % β -Terpineol 20 % γ -Terpineol
Vulcan XC 72	C	12	Cabot	$S_{\text{BET}} = 230 \text{ m}^2/\text{g}$
Zinkacetat Dihydrat	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,5	Fluka	Reinheit $> 99,5\%$
Zinkblech	Zn	65,38	Alfa Aesar	Dicke: 0,25 mm Reinheit: 99,98 %
Zinkgranulat	Zn	65,38	Grillo	GHN20-10 (500Pb/300Bi/300In)
Zinkflakes	Zn	65,38	Eckart	GHN20-10 bearbeitet \varnothing : ca. 12 μm

6.7 Verwendete Geräte

Tabelle 6.5: Auflistung aller verwendeten Geräte in dieser Arbeit.

Bezeichnung	Hersteller	Modell / Spezifikationen
Batterietester	Maccor	Series 4000
Cross section polisher (CSP)	Jeol	SM_09010
Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Zetapotential Bestimmung	Malvern Instruments	Zeta Sizer Nano
Energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) Detektor	Ametek EDAX	SiLi-Detektor
Halbkontinuierliche Zentrifuge	CEPA	Type Z611
Kugelmühle	Fritsch	Pulverisette 7 premium line
Massenspektrometer (MS)	Netzsch	QMS 403 C
Potentiostat	Metrohm	Autolab M101
	BioLogic	VMP-300
	Solartron	Cell Test System 1400
Rasterelektronenmikroskop (REM)	Zeiss	Supra 25 und Ultra 55
RDE-Tip	Pine Instruments	Glassy-Carbon Elektrode ($\varnothing = 5 \text{ mm}$)
Referenzelektrode	Radiometer-Analytical	Hg/HgO in 1 M KOH _(aq) 0,140 V vs. NHE
Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	Pine Instruments	MSR Electrode Rotator
Röntgendiffraktion (XRD)	PANanalytical	943006003002 Empyrean Series
	Philips	PW 1730/10
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Axios	DY 1495
Schichtdickenmessgerät	Keyence	Messtaster GT2-71P
Sieb	Koenen	Polyestersieb 32-100
Siebdrucker	Ekra	X1-SL
Speedmixer	Hausschild	DAC 150 FVC
Statischer Mischer	Nordson EFD	Series MXR 160
Stickstoffsorption	Quantachrom	Autosorb-3B
Ultraschalldispenser	Sonics & Materials	VCX130
Testmesszelle	EL-Cell	ECC-Air
Thermogravimetrische Analyse (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA)	Netsch	STA 449 C
Tropfenkonturanalyse	Krüss	DAS 100
Zentrifuge	Hermle	Z513 K

7. Literatur

1. Umweltbundesamt. Erneuerbare Energien in Deutschland – Daten zur Entwicklung im Jahr 2016, 2017.
2. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Erneuerbare Energien in Zahlen 2017: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016, 2017.
3. Umweltbundesamt. Den Weg zu einem treibhausgasneutralen Deutschland ressourcenschonend gestalten, 2017.
4. Thielmann, A.; Sauer, A.; Isenmann, R.; Wietschel, M. Technologie-Roadmap Energiespeicher für die Elektromobilität 2030: Fraunhofer ISI, 2012.
5. Thielmann, A.; Sauer, A.; Schnell, M.; Isenmann, R.; Wietschel, M. Technologie-Roadmap Stationäre Energiespeicher 2030: Fraunhofer ISI, 2015.
6. Gu, P.; Zheng, M.; Zhao, Q.; Xiao, X.; Xue, H.; Pang, H. Rechargeable zinc–air batteries: A promising way to green energy. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 7651–7666, doi:10.1039/C7TA01693J.
7. Hamann, C.H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, ISBN 3527310681.
8. Daniel, C.; Besenhard, J.O. *Handbook of battery materials*, 2nd, completely rev. and enlarged ed; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, ©2011, ISBN 3527326952.
9. *Linden's handbook of batteries*; Reddy, T.B.; Linden, D., Eds., 4. ed.; McGraw-Hill: New York, NY, 2011, ISBN 007162421X.
10. Schmidt, V.M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*; Weinheim, 2003, ISBN 3-527-29958-0.
11. Li, Y.; Dai, H. Recent advances in zinc-air batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5257–5275, doi:10.1039/c4cs00015c.
12. Zhang, G.X. Zinc as an Energy Carrier for Energy Conversion and Storage. In *ECS Transactions*; ECS, 2009; pp 47–59.
13. Abraham, K.M. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 1, doi:10.1149/1.1836378.
14. Abraham. US5510209.pdf.

15. Lee, J.-S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K.T.; Cho, J. Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Adv. Energy Mater.* 2011, *1*, 34–50, doi:10.1002/aenm.201000010.
16. Ogasawara, T.; Debart, A.; Holzapfel, M.; Novak, P.; Bruce, P.G. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 1390–1393, doi:10.1021/ja056811q.
17. Zhao, N.; Li, C.; Guo, X. Review of Methods for Improving the Cyclic Stability of Li-Air Batteries by Controlling Cathode Reactions. *Energy Technology* 2014, *2*, 317–324, doi:10.1002/ente.201300149.
18. *Encyclopedia of electrochemical power sources*; Garche, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009, ISBN 9780444527455.
19. Bruce, P.G.; Freunberger, S.A.; Hardwick, L.J.; Tarascon, J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* 2012, *11*, 19–29, doi:10.1038/NMAT3191.
20. Hartmann, P.; Bender, C.L.; Vračar, M.; Dürr, A.K.; Garsuch, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO₂) battery. *Nat Mater* 2012, *12*, 228–232, doi:10.1038/nmat3486.
21. Das, S.K.; Lau, S.; Archer, L.A. Sodium–oxygen batteries: a new class of metal–air batteries. *J. Mater. Chem. A* 2014, *2*, 12623, doi:10.1039/c4ta02176b.
22. Li, J.; Zhou, Z.; Liu, K.; Li, F.; Peng, Z.; Tang, Y.; Wang, H. Co₃O₄/Co-N-C modified ketjenblack carbon as an advanced electrocatalyst for Al-air batteries. *Journal of Power Sources* 2017, *343*, 30–38, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.01.018.
23. Narayanan, S.R.; Prakash, G.S.; Manohar, A.; Yang, B.; Malkhandi, S.; Kindler, A. Materials challenges and technical approaches for realizing inexpensive and robust iron–air batteries for large-scale energy storage. *Solid State Ionics* 2012, *216*, 105–109, doi:10.1016/j.ssi.2011.12.002.
24. Binnewies, M.; Jäckel, M. *Allgemeine und anorganische Chemie*, 1. Aufl.; Spektrum Akad. Verl.: Heidelberg, 2004, ISBN 3-8274-0208-5.
25. Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A.C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, *1*, 2193–2203, doi:10.1021/jz1005384.

26. Hardwick, L.J.; Bruce, P.G. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium–oxygen battery cathodes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2012, *16*, 178–185, doi:10.1016/j.cossms.2012.04.001.
27. Kuboki, T.; Okuyama, T.; Ohsaki, T.; Takami, N. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources* 2005, *146*, 766–769, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.082.
28. Freunberger, S.A.; Chen, Y.; Drewett, N.E.; Hardwick, L.J.; Bardé, F.; Bruce, P.G. The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *50*, 8609–8613, doi:10.1002/anie.201102357.
29. Yang, W.; Salim, J.; Li, S.; Sun, C.; Chen, L.; Goodenough, J.B.; Kim, Y. Perovskite Sr_{0.95}Ce_{0.05}CoO_{3-δ} loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *J. Mater. Chem.* 2012, *22*, 18902, doi:10.1039/c2jm33440b.
30. Younesi, S.R.; Urbonaite, S.; Björefors, F.; Edström, K. Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. *Journal of Power Sources* 2011, *196*, 9835–9838, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.062.
31. Thapa, A.K.; Ishihara, T. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. *Journal of Power Sources* 2011, *196*, 7016–7020, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.112.
32. Su, D.; Kim, H.-S.; Kim, W.-S.; Wang, G. A study of Pt_xCo_y alloy nanoparticles as cathode catalysts for lithium-air batteries with improved catalytic activity. *Journal of Power Sources* 2013, *244*, 488–493, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.024.
33. Imanishi, N.; Luntz, A.C.; Bruce, P. *The Lithium Air Battery*; Springer New York: New York, NY, 2014, ISBN 978-1-4899-8061-8.
34. Moureaux, F.; Stevens, P.; Toussaint, G.; Chatenet, M. Development of an oxygen-evolution electrode from 316L stainless steel: Application to the oxygen evolution reaction in aqueous lithium–air batteries. *Journal of Power Sources* 2013, *229*, 123–132, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.133.
35. Puech, L.; Cantau, C.; Vinatier, P.; Toussaint, G.; Stevens, P. Elaboration and characterization of a free standing LiSICON membrane for aqueous lithium–air battery. *Journal of Power Sources* 2012, *214*, 330–336, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.064.
36. Ohkuma, H.; Uechi, I.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Carbon electrode with perovskite-oxide catalyst for aqueous electrolyte lithium-air secondary

- batteries. *Journal of Power Sources* 2013, 223, 319–324, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.09.028.
37. Yu. Aleshin, G.; Semenenko, D.A.; Belova, A.I.; Zakharchenko, T.K.; Itkis, D.M.; Goodilin, E.A.; Tretyakov, Y.D. Protected anodes for lithium-air batteries. *Solid State Ionics* 2011, 184, 62–64, doi:10.1016/j.ssi.2010.09.018.
38. Kumar, B.; Kumar, J. Cathodes for Solid-State Lithium–Oxygen Cells: Roles of Nasicon Glass-Ceramics. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A611, doi:10.1149/1.3356988.
39. Li, L.; Zhao, X.; Manthiram, A. A dual-electrolyte rechargeable Li-air battery with phosphate buffer catholyte. *Electrochemistry Communications* 2012, 14, 78–81, doi:10.1016/j.elecom.2011.11.007.
40. Kumar, B.; Kumar, J.; Leese, R.; Fellner, J.P.; Rodrigues, S.J.; Abraham, K.M. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A50, doi:10.1149/1.3256129.
41. Hassoun, J.; Croce, F.; Armand, M.; Scrosati, B. Investigation of the O₂ Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 2999–3002, doi:10.1002/anie.201006264.
42. J. P. Zheng, R. Y. Liang, M. Hendrickson, E. J. Plichta. Theoretical Energy Density of Li-Air Batteries.
43. Lee, C.W.; Sathiyarayanan, K.; Eom, S.W.; Yun, M.S. Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery. *Journal of Power Sources* 2006, 160, 1436–1441, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.019.
44. Zhang, C.; Wang, J.M.; Zhang, L.; Zhang, J.Q.; Cao, C.N. Study of the performance of secondary alkaline pasted zinc electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 2001, 31, 1049–1054, doi:10.1023/A:1017923924121.
45. Ein-Eli, Y.; Auinat, M.; Starosvetsky, D. Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors. *Journal of Power Sources* 2003, 114, 330–337, doi:10.1016/S0378-7753(02)00598-0.
46. Kim, K.; Cho, Y.-H.; Eom, S.W.; Kim, H.-S.; Yeum, J.H. Anions of organic acids as gas suppressants in zinc–air batteries. *Materials Research Bulletin* 2010, 45, 262–264, doi:10.1016/j.materresbull.2009.06.020.

47. Schmid, M.; Schadeck, U.; Willert-Porada, M. Development of silica based coatings on zinc particles for improved oxidation behavior in battery applications. *Surface and Coatings Technology* 2017, *310*, 51–58, doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.044.
48. Schmid, M.; Willert-Porada, M. Electrochemical behavior of zinc particles with silica based coatings as anode material for zinc air batteries with improved discharge capacity. *Journal of Power Sources* 2017, *351*, 115–122, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.096.
49. Sapkota, P.; Kim, H. Zinc–air fuel cell, a potential candidate for alternative energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2009, *15*, 445–450, doi:10.1016/j.jiec.2009.01.002.
50. Smedley, S.I.; Zhang, X.G. A regenerative zinc–air fuel cell. *Journal of Power Sources* 2007, *165*, 897–904, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.076.
51. Pei, P.; Ma, Z.; Wang, K.; Wang, X.; Song, M.; Xu, H. High performance zinc air fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 2014, *249*, 13–20, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.073.
52. Neburchilov, V.; Wang, H.; Martin, J.J.; Qu, W. A review on air cathodes for zinc–air fuel cells. *Journal of Power Sources* 2010, *195*, 1271–1291, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.100.
53. Zhu, A.L.; Wilkinson, D.P.; Zhang, X.; Xing, Y.; Rozhin, A.G.; Kulinich, S.A. Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells—A review. *Journal of Energy Storage* 2016, *8*, 35–50, doi:10.1016/j.est.2016.09.007.
54. Fu, J.; Cano, Z.P.; Park, M.G.; Yu, A.; Fowler, M.; Chen, Z. Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Adv. Mater.* 2017, *29*, doi:10.1002/adma.201604685.
55. Mainar, A.R.; Colmenares, L.C.; Blázquez, J.A.; Urdampilleta, I. A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems. *Int J Energy Res* 2017, *16*, 454, doi:10.1002/er.3822.
56. Müller, S.; Holzer, F.; Haas, O. Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc–air battery. *Journal of Applied Electrochemistry* 1998, *28*, 895–898, doi:10.1023/A:1003464011815.
57. Lewis F. Urry. Zinc anode for an electrochemical cell. US 08/742,547.
58. Zhang, X.G. Fibrous zinc anodes for high power batteries. *Journal of Power Sources* 2006, *163*, 591–597, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.034.

59. Cao, Y.L.; Yang, H.X.; Ai, X.P.; Xiao, L.F. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2003, *557*, 127–134, doi:10.1016/S0022-0728(03)00355-3.
60. Lee, J.-S.; Park, G.S.; Lee, H.I.; Kim, S.T.; Cao, R.; Liu, M.; Cho, J. Ketjenblack Carbon Supported Amorphous Manganese Oxides Nanowires as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solutions. *Nano Lett.* 2011, *11*, 5362–5366, doi:10.1021/nl2029078.
61. Lee, J.-S.; Lee, T.; Song, H.-K.; Cho, J.; Kim, B.-S. Ionic liquid modified graphene nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn–air batteries. *Energy Environ. Sci.* 2011, *4*, 4148, doi:10.1039/c1ee01942b.
62. Chervin, C.N.; Long, J.W.; Brandell, N.L.; Wallace, J.M.; Kucko, N.W.; Rolison, D.R. Redesigning air cathodes for metal–air batteries using MnO_x-functionalized carbon nanofoam architectures. *Journal of Power Sources* 2012, *207*, 191–198, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.146.
63. Zhang, C.; Fan, F.-R.F.; Bard, A.J. Electrochemistry of oxygen in concentrated NaOH solutions: solubility, diffusion coefficients, and superoxide formation. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 177–181, doi:10.1021/ja8064254.
64. Wedler, G. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4., völlig überarb. und erw. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997, ISBN 3527294813.
65. *CRC handbook of chemistry and physics*; Rumble, J.R., Ed., 98th edition 2017-2018; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, London, New York, 2017, ISBN 9781498784542.
66. Kinoshita, K. *Carbon. Electrochemical and physicochemical properties*; Wiley: New York, op. 1988, ISBN 0-471-84802-6.
67. Li, X.; Zhu, A.L.; Qu, W.; Wang, H.; Hui, R.; Zhang, L.; Zhang, J. Magneli phase Ti₄O₇ electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochimica Acta* 2010, *55*, 5891–5898, doi:10.1016/j.electacta.2010.05.041.
68. Zweynert, M.; Döring, H.; Garche, J.; Enghardt, K.; Wiesener, K. Anwendung von Magnéli-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technologie. *Chemie Ingenieur Technik* 1998, *70*, 827–841, doi:10.1002/cite.330700705.

69. Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A.R.; Mayrhofer, Karl J. J. Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 102–121, doi:10.1002/anie.201306588.
70. Li, B.; Ge, X.; Goh, F.W.T.; Hor, T.S.A.; Geng, D.; Du, G.; Liu, Z.; Zhang, J.; Liu, X.; Zong, Y. Co₃O₄ nanoparticles decorated carbon nanofiber mat as binder-free air-cathode for high performance rechargeable zinc-air batteries. *Nanoscale* 2015, 7, 1830–1838, doi:10.1039/c4nr05988c.
71. Ma, H.; Wang, B. A bifunctional electrocatalyst α -MnO₂-LaNiO₃/carbon nanotube composite for rechargeable zinc–air batteries. *RSC Adv* 2014, 4, 46084–46092, doi:10.1039/C4RA07401G.
72. Cheng, Y.; Dou, S.; Saunders, M.; Zhang, J.; Pan, J.; Wang, S.; Jiang, S.P. A class of transition metal-oxide@MnO_x core–shell structured oxygen electrocatalysts for reversible O₂ reduction and evolution reactions. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 13881–13889, doi:10.1039/C6TA04758K.
73. Cheng, Y.; Dou, S.; Veder, J.-P.; Wang, S.; Saunders, M.; Jiang, S.P. Efficient and Durable Bifunctional Oxygen Catalysts Based on NiFeO@MnO_x Core-Shell Structures for Rechargeable Zn-Air Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 8121–8133, doi:10.1021/acsami.6b16180.
74. Benhangi, P.H.; Alfantazi, A.; Gyenge, E. Manganese Dioxide-based Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalysts: Effect of Perovskite Doping and Potassium Ion Insertion. *Electrochimica Acta* 2014, 123, 42–50, doi:10.1016/j.electacta.2013.12.102.
75. Carlsson, L. Bifunctional Air Electrode for Metal-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1980, 127, 525, doi:10.1149/1.2129705.
76. Jörissen, L. Bifunctional oxygen/air electrodes. *Journal of Power Sources* 2006, 155, 23–32, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.038.
77. Narayan, S.R.; Manohar, A.; Mukerjee, S. Bi-Functional Oxygen Electrodes - Challenges and Prospects. *Interface magazine* 2015, 24, 65–69, doi:10.1149/2.F06152IF.
78. Li, Y.; Gong, M.; Liang, Y.; Feng, J.; Kim, J.-E.; Wang, H.; Hong, G.; Zhang, B.; Dai, H. Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. *Nat Comms* 2013, 4, 1805, doi:10.1038/ncomms2812.

-
79. Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, 2., überarbeitete und aktualisierte Auflage; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2013, ISBN 978-3-658-00085-1.
80. Li, P.-C.; Hu, C.-C.; Lee, T.-C.; Chang, W.-S.; Wang, T.H. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries. *Journal of Power Sources* 2014, 269, 88–97, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.108.
81. Chen, Z.; Yu, A.; Ahmed, R.; Wang, H.; Li, H.; Chen, Z. Manganese dioxide nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube based composite bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery. *Electrochimica Acta* 2012, 69, 295–300, doi:10.1016/j.electacta.2012.03.001.
82. Gyenge, E.L.; Drillet, J.-F. The Electrochemical Behavior and Catalytic Activity for Oxygen Reduction of MnO₂/C– Toray Gas Diffusion Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159, F23, doi:10.1149/2.061202jes.
83. Prabu, M.; Ketpang, K.; Shanmugam, S. Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc–air batteries. *Nanoscale* 2014, 6, 3173, doi:10.1039/c3nr05835b.
84. Prabu, M.; Ramakrishnan, P.; Nara, H.; Momma, T.; Osaka, T.; Shanmugam, S. Zinc-air battery: understanding the structure and morphology changes of graphene-supported CoMn(2)O(4) bifunctional catalysts under practical rechargeable conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 16545–16555, doi:10.1021/am5047476.
85. Yeager, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta* 1984, 29, 1527–1537, doi:10.1016/0013-4686(84)85006-9.
86. Cheng, F.; Chen, J. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2172–2792, doi:10.1039/c1cs15228a.
87. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Ferrer, I.M.; Chatman, S.M.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 4347–4357, doi:10.1021/ja510442p.
88. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16977–16987, doi:10.1021/ja407115p.

89. Reier, T.; oezaslan, m.; Strasser, P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catal.* 2012, 2, 1765–1772, doi:10.1021/cs3003098.
90. Eftekhari, A. Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Materials Today Energy* 2017, 5, 37–57, doi:10.1016/j.mtener.2017.05.002.
91. Kuang, M.; Zheng, G. Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts. *Small* 2016, 12, 5656–5675, doi:10.1002/sml.201600977.
92. Lee, D.U.; Park, H.W.; Higgins, D.; Nazar, L.; Chen, Z. Highly Active Graphene Nanosheets Prepared via Extremely Rapid Heating as Efficient Zinc-Air Battery. *Journal of the Electrochemical Society* 2013, 160, F910–F915.
93. Qu, D. Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution. *Carbon* 2007, 45, 1296–1301, doi:10.1016/j.carbon.2007.01.013.
94. S. Malkhandi, a.P.T.A.K.M.K.C.J.A.K.a. Electrocatalytic Activity of Transition Metal Oxide-Carbon Composites for Oxygen Reduction in Alkaline Batteries and Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Society*, 2013, F943 - F952.
95. Ominde, N.; Bartlett, N.; Yang, X.-Q.; Qu, D. Investigation of the oxygen reduction reaction on the carbon electrodes loaded with MnO₂ catalyst. *Journal of Power Sources* 2010, 195, 3984–3989, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.128.
96. Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl. / von Nils Wiberg; Walter de Gruyter: Berlin, 1995, ISBN 3110126419.
97. RÖMPP. Manganoxide. Available online:
<https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-13-00452>.
98. Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. MnO₂-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media †. *Chem. Mater.* 2010, 22, 898–905, doi:10.1021/cm901698s.
99. Xiao, X.; Lu, J.; Li, Y. LiMn₂O₄ microspheres: Synthesis, characterization and use as a cathode in lithium ion batteries. *Nano Res.* 2010, 3, 733–737, doi:10.1007/s12274-010-0037-1.
100. Xi, L.J.; Wang, H.-E.; Lu, Z.G.; Yang, S.L.; Ma, R.G.; Deng, J.Q.; Chung, C.Y. Facile synthesis of porous LiMn₂O₄ spheres as positive electrode for high-power lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 2012, 198, 251–257, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.100.

101. Mao, L. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 2003, 48, 1015–1021, doi:10.1016/S0013-4686(02)00815-0.
102. Mao, L.; Sotomura, T.; Nakatsu, K.; Koshihara, N.; Zhang, D.; Ohsaka, T. Electrochemical Characterization of Catalytic Activities of Manganese Oxides to Oxygen Reduction in Alkaline Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A504, doi:10.1149/1.1461378.
103. Cheng, F.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Du, J.; Han, X.; Chen, J. Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO₂ with Supporting Information.
104. Lima, F.H.B.; Calegari, M.L.; Ticianelli, E.A. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2006, 590, 152–160, doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.029.
105. Valim, R.B.; Santos, M.C.; Lanza, M.R.V.; Machado, S.A.S.; Lima, F.H.B.; Calegari, M.L. Oxygen reduction reaction catalyzed by ε-MnO₂: Influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. *Electrochimica Acta* 2012, 85, 423–431, doi:10.1016/j.electacta.2012.08.075.
106. Tang, Q.; Jiang, L.; Liu, J.; Wang, S.; Sun, G. Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *ACS Catal.* 2014, 4, 457–463, doi:10.1021/cs400938s.
107. Cheng, F.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Du, J.; Han, X.; Chen, J. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on MnO(2) with vacancies. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2013, 52, 2474–2477, doi:10.1002/anie.201208582.
108. Roche, I.; Chañet, E.; Chatenet, M.; Vondrák, J. Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 1434–1443, doi:10.1021/jp0647986.
109. Tanaka, H.; Misono, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2001, 5, 381–387, doi:10.1016/S1359-0286(01)00035-3.
110. Prof. Dr. Gerhard Sxftl. *Materialwissenschaften I. Strukturtypen*; Würzburg, 2010.

111. Eom, S.; Ahn, S.; Jeong, S. Electrochemical Activity of a La_{0.9}Ca_{0.1}Co_{1-x}Fe_xO₃ Catalyst for a Zinc Air Battery Electrode. *Journal of Nanomaterials* 2015, 2015, 1–6, doi:10.1155/2015/724064.
112. Cheng, X.; Fabbri, E.; Nachtegaal, M.; Castelli, I.E.; El Kazzi, M.; Haumont, R.; Marzari, N.; Schmidt, T.J. Oxygen Evolution Reaction on La_{1-x}Sr_xCoO₃ Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* 2015, 27, 7662–7672, doi:10.1021/acs.chemmater.5b03138.
113. Du, Z.; Yang, P.; Wang, L.; Lu, Y.; Goodenough, J.B.; Zhang, J.; Zhang, D. Electrocatalytic performances of LaNi_{1-x}Mg_xO₃ perovskite oxides as bi-functional catalysts for lithium air batteries. *Journal of Power Sources* 2014, 265, 91–96, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.096.
114. Rincón, R.A.; Ventosa, E.; Tietz, F.; Masa, J.; Seisel, S.; Kuznetsov, V.; Schuhmann, W. Evaluation of Perovskites as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemPhysChem* 2014, n/a, doi:10.1002/cphc.201402137.
115. Suntivich, J.; May, K.J.; Gasteiger, H.A.; Goodenough, J.B.; Shao-Horn, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science* 2011, 334, 1383–1385, doi:10.1126/science.1212858.
116. Zhu, L.; Ran, R.; Tadé, M.; Wang, W.; Shao, Z. Perovskite materials in energy storage and conversion. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2016, 11, 338–369, doi:10.1002/apj.2000.
117. Marcel Risch. Perovskite Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Catalysts* 2017, 7, 154, doi:10.3390/catal7050154.
118. Poux, T.; Bonnefont, A.; Kerangueven, G.; Tsirlina, G.A.; Savinova, E.R. Electrocatalytic oxygen reduction reaction on perovskite oxides: series versus direct pathway. *Chemphyschem* 2014, 15, 2108–2120, doi:10.1002/cphc.201402022.
119. Zhu, Y.; Zhou, W.; Shao, Z. Perovskite/Carbon Composites: Applications in Oxygen Electrocatalysis. *Small* 2017, 13, doi:10.1002/sml.201603793.
120. Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. *Allgemeine und Anorganische Chemie*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-45066-6.
121. Ma, C.; Xu, N.; Qiao, J.; Jian, S.; Zhang, J. Facile synthesis of NiCo₂O₄ nanosphere-carbon nanotubes hybrid as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable

- Zn–air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, *41*, 9211–9218, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.022.
122. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat Mater* 2011, *10*, 780–786, doi:10.1038/nmat3087.
123. Cheng, F.; Shen, J.; Peng, B.; Pan, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat. Chem.* 2011, *3*, 79–84, doi:10.1038/nchem.931.
124. Lee, D.U.; Kim, B.J.; Chen, Z. One-pot synthesis of a mesoporous NiCo₂O₄ nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst. *J. Mater. Chem. A* 2013, *1*, 4754, doi:10.1039/c3ta01402a.
125. Li, Y.; Hasin, P.; Wu, Y. Ni(x)Co(3-x)O(4) nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Adv. Mater.* 2010, *22*, 1926–1929, doi:10.1002/adma.200903896.
126. Srivastava, M.; Elias Uddin, M.; Singh, J.; Kim, N.H.; Lee, J.H. Preparation and characterization of self-assembled layer by layer NiCo₂O₄–reduced graphene oxide nanocomposite with improved electrocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, *590*, 266–276, doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.111.
127. Lv, X.; Zhu, Y.; Jiang, H.; Yang, X.; Liu, Y.; Su, Y.; Huang, J.; Yao, Y.; Li, C. Hollow mesoporous NiCo₂O₄ nanocages as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Dalton Trans.* 2015, *44*, 4148–4154, doi:10.1039/c4dt03803g.
128. Kubo, D.; Tadanaga, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Multifunctional inorganic electrode materials for high-performance rechargeable metal–air batteries. *J. Mater. Chem. A* 2013, *1*, 6804, doi:10.1039/c3ta10440k.
129. Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, *181*, 61–120, doi:10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
130. Flegler, A.; Schneider, M.; Prieschl, J.; Stevens, R.; Vinnay, T.; Mandel, K. Continuous flow synthesis and cleaning of nano layered double hydroxides and the potential of the route to adjust round or platelet nanoparticle morphology. *RSC Adv* 2016, *6*, 57236–57244, doi:10.1039/C6RA09553D.
131. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in

- vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics* 2001, 220, 23–32, doi:10.1016/S0378-5173(01)00629-9.
132. Gao, Y.; Wu, J.; Wang, Q.; Wilkie, C.A.; O'Hare, D. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 10996, doi:10.1039/c4ta01030b.
133. Matusinovic, Z.; Wilkie, C.A. Fire retardancy and morphology of layered double hydroxide nanocomposites: A review. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 18701, doi:10.1039/c2jm33179a.
134. Choi, S.; Drese, J.H.; Jones, C.W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2009, 2, 796–854, doi:10.1002/cssc.200900036.
135. Wang, Q.; Gao, Y.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A.; Guo, Z.; O'Hare, D. Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al–CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent. *RSC Adv.* 2013, 3, 3414, doi:10.1039/c2ra22607c.
136. Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 42–55, doi:10.1039/C0EE00064G.
137. Wang, Q.; Wu, Z.; Tay, H.H.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna, A. High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catalysis Today* 2011, 164, 198–203, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.042.
138. Yong, Z.; Rodrigues, A.E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 2002, 43, 1865–1876, doi:10.1016/S0196-8904(01)00125-X.
139. Asya Drenkova-Tuhtan; Karl Mandel; Anja Paulus; Carsten Meyer; Frank Hutter; Carsten Gellermann; Gerhard Sextl; Matthias Franzreb; Heidrun Steinmetz; Drenkova-Tuhtan, A.; et al. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Res.* 2013, 47, 5670–5677, doi:10.1016/j.watres.2013.06.039.
140. Asya Drenkova-Tuhtan; Michael Schneider; Karl Mandel; Carsten Meyer; Carsten Gellermann; Gerhard Sextl; Heidrun Steinmetz; Drenkova-Tuhtan, A.; Schneider, M.; Mandel, K.; et al. Influence of cation building blocks of metal hydroxide precipitates on their adsorption and desorption capacity for phosphate in wastewater—A screening

- study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2016, 488, 145–153, doi:10.1016/j.colsurfa.2015.10.017.
141. Baliarsingh, N.; Parida, K.M.; Pradhan, G.C. Influence of the nature and concentration of precursor metal ions in the brucite layer of LDHs for phosphate adsorption – a review. *RSC Adv.* 2013, 3, 23865, doi:10.1039/c3ra42857e.
142. Mandel, K.; Drenkova-Tuhtan, A.; Hutter, F.; Gellermann, C.; Steinmetz, H.; Sextl, G. Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 1840–1848, doi:10.1039/C2TA00571A.
143. Koilraj, P.; Kannan, S. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 341, 289–297, doi:10.1016/j.jcis.2009.09.059.
144. He, H.; Kang, H.; Ma, S.; Bai, Y.; Yang, X. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 343, 225–231, doi:10.1016/j.jcis.2009.11.004.
145. Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Hosokawa, J.; Makita, Y.; Sonoda, A.; Ooi, K.; Hirotsu, T. Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified MgFe-LDH(CO(3)). *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 349, 314–320, doi:10.1016/j.jcis.2010.05.068.
146. Alcântara, A.C.S.; Aranda, P.; Darder, M.; Ruiz-Hitzky, E. Bionanocomposites based on alginate–zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 9495, doi:10.1039/c0jm01211d.
147. Gordijo, C.R.; Barbosa, C.A.S.; Da Costa Ferreira, Ana M; Constantino, V.R.L.; Oliveira Silva, D. de. Immobilization of ibuprofen and copper-ibuprofen drugs on layered double hydroxides. *J. Pharm. Sci.* 2005, 94, 1135–1148, doi:10.1002/jps.20336.
148. Ribeiro, C.; Arizaga, G.G.C.; Wypych, F.; Sierakowski, M.-R. Nanocomposites coated with xyloglucan for drug delivery: In vitro studies. *International Journal of Pharmaceutics* 2009, 367, 204–210, doi:10.1016/j.ijpharm.2008.09.037.
149. Wang, J.; Wang, L.; Chen, X.; Lu, Y.; Yang, W. Chemical power source based on layered double hydroxides. *J Solid State Electrochem* 2015, 19, 1933–1948, doi:10.1007/s10008-014-2723-5.

150. Long, X.; Wang, Z.; Xiao, S.; An, Y.; Yang, S. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Materials Today* 2016, *19*, 213–226, doi:10.1016/j.mattod.2015.10.006.
151. Fan, G.; Li, F.; Evans, D.G.; Duan, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2014, *43*, 7040–7066, doi:10.1039/c4cs00160e.
152. Gong, M.; Dai, H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Res.* 2015, *8*, 23–39, doi:10.1007/s12274-014-0591-z.
153. Gong, M.; Li, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; Wu, J.Z.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Wei, F.; Dai, H. An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 8452–8455, doi:10.1021/ja4027715.
154. Jia, Z.; Wang, Y.; Qi, T. Hierarchical Ni-Fe layered double hydroxide/MnO₂ sphere architecture as an efficient noble metal-free electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline solution. *RSC Adv* 2015, *5*, 83314–83319, doi:10.1039/C5RA15718H.
155. Zhan, T.; Liu, X.; Lu, S.; Hou, W. Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, *205*, 551–558, doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.010.
156. Heinze, J. Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* 1984, *96*, 823–840, doi:10.1002/ange.19840961104.
157. Henning Weinrich. Entwicklung neuer Luftkathoden für Metall-Luft Batterien: Einfluss der Reaktionsschichtkomposition auf Herstellung und Performance der Gasdiffusionselektrode. Masterarbeit; Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 2014.
158. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*; Wiley: New York, 1980, ISBN 0-471-05542-5.
159. Suntivich, J.; Gasteiger, H.A.; Yabuuchi, N.; Shao-Horn, Y. Electrocatalytic Measurement Methodology of Oxide Catalysts Using a Thin-Film Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2010, *157*, B1263, doi:10.1149/1.3456630.

160. Cao, R.; Lee, J.-S.; Liu, M.; Cho, J. Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal-Air Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 816–829, doi:10.1002/aenm.201200013.
161. Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Xie, Y. Rational Growth of Various α -MnO₂ Hierarchical Structures and β -MnO₂ Nanorods via a Homogeneous Catalytic Route. *Crystal Growth & Design* 2005, 5, 1953–1958, doi:10.1021/cg050221m.
162. Hu, J.; Liu, Q.; Shi, L.; Shi, Z.; Huang, H. Silver decorated LaMnO₃ nanorod/graphene composite electrocatalysts as reversible metal-air battery electrodes. *Applied Surface Science* 2017, 402, 61–69, doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.060.
163. Goh, F.T.; Liu, Z.; Ge, X.; Zong, Y.; Du, G.; Hor, T.A. Ag nanoparticle-modified MnO₂ nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc–air battery. *Electrochimica Acta* 2013, 114, 598–604, doi:10.1016/j.electacta.2013.10.116.
164. Wu, Q.; Jiang, L.; Qi, L.; Yuan, L.; Wang, E.; Sun, G. Electrocatalytic activity and stability of Ag-MnOx/C composites toward oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 2014, 123, 167–175, doi:10.1016/j.electacta.2013.12.125.
165. Ohyama, J.; Okata, Y.; Watabe, N.; Katagiri, M.; Nakamura, A.; Arikawa, H.; Shimizu, K.-i.; Takeguchi, T.; Ueda, W.; Satsuma, A. Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states. *Journal of Power Sources* 2014, 245, 998–1004, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.034.
166. Wang, J.; Manivannan, A.; Wu, N. Sol–gel derived La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films. *Thin Solid Films* 2008, 517, 582–587, doi:10.1016/j.tsf.2008.06.095.
167. Settelein, J.; Oehm, J.; Bozkaya, B.; Leicht, H.; Wiener, M.; Reichenauer, G.; Sextl, G. The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes. *Journal of Energy Storage* 2018, 15, 196–204, doi:10.1016/j.est.2017.11.016.
168. Tavares, A.C.; Cartaxo, M.A.M.; da Silva Pereira, M.I.; Costa, F.M. Effect of the partial replacement of Ni or Co by Cu on the electrocatalytic activity of the NiCo₂O₄ spinel oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, 464, 187–197, doi:10.1016/S0022-0728(99)00018-2.
169. Li, X.; Pletcher, D.; Russell, A.E.; Walsh, F.C.; Wills, R.G.A.; Gorman, S.F.; Price, S.W.T.; Thompson, S.J. A novel bifunctional oxygen GDE for alkaline secondary

- batteries. *Electrochemistry Communications* 2013, 34, 228–230, doi:10.1016/j.elecom.2013.06.020.
170. Masa, J.; Xia, W.; Sinev, I.; Zhao, A.; Sun, Z.; Grütze, S.; Weide, P.; Muhler, M.; Schuhmann, W. Eine Stickstoff-dotierte Kohlenstoffmatrix mit eingeschlossenen Mn_xO_y/NC - und Co_xO_y/NC -Nanopartikeln für leistungsfähige bifunktionale Sauerstoffelektroden. *Angew. Chem.* 2014, 126, 8648–8652, doi:10.1002/ange.201402710.
171. Qiu, Y.; Le Xin; Li, W. Electrocatalytic Oxygen Evolution over Supported Small Amorphous Ni–Fe Nanoparticles in Alkaline Electrolyte. *Langmuir* 2014, 30, 7893–7901, doi:10.1021/la501246e.
172. Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z.L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy* 2017, 37, 136–157, doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
173. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, doi:10.1351/pac198557040603.
174. Appleby, A.J.; Marie, J. Kinetics of oxygen reduction on carbon materials in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 1979, 24, 195–202, doi:10.1016/0013-4686(79)80024-9.
175. Suntivich, J.; Gasteiger, H.A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J.B.; Shao-Horn, Y. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nat. Chem.* 2011, 3, 546–550, doi:10.1038/nchem.1069.
176. Stephan Müssig. Synthese und Charakterisierung von NiFe-LDH zur Beschichtung von γ -MnO₂ zum Einsatz als bifunktionelle Katalysatoren in Metall-Luft Batterien. Projektarbeit; Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 2016.
177. Stephan Müssig. Ultraschallgestützte Synthese von Nano- und Kompositpartikel. Masterarbeit; Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 2017.
178. Stanimirova, T.; Kirov, G. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides. *Applied Clay Science* 2003, 22, 295–301, doi:10.1016/S0169-1317(03)00122-4.

179. Sato, T.; Fujita, H.; Endo, T.; Shimada, M.; Tsunashima, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Reactivity of Solids* 1988, 5, 219–228, doi:10.1016/0168-7336(88)80089-5.
180. Xu, Y.; Hao, Y.; Zhang, G.; Lu, Z.; Han, S.; Li, Y.; Sun, X. Room-temperature synthetic NiFe layered double hydroxide with different anions intercalation as an excellent oxygen evolution catalyst. *RSC Adv* 2015, 5, 55131–55135, doi:10.1039/C5RA05558J.
181. Poux, T.; Napolskiy, F.S.; Dintzer, T.; Kéranguéven, G.; Istomin, S.Y.; Tsirlina, G.A.; Antipov, E.V.; Savinova, E.R. Dual role of carbon in the catalytic layers of perovskite/carbon composites for the electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Catalysis Today* 2012, 189, 83–92, doi:10.1016/j.cattod.2012.04.046.
182. Li, P.-C.; Hu, C.-C.; You, T.-H.; Chen, P.-Y. Development and characterization of bifunctional air electrodes for rechargeable zinc-air batteries: Effects of carbons. *Carbon* 2017, 111, 813–821, doi:10.1016/j.carbon.2016.10.057.
183. Kim, G.T.; Jeong, S.S.; Joost, M.; Rocca, E.; Winter, M.; Passerini, S.; Balducci, A. Use of natural binders and ionic liquid electrolytes for greener and safer lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2011, 196, 2187–2194, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.080.
184. Escudero, M.J.; Hontañón, E.; Schwartz, S.; Boutonnet, M.; Daza, L. Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC. *Journal of Power Sources* 2002, 106, 206–214, doi:10.1016/S0378-7753(01)01040-0.
185. Gharibi, H.; Kakaei, K.; Zhiani, M. Platinum Nanoparticles Supported by a Vulcan XC-72 and PANI Doped with Trifluoromethane Sulfonic Acid Substrate As a New Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 5233–5240, doi:10.1021/jp9119414.
186. Cao, W.; Li, Y.; Fitch, B.; Shih, J.; Doung, T.; Zheng, J. Strategies to optimize lithium-ion supercapacitors achieving high-performance: Cathode configurations, lithium loadings on anode, and types of separator. *Journal of Power Sources* 2014, 268, 841–847, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.090.
187. Dhaouadi, H.; Ghodbane, O.; Hosni, F.; Touati, F. Mn₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties. *ISRN Spectroscopy* 2012, 2012, 1–8, doi:10.5402/2012/706398.
188. Zhang, J. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*; Springer: London, 2008, ISBN 978-1-84800-935-6.

189. Gubbins, K.E.; Walker, R.D. The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1965, *112*, 469, doi:10.1149/1.2423575.
190. Davis, R.E.; Horvath, G.L.; Tobias, C.W. The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions. *Electrochimica Acta* 1967, *12*, 287–297, doi:10.1016/0013-4686(67)80007-0.
191. Mandel, K.; Strasser, M.; Granath, T.; Dembski, S.; Sextl, G. Surfactant free superparamagnetic iron oxide nanoparticles for stable ferrofluids in physiological solutions. *Chem. Commun. (Camb)* 2015, *51*, 2863–2866, doi:10.1039/c4cc09277e.
192. Dresp, S.; Luo, F.; Schmack, R.; Kühn, S.; Glied, M.; Strasser, P. An efficient bifunctional two-component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes. *Energy Environ. Sci.* 2016, *9*, 2020–2024, doi:10.1039/C6EE01046F.
193. Wintzheimer, S.; Reichstein, J.; Wenderoth, S.; Hasselmann, S.; Oppmann, M.; Seuffert, M.T.; Müller-Buschbaum, K.; Mandel, K. Expanding the Horizon of Mechanochromic Detection by Luminescent Shear Stress Sensor Supraparticles. *Adv. Funct. Mater.* 2019, *413*, 1901193, doi:10.1002/adfm.201901193.
194. Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2006, *161*, 617–622, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.073.
195. Lee, J.-H.; Lee, S.; Paik, U.; Choi, Y.-M. Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *Journal of Power Sources* 2005, *147*, 249–255, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.022.
196. Eom, S.-W.; Lee, C.-W.; Yun, M.-S.; Sun, Y.-K. The roles and electrochemical characterizations of activated carbon in zinc air battery cathodes. *Electrochimica Acta* 2006, *52*, 1592–1595, doi:10.1016/j.electacta.2006.02.067.
197. Zhou, L.; Zhao, D.; Lou, X.D. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Hollow Structures as High-Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem.* 2012, *124*, 243–245, doi:10.1002/ange.201106998.
198. Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Yang, Q.; Xie, Y. One-step solution-based catalytic route to fabricate novel alpha-MnO₂ hierarchical structures on a large scale. *Chem. Commun. (Camb)* 2005, 918–920, doi:10.1039/b414204g.

199. Wang, J.; Johnson, C.; McGraw, A.; Wu, N.N. Sol-gel Synthesis and Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ Nanoparticles, Nanotubes, and Thin Films. In *211th ECS Meeting*, Chicago, Illinois, May 6-May 10, 2007, 2007; pp 1–10.
200. Scheer, H.G. *Siebdruck-Handbuch*; Verl. Der Siebdruck: Lübeck, 2007, ISBN 978-3-925402-99-9.
201. Ermrich, M.; Opper, D. *XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles*, 2nd revised edition; PANalytical: Almelo, 2013, ISBN 978-90-809086-0-4.
202. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, *60*, 309–319, doi:10.1021/ja01269a023.
203. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, *73*, 373–380, doi:10.1021/ja01145a126.
204. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology, and applications*; Academic Press: San Diego, 1999, ISBN 978-0-12-598920-6.

8. Anhang

9 Publikationen

Artikel

1. A. Flegler, S. Hartmann, H. Weinrich, M. Kapuschinski, J. Settelein, H. Lormann, G. Sextl
Manganese Oxide Coated Carbon Materials as Hybrid Catalysts for the Application in Primary Aqueous Metal-Air Batteries
C 2 (2016) 4.
2. A. Flegler, M. Schneider, J. Prieschl, R. Stevens, T. Vinnay, K. Mandel
Continuous flow synthesis and cleaning of nano layered double hydroxides and the potential of the route to adjust round or platelet nanoparticle morphology
RSC Adv. 6 (2016) 57236–57244.
3. A. Flegler, S. Müssig, J. Prieschl, K. Mandel, G. Sextl
Towards core-shell bifunctional catalyst particles for aqueous metal-air batteries
Electrochimica Acta, 231 (2017) 216-222.
4. A. Flegler, S. Hartmann, J. Settelein, K. Mandel, G. Sextl
Screen printed bifunctional gas diffusion electrodes for aqueous metal-air batteries: Combining the best of the catalyst and binder world
Electrochimica Acta 258 (2017) 495–503.

Buchkapitel

5. A. Flegler, S. Koch, M. Schneider, C. Gellermann, K. Mandel
Tailored nanoparticles by wet chemical particle technology: from lab to pilot scale
Chapter 7 in “Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications”, 137-150, ISBN 978-0-12-813352-4, Elsevier (2018).

Vorträge

6. DECHEMA Fortbildungstag „Gasdiffusionselektroden“ in Frankfurt am Main, 09.12.2014
Lithium-Luft-Batterien: Chancen und Drawbacks – Stand der Forschung
A. Flegler, S.Hartmann.
7. Fachtagung Kraftwerk Batterie in Aachen, 28.04 – 29.04.2015
Novel Screen Printed Air-Cathodes for Metal-Air Batteries
A. Flegler, S. Hartmann, M. Kapuschinski, G. Sextl.

Poster

8. Ulm ElectroChemical Talks 14th UECT in Ulm, 23.6. – 26.6.2014
Novel Air-Cathodes for the Application in Metal-Air Batteries – Facing the Challenge of Electric Rechargeability of Zn-Air Batteries
A. Flegler, S. Hartmann, H. Weinrich, M. Kapuschinski, G. Sextl.

9. Batterieforum Deutschland in Berlin, 21.01 – 23.01.2015
Manganese Oxide Coated Carbon Materials as Hybrid Catalysts for the Application in Aqueous Metal-Air Batteries
Flegler, S. Hartmann, M. Kapuschinski, G. Sextl.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich noch bei den Personen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein herzliches Dankschön gilt Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl, der es mir ermöglicht hat am Fraunhofer ISC diese Dissertation anzufertigen und die Betreuung sowie Begutachtung dieser Arbeit übernommen hat. Ein großes Dankeschön an Prof. Dr. Matthias Busse von der Universität Bremen, der sich bereit erklärt hat, die Zweitbegutachtung dieser Arbeit zu übernehmen.

Ein besonderes Dankschön gilt Sarah Hartmann. Vielen Dank für die hervorragende Betreuung während der gesamten Doktorarbeitszeit. Es war eine sehr gewinnbringende Zusammenarbeit mit der wir das neue Themenfeld Metall-Luft Batterien in unserer Gruppe aufgebaut haben. Ich weiß es sehr zu schätzen, dass du auch nach deiner Zeit am Fraunhofer ISC mir weiter mit Rat und Tat zu Seite standest und die Korrekturen der Dissertation übernommen hast. Ebenso möchte ich mich ganz besonders bei Karl Mandel bedanken. Du standest mir, nach Sarahs Wechsel in die Industrie, jederzeit mit wissenschaftlichem Rat zur Seite und wir konnten gemeinsam neue spannende Themen erarbeiten. Es hat mir sehr viel Freude bereitet mit euch beiden, stets mit einer Prise Spaß, zusammen zu arbeiten.

Vielen herzlichen Dank auch an Henning Weinrich und Stephan Müssig. Es war eine sehr interessante und spannende Anfangsphase in der neuen Thematik Metall-Luft Batterien hier am ISC zusammen mit dir Henning, während deiner Masterarbeit und HiWi-Zeit. Gemeinsam haben wir uns in die Herstellung der Gasdiffusionselektroden und die Messungen an der RDE eingearbeitet, was für mich in dieser Dissertation sehr wichtig war. Auch die Erforschung der NiFe-LDH Materialien während deiner Projekt- und Masterarbeit, Stephan, war eine super konstruktive, gewinnbringende und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Vielen Dank für die Unterstützung im Labor. Hier möchte ich mich vor allem bei Martina Kapuschinski, Elena Fleder und Johannes Prieschl herzlichen bedanken. Ohne euch wären die zahlreichen Synthesen und Charakterisierungen überhaupt nicht möglich gewesen. Außerdem möchte ich mich bei Werner Stracke und Manfred Römer für die CSP-Schnitte und EDX-Mappings, sowie bei Birke Olsowski für die Kontaktwinkelmessungen und die damit verbundene fachlichen Diskussionen bedanken.

Außerdem möchte ich mich allen Mitarbeitern der OE320 und Doktorandenkollegen bedanken, die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders möchte ich mich noch bei Jochen Settelein und Matthias Rumpel für die fachlichen Diskussionen und die gewinnbringende Unterstützung in jeglichen Situationen bedanken. Henning Lorrmann, dir ein besonderer Dank für deine Korrekturen an dieser Arbeit und den anregenden Diskussionen darüber.

Zu guter Letzt gilt der größte Dank meiner lieben Frau Eva und meiner Familie, die mich zu jeder Zeit unterstützt und motiviert haben diese Arbeit erfolgreich abzuschließen.